

ISSN 0210-6558

# Boletín de

la Sociedad Española de

# Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



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

Alenza, 1 - 28003 MADRID

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

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

## **Directora**

**P. Fenoll Hach-Alí (Universidad de Granada)**

## **Comité Editorial 1990**

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

## **Suscripciones**

Esta revista se envía directamente a todos los miembros de la Sociedad que mantienen actualizada su cotización. Sin embargo, los no asociados y entidades que deseen obtenerla pueden solicitar su recepción mediante el pago de un abono de 2.500 ptas. por ejemplar, más gastos de envío, en concepto de costes de edición, dirigiéndose a la Secretaría: Sociedad Española de Mineralogía, C/. Alenza, 1 (Despacho 201), 28003-MADRID.

Para inscribirse como socio los candidatos deberán eumplimentar su solicitud (Boletín de Inscripción), obligándose a pagar una cuota anual, lo que les dará derecho a asistir a las Reuniones y recibir la documentación que periódicamente se distribuye entre los socios, incluido el Boletín de la Sociedad Española de Minealogía. Todo cambio de dirección deberá ser notificado al Secretario de la sociedad, para evitar la devolución de correspondencia.

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

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

---

Vol. 13

Periodicidad anual

I.S.S.N. 0210-6558

---

**Volumen 13, 1990**

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

---

**Sociedad Española de Mineralogía  
Alenza, 1-28003 MADRID**

# SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

## Junta Directiva para el bienio 1990-1991

Presidenta: Purificación Fenoll Hach-Alí  
Vicepresidente: Francisco Velasco Roldán  
Secretario: Jesus Soriano Carrillo  
Vicesecretario: Javier García Guinea  
Tesorero: Jose Miguel Herrero Rubio

## Vocales

José María Amigó Descarrega (Universidad de Valencia)  
Rafael Arana Castillo (Universidad de Murcia)  
Antonio Caballero Lopez-Lendinez (Universidad de Cadiz)  
Benjamín Calvo Perez (Fundación Gomez Pardo, Madrid)  
Esteban Cardellach Lopez (Universidad Autónoma, Barcelona)  
Manuel Caramés Lorite (Universidad Complutense, Madrid)  
Emilio Galan Huertos (Universidad de Sevilla)  
Manuel Gonzalez Lopez (Universidad de Zaragoza)  
Francisco Lopez Aguayo (Universidad de Zaragoza)  
Agustín Martín Izard (Universidad de Oviedo)  
José María Martín Pozas (Universidad de Salamanca)  
Jesus Martinez Frías (C.S.I.C., Granada)  
Jesus Miñana Saiz (Fundación Gomez Pardo, Madrid)  
Dámaso Moreiras Blanco (Universidad de Oviedo)  
Candelas Moro Benito (Universidad de Salamanca)  
Miguel Ortega Huertas (Universidad de Granada)  
Fernando Rull Perez (Universidad de Valladolid)  
Gabriel Ruiz de Almodovar y Sel (Universidad de Sevilla)  
Fernando Villegas Herrero (Hullera Vasco Leonesa, León)

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

Parte de los trabajos que se publican en este número han sido presentados en la IX Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía.

Depósito Legal: GR-491-1990

I.S.S.N. 0210-6558

---

Imprime: Copistería La Gioconda - Melchor Almagro, 16 GRANADA

**BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA**  
**Volumen 13, 1990**

**Índice**

	<u>Pág.</u>
GOMEZ MORALES, J. Y RODRIGUEZ CLEMENTE, R. Síntesis de fosfatos de aluminio en soluciones acuosas diluídas .....	1
FERNANDEZ-DIAZ, L.; ZAVALA, C.; SAN MIGUEL, A.; LOPEZ-ANDRES, S. Y PRIETO, M. Crecimiento de cristales de celestina en gel de sílice. Transferencia de masa y criterios de cristalización.....	11
GONZALEZ-MAÑAS, M. Y CABALLERO, M.A. Study of brazil twin composition planes in synthetic growth quartz crystals by X-ray topography .....	19
PRIETO, A.C.; DUBESSY, J. Y CATHELINEAU, M. Estudio y caracterización de cloritas trioctaédricas por espectroscopía Raman e Infrarro- ja. ....	25
MATA, M.P.; PEREZ-LORENTE, F.; SORIANO, J. Y LOPEZ-AGUAYO, F. Caracterización de cloritoides de la Sierra de los Cameros (Soria-La Rioja): primeros datos analíticos .....	35
MELGAREJO, J.C. Y AYORA, C. Escapolita en metasedimentos precarboníferos del Priorato, Cataluña. ....	43
RULL, F. Y ALIA, J.M. Papel dinámico estructural de las moléculas de agua de hidratación en el yeso ( $\text{SO}_4\text{Ca}-$ $2\text{H}_2\text{O}$ ) .....	51
ACOSTA, A.; ALIA, J.M.; PRIETO, A.C. Y RULL, F. Caracterización estructural de talcos: aplicación a los talcos de Charches (Granada). ...	61
MARTIN DE VIDALES, J.L.; ALIA, J.M.; GARCIA-NAVARRO, F. Y RULL, F. Caracteres estructurales de fases interestratificadas irregularmente: kerolita-estevensita.	69
LA IGLESIA, A. Y ORDOÑEZ, S. Cristalinidad de las caolinitas en yacimientos de bauxitas cársicas del NE de España.	81
QUERALT, I.; LLORENS, P.; PLANA, F. Y GALLART, F. Composición mineral y geoquímica de sedimentos fluviales en suspensión. Cuenca de Izas (Pirineos).....	91
MILLAN CHAGOYEN, A.; GARCIA-GUINEA, J.; ARRIBAS FERNANDEZ, J.G. Y CALDERON GARCIA, T. Caracterización óptica de fluoritas españolas.....	99
LIFANTE, G. Y CALDERON, T. Caracterización óptica de la esparragina.....	109

RODRIGUEZ-GORDILLO, J.; NAVARRETE-AGUILERA, C. Y GARATE-ROJAS, I. Estudio de los materiales, procesos de alteración y metodología restauradora en la portada de la Casa de Castril (Museo Arqueológico de Granada).....	115
SORIANO-CARRILLO, J.; GARCIA-CALLEJA, M.A. Y DE BENITO-CAÑELLAS, A. Estudio mineralógico de un hormigón antiguo.....	123
ALVAREZ-PEREZ, A.; PLANA-LLEVAT, F. Estudio y caracterización petrográfica y geoquímica de calizas ornamentales utilizadas en época romana.....	129
ARRIBAS, J.G.; MILLAN, A.; SIBILIA, E. Y CALDERON, T. Factores que afectan en la determinación del error asociado a la datación absoluta por TL: fábrica de ladrillos.....	141
GARCIA HERNANDEZ, J.D.; NOTARIO DEL PINO, J.S. Y GONZALEZ MARTIN, M.M. Presencia de zeolitas en las tobas sálicas del sur de la isla de Tenerife.....	149
SANCHEZ MUÑOZ, L.; LOPEZ ANDRES, S.; FERNANDEZ HERNAN, M. Y GARCIA GUINEA, J. Feldespatos de pegmatitas de clase II y IV en el área de Colmenar Viejo - Manzanares (Madrid).....	155
CORBELLA I CORDOMI, M. Y MELGAREJO I DRAPER, J.C. Características y distribución de los fosfatos de las pegmatitas graníticas de la Península del Cap de Creus (Pirineo oriental catalán).....	169
SUBIAS PEREZ, I.; FERNANDEZ-NIETO, C. Y GONZALEZ-LOPEZ, J.M. Estudio mineralógico de la serie devónica y carbonífero inferior de Sallent de Gállego (Huesca).....	183
CANALS, A.; CARDELLACH, E. Y AYORA, C. The Eugenia mine (Pb-Zn-Ag), Bellmunt del Priorat (Tarragona, Spain): fluid geoche- mistry and mechanisms of formation.....	195
GERVILLA, F.; FENOLL HACH-ALI, P.; TORRES-RUIZ, J. Y LEBLANC, M. Peculiaridades de las mineralizaciones de la Mina de San Juan (Los Jarales, Carratraca) en el contexto de los depósitos de Cr-Ni de los macizos ultramáficos bético-rifeños...	209
GIMENO, D.; MARINI, C. Y SISTU, G. Mineralizaciones fosfático-baríticas (+sulfuros) en litofacies carbonáticas condensadas devónicas del Sarrabus (SE de la isla de Cerdeña, Italia).....	225
GIMENO-TORRENTE, D. Génesis de rocas epiclásticas a partir de la erosión de domos ácidos submarinos. Un ejemplo del paleozoico del Sarrabus (SE de la isla de Cerdeña, Italia).....	239
FKIHECH, A. Significado del magmatismo cretácico de la Cordillera occidental de Colombia (Andes septentrionales, NW Sudamerica).....	253

## Síntesis de fosfatos de aluminio en soluciones acuosas diluidas

Jaime GOMEZ MORALES y Rafael RODRIGUEZ CLEMENTE

Instituto de Ciencia de Materiales (C.S.I.C.)  
C/ Martí i Franqués s/n. 08028 Barcelona

**Abstract:** Synthesis of two crystalline phases of aluminium phosphate, variscite at 80°C, 1 atm. and berlinite at 220°C, 30 atm. were carried out from mixtures of diluted aqueous solutions of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  with the same initial composition. The induction times of the reactions at low temperature is longer than 48 hours when the initial pH of reagents is 1.8 or 2.0, and lower than 33 hours when the initial pH is 2.5. The pH was recorded along the process of variscite precipitation, resulting in a global lowering of pH but with some peaks of local increases, that we suppose are due to  $\text{H}^+$  adsorption on the crystal nuclei. Solids were analysed by XR diffraction and IR spectroscopy. Variscite showed a narrow band at 3.580  $\text{cm}^{-1}$  in IR spectra due to P-OH groups in the surface. Morphology (shape and size) was analyzed by SEM and laser light scattering techniques. A rhythmic precipitation mechanism, ruled by  $\text{H}^+$  adsorption, is proposed.

**Key words:** variscite, berlinite, protonization, surface adsorption, hydrothermal synthesis.

**Resumen:** La síntesis de dos fases cristalinas de fosfato de aluminio, variscita a 80° C, 1 atm., y berlinita a 220° C, 30 atm. ha sido realizada partiendo de mezclas de soluciones acuosas diluidas de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  con la misma composición inicial. Los tiempos de inducción de las reacciones a baja temperatura fueron mayores de 48 horas cuando el pH inicial de los reactivos fue 1.8 o 2.0 y menos de 33 horas cuando el pH inicial fue 2.5. El pH fue registrado durante la precipitación de la variscita, resultando un descenso global del pH, con uno o más incrementos locales, que consideramos debidos a la adsorción de  $\text{H}^+$  en los núcleos cristalinos. Los sólidos fueron analizados por difracción de rayos X y espectroscopía de infrarrojo. La variscita muestra una estrecha banda de absorción a 3.580  $\text{cm}^{-1}$  debida a la presencia de grupos P-OH superficiales. La morfología (forma y tamaño) fue determinada por las técnicas de microscopía electrónica de barrido y difusión de luz láser. Se ha propuesto un mecanismo de precipitación rítmico basado en la adsorción de  $\text{H}^+$ .

**Palabras clave:** variscita, berlinita, protonización, adsorción superficial, síntesis hidrotermal.

### 1. Introducción

La variscita es un mineral de la serie de la estrengita  $\text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , grupo espacial Pcab, se encuentra en depósitos masivos, tales como costras, venas o nódulos, formados por la acción de aguas meteóricas fosfatadas sobre rocas aluminicas (Nriagu, 1.984).

La síntesis de partículas de variscita ha sido abordada por Katsanis y Matijevic (1.982), los cuales han obtenido partículas esféricas o elipsoidales de variscita a partir de soluciones de iones fosfato y aluminio en condiciones de temperatura, composición inicial, estequiometría, pH y tiempo de agitación determinados.

La berlinita, grupo espacial  $C_{3i2}$ , se encuentra en las minas de hierro de Westaná (Suecia) (Palache et al., 1951). Artificialmente se obtiene a partir de soluciones de ácido fosfórico y compuestos de aluminio por técnicas hidrotermales. Los cristales son muy similares en hábito a los del cuarzo, siendo ambos compuestos isoestructurales. El interés reciente de este mineral radica en sus excelentes propiedades piezoeléctricas (Jaroslavsky et al., 1985; (Byrappa, 1989) por lo que está siendo ampliamente estudiado en Ciencia de Materiales como posible sustituto del cuarzo (Kolb y Laudise, 1981; Byrappa et al., 1984; Cambon et al., 1988).

El objetivo inicial de este trabajo consistía en obtener variscita ( $AlPO_4 \cdot 2 H_2O$ ) con propiedades morfológicas controladas a fin de usarla como nutriente en la producción hidrotermal de berlinita ( $AlPO_4$ ). Sin embargo, hemos observado que la propia síntesis de la variscita reflejaba interesantes fenómenos de interacción partícula-solución que merecían un estudio previo. En este estudio hemos relacionado la variación de pH sufrida durante el proceso de precipitación de variscita y berlinita con el mecanismo de precipitación de ambos minerales.

Hemos sintetizado la variscita en forma de partículas de tamaño inferior a  $1 \mu$  y la berlinita, como pequeños cristales de hasta  $150 \mu$ . Se ha partido de disoluciones acuosas estequiométricas de dihidrogenofosfato potásico,  $KH_2PO_4$  y nitrato de aluminio  $Al(NO_3)_3$  de igual composición inicial.

## 2. Experimental

### 2.1 Reactivos y método de preparación

La síntesis de ambos materiales se realizó mezclando soluciones acuosas de  $KH_2PO_4$  y  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en concentraciones  $\leq 0.2$  M, pH inicial  $\leq 2.5$  ( $HNO_3$ )

y a temperatura de  $80^\circ C$  y presión de una atmósfera para el caso de la variscita y  $220^\circ C$  y 30 atmósferas para la berlinita. En la síntesis de la variscita el sistema fue sometido a agitación continuada y el pH y la temperatura fueron registrados a lo largo del proceso. En el caso de la berlinita el pH sólo se pudo conocer al inicio y al término de la reacción.

### 2.2 Instrumentación

La síntesis de variscita se llevó a cabo en vasos termostatados de 300 ml. El pH fue medido con un pH-metro provisto de electrodo de vidrio previamente calibrado en la zona ácida y la temperatura con una sonda de Pt. Ambas señales, en la mayoría de las experiencias se registraron con un registrador gráfico de doble entrada. La berlinita fue sintetizada en un autoclave de acero inoxidable, provisto de cápsula de teflón de 25 ml de volumen libre y sistema de cierre a rosca, situado en un horno controlable, donde la presión alcanzada por el fluido a la temperatura de trabajo depende del volumen de llenado de la cápsula y de la naturaleza del fluido. En nuestro caso, la presión se determinó utilizando las tablas P-V-T de Kennedy (1950) para el agua pura, por considerar que su uso para soluciones acuosas diluidas no introduce gran error. Las experiencias de síntesis hidrotermal tenían una duración mínima de 71 horas, tiempo considerado suficiente para que se establezca el equilibrio de precipitación. El enfriamiento del autoclave se produce al aire en un par de horas.

Las experiencias a baja temperatura dan como resultado precipitados blancos de naturaleza coloidal, que se centrifugan, dispersan con agua bidestilada y se vuelven a centrifugar. Después se filtran ( $0.2 \mu$ ) y se lava el polvo blanco con agua bidestilada y etanol. En algunos casos se optó por recuperar el precipitado por evaporación del alcohol sobre



cápsula de Petri. A alta temperatura y presión se obtienen precipitados formados por pequeños cristales que se recuperan de las aguas madres por filtración a vacío.

Los sólidos blancos fueron analizados por difracción de R-X (método de polvo) y por espectroscopía de infrarrojo en el rango de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ; las pastillas se prepararon con KBr y prensaron a  $10^4 \text{ kg/cm}^2$ .

Su examen morfológico se llevó a cabo por medio de microscopía electrónica de barrido.

El tamaño de partícula y potencial zeta de suspensiones acuosas de variscita fueron medidos utilizando la técnica de difusión de luz láser. Las suspensiones se prepararon dispersando una pequeña cantidad de polvo blanco en agua doblemente destilada y filtrada ( $0.2 \mu$ ) e introduciéndolo durante 10 minutos en una cubeta de ultrasonidos. De esta suspensión se prepararon diversas diluciones hasta que el número de cuentas de luz difundida fue ideal para realizar las medidas.

### 2.3 Variables de preparación

La influencia del pH y concentración inicial de los reactivos de partida a dos temperaturas y presiones diferentes han sido las variables utilizadas durante el presente trabajo. Se pretendió con ello impedir la hidrólisis del ion aluminio en solución (Baes y Mesmer, 1.976), así como condicionar el estado de protonación del fosfato (Vicente, 1.971).

Por otra parte, la concentración inicial de reactivos al pH de trabajo influirá directamente sobre la sobresaturación del sistema bajo estudio. El comportamiento de dos muestras iguales en diferentes condiciones de presión y de temperatura está relacionado termodinámicamente con las fases sólidas que cristalizan y la estequiometría con la uniformidad de tamaño de las partículas. Según Katsanis

y Matijevic (1.982), la estequiometría 1:1 de los reactivos favorece la monodispersidad de las partículas. En el cuadro resumen que se muestra en la Tabla 1 se exponen cada uno de estos factores y su influencia sobre la fase sólida que precipita y el pH final de las aguas madres.

Tabla 1: Condiciones de síntesis de las fases variscita y berlinita a partir de soluciones acuosas de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y  $\text{AL}(\text{NO}_3)_3$ .

Sistema n°	(C <sub>o</sub> )	pH <sub>o</sub>	t <sub>i</sub>	t <sub>f</sub>	pH <sub>(a)</sub>	pH <sub>(b)</sub>
1	0.05	1.8	>48	173	1.5	0.9
2	0.05	2.5	16	105	2.2	0.8
3	0.1	1.8-2	>48	108-188	2.0-1.7	1.2-1.1
4	0.1	2.5	33	71	1.7	0.8
5	0.2	2.0	>48	111	1.6	1.0
6	0.2	2.5	12	86	1.6	0.9
7*	0.1	1.8	>48	134	1.9	-
8*	0.1	2.0	>48	136	1.5	-

(\*) experiencias realizadas con adición inicial de variscita.

En 7\* se añadió 1.0037 gr. al inicio de la experiencia. En 8\*, 0.6209 gr. a los 40 min. del inicio.

C<sub>o</sub>: molaridad inicial de los reactivos. pH<sub>o</sub>: pH inicial

t<sub>i</sub>: tiempo de inducción; t<sub>f</sub>: duración total del experimento.

pH<sub>(a)</sub>: pH final de la reacción a 80°C, 1 atm. El precipitado

fue variscita. pH<sub>(b)</sub>: pH final de la reacción a 220°C y 30

atm. El precipitado fue berlinita.

## 3. Resultados

### 3.1 Registro de temperatura y pH

En las experiencias realizadas a 80°C se observaron ligeras oscilaciones de temperatura, que a lo sumo fueron de  $\pm 1^\circ\text{C}$ , con una caída inicial de  $2^\circ\text{C}$  a  $3^\circ\text{C}$  debida a la mezcla inicial de reactivos, temperatura que se recupera durante las 3 primeras horas de la experiencia.

Por regla general el pH (Fig. 1) muestra una caída ( $t=0$ ) con respecto al pH inicial de los reactivos de partida. A continuación inicia una ligera subida dibujando un montículo en un determinado intervalo de la reacción y luego baja.

La adición inicial de 1.0037 gr. de variscita seca a  $60^\circ\text{C}$  (sistema 7\*, fig. 1.a) provoca un aumento de pH de 1.5 a 1.6

( $t=0$ ). Dicho incremento en 0.1 no se refleja en la gráfica. Este efecto, en cambio, se observa con más detalle al añadir 0.6209 gr de polvo seco de variscita 40 min. después de iniciada la reacción

(sistema 8\*, fig. 1.b). En ambos casos la posición del montículo se adelanta con respecto a los observados en reacciones realizadas en iguales condiciones iniciales.

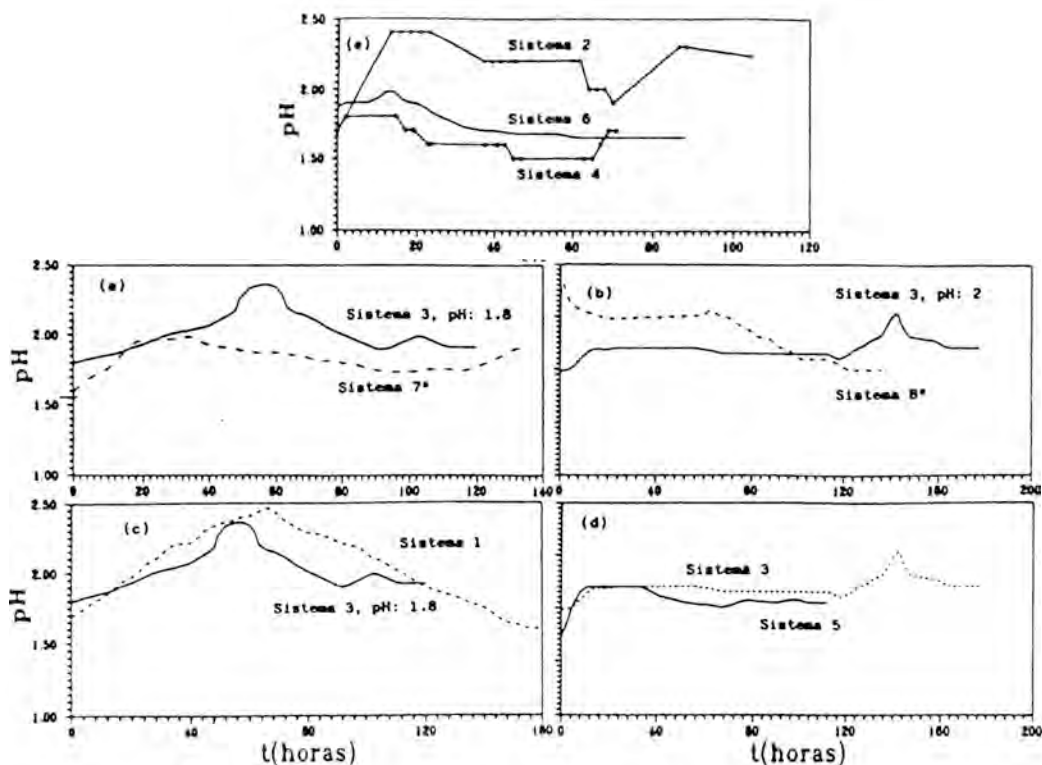


Fig. 1: Variación del pH durante la síntesis de la fase variscita. (a,b,c,d,) representan la variación sufrida en sistemas que parten de igual pH inicial.

Es importante asimismo la observación de los tiempos de inducción en las reacciones que parten de  $\text{pH}=2.5$ . En los 3 casos se observó turbidez a las 16 horas (sistema 2), a las 33 horas (sistema 4) y a las 12 horas (sistema 6). A pH inicial 1.8 y 2 no se observa turbidez en las primeras 48 horas de la experiencia (Tabla 1) y el tiempo de agitación ha de ser mayor para que finalice la reacción.

Si comparamos el pH final de las aguas madres de las reacciones a  $80^{\circ}\text{C}$ , 1 atm con el pH inicial de los reactivos,

vemos que la reacción global se produce con descenso de pH. Este descenso es mucho mayor en las reacciones llevadas a cabo en condiciones hidrotermales y tiene relación con la cinética del proceso y el tiempo de establecimiento del equilibrio.

De este conjunto de observaciones hemos deducido que:

a) La superficie de los fosfatos de aluminio adsorbe hidrogeniones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , hecho por otra parte conocido y que justifica sus propiedades catalíticas. Los es-

tudios del fosfato de aluminio como catalizador han sido realizados por autores como Kearby (1.961), Alberola y Marinas (1.969), Haber y Szybalska (1.981) y otros.

b) El anión precursor de la formación de las fases sólidas es el  $H_2PO_4^-$ . A pH=2.5 la concentración inicial de  $H_2PO_4^-$  es mayor que a pH=1.8 - 2. Los periodos de inducción de las reacciones son más cortos y la duración global del proceso es menor. Hemos calculado la molaridad inicial de  $H_2PO_4^-$  al pH inicial de cada sistema utilizando las constantes de disociación  $K_1$  ( $H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$ ) de Read (1.988) en nuestras condiciones de presión y de temperatura (Tabla 2), encontrando que al aumentar el pH aumenta la molaridad de  $H_2PO_4^-$  y por lo tanto la sobresaturación. Al aumentar la temperatura disminuye la sobresaturación.

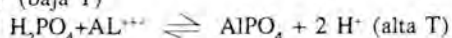
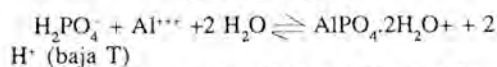
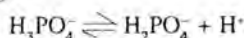
Tabla 2: Molaridad inicial de  $H_2PO_4^-$  en las condiciones iniciales de síntesis de variscita y de berlinita.

T* (°C)	P(atm.)	[KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	[H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]		
			pH:1.8	pH:2.0	pH:2.5
80	1	5	0.96	1.31	2.7
80	1	10	1.92	2.74	5.4
80	1	20	3.84	5.5	10.9
220	30	5	0.14	0.22	0.65
220	30	10	0.29	0.45	1.30
220	30	20	0.54	0.90	2.60

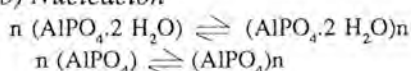
[KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]: Concentración inicial de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (en moles\*10<sup>-2</sup>)  
 [H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>]: Concentración inicial de H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> (en moles\*10<sup>-2</sup>) a los valores iniciales de pH indicados.

A la luz de estas evidencias podemos formular el siguiente mecanismo de precipitación:

a) *Reacción entre dihidrogenofosfato y aluminio*

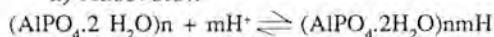


b) *Nucleación*



c) *Crecimiento ( etapa lenta)*

d) *Adsorción*



El crecimiento de los nucleos de variscita se detiene cuando se satura su superficie (posiciones básicas) con hidrogeniones, estabilizando la partícula en la solución coloidal. Esto explica su pequeño tamaño y su alto potencial zeta (Tabla 3). El proceso de precipitación viene regulado por fenómenos singulares. La nucleación y el posterior bloqueo del crecimiento de las partículas de variscita por saturación de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Al seguir avanzando la reacción se pasa a un nuevo episodio de nucleación, esta vez con mayor nucleo crítico (con mayor periodo de inducción), observándose en los casos en que se pudo registrar, un nuevo aumento del pH por la adsorción de H<sup>+</sup> sobre los nuevos nucleos. De igual manera pensamos que el proceso de adsorción de H<sup>+</sup> durante la precipitación de berlinita es mucho menos intenso que el que se produce durante la experiencia paralela aumentando el tamaño de partícula hasta formar pequeños cristales (Fig. 4) y disminuyendo el pH en mayor medida que durante la síntesis de variscita.

Tabla 3: Forma, tamaño y potencial zeta de partículas de la fase variscita en cada una de las condiciones de síntesis.

S. n°	Tño. (nm)**	P.Z. (mV)***	Forma
1	691	8.49	Part. irregulares de tamaño uniforme
2	635	32.93	Part. cuasielipsoidales
	626	36.02	Part. elipsoidales
3	891	36.90	Part. elipsoidales + cuasi esféricas
	578	1.36	Part. elipsoidales
5	565	35.65	Part. elipsoidales + irregulares
6	578	28.51	Part. irregulares
8	723	42.99	Part. irregulares de tamaño uniforme

\*\* Media aritmética de tres medidas realizadas. Tño. (tamaño)  
 \*\*\* Valor medio de la distribución de potencial zeta para tres medidas realizadas. P.Z. (potencial zeta).

### 3.2 Caracterización de los sólidos

#### 3.2.a Difracción de rayos X (método de polvo)

Hemos comparado los espaciados de las reflexiones y las intensidades de las mismas en los espectros obtenidos por nosotros (Fig.2) con otros publicados para sólidos (variscita y esterretita) obtenidos en condiciones muy parecidas (Katsanis y Matijevic, 1.982; Unger y Vydra, 1.968) encontrando un acuerdo razonablemente bueno con los de la variscita. Las fichas ASTM de la variscita (25-18, 25-19) además muestran un pico  $d=5.39$  o  $d=5.36$  que también aparece en nuestro material indicándonos la buena cristalinidad de las partículas obtenidas en nuestras condiciones.

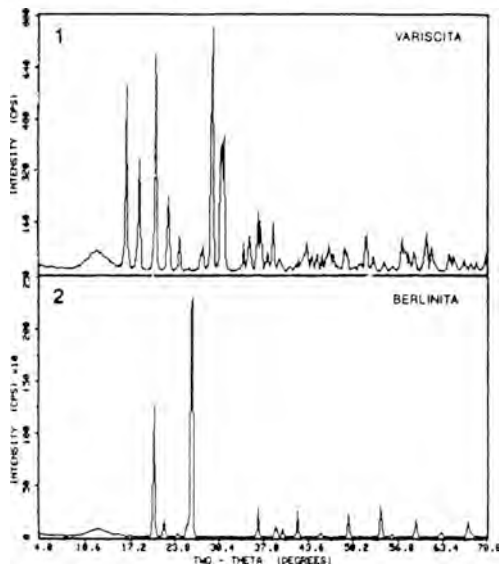


Fig. 2: Espectros de difracción de Rayos X de las fases variscita y berlinita.

Los sólidos obtenidos en condiciones hidrotermales muestran un espectro de difracción (Fig.2) coincidente con la ficha ASTM del mineral berlinita, para lo cual comparamos los espaciados y las intensidades de las reflexiones principales con los de la ficha ASTM correspondiente.

#### 3.2.b Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de IR de la berlinita (Fig. 3.a) muestra dos bandas a  $3.450\text{ cm}^{-1}$  y  $1.640\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las frecuencias de vibración del agua líquida. Estas bandas son asignadas a moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie. En el caso de la variscita (Fig. 3.b), un fuerte pico de absorción a  $3.580\text{ cm}^{-1}$ , ha sido asignado a la vibración de tensión de grupos P-OH superficiales apareciendo a su vez un doblete a  $2.340\text{ cm}^{-1}$ .

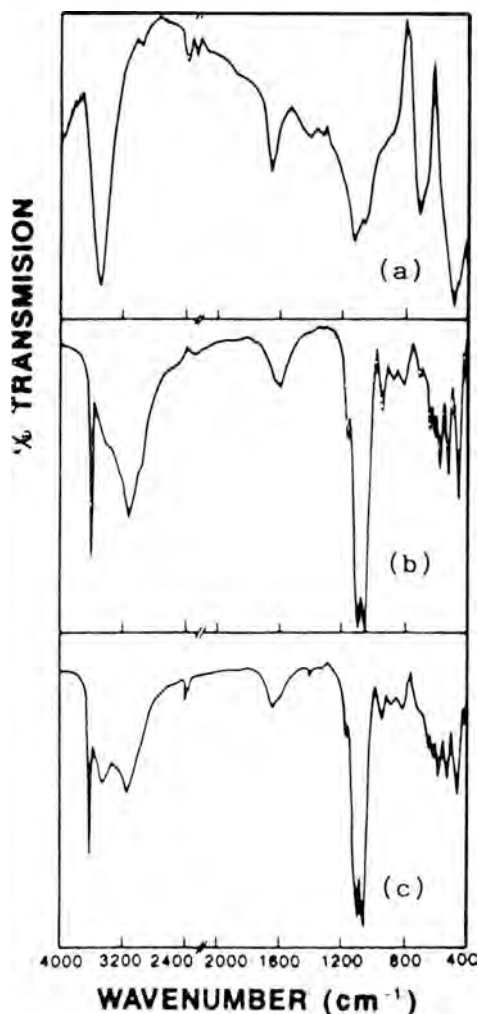


Fig. 3: Espectros infrarrojos. (a) berlinita (b) variscita y (c) variscita seca a  $80^{\circ}\text{C}$ .

2.380  $\text{cm}^{-1}$  que es interpretado como sobretonos de la vibración de flexión de grupos  $-\text{OH}$  superficiales de acuerdo con Angell y Howell, (1.969). Entre 2.800-3.400  $\text{cm}^{-1}$  una intensa banda ancha es asignada a la presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida superficialmente, banda que solapa con la del  $\text{H}_2\text{O}$  constitucional de la variscita. Al secar a  $80^\circ\text{C}$  (Fig. 3.c) esta banda se divide en dos: una a 3.408  $\text{cm}^{-1}$  que junto con la que aparece a 1.626  $\text{cm}^{-1}$  hemos asignado a moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  superficiales y otra a 3.104  $\text{cm}^{-1}$  que correspondería al  $\text{H}_2\text{O}$  constitucional.

### 3.2.c Forma, tamaño y potencial zeta

La técnica de difusión de luz láser permite la medida de tamaños de partícula cuyo diámetro esté comprendido

entre 0.003 y 3  $\mu$ . Hemos combinado la técnica de microscopía electrónica de barrido con la de difusión de luz láser para conocer la forma, tamaño y potencial zeta en suspensiones acuosas de variscita encontrando (Tabla 3) que las condiciones resumidas en el sistema 3 a pH inicial 1.8, son las mejores condiciones para obtener partículas elipsoidales de variscita (Fig. 4.a) con un diámetro medio de 0.6  $\mu$  y un potencial zeta de 36 mV que parece suficientemente alto como para asegurar la estabilidad de las suspensiones coloidales.

Los cristales de berlinita (Fig. 4.b) presentan formas prismáticas con caras y aristas bien definidas. Su tamaño oscila entre 10 y 150  $\mu$  observándose figuras de disolución.

(a)



(b)



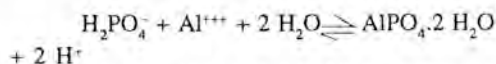
Fig. 4: a) Micrografía de partículas de variscita (sistema 3,  $\text{pH}_0:1.8$ ) b) Micrografía de berlinita (sistema 6).

## 4. Discusión

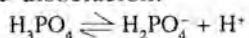
La medida del pH a lo largo de los

experimentos de precipitación de variscita nos suministra una información valiosísima sobre los procesos que tienen

lugar. Hemos observado que, sea cual sea el pH inicial, al mezclar los reactivos a temperatura constante se produce un descenso instantáneo del pH que atribuimos a la formación de moléculas  $\text{AlPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  según la reacción:



A continuación se produce un proceso de polimerización entre estas unidades con formación de núcleos cristalinos críticos y subcríticos de tamaño muy pequeño como corresponde a las altas condiciones de sobresaturación existentes. Estos núcleos reaccionan con la solución adsorbiendo  $\text{H}^+$  sobre su superficie, lo que provoca un aumento progresivo del pH. Dicha adsorción bloquea el crecimiento de los núcleos manteniéndolos en tamaños submicroscópicos, por lo que no se observan en las primeras horas del experimento. El aumento del pH provocado por la adsorción desplaza el equilibrio de disociación:



hacia la derecha aumentando la concentración de especies reaccionantes, lo que provoca nuevos episodios de nucleación que, sin embargo, tienen lugar a sobresaturaciones menores que la inicial, lo que hace aumentar el tamaño del núcleo crítico y, por consiguiente, el tiempo de inducción. Las nuevas partículas, asimismo, sufren adsorción de  $\text{H}^+$  hasta el bloqueo de su crecimiento. Los datos del espectro infrarrojo muestran la presencia de grupos -OH superficiales a  $3.580 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que parece que los  $\text{H}^+$  han quedado quimisorbidos sobre posiciones básicas superficiales, que representan los átomos de oxígeno.

En conclusión podemos proponer un mecanismo de precipitación rítmico donde la formación de núcleos de variscita va seguida de adsorción de  $\text{H}^+$ . El aumento de pH correspondiente provoca nuevas nucleaciones y así sucesivamen-

te, dando lugar a poblaciones polidispersas de cristales.

En el caso de la berlinita el fenómeno de adsorción de  $\text{H}^+$  no es significativo y el crecimiento no se ve bloqueado. El espectro infrarrojo no muestra banda de absorción de (-OH) salvo la debida a las frecuencias de vibración del agua líquida que la recubre.

#### Agradecimientos:

Este trabajo ha sido realizado dentro del proyecto MAT-88 nº 0259 financiado por la CICYT. Agradecemos al Pr. Angel Delgado Mora, de la Universidad de Granada la ayuda prestada para la medida del tamaño de partícula y potencial zeta.

#### Referencias

- Alberola, A. y Marinas, J.M. (1.969): El fosfato de aluminio como catalizador y soporte. I. Síntesis y características superficiales. *Anales de Química*, 1001-1006.
- Angell, C.L. y Howell, M.V. (1.969): Infrared spectroscopic investigation of zeolites and adsorbed molecules. IV. acetonitrile. *J. Phys. Chem.* 73(8), 2.551-2.554.
- Baes, C.F. Jr. y Mesmer, R.E. (1.976): *The hydrolysis of cations*, p. 123. Ed by John Wiley y Sons, New York.
- Byrappa, K., Venkatachalapathy, V., Puttaraj, B. (1.984): Crystallization of aluminium orthophosphate. *J. Mat. Sci.*, 19, 2.855-2.862.
- Byrappa, K; (1.989): Recent progress in the growth of piezoelectric berlinite crystals. *Indian J. Phys.* 63 A, 303-320.
- Cambon, O., Goiffon, A. y Philippot, E. (1.988): Solubilité et croissance de la berlinita  $\text{AlPO}_4$  en milieu phospho-sulfurique. *J. Sol. State Chem.*, 78, 187-191.
- Jaroslavsky, I.M., Jaroslavsky, M.I., Kochetkov, Yu.A. y Popolitov, V.I. (1.985): Strong piezoelectrics and their use in resonators with flexural, extensional and face-shear modes of vibration. *Acoustic Letters*, 8(10), 152-158.
- Katsanis, E.P. y Matijevic, E. (1.982): Preparation and properties of uniform colloidal

- aluminum phosphate particles. *Colloids and Surface*, 5, 43-53.
- Kearby, K. (1.961). *Actes du Deuxieme Congrès International de Catalyse*, Ed. Technip, Paris, 2, 2.567. Citado por Alberola y Marinas. (1.969)K
- Kennedy, G.C. (1.950): P-V-T relations in water at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 248, 540-64.
- Kolb, E.D. y Laudise, R.A. (1.981): Recent progress on aluminum phosphate crystal growth. *Proc. 35th Ann. Freq. Control Symp.*, FT. Monmouth, NO-07703.
- Laudise, R.A. (1.985): Hydrothermal growth of aluminum phosphate. In: *Crystal Growth of Electronics Materials*, Chapter 13. Elsevier Science Publishers B.V., 159-175.
- Palache, C., Berman, H. y Frondel C., (1.951). In *Dana's System of Mineralogy*. Seventh Edition. Vol. II. John Wiley and Sons, New York.
- Vicente, S. (1.981). *Química de las disoluciones: diagramas y cálculos gráficos*. pag. 349. Ed. Alhambra S.A. Madrid.
- Nriagu, J.O. (1.984): Phosphate Minerals: their properties and general modes of occurrence. In: *Phosphate Minerals*. Chapter I. Ed. by J.O. Nriagu and P.B. Moore. Springer-Verlag, Berlin.
- Unger, K. y Vydra, F. (1.968): Sorption of  $Zn(NH_3)_4^{++}$  and  $Zn(en)_3^{++}$  on silica gels of various specific surfaces. The determination of specific surface area of silica gel by sorption of  $Zn(en)_3^{++}$ . *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30(4), 1075-82.





## Crecimiento de cristales de celestina en gel de sílice. Transferencia de masa y criterios de cristalización

Lourdes FERNÁNDEZ-DÍAZ, Carmen ZAVALA, Angeles SAN MIGUEL,  
Sol LÓPEZ ANDRES, Manuel. PRIETO.

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

**Abstract:** The crystallization of celestine ( $\text{SrSO}_4$ ) by silica gel technique has been studied. The experimental set up is a double diffusion-reaction system. Solutions of  $\text{SrCl}_2$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5, 0.3 y 0.1M) were used as reactives.

The mass-transfer and the pH evolution along the gel column has been experimentally studied. Using these data, supersaturation values and ions concentration at nucleation time were calculated. Both parameters give the key to explain the first precipitate position and the nucleation kinetics.

The crystallization technique used can be described as an "open system" whose physico-chemical characteristics change both along time and space. Their evolution leads to changes in crystal growth mechanisms that are reflected by the morphological evolution of the crystals.

**Key words:** Celestine, Crystal Growth in gels, Growth morphology.

**Resumen:** En el presente trabajo se analiza la cristalización de Celestina ( $\text{SrSO}_4$ ) mediante la técnica del gel de Sílice. El dispositivo experimental consistió en un sistema doble de difusión-reacción. Los reactivos empleados fueron  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5, 0.3 y 0.1M, en ambos casos).

La testificación experimental de la transferencia de masa y de la evolución del pH en el gel sirvió de vehículo para establecer unos "criterios de cristalización" que, unidos a la sobresaturación, han permitido justificar la posición del primer precipitado.

Asimismo, se ha estudiado la influencia de la sobresaturación y de la velocidad de sobresaturación en la morfología de crecimiento de los cristales de Celestina. El carácter de sistema abierto de la técnica empleada da lugar a que las condiciones de cristalización se modifiquen a lo largo del tiempo y del espacio. Dicha evolución queda reflejada en diferentes estadios morfológicos que se han interpretado de acuerdo con las características fisicoquímicas del medio.

**Palabras clave:** Celestina, Crecimiento de cristales en geles, Morfología de crecimiento.

### Introducción

El crecimiento de cristales en geles es una técnica de crecimiento en solución por reacción química a baja temperatura en la que el único mecanismo de transporte de masa que opera es la difusión. Como resultado de esta última característica, los dispositivos experimentales de crecimiento constituyen sistemas

difusión-reacción en los que existen gradientes macroscópicos de concentración y de pH. El dispositivo experimental más frecuentemente utilizado es el tubo en "U" (Hensch, 1970). Esta configuración geométrica confiere un carácter abierto y finito al sistema difusivo, que se traduce en condiciones de borde cambiantes a lo largo del tiempo. De este modo, los perfiles de los valores que toman las

distintas variables fisico-químicas (actividad iónica, sobresaturación, etc.) a lo largo de la columna sufren a su vez una evolución temporal continua.

El carácter no-homogéneo del sistema se refleja en manifestaciones espaciales diferenciadas, tanto por lo que se refiere a los procesos de nucleación como de crecimiento. Se trata por tanto, de un sistema con "historia", en el que los hábitos de crecimiento se modifican de acuerdo con la evolución fisico-química del sistema, lo que en última instancia depende de las concentraciones iniciales de los reactivos y de la longitud de la columna de difusión.

En el presente trabajo se analiza e interpreta la distribución espacial a lo largo de la columna de difusión de los hábitos de crecimiento de cristales de Celestina ( $\text{SrSO}_4$ ) en base a los perfiles de concentración y sobresaturación en el momento de la nucleación.

La Celestina es un mineral que cristaliza en el grupo espacial Pnma. Las dimensiones de su celda son  $a = 8.359 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.352 \text{ \AA}$  y  $c = 6.866 \text{ \AA}$  (Deer et al., 1967). Este mineral se incluye dentro del Grupo de la Baritina, con quien forma una solución sólida. La cristalización tanto de Baritina como de Celestina ha sido durante las últimas décadas un tema de gran interés dados los graves perjuicios que la precipitación de miembros de esta solución sólida en los pozos de gas y petróleo, principalmente del Mar del Norte, supone para la extracción de dichas materias primas.

La Celestina ha sido crecida en geles con anterioridad por Patel y Bhat (1972). Estos autores obtienen cristales cuyo hábito está dominado por las caras (011) y (102). Sin embargo, no existe ningún trabajo que se plantee estudiar la evolución espacial y temporal de la morfología de los cristales e interpretarla en base a las características fisicoquímicas del medio.

## Experimental

El dispositivo de crecimiento empleado

fué un tubo en "U" (Figura 1). En dicho sistema, los dos reactivos,  $\text{SrCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , se sitúan en las ramas verticales y contradifunden a través de una columna de gel para encontrarse y generar  $\text{SrSO}_4$  como producto de reacción. La columna de difusión empleada tuvo una longitud de 280 mm, y 9 mm, de diámetro. Se usó gel de sílice preparado acidificando una solución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , de densidad 1.059 g/cc., con HCl 1N, ajustándose el pH inicial a 5.5. El volumen de reactivo que se colocó en los depósitos fuente fue de 8 cc., empleándose en ambos casos soluciones 0.5M, 0.3M y 0.1M. Las experiencias transcurrieron a 25 C.

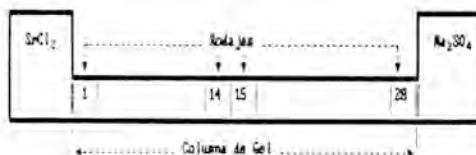


Figura 1.- Dispositivo experimental.

Los perfiles de concentración total de los reactivos se establecieron mediante testificación experimental, siguiendo el protocolo descrito por Prieto et al. (1988): Tras periodos de difusión preestablecidos, se extrajo la columna de gel y se cortó en 28 rodajas de 10 mm. de longitud, que fueron analizadas químicamente. El análisis del Estroncio y Sulfato se realizó por espectrometría de absorción atómica (Pye-Unicam SP90). El límite de detección del aparato en el caso del Estroncio fue 0.006 g/ml. Para determinar la cantidad de  $\text{SO}_4^{2-}$  presente en cada rodaja se ha de realizar una titración previa con Perclorato de Bario, de modo que es el exceso de Bario lo que se analiza mediante absorción atómica. Las concentraciones establecidas de este modo, se corrigieron con el fin de referirlas al "agua efectiva" (Prieto et al. 1988) presente en el gel. A partir de dichos datos, se establecieron perfiles de concentración.

La evolución de los perfiles de pH se deter-

minó dejando difundir los reactivos a través de una columna de gel al cual se había añadido en su preparación un Indicador Universal de pH Merck. De este modo, la coloración inicialmente homogénea de la columna de difusión, conforme avanza la transferencia de masa, se transforma en una zonación de colores que revela el pH en cada punto de la columna.

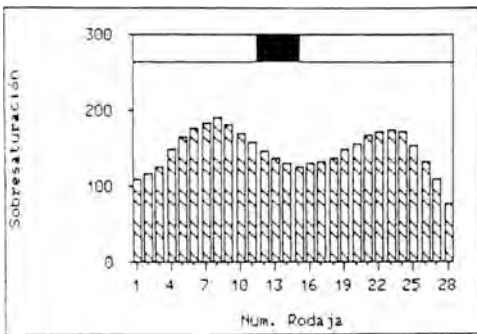
Finalmente, a partir de los datos de concentración y de pH, se determinaron los perfiles de sobresaturación en el momento de la nucleación.

Las características morfológicas de los cristales obtenidos, así como su evolución espacial y temporal, se siguió mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM).

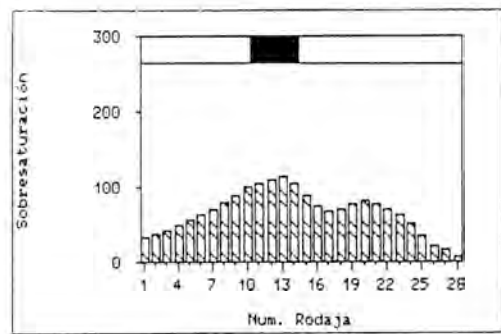
**Posición de la zona de nucleación**

La nucleación es un proceso muy complejo que con frecuencia se ha abordado obviando aquellos aspectos relacionados con la cinética. Es evidente que en un medio de movilidad limitada como es el gel, este carácter de fenómeno cinético que tiene la nucleación, se hace especialmente patente.

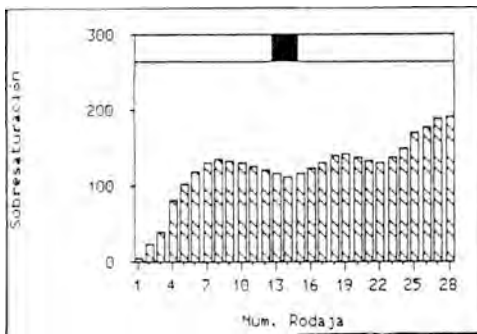
Como se ha demostrado recientemente (Prieto et al., 1989), la sobresaturación, que es el parámetro termodinámico por excelencia, es un factor necesario, pero no suficiente para explicar la nucleación cristalina en geles. La relación entre las concentraciones de los reactivos no puede ser irrelevante en un proceso que, como es el caso de la nucleación en geles,



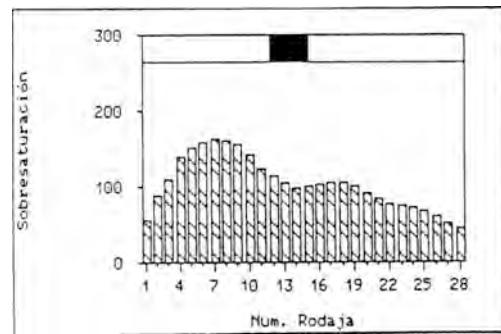
a



c



b



d

Figura 2.- Perfiles de sobresaturación en el momento de la nucleación para diferentes concentraciones de solución madre. La banda superior indica la posición de la banda de reacción. a)  $\text{SrCl}_2$  (0.5M)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M), b)  $\text{SrCl}_2$  (0.3M)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.3M), c)  $\text{SrCl}_2$  (0.1M)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M), d)  $\text{SrCl}_2$  (0.1M)- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1M).

está controlado estocásticamente.

En la figura 2 se ha representado la distribución de las sobresaturaciones a lo largo de la columna de gel para diferentes concentraciones iniciales de las soluciones madre. En todos los casos, el tiempo de difusión considerado se extiende hasta el momento de la nucleación. En la parte superior de las gráficas se ha representado la posición del primer precipitado. Como puede observarse, en ninguna de las experiencias representadas la nucleación tienen lugar en la región de la columna de difusión en la que el perfil de sobresaturación alcanza un máximo.

En la figura 3 se han representado los valores de la concentración de  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{=}$  en el momento de la nucleación para los mismos

casos que en la figura 2, comprobándose que la posición del primer precipitado coincide con la región de la columna de difusión en la que la relación  $[\text{Sr}^{2+}]/[\text{SO}_4^{=}]$  toma valores en el entorno de la unidad. Este resultado revalida los datos presentados por Prieto et al. (1989) para el caso de la cristalización de Estrocnianita y Witherita, y confirma que el "criterio de rango de igualdad" desarrollado por Henisch y García-Ruiz (1986), es la condición necesaria que unida a la sobresaturación permite justificar la nucleación en el crecimiento de cristales en geles.

En la tabla I se recogen los datos relativos a la posición del primer precipitado y al nivel de sobresaturación que presentaba esa región en el momento de la nucleación para distintas

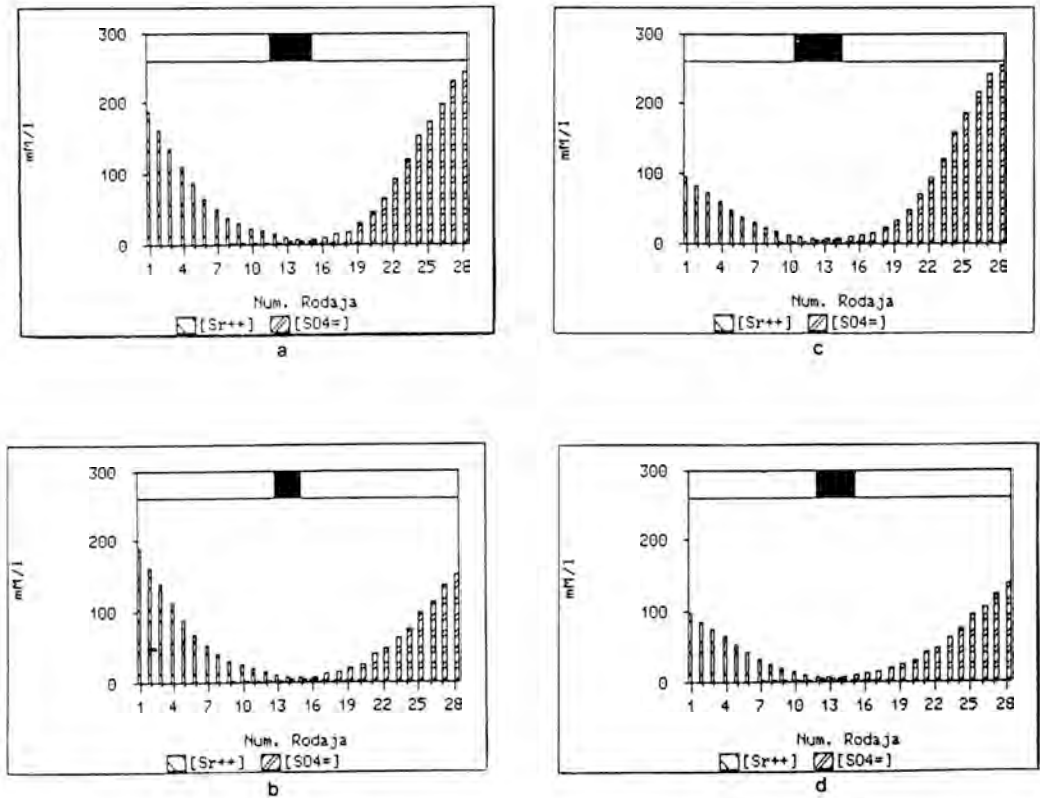


Figura 3.- Perfiles de concentración de  $[\text{Sr}^{2+}]$  y  $[\text{SO}_4^{=}]$  en el momento de la nucleación. La banda superior indica la posición de la banda de reacción. a)  $\text{SrCl}_2$  (0.5M)-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M), b)  $\text{SrCl}_2$  (0.3M)-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.3M), c)  $\text{SrCl}_2$  (0.1M)-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.5M), d)  $\text{SrCl}_2$  (0.1M)-  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1M).

experiencias. Como puede verse, la nucleación tiene lugar a niveles mas altos de sobresaturación cuanto mayor es la concentración inicial de los reactivos. Es decir, que la metaestabilidad del sistema aumenta con la concentración de los reactivos.

Tabla I: Posición del precipitado y nivel de sobresaturación cuando se produce la primera nucleación.

C O	A-C	B	Zona de Nucleación	Tiempo de Difusión	$\beta$
0.5	-0.5		12.5 - 15.0	552 horas	155
0.5	-0.3		12.5 - 14.5	576 "	125
0.3	-0.5		11.5 - 14.5	600 "	120
0.3	-0.3		12.0 - 15.0	672 "	112
0.5	-0.1		13.0 - 14.0	720 "	104
0.3	-0.1		10.5 - 11.5	727 "	100

### Hábitos de crecimiento

#### 1.- Aspectos evolutivos.

La morfología de los cristales de Celestina crecidos en geles está constituida por una combinación de las caras (001), (010), (011), (110) y (102). Sin embargo, el desarrollo relativo de dichas caras, así como la perfección de los individuos cristalinos, está condicionada tanto por la posición que ocupa cada cristalito dentro de la columna de difusión como por la concentración inicial de las soluciones madre.

Cuando la concentración inicial de los reactivos es baja, (0.1-0.1) o (0.3-0.3) (concentración inicial de  $SrCl_2$ -concentración inicial de  $Na_2SO_4$ ), se forman monocristales o agregados cristalinos constituidos por individuos bien facetados que muestran caras singulares (figura 4.a). Conforme la concentración inicial de los reactivos es mas alta, los individuos comienzan a mostrar aristas y caras curvas (figuras 4.b y c) (0.3-0.5), al tiempo que se pueden observar fenómenos de crecimiento cuarteado. Este fenómeno es mas patente cuanto mas elevada es la concentración inicial de los reactivos (0.5-0.5).



a



b



c

Figura 4.- Morfologías de crecimiento de la celestina en gel de Sílice.

Esta evolución de las morfologías es fácil de justificar si se tiene en cuenta que la sobresaturación en el momento de la nucleación es tanto más elevada cuanto mayor es la concentración inicial de las soluciones madre (Tabla I). Puesto que existe una relación directa entre sobresaturación y rugosidad de superficie, este parámetro es determinante del mecanismo de crecimiento que opera (Sunagawa, 1982). A altas sobresaturaciones la rugosidad cinética de las superficies cristalinas es muy grande y el crecimiento se produce de forma continua o difusa, de modo que los cristales resultantes son muy imperfectos y muestran caras curvas. Si la sobresaturación es más baja se entra en el campo en el que el mecanismo de crecimiento que domina es la nucleación bidimensional, obteniéndose cristales con caras cubiertas de escalones. Por último, a muy baja sobresaturación, cuando el crecimiento se produce a favor de dislocaciones helicoidales, los cristales están bien facetados y tienen caras singulares.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que la concentración a lo largo de la columna de difusión es siempre cero cuando se inician las experiencias. Por lo tanto, puede decirse que las distintas morfologías resultantes son fruto

de las diferentes historias evolutivas. Así, concentraciones iniciales elevadas de las soluciones madre implican velocidades de sobresaturación más altas y, por tanto, los niveles de metaestabilidad que alcanza el sistema son también mayores, justificando un crecimiento rugoso. Conforme cae la sobresaturación como consecuencia tanto del crecimiento como de la propia evolución del sistema, se traspasan los sucesivos valores críticos de la sobresaturación que implican la transición entre los diferentes mecanismos de crecimiento, y por lo tanto entre las distintas respuestas morfológicas.

## 2.- Aspectos espaciales.

Cuando se consideran unas concentraciones iniciales de los reactivos determinadas, se observa que el hábito de los individuos cristalinos que se obtienen no es homogéneo a lo largo de toda la zona de reacción. De acuerdo con el alargamiento de los cristales según la dirección [100], es posible establecer una zonación de modo que en la región del precipitado más próxima al depósito de  $\text{Sr}^{2+}$ , los cristales son aproximadamente equidimensionales, aumentando su elongación conforme nos acercamos al depósito de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figura 5). La evolución morfológica de los cristales

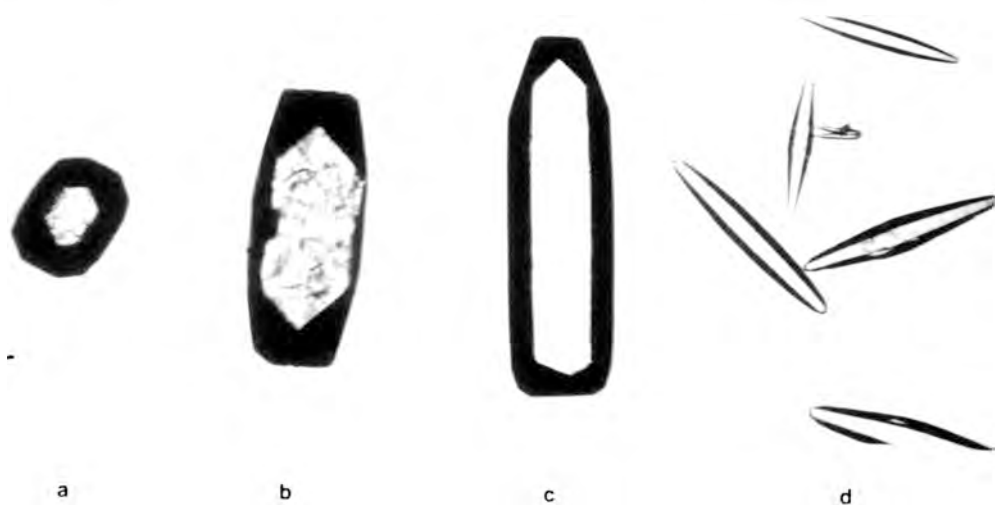


Figura 5.- Cristales de celestina mostrando los distintos grados de elongación.

de Celestina se ha presentado gráficamente mediante el programa para microordenador de E. Dowty, "Shape". Este programa ofrece la posibilidad de construir en tres dimensiones morfologías resultantes de la aplicación del teorema de Wells (Wells, 1946).

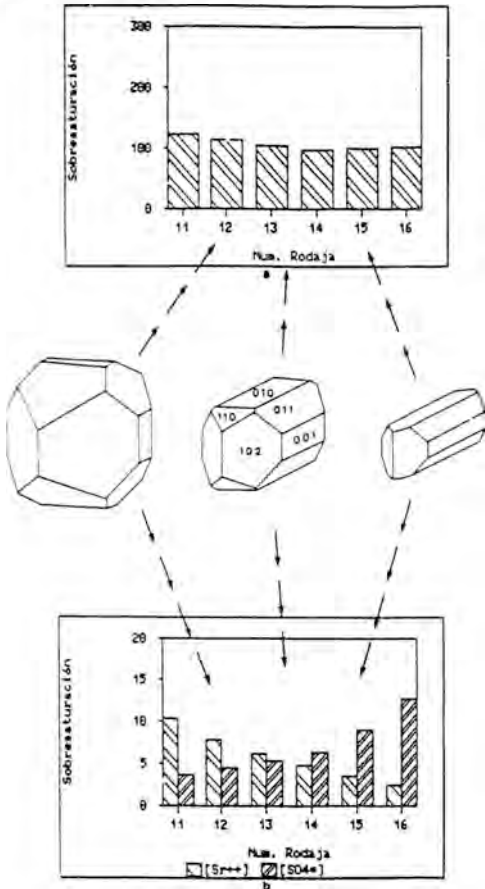


Figura 6.- Esquemas de las morfologías de crecimiento de la Celestina mostrando los diferentes grados de alargamiento según la dirección [100]. Se indica la posición que ocupa dentro de la columna de difusión cada "morfología tipo". En a y b se han representado los valores que mostraban en el momento de la nucleación, la sobresaturación y las concentraciones de Sr<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para el sector de la columna donde se sitúa el precipitado.

En el caso que estamos considerando se hizo crecer mas rapidamente aquellas caras, de entre las inicialmente presentes en el cris-

tal, que estaban en zona con la dirección [100], es decir las caras (110) y (102). De este modo, los cristales pasan de ser equidimensionales y estar constituidos por las caras (001), (010), (011), (110) y (102), todas mostrando un desarrollo semejante, a ser muy elongados según [100] y con escaso o nulo desarrollo relativo de (110) y (102).

Si se compara la distribución de las distintas morfologías tipo establecidas, con los perfiles de la actividad de Sr<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> para esa región de la columna, se observa que la elongación de los cristales según [100] aumenta a medida que disminuye la relación [Sr<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>].

La figura 6 muestra la correspondencia entre estas morfologías y los perfiles de actividad y de sobresaturación en el entorno de la zona de nucleación. Como puede verse, la sobresaturación es practicamente constante en toda la región, por lo tanto, este parámetro no puede justificar las diferencias observadas. Parece que la relación [Sr<sup>2+</sup>]/[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] no solo ejerce un papel fundamental en la nucleación, sino que afecta la velocidad relativa de crecimiento de las distintas caras cristalinas, conduciendo a diferencias sustanciales en el hábito de los cristales.

### Referencias

Deer, W.A.; Howie, R.A. y Zussman, J. (1967): An introduction to the rock forming minerals. Longmans. Londres. 458 p.  
 Dowty, E. : Shape (Programa para microordenador).  
 Hensch, H.K. (1970): Crystal Growth in gels. Pennsylvania State University Press. 101 p.  
 \_\_\_\_\_ & Garcia-Ruiz, J.M. (1986): Crystal Growth in Gels and Liesegang ring formation. *Journal of Crystal Growth*, 75, 196-202.  
 Patel, A.R. y Bhat, H.L. (1972): Growth of single crystals of BaSO<sub>4</sub> and SrSO<sub>4</sub> from gels. *Journal of Crystal Growth*, 12, 288-290.  
 Prieto, M.; Viedma, C.; Lopez-Acevedo, V.; Martin-Vivaldi, J.L. y Lopez-Andres S. (1988): Mass-transfer and Supersaturation in Crystal Growth in Gels. Application to CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

*Journal of Crystal Growth*, 92, 61-68.

\_\_\_\_\_ & Fernandez-Diaz, L. y Lopez-Andres, S. (1989): Supersaturation evolution and precipitate location in crystal growth in gels. Application to Barium and Strontium Carbonates. *Journal of Crystal Growth*, 98, 447-460

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

Wells, A.F. (1946): Crystal habit and internal structure. *Philosophical Magazine*, 37, 184-199, 217-236, 605-630.



## Study of Brazil twin composition planes in synthetic growth quartz crystals by X-ray topography

Marina GONZALEZ MAÑAS and Antonio CABALLERO

Departamento de Estructura y Propiedades de los Materiales Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Apdo. 40. PUERTO REAL. CADIZ.

**Abstract:** In this paper traverse and section topographs corresponding to Brazil twin composition planes on Z-plates of synthetic quartz crystals are described and analysed to determine their crystallographic orientation and displacement vector,  $\vec{R}$ . It is found that these composition planes are parallel to the major rhombohedral plane (0111) with the value of the displacement vector  $\vec{R} = \pm 1/9 [100]$ .

**Key words:** synthetic quartz, Brazil twins, fault surface, displacement vector, X-ray topography

**Resumen:** En este trabajo se presentan y se analizan una serie de topografías de rayos-X, de láminas Z, tanto en translación como en sección, correspondientes a los planos de composición de la macla del Brasil en cristales sintéticos de cuarzo, determinando su orientación cristalográfica y el vector desplazamiento,  $\vec{R}$ , que los caracteriza. Dichos planos son paralelos al plano del romboedro mayor (0111), siendo el valor del vector desplazamiento  $\vec{R} = \pm 1/9 [100]$ .

**Palabras clave:** Cuarzo sintético, macla del Brasil, defecto plano, vector desplazamiento, topografía de rayos-X.

### 1. Introduction

Brazilian twins are a parallel type of twins where the composition planes, generally coincide with simple crystallographic planes, Phakey (1969), McLaren and Pitkethly (1982). The diffraction patterns of these composition planes are similar to those produced by stacking fault, Lang and Miuscov (1969), Phakey (1969).

Brazil twins in natural quartz crystals have been studied by different authors using electron microscopy and X-ray diffraction as the important techniques. Phakey (1969) which carried out a systematic study of contrasts due to Brazil twin composition planes contrasts in traverse topograph, and determined the displacement vectors,  $\vec{R}$ , associated with different composition planes. McLaren et al. (1967) examined by TEM the plastic deformations in natural

quartz crystals under a pressure of 15 to 20 Kbar at temperatures betwin 500 and 700°C, and found that a series of polysynthetic Brazil microtwins, parallel to (0001), are generated by the shear stress above 500°C. Lang (1965), and Lang and Miuscov (1969) analyzed the possibilities of detecting Brazil and Dauphiné twins by X-ray topography by investigating both their composition surfaces and probable displacement vectors.

In contrast to natural crystals, in synthetic quartz crystals there is sparse work on Brazil twins. In the case of synthetic quartz, most of the works are devoted to the morphological description of defects. In a review of the nature of defects in sythetic quartz, Tsinober et al. (1968), for example described Brazil twins on major rhombohedral and X prism faces giving a genetic hypothesis. In a comparative study of growth defects in

natural and synthetic quartz, Caballero et al (1985), observed for the first time diffraction contrasts due to Brazil twins in the latter. Caballero and González-Mañas (1988) analyzed in detail the Brazil twin morphology on  $\bar{X}$  growth faces.

## 2. Experimental

The Y-bar hydrothermally-grow quartz crystals under study were supplied by the Société Industrielle de combustible Nucléaire, SNCN, Annecy (France). All of them showed Brazil twins on  $\bar{X}$  face (Caballero and González-Mañas, 1988).

To carry out observations of Brazil-Twin diffraction contrasts, a series of Z-plates, parallel to (0001), belonging to the same twin, were cut from the region close towards the seed to the external face. The

thicknesses of these plates were 0.75 and 1.25 mm. They were first mechanically polished as usual and then chemically etched in 45% HF solution at room temperature for 1/2 hour. Traverse and section topographs were obtained from those plates using Mo  $K\alpha_1$  radiation. The width of the incident beam was 120  $\mu\text{m}$  for the traverse and 20  $\mu\text{m}$  for the section topographs.

## 3. Results and discussion

Brazil-twin diffraction patterns in traverse topographs consist of an ensemble of fringes parallel to the depth contours of the composition plane, as can be seen from the topographs of Figs 1 through 4. Thus by measuring the width of fringes in symmetric reflection, as 2110, the crystallographic orientation of the composition planes, may

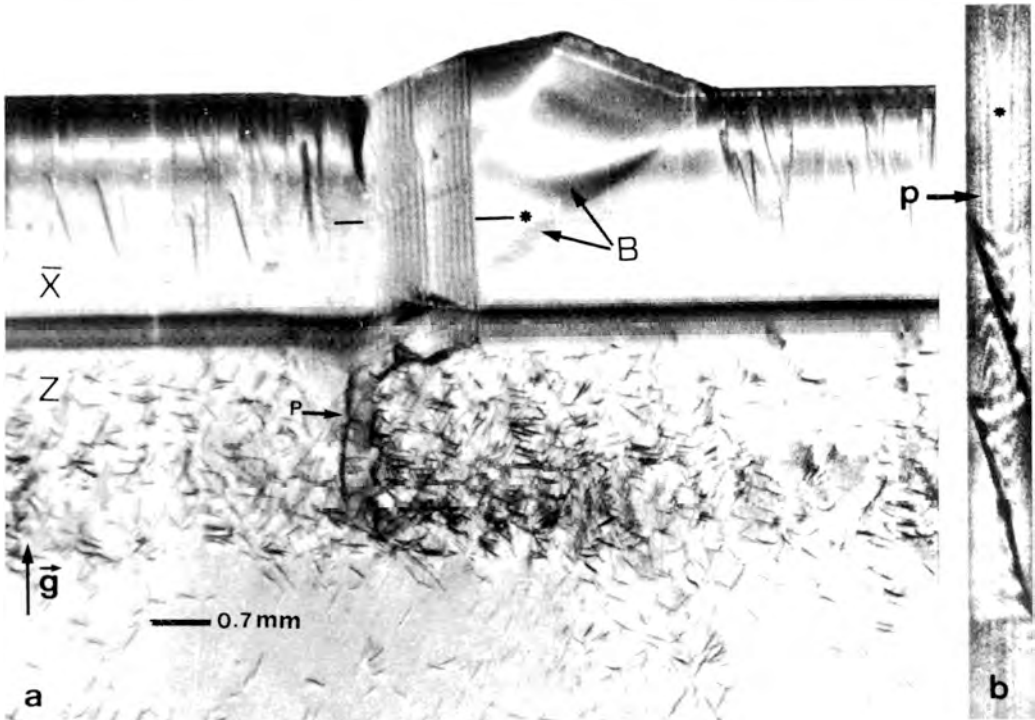


Fig. 1. (a) Traverse topograph corresponding to the internal Z-plate (close to the seed); B indicates the sub-boundaries and the growth bands. (b) Section topograph of two composition planes; P: Pendellösung fringes; \* marks the position of the section; section width is 220  $\mu\text{m}$ . 2110 reflection.  $\mu\text{t} \approx 0.75$

be inferred to be parallel to the major rhombohedral plane ( $0\bar{1}11$ ). Figs. 1 to 3 of the three adjacent plates reveal that these contrasts move from the left to the right with respect to the external shape of the imperfect region in accordance with the ( $0\bar{1}11$ ) orientation. The topographs also reveal another type of a boundary indicated by **P** in Figs 1, 2a, 3a and 4 between the twinned volumes, characterized by a strong and irregular diffraction contrasts due to highly distorted surfaces.

The structure of twinned domains across the composition planes is parallel but it is translated some extent defined by the displacement vector,  $\vec{R}$ , parallel to this composition planes. Thus  $\vec{R}$  introduces a phase shift,  $\alpha$ , in the wavefields across this planar defect which causes the formation of fringes. In general, the phase shift can be expressed by:

$$\alpha = 2\pi \vec{g} \cdot \vec{R} \quad (1)$$

where  $\vec{g}$  is the diffraction vector. In the case

of the composition planes of Brazil twin, equation (1) should include the phase shift  $\phi$  between the structure factors,  $F_{hkl}$ , of both individual right and left, i.e.

$$\alpha = 2\pi \vec{g} \cdot \vec{R} \pm \phi \quad (2)$$

When the phase shift satisfies the condition

$$\alpha = \pm n 2\pi \quad (3)$$

Where  $n$  is an integer, diffraction contrasts vanish. Thus the magnitude of  $\vec{R}$  can be determined by analyzing the diffraction contrasts in different topographs of the Z and Y-plates, which are parallel to the ( $0\bar{1}10$ ) plane. The topographs reveal that both composition planes are invisible for all reflections parallel to the  $\bar{X}$  [100] direction, like  $0\bar{1}10$ ,  $0\bar{1}11$  and  $0\bar{3}31$ , as well as for  $30\bar{3}1$  and  $0003$ , which suggest that  $\vec{R}$  does not have a component in the Z [001] direction. Moreover, that these contrasts only vanish for those parts of the composition planes which are in the Z growth sector, as one can see, for instance, in Fig. 4.

Considering the twin as a reflection

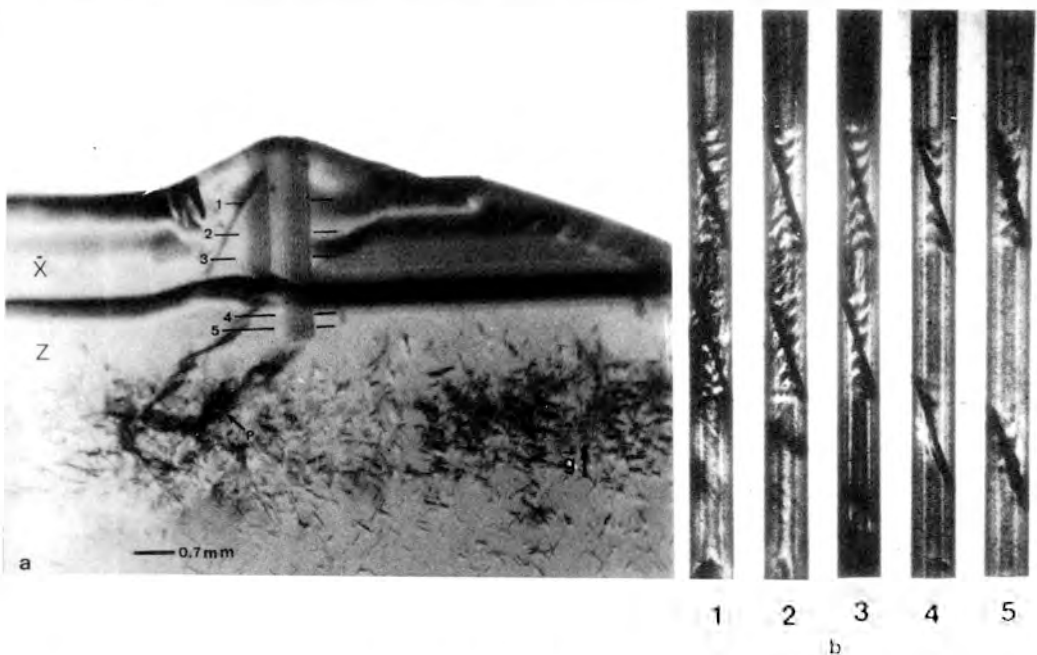


Fig. 2. (a) Traverse topograph of the middle Z-plate. (b) Section topographs in  $\bar{X}$  and Z growth sectors; numbers indicate positions of sections on the corresponding topograph (Fig. 2a); the width of sections are  $220 \mu\text{m}$ .  $\bar{2}110$  reflection.  $\mu\text{t} \approx 0.75$ .

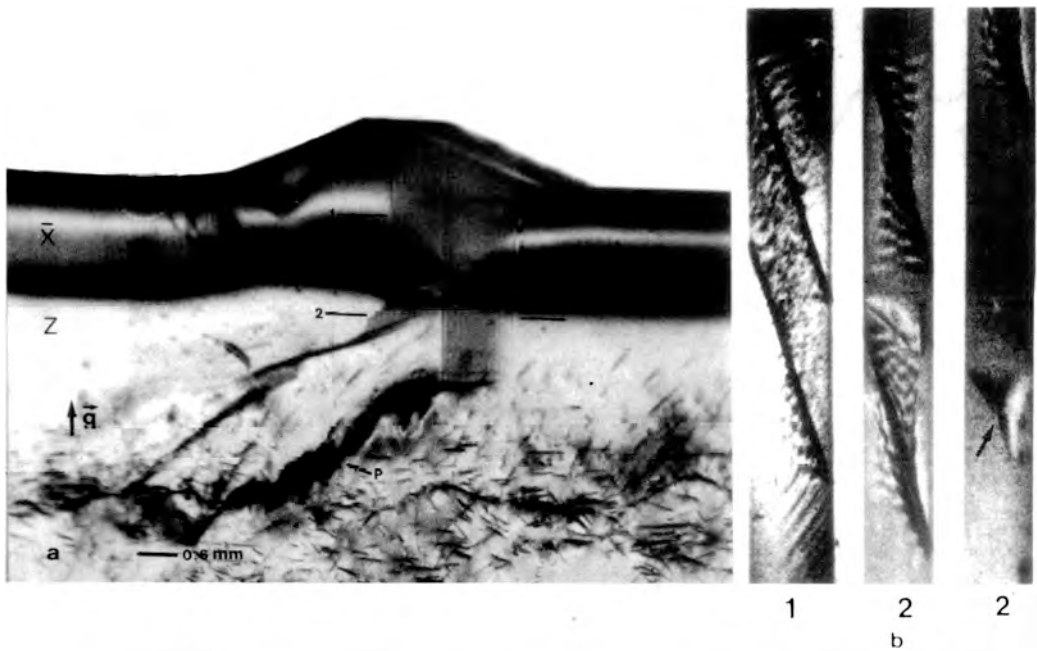


Fig. 3 (a) Traverse topograph of the external Z-plate. (b) Section topographs in  $\bar{X}$  and Z growth sectors. The numbers indicate positions of sections and 2 and 2' correspond to the same sections. Arrow in 2' marks a dislocation image close to the entrance surface: direct, dynamical and intermediate images are clearly seen.  $\bar{2}110$  reflection.  $\mu \approx 1.25$ .

across  $(2110)$  plane, from equations (2) and (3) one may write for the above reflections

$$\begin{aligned}
 2\pi 0\bar{1}10 \cdot \vec{R} &= \pm n_1 2\pi, \\
 2\pi 0\bar{1}11 \cdot \vec{R} &= \pm n_2 2\pi, \\
 2\pi 0\bar{3}31 \cdot \vec{R} &= \pm n_3 2\pi, \\
 2\pi 30\bar{3}1 \cdot \vec{R} \pm 2\pi/3 &= \pm n_4 2\pi \quad (4)
 \end{aligned}$$

If  $[uvw]$  denotes the displacement vector coordinates, its simple solution may be given by

$$\vec{u} = \pm 1/9 \quad v = 0 \quad w = 0 \quad (5)$$

Therefore  $\vec{R} = \pm 1/9 [100]$ , parallel to the composition planes. this value of  $\vec{R}$  has been theoretically predicted by Phakey (1969) in natural quartz crystals.

In order to determine the sense of  $\vec{R}$ , the total phase shift and the reason why the contrasts under study never vanish in the  $\bar{X}$  growth sector, a series of section topographs corresponding to the Z-plates has

been performed both in the sectors. Reflection used in all sections is the symmetric  $\bar{2}110$ . Figs. 1b, 2b and 3b show



Fig. 4. traverse topograph corresponding to the external Z-plate showing the invisibility of  $(0\bar{1}11)$  composition planes in the Z growth sectors.  $0\bar{1}10$  reflection.

the diffraction patterns produced by the  $(0\bar{1}11)$  composition planes in section topography. The positions in which they have been obtained are marked on the corresponding topograph. It may be noted that these patterns consist of an ensemble of fringes similar to the stacking fault contrasts, i.e. the typical hour-glass shape. The principle of formation of these images is shown schematically in Fig. 5. In this figure  $F'F''$  and  $I'I''$  represent the dynamical images of traces of the  $(0\bar{1}11)$  composition plane on the entrance and the exit surface, respectively, and  $F'I'$  is the direct image of the fault. Fringes are into the two triangles  $F'HF''$  and  $I'HI''$ .

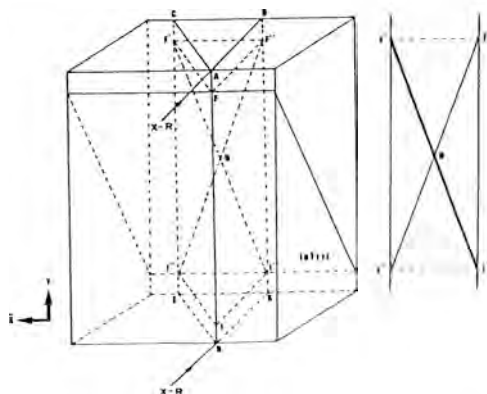


Fig. 5. Scheme of principle of formation of  $(0\bar{1}11)$  composition plane in section topography.

According to Authier (1968) at every point on the exit surface the intensity  $I$  is made up of contributions of three terms  $I_1$ ,  $I_2$  and  $I_3$ . The term  $i_1$  represents the interferences between original wavefields, propagating into the Borrmann prisme ABCDEG (Fig. 5) before crossing the planar defect, giving rise to Pendellösung fringes, see for instance Fig. 1b.  $I_2$  corresponds to the interferences between new wavefields originated on crossing the fault. The fringes due to this term are hyperbolic as seen in Fig. 1b.

$I_3$  represents the interferences between original and new wavefields generating another type of fringes whose shape can be observed in Fig. 3b.2. Terms  $I_1$  and  $I_2$  depend on the value of  $\sin(\alpha/2)$  whereas  $I_3$  depends mainly on  $\sin \alpha$ . Thus it is possible to determine the sense of the displacement vector theoretically. Even under moderate absorption conditions (i.e.  $\mu t \approx 1$ , where  $\mu$  is the linear absorption coefficient and  $t$  is the thickness), fringes due to  $I_3$ -term dominate in the diffraction pattern, as may be seen in Fig. 3b.2 for,  $\mu t \approx 1.25$ . The number of  $I_3$ -fringes is  $t/\epsilon g$ , where  $\epsilon g$  is the extinction distance. Experimentally, they are 13 in number in agreement with the expected number for this plate which  $t$  is  $1250 \mu\text{m}$  thick and for  $\bar{2}110$  reflection where  $\epsilon g$  is  $97.2 \mu\text{m}$ .

The sign of the first fringe contrasts on a crystal surface depends on the  $\mu t$  value. When  $I_3$  dominates it is opposite and it depends on the sign of  $\alpha$ . This is the case shown in Fig. 3b.2 (upper fault), but it is very difficult to establish without ambiguity the sign of the first fringe contrast on the exit surface since the whole fringe pattern is shifted. However, for small values of  $\mu t$ , the diffraction images are, in general, complicated because  $I_2$  and  $I_3$ -fringes are superposed as seen in Fig. 2b where  $\mu t = 0.75$ . The sign of the first fringe contrasts does not depend on the sign of  $\alpha$ .

All the sections analyzed show very complex images. Fig. 1b reveals two overlapping composition planes. Figs. 2b and 3b, showing a series of section topographs of the  $\bar{X}$  and  $Z$  growth sectors, reveal that the twinned volume is more imperfect in  $\bar{X}$  the growth sector than in the  $Z$  one; the Pendellösung fringe pattern is degraded since a new growth sub-sector appears in  $\bar{X}$  associated with the Brazil twin. This can be observed, for instance, in Fig. 1 where one can easily identify new sub-boundaries and new growth bands which cause these perturbed contrasts. Furthermore, the  $(0\bar{1}11)$  composition plane images are also degra-

ded by this strain gradient.

In conclusion, it should be mentioned that due to the above reasons, it is difficult to determine the sense of R, the total phase shift and the evolution of the displacement vector in the X growth sector. To answer these questions, it is necessary to simulate these X-ray topographic images. This will be the aim of our future work.

### Acknowledgments

The present work was carried out with the economic support of a CICYT project (PB87-0967). The authors express their thanks to the SICN (France) for the donation of the synthetic quartz crystals.

### References

- Authier, a. (1968): Contrast of Stacking fault on X-Ray Topographs. *Phys. Stat. Sol.*, 27, 77-93.
- Caballero, M.A.; Gonzalez Mañas, M. and Domínguez, S. (1985): Defectos de Crecimiento en Cristales de Cuarzo. Estudio por Topografía de Rayos-X. *Bol. Soc. Española Min.*, 8, 9-22.
- Caballero, M.A. and González Mañas, M. (1988): Morphology of brazilian twins in Synthetic Quartz *Crytals. Cryst. Res. Technol.*, 23, K-33 - K - 37
- Lang, A.R. (1965): Mapping Dauphine and Brazil twins in quartz by X-Ray topography. *Appl. Phys. Lett.*, 7, 168-170.
- Lang, A.R. y Miuscov, V.F. (1969): Defects in natural and synthetic quartz. In: Sheftal (ed). Growth of crystals vol 7. Consultants Bureau. New York. 112-123.
- McLaren, A.C.; Retchford, J.A.; Griggs, D.T. and Christie, J.M. (1967): Transmission electron microscope study of Brazil twins and dislocations experimentally produced in natural quartz. *Phys. Stat. Sol.*, 19, 631-644.
- McLaren, A.C. and Pitkethily, D.R. (1982): The twinning microstructure and growth of Amethyst Quarz. *Phys. Chem. Min.*, 8, 128-135.
- Phakey, P.P. (1969): X-Ray topography study of defects in quartz. I Brazil twin boundaries. *Phys. Stat. Sol.*, 34, 105-119.
- Tsinober, L.I.; khadzhi, V.E.; Gordienko, L.A. and Samoilovich, M.I. (1968): the nature of defects in synthetic -quartz. In: Sheftal (ed) Growth of Crystals, vol 6A. Consultants Bureau. New York. 25-36.

## Estudio y caracterización de cloritas trioctaédricas por espectroscopia Raman e infrarroja

A. Carmelo PRIETO<sup>(1)</sup>, Jean DUBESSY<sup>(2)</sup>, Michel CATHELINÉAU<sup>(2)</sup> y Fernando RULL F.<sup>(1)</sup>

(1) Dpto. Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Valladolid, 47011 Valladolid (España)

(2) CREGU y GS-CNRS. CREGU, BP 23, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex (Francia)

**Abstract:** We have studied eight mineral species corresponding to the different poles of solid solutions of the trioctahedral chlorite type. The crystallochemical parameters ( $d(001)$ ,  $b_0$ , polytype etc.) were measured from the XRD analysis of the polycrystalline powder. The chemical composition was obtained by electron microprobe (EMPA), which agrees with that deduced by XRD. The samples were studied by Raman, micro-Raman, and FTIR, paying special emphasis to the stretching vibrations  $\nu(\text{O-H})$ . The variations observed between the different species were correlated to the crystallochemical parameters, and to the substitutional cations  $\text{Mg}^{+2}(\text{Fe}^{+2})$  and  $\text{Si}^{+4}(\text{Al}^{+3})$  on octahedral and tetrahedral sites respectively.

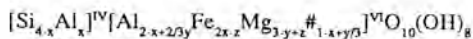
**Key words:** Chlorite, Raman, Raman microprobe, FT-IR.

**Resumen:** Se han estudiado ocho muestras representativas de los diferentes polos de soluciones sólidas de las cloritas trioctaédricas, deduciéndose la composición química y parámetros cristaloquímicos (espaciado basal,  $b_0$ , politipo etc.) a partir de DRX sobre polvo policristalino y agregado orientado. La composición química se obtiene a partir de análisis puntual por microsonda electrónica, confrontándose con la deducida por DRX. Se han efectuado los registros Raman, micro-Raman y FTIR de las especies minerales, atendiendo fundamentalmente a la región espectral de vibraciones de tensión  $\nu(\text{O-H})$ . Atribuidas las diferentes bandas observadas en esta región, se han correlacionado las variaciones existentes en los espectros vibracionales con los parámetros cristaloquímicos y con las sustituciones en los huecos octaédricos y tetraédricos,  $\text{Mg}^{+2}(\text{Fe}^{+2})$ ,  $\text{Si}^{+4}(\text{Al}^{+3})$  respectivamente.

**Palabras clave:** Cloritas, Raman, micro-Raman, FTIR.

### Introducción

Las cloritas son Filosilicatos con estructura 2:1:1. Están constituidas por una unidad tipo "talco", cargada negativamente, alternando de modo regular con una capa interlamina de tipo "brucítico", con carga positiva, teniendo como fórmula general:



Su amplia variación en la composición química junto con su gran abundancia en la naturaleza y sus características estructurales, hacen que sean utilizadas como geotermómetros de sistemas geotermales (Noack et al., 1986 y Cathelineau & Nieva, 1985). Los datos espectroscópicos son escasos y parciales, dado

que en su mayoría son de absorción IR y no cubren la totalidad de las soluciones sólidas, destacando los trabajos de Tud-denham & Lyon (1959), Stubican & Roy (1961), Hayashi & Oinuma (1967), Oinuma & Hayashi (1968), Farmer (1974), Shirozu & Momoi (1972) y Shirozu (1980 y 1985), que tratan de relacionar determinadas bandas de vibración con la composición química y/o parámetros cristaloquímicos; no existiendo prácticamente registros Raman ni FTIR.

En este trabajo pretendemos salvar esta laguna, debida fundamentalmente a la dificultad que presentan para este tipo de estudios los minerales ricos en hierro, y por otro lado interpretar y correlacionar las modificaciones que presentan los registros FTIR y Raman, en función de las variaciones de los parámetros cristaloquímicos y composición química de cloritas, atendiendo especialmente a la región espectral de vibraciones de tensión  $\nu(\text{OH})$ .

Las diversas sustituciones catiónicas en las capas tetraédricas (IV) y ambas octaédricas (VI), además de provocar la presencia de carga en las capas, producen importantes variaciones en el espesor de la lamina y de la distancia O...OH. Shirozu (1980 y 1985), pone de manifiesto como el aumento de Al(IV), que generalmente va acompañado de un aumento en el contenido de Al(VI), hace que el grosor de las capas octaédricas y distancias O...OH disminuyan, a la vez que el espesor de las capas tetraédricas aumenta y el espaciado basal  $d(001)$ , decrece. Análogamente un mayor contenido en  $\text{Fe}^{2+}$ , implica la existencia de laminas octaédricas más gruesas y una disminución en el espesor de las capas tetraédricas y de la distancia O...OH, anulándose estos efectos con respecto a  $d(001)$ , que permanece inalterada.

Es notorio la dependencia que tiene la distancia O...OH con el exceso de carga negativa de los oxígenos superfi-

ciales de la capa laminar 2:1 y con los cationes octaédricos de la capa interlaminar, al tiempo que dependen de ella el espaciado basal y la dinámica vibracional de todo el entramado estructural. Por ello las modificaciones que se produzcan en la composición química repercutirán directamente en los parámetros reticulares, en la estructura estática y en la distancia O...OH de la capa interlaminar e indirectamente en las vibraciones  $\nu(\text{OH})$ . Así pues la metodología a seguir comprende la caracterización estructural estática (DRX y análisis puntual por Microsonda Electrónica), que permitiera conocer con precisión composición química y parámetros cristaloquímicos, y por otro la caracterización dinámica vibracional (FTIR, micro y macro-Raman), que correlacionado de modo múltiple permita relacionar las bandas vibracionales correspondientes a los modos de tensión  $\nu(\text{OH})$ , con los parámetros cristaloquímicos y las sustituciones producidas en la red.

## Materiales y métodos

Las muestras estudiadas proceden de las colecciones del Museo Nacional de Historia Natural de París (P) y del Museo de Historia Natural de Berna (B). Las muestras P108902, P12644, P137510 y B2976 son láminas cristalinas de alta calidad óptica, mientras que las muestras P107749, P12466, B5084 y B5240 se presentan como agregados microcristalinos en rocas encajantes. Todas ellas son especies minerales representativas de diversos polos de las soluciones sólidas de cloritas trioctaédricas. Para los ensayos de DRX (método del polvo) se ha utilizado un equipo de difracción YOBIN-IVON, modelo Sigma 2080, con ánodo de Cu y monocromador de grafito, efectuando las experiencias sobre polvo policristalino y en agregado orientado. Las muestras fueron pulverizadas



hasta tamaño inferior a 20 micras, preparándose los agregados orientados según el método de Triki (1973), sin inclusión de standards, previa floculación con vibración ultrasonica en dispersión acuosa.

Los espaciados basales de las cloritas,  $d(001)$ , se han obtenido a partir de agregados orientados, siguiendo las recomendaciones y metodología propuesta por Nieto (1983). A partir del valor de  $d(001)$  se obtiene el grado de sustitución Si(Al), que determina la carga negativa de la capa y en función de ella las atracciones interlaminares que condicionan al espaciado basal. El contenido en Al total se obtiene a partir de Albee (1962), dando valores que se aproximan mejor que los obtenidos de Al(IV), [según Kepezhinskas, (1969) y Brindley (1961)] a los datos deducidos por EMPA. A partir de intensidades relativas de las reflexiones basales (003), (004) y (005) se obtiene el contenido en Fe y su distribución octaédrica e interlaminar, utilizando el método propuesto por Nieto et al. (1980).

De los difractogramas de polvo policristalino desorientado se determinó el parámetro  $b_0$  a partir de la reflexión (060); Ello permite calcular el contenido en átomos pesados ( $R^{+2}$ ), utilizando las fórmulas propuestas por Englehardt (1942), Shirozu (1958), Brindley (1961) y Rodoslovich (1962).

El politipo de las cloritas se determina por las reflexiones características, ( $2_2$  y relación de intensidades) recogidas por Brindley & Brown (1980).

Para la determinación del contenido catiónico, se ha utilizado un equipo CAMEBAS-MX de EMPA automática. Este ensayo se realizó sobre las muestras naturales inmersas en un sustrato polimérico, con metalización al carbono de la superficie. Los standards usados determinan Si, Al, Fe, Mg, Mn, Na, K, Ca, Cr, Ni y Ti.

Esta caracterización química además

de darnos alta precisión, ofrece información a veces mucho más interesante que el propio dato analítico (Cathelineau, 1987). Se han efectuado análisis de 11 elementos químicos, sobre 100 puntos para cada clorita. Uno de los inconvenientes radica en que no se determina el grado de oxidación del hierro, si bien se le puede considerar como divalente en la fórmula mineralógica, dado que en los análisis químicos de gran número de cloritas, reflejados en la bibliografía (Foster, 1962; Deer et al., 1962; Shirozu, 1978) el contenido en  $Fe^{+3}$  no sobrepasa en un 5% del Fe total.

Los registros de absorción FTIR se han efectuado sobre pastillas de KBr al 1% con un equipo MATTSON CYGNUS-100. Los espectros Raman se han obtenido mediante un equipo DILOR-XY. La excitatriz procede de un láser de  $Ar^+$ , con longitudes de onda 514.5 y 488.0 nm y potencia entre 150-300mW, con resolución espectral de  $1\text{ cm}^{-1}$ .

De las cuatro cloritas que presentan láminas cristalinas se han obtenido sus espectros macro y micro-Raman en retrodifusión perpendicular y paralela al plano basal (001), con estudio de la polarización, sobre caras de alta calidad óptica. Del resto, debido fundamentalmente a su morfología cristalina y su pequeño tamaño de grano, solo se han podido recoger los espectros retro-Raman en modo microscópico de la cara (001).

## Resultados y discusión

En la Tabla 1 se recogen los resultados del estudio por difracción de Rayos-X, observándose ligeras diferencias entre los valores del contenido en átomos pesados obtenidos por los diversos métodos citados y el calculado por el método de Nieto et al. (1980), sobre todo en las muestras de bajo contenido en  $Fe^{+2}$ . A su vez se observa, que las ocho clori-

tas examinadas pertenecen al politipo IIb.

Comparando los datos de EMPA con los datos de DRX, la composición química aproximada, se basa en el conteni-

do en Al y Fe, determinados según Albee (1962) y Nieto et al (1980), respectivamente, dando el resto de cationes mediante el método de Nieto (1983).

Tabla 1 Parámetros cristaloquímicos y contenidos en Al y átomos pesados deducidos por DRX.

CLORITAS	CRISTALINIDAD	POLITIPOS	$d_{001}$	$b_0$	AL(T)	AL(IV)	AL(IV)	R <sup>+2</sup>	R <sup>+2</sup>	R <sup>+2</sup>	R <sup>+2</sup>	R <sup>+2</sup>
			\AA	\AA	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
P108.902	M.C.	IIb	14,33	9,234	1,3	0,8	0,7	0,5	0,6	0,7	0,7	0,2
P126.44	M.C.	IIb	14,17	9,240	2,5	1,4	1,3	0,7	0,8	0,8	0,8	0,4
P137.510	M.C.	IIb	14,15	9,240	2,6	1,4	1,4	0,7	0,8	0,8	0,8	0,4
P170.749	P.M.C.	IIb	14,15	9,300	2,6	1,3	1,4	2,9	2,3	2,3	2,3	2,2
E2976	M.C.	IIb	14,10	9,288	3,0	1,5	1,6	2,4	2,0	2,0	2,0	2,0
B5084	P.M.C.	IIb	14,11	9,342	2,9	1,4	1,5	4,4	3,4	3,4	3,4	4,3
P124.66	P.M.C.	IIb	14,12	9,342	2,9	1,4	1,5	4,4	3,4	3,4	3,4	4,0
B5204	P.M.C.	IIb	14,12	9,328	2,9	1,4	1,5	3,9	3,0	3,0	3,0	3,5

M.C. = MACRO CRISTALES  
 P.M.C. = POLVO MICRO CRISTALINO  
 (1) .- ALBEE A.L. (1962)  
 (2) .- KEPEZHINSKAS K.B. (1965)  
 (3) .- BRINDLEY G.W. (1961)

(4) .- ENGLEHARDT (1942)  
 (5) .- SHIROZU H. (1958)  
 (6) .- BRINDLEY G.W. (1961)  
 (7) .- RADOSLOVICH E.W. (1962)  
 (8) .- NIETO F. (1980)

En la Tabla 2, se recoge la fórmula mineralógica de las 8 muestras. Su obtención se ha efectuado a partir de los valores analíticos de componentes principales, calculados mediante un método estadístico de eliminación de puntos no representativos. Se basa en la creación de un espacio de 11 dimensiones cuyos ejes son combinación lineal de los datos obtenidos para cada elemento, y a

través de proyecciones bidimensionales (con pérdida del 2% de la información) se eliminan los puntos ajenos a una ley prefijada, obteniendo la fórmula mineralógica, según Cathelineau & Nieva, (1985).

En la Figura 1 se recogen los diagramas rectangulares de componentes principales. En general se observa que las nubes de puntos de una misma población están muy próximos entre sí, pero a veces definen, a través de dispersiones, tendencias específicas, que en los diagramas Al(VI)/Al(IV), Al(IV)/(Fe+Mg+Mn) y Vac/Al(IV) son opuestas a las correlaciones seguidas por el conjunto total de muestras. Por contra el diagrama Fe/Mg y Vac/(Fe+Mg+Mn) muestras en las desviaciones específicas la misma tendencia que el conjunto total. Estas tendencias pudieran derivarse del artificio matemático utilizado, no obstante al ser observables en las representaciones de

Tabla 2 Formulas mineralógicas deducidas del análisis de EMPA.

CLORITAS	FORMULA MINERALOGICA	M.E.
P108.902	$51,513 \text{ Al}_0,640 \text{ O}_{10} \text{ Mg}_5,123 \text{ Al}_0,587 \text{ } \square_2,012 \text{ Fe}_0,250 \text{ (OH)}_8$	
P126.44	$51,2,999 \text{ Al}_0,985 \text{ O}_{10} \text{ Mg}_4,584 \text{ Al}_1,001 \text{ } \square_2,010 \text{ Fe}_0,442 \text{ (OH)}_8$	
P137.510	$51,2,798 \text{ Al}_1,204 \text{ O}_{10} \text{ Mg}_4,346 \text{ Al}_1,203 \text{ } \square_2,022 \text{ Fe}_0,429 \text{ (OH)}_8$	
P107.749	$51,2,749 \text{ Al}_1,274 \text{ O}_{10} \text{ Mg}_2,379 \text{ Al}_1,252 \text{ } \square_2,062 \text{ Fe}_2,286 \text{ (OH)}_8$	
E2976	$51,2,631 \text{ Al}_1,464 \text{ O}_{10} \text{ Mg}_2,385 \text{ Al}_1,370 \text{ } \square_2,072 \text{ Fe}_2,081 \text{ (OH)}_8$	
B5084	$51,2,726 \text{ Al}_1,268 \text{ O}_{10} \text{ Mg}_2,269 \text{ Al}_1,274 \text{ } \square_2,110 \text{ Fe}_4,333 \text{ (OH)}_8$	
P124.66	$51,2,751 \text{ Al}_1,396 \text{ O}_{10} \text{ Mg}_0,255 \text{ Al}_1,250 \text{ } \square_2,159 \text{ Fe}_4,191 \text{ (OH)}_8$	
B5204	$51,2,788 \text{ Al}_1,512 \text{ O}_{10} \text{ Mg}_0,834 \text{ Al}_1,213 \text{ } \square_2,188 \text{ Fe}_3,477 \text{ (OH)}_8$	

contenidos obtenidos directamente del análisis, serán estudiadas con profundidad en posteriores trabajos, en relación a su utilización como indicadores termo-

métricos.

Cómo se observa en el diagrama Fe/(Fe+Mg):Si (Fig. 1), pueden diferenciarse tres grupos de cloritas: las muestras

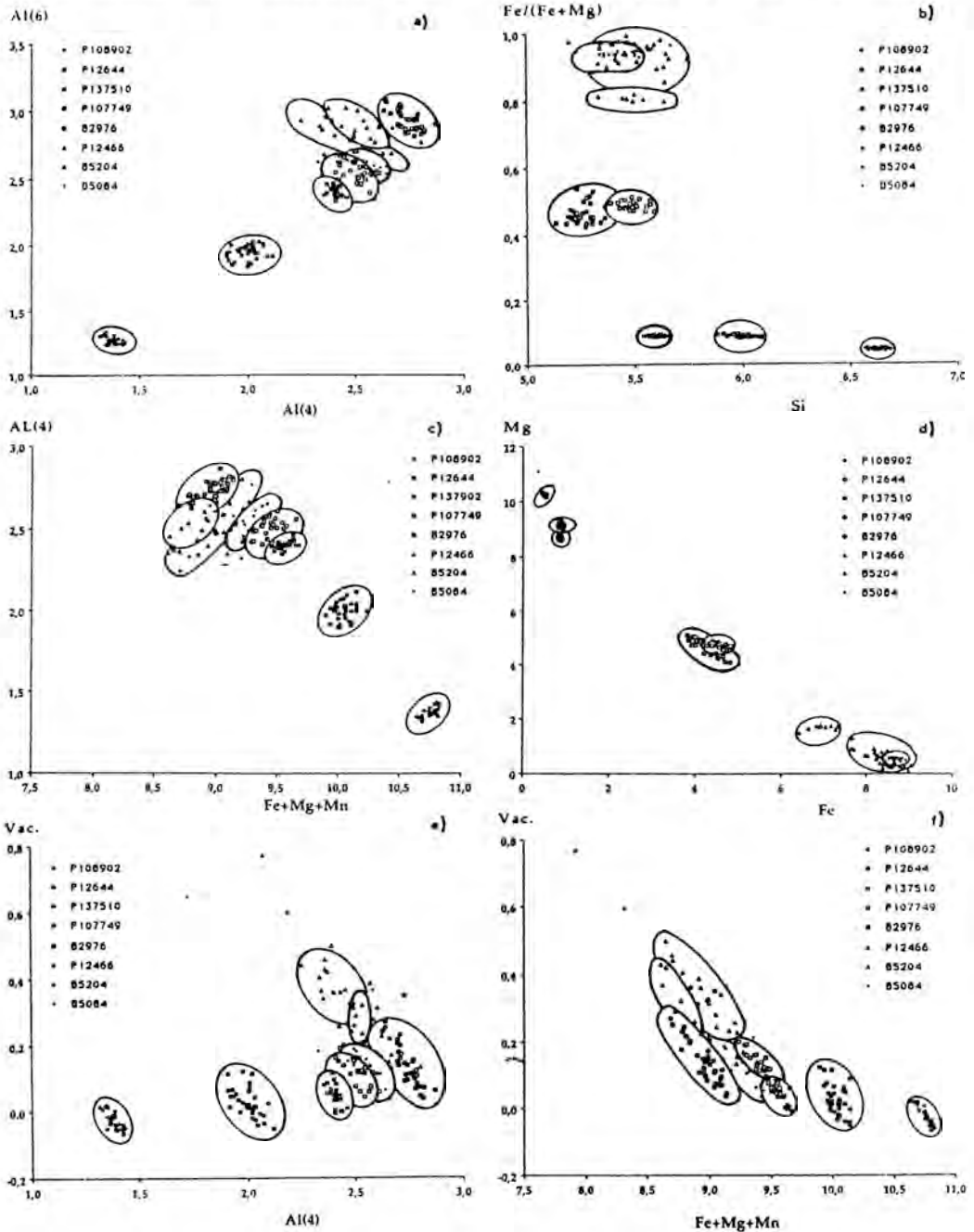


Fig. 1 Diagramas rectangulares de componentes principales.

P108902, P12644 y P13510 son cloritas magnesianas con sustitución creciente de Si por Al y bajo contenido en Fe, las muestras P107749 y B 2976 son ferromagnesianas y por último las tres restantes B5084, P12466 y B5204 son cloritas ferríferas de alto contenido en Aluminio.

Respecto a la dinámica vibracional, la interpretación y atribución de bandas (Prieto et al, 1989) se basa en modelos generales de filosilicatos propuestos por Ishii et al. (1967) y Farmer (1974) a partir de espectros de absorción. Las vibraciones de tensión OH caen en la zona de 3400-3700  $\text{cm}^{-1}$  siendo su separación prácticamente completa del resto del espectro; sin interferencia de otros movimientos. Son bandas intensas observables en las Figs. 2 y 3a, correspondientes a registros FTIR y micro-Raman, respectivamente. Se observa una gran variación de las bandas con la composición, con tres grupos de bandas perfectamente diferenciados y característicos de cloritas trioctaédricas. La banda situada entre 3685-3610  $\text{cm}^{-1}$ , con débil intensidad en FTIR y muy fuerte en Raman, es atribuible a los grupos OH de la capa octaédrica 2:1 (Hayashi & Oinuma, 1965; Serratos & Viñas, 1964; Prieto et al, 1989).

Esta banda se presenta en un registro de Talco(Ch-a), y autoresuelta mediante series de Fourier (Acosta et al., 1989) presenta tres componentes, con frecuencias Raman de 3685, 3680 y 3665  $\text{cm}^{-1}$ . Las componentes a 3685 y 3680  $\text{cm}^{-1}$  son atribuibles a las tensiones antisimétrica y simétrica de los grupos OH ligados al  $\text{Mg}^{+2}$  de la capa octaédrica; la banda situado a 3665  $\text{cm}^{-1}$  es atribuible a las tensiones de grupos OH, sin puentes de hidrógeno y enlazados a cationes di y trivalentes que sustituyen al  $\text{Mg}^{+2}$ .

Su frecuencia está controlada por el catión octaédrica de la capa 2:1, con interacciones débiles de la lamina tetraédrica. En el registro Raman de la Fig. 3a se observa la variación de esta banda

con la composición, al evitarse el solapamiento con las otras bandas del espectro FTIR.

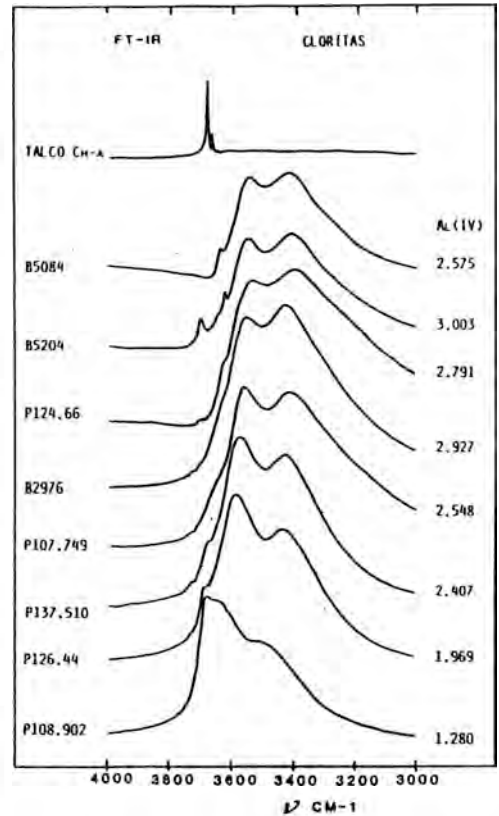


Fig. 2 Registros FTIR de cloritas trioctaédricas, región de vibraciones de tensión  $\nu(\text{OH})$

Las tres componentes, en su conjunto, se ensanchan a medida que el Al(IV) aumenta, desplazándose hacia más bajas frecuencias con el aumento de Al(VI) y Fe total, lo cual es notorio en el pico a 3665  $\text{cm}^{-1}$  dando un hombro muy significativo en las muestras P12644 y P137510, de similar contenido en Fe total. A medida que el Fe sustituye al Mg, este pico desciende su frecuencia situándose a 3610  $\text{cm}^{-1}$ , siendo perfectamente observable en los registros FTIR para las muestras B5074 y B5204.

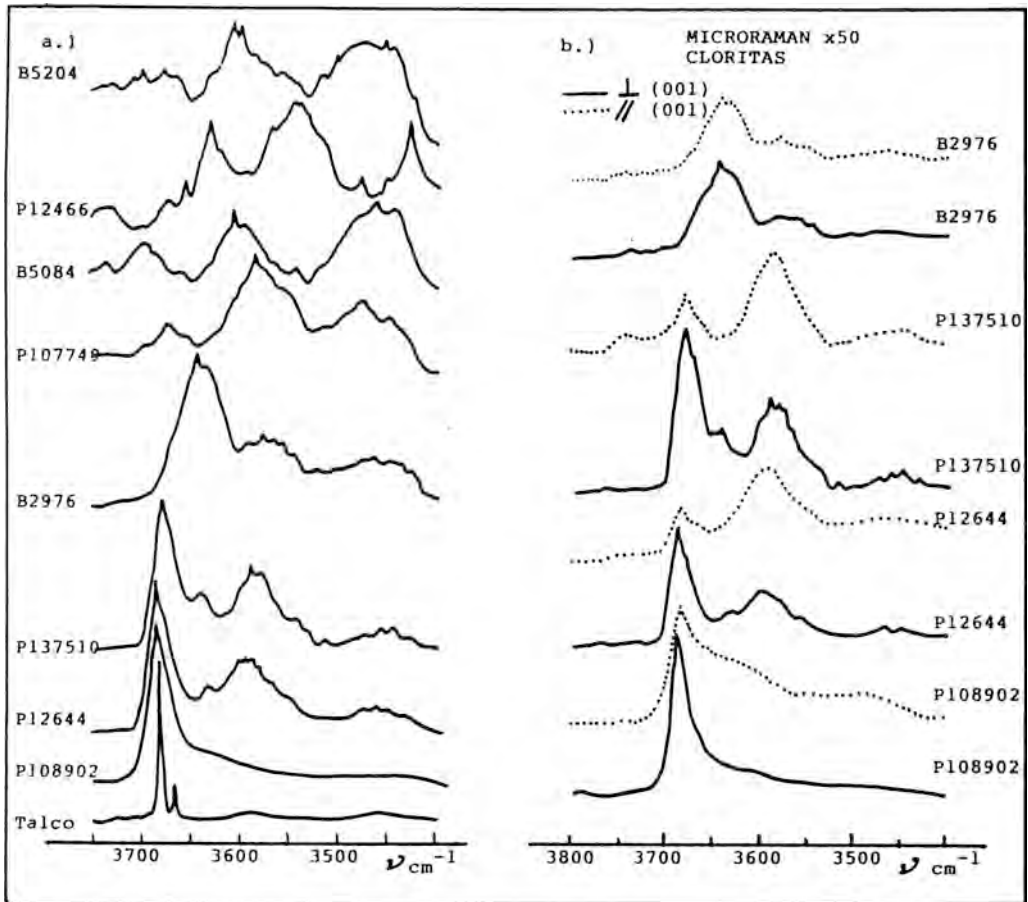


Fig. 3 a./ Espectros micro-Raman de cloritas trioctáedricas en la región de vibraciones de tensión OH. b./ Espectros micro-Raman de cloritas magnesianas y ferromagnesianas en retrodifusión paralela y perpendicular al plano (001).

Todo ello viene a confirmar la hipótesis (Farmer, 1974) según la cual, la frecuencia de esta banda depende de la cantidad de  $Mg^{+2}$  sustituido en la capa octaédrica 2:1, siendo independiente del tipo y carga del sustituyente.

Las dos bandas que aparecen centradas (Figs. 2 y 3a) en torno a  $3560\text{ cm}^{-1}$  y  $3450\text{ cm}^{-1}$  son atribuidas a las tensiones  $\nu(\text{OH})$  de los grupos interlaminares, enlazados por puentes de hidrógeno, debidas a movimientos  $(\text{SiSi})\text{O}\dots\text{OH}$  y  $(\text{SiAl})\text{O}\dots\text{OH}$ , respectivamente (Shirozu,

1980 y 1985). No obstante, en los registros micro-Raman de retrodifusión perpendicular y paralela a la cara (001), recogidos en la Fig. 3b, se observa una inversión de intensidades entre las bandas de capa brucítica  $(\text{SiSi})\text{O}\dots\text{OH}$  y de capa octaédrica, aumentando la intensidad del registro paralelo frente al perpendicular a medida que aumenta el contenido de  $\text{Al(IV)}$ , en Cloritas magnesianas. Esta dependencia de la intensidad de la banda a  $3665\text{ cm}^{-1}$  con la composición de la capa tetraédrica, pue-

de indicar una contribución de osciladores implicados en enlaces de Hidrógeno en la dirección  $\langle 001 \rangle$ . Los registros macro-Raman (Fig. 4), vienen a confirmar que la orientación de los enlaces de hidrógeno en la capa interlamina influyen en la intensidad de estas dos bandas, contribuyendo a la primera banda ( $3665\text{cm}^{-1}$ ) los osciladores OH situados en la dirección  $\langle 001 \rangle$  y a la segunda ( $3450\text{cm}^{-1}$ ), los restantes.

El aumento en Al(IV) y Fe(VI) provoca en ambas bandas un corrimiento hacia las bajas frecuencias junto con una inversión en las intensidades relativas, aumentando la intensidad de la banda (SiAl)O...OH (Fig. 2) con el contenido en Al(IV), a la vez que la banda (SiSi)O...OH se ensancha. Este efecto esta sobradamente discutido en la bibliografía (Hayashi & Oinuma, 1965; Farmer, 1974 y Shirozu, 1980).

Por lo que respecta a los registros de cloritas ferríferas, son concordantes sus

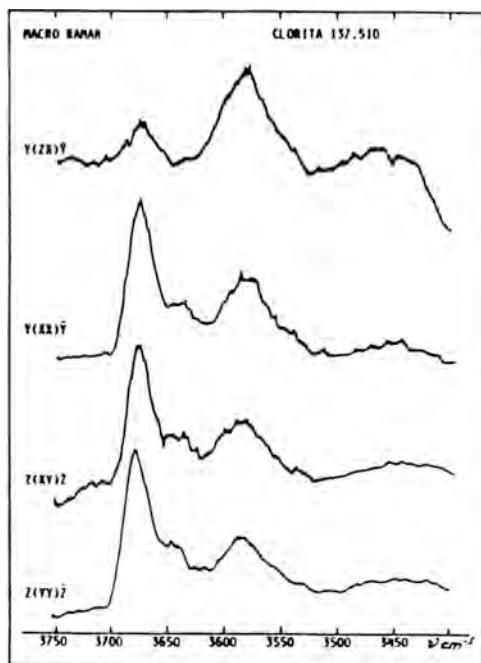


Fig. 4 Espectros Raman polarizados de clorita magnésiana P137.510 en la región de vibraciones de tensión  $\nu(\text{OH})$ . Diferentes componentes del TPD.

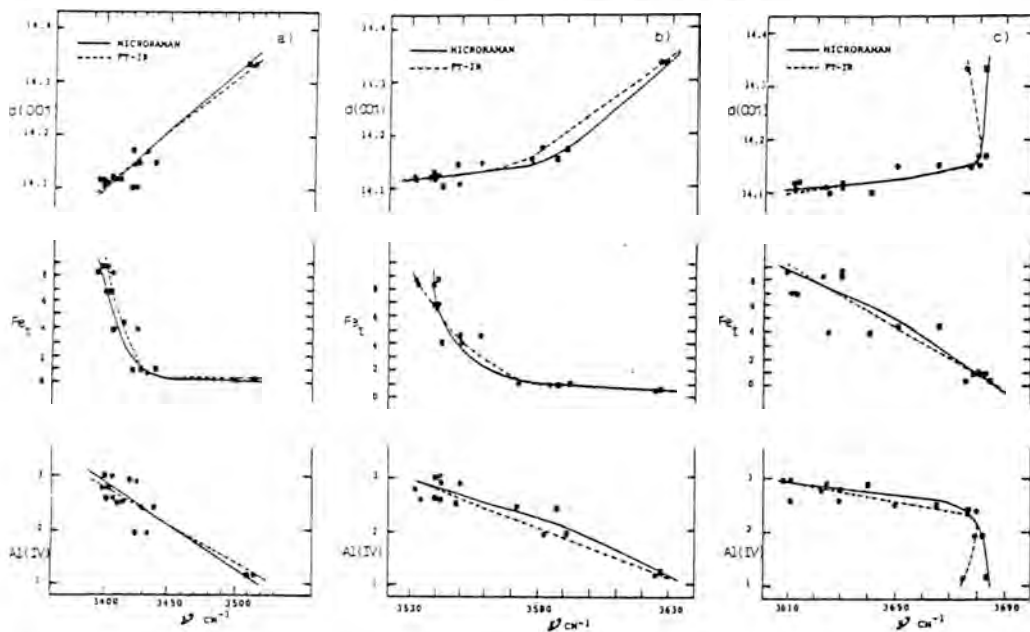


Fig. 5 Relaciones  $\nu(\text{OH})$  vs  $d(001)$ , Fe total, Al(IV) para las bandas de vibración a) (SiAl)O...OH interlamina b) (SiSi)O...OH interlamina c) OH octaédrico.

frecuencias e intensidades con lo ya reseñado, observándose una complejidad creciente de las formas de estos tres grupos de bandas al aumentar el contenido en Fe, dado que contribuyen un número elevado de osciladores OH a esta región espectral, debido a la complejidad química de estos compuestos.

En la Fig.5 se recogen las correlaciones de frecuencia FTIR y micro-Raman de las tres bandas  $\nu(\text{OH})$  frente a dos componentes químicos, Fe y Al(IV) y al parámetro reticular  $d(001)$ , observándose la dependencia de estas vibraciones con las sustituciones tanto octaédricas, en la capa talco e interlaminar, como tetraédricas.

Finalmente se pone de manifiesto el interés de efectuar estudios multidisciplinarios que relacionen análisis químico, estructural y vibracional para que ahondando en la siempre compleja sustitución catiónica de estos materiales se pueda obtener un mejor conocimiento de las soluciones sólidas minerales y de sus propiedades.

### Agradecimientos

A.C.P. agradece al MEC la concesión de una beca del P.F.P.I. MEC/MRES, por cuyo programa de investigación se han obtenido estos resultados, siendo extensible al personal del CREGU (Nancy) Francia por su colaboración técnica y apoyo, así como a F.Nieto (Univ. de Granada) por la ayuda prestada.

### Referencias

Acosta, A., Alia, J.M<sup>a</sup>, Prieto, A.C., y Rull, F. (1989): Caracterización estructural de Talcos: Aplicaciones a los talcos de Charques (Granada). *Bol.Soc.Esp.Min.* **12.1**, 22p.  
Albee, A.L. (1962): Relationship between the mineral association, chemical composition and physical properties of chlorite series. *Am.Mineral.* **47**, 851-870.

Brindley, G.W. & Brown, G. (1980): Crystal structures of clays minerals and their X-Ray identification. ed. Mineralogical Soc. London, 1-24.  
Brindley, G.W. (1961): The X-rays identification and crystal structures of clay minerals. ed. Ch.G. London Miner.Soc.  
Cathelineau, M. (1987): Les interactions entre fluides et Roches: Thermometrie et modelisation. T.Doctoral. CREGU Nancy (Francia).  
— & Nieva, D. (1985): A chlorites solid solution geothermometer. The los Azufres (México) geothermal system. *Contrib. Mineral.Petrol.* **91**, 235-244.  
Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1962): Rock forming Minerals. 3 Sheet silicates, ed. Wiley, New York, 270p.  
Engelhardt von, W. (1942): Die Strukturen von Thuringit, Bavalit und Chamosit und ihre Stellung in der chloritgruppe. *Z.Krist.* **104**, 142-159.  
Farmer, V.C. (1974): The Infrared spectra of minerals. In Farmer, V.C. ed. Miner. Soc.Monograph. 4 London. **15**, 331-363.  
Foster, M.D. (1962): Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. *U.S.Geol.Surv.Prof.Paper.* **41A**, 1-33.  
Hayashi, H. & Oinuma, K. (1967): Si-O absorption bands near 1000  $\text{cm}^{-1}$  and OH absorption bands of chlorites. *Am.Mineral.* **52**, 1206-1210.  
Ishii, M., Shimanouchi, T., Nakahira, M. (1967): Far Infra-red Absorption spectra of Layer silicates. *Inorganic Chim.Acta.* **1:3**, 387-392.  
Kepezhinskas, K.B. (1965): Composition of Chlorites as determined from their physical properties. *Dokl. Akad. Nank. SSSR Earth Sci.Sect.* **164**, 126-129.  
Nieto, F. (1983): Las Cloritas de las Cordilleras Béticas. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. 399.  
— Martin Ramos, J.D., Lopez Aguayo, F., Rodriguez Gallego, M. (1980): Relación entre las intensidades de las reflexiones basales y el contenido y distribución de átomos pesados en cloritas. *Cuad. Geol. Univ. Granada.* **11**, 31-40.  
Noack, Y., Giroir, G., Giraro, J.P. (1986): Chlorites as indicators of paleoenvironments. In Geoch. of the Earth surface and Proc. of *Min. Formation.* Granada 16-22.  
Oinuma, K. & Hayashi, H. (1968): Infrared spec-

- tra of clay minerals *J.Toyo.Univ. Gen.Educ. (Nat.Sci)* **9**, 57-98
- Prieto, A.C., Dubessy, J., Cathelineau, M. (1989): Spectroscopie vibrationnelle des Chlorites Trioctaédriques. Resultats preliminaires. Georoman 89, Toulouse (Francia) procc.; *J.Raman Spectros.* (en prensa).
- Radoslovich, E.W. (1962): The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates. II. Regresions relations. *Am.Mineral.* **47**, 617-636.
- Serratos, J.M. & Viñas, J.M. (1964): Infrared investigation of the O-H bands in chlorites. *Nature*, Lond. **202**, 999p.
- Shirozu, H. (1978a): X-ray powder patterns and cell dimensions of some chlorites in Japan, with a note on their interference colors. *Mineral. J.* **2**, 209-223.
- \_\_\_\_\_ (1978b): Chlorite Minerals, *In Developments in sedimentology*, Elsevier, Amsterdam Oxford New-York, **26**, 243-264.
- \_\_\_\_\_ (1980): Cation distribution, sheet thickness, and O-OH Space in trioctahedral chlorites- an X-ray and infrared study. *Min.J.* **10**, 14-34.
- \_\_\_\_\_ (1985): Infrared spectra of trioctahedral chlorites in relation to chemical composition. *Clay Science.* **6**, 167-176.
- \_\_\_\_\_ & Momoi, H. (1972): Infrared spectra of Trioctahedral chlorites. *Miner.J.* **6**, 464-476.
- Stubican, V. & Roy, R. (1961): Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. *Am.Mineral.* **46**, 32-51.
- Tuddenham, W.M. & Lyon, R.J.P. (1959): Relation of infrared spectra and Chemical analysis of some chlorites and related minerals. *Analyt. Chem.* **31**, 377-380.
- Triki, R. (1973): Mise au point d'une technique de coupes minces pour l'étude des minéraux par microdiffraction électronique. Minéraux argileux. Tesis Doctoral. Ing. Univ. Louis Pasteur. Strasburgo. 143. p.



## Caracterización de cloritoides de la Sierra de Los Cameros (Soria-La Rioja): primeros datos analíticos

Pilar MATA<sub>1</sub>, Felix PEREZ LORENTE<sub>2</sub>, Jesús SORIANO<sub>3</sub> y Francisco LOPEZ-AGUAYO<sub>1</sub>

(1) Dpto. Ciencias de la Tierra.Crist.y Min. Univ.Zaragoza.

(2) Dpto. Ciencias de la Tierra.Crist.y Min. Coleg. Univ.WWW Bustamante, 3, 26001 Logroño La Rioja.

(3) Lab. Central estructuras y materiales (CEDEX-MOPU). Alonso XIII, 3 28014 Madrid.

**Abstract:** The "Cameros ridge" is constituted by materials of Lower Cretaceous age in Wealdian facies. It corresponds to one thick series of continental sediments of fluvio-deltaic origin. The samples studied are located in the clastic group named "Urbion group".

The mineralogical association is built by: quartz, muscovite, chloritoid, chlorite, calcite, paragonite and pyrite. As accessory minerals appear tourmaline, iron oxides, zircon, apatite and rutile. The chloritoid can be detected in different lithological levels.

The optical study shows the chloritoid crystals have prismatic habit with the characteristic pleochroism of ferrous terms and sizes between 0.05 mm. and 0.10 mm., They are triclinic.

The EDAX and electron-microprobe analysis shows the chloritoid crystals are practically ferrous, without zonations, neither important chemical differences between them.

**Key words:** Chloritoid, Low temperature metamorphism, Iberian Range.

**Resumen:** La Sierra de Los Cameros está constituida por materiales de edad Cretácico inferior en facies Weald. Se trata de una potente serie de sedimentos continentales de origen fluvio-deltaico, con alternancias carbonatadas y siliciclásticas. Las muestras estudiadas se sitúan dentro de las secuencias de carácter clástico.

La asociación mineralógica encontrada está constituida por cuarzo, moscovita, cloritoide, clorita, calcita, paragonita y pirita. Como minerales accesorios aparecen turmalina, óxidos de hierro, circón, apatito y rutilo. El cloritoide aparece en buena parte de la serie ligado a diferentes tipos de niveles.

Los cristales de cloritoide presentan hábito prismático y pleocroismo típico de términos ferrosos. Corresponden al politipo triclinico y sus tamaños están comprendidos entre 0,05 - 0,10 mm. El análisis por microsonda electrónica y EDAX indica que se trata de cloritoides practicamente ferrosos, sin zonación ni diferencias notables entre cristales.

**Palabras clave:** Cloritoide, metamorfismo de bajo grado, Cordillera Ibérica.

### Introducción

La Sierra de Los Cameros está constituida por materiales de edad Cretácico inferior en facies Weald. Se trata de

una potente serie (=8000 m.) de sedimentos continentales de origen fluvio-deltaico, con alternancias carbonatadas y siliciclásticas. Beuther & Tischer (1966) diferenciaron 5 grupos: Tera, Oncala, Ur-

bión, Enciso y Oliván, (fig.1), que posteriormente fueron modificados por Salomón (1982), quien los incluye en 3 megasecuencias.

En el grupo Urbión de esta serie, Guiraud (1983) describió por primera vez la presencia de cloritoides, ligados a niveles lutíticos de caracter reductor. Considera este autor que las características del metamorfismo de esta cuenca son similares a otras cuencas de tipo pull-apart en las que se desarrolla un metamorfismo de contacto de grado bajo (facies de esquistos verdes), con  $T^{\circ}$  350-400°. Sugiere que se trata de un metamorfismo térmico, si bien, en este caso, la existencia de intrusiones en profundidad no está demostrada.

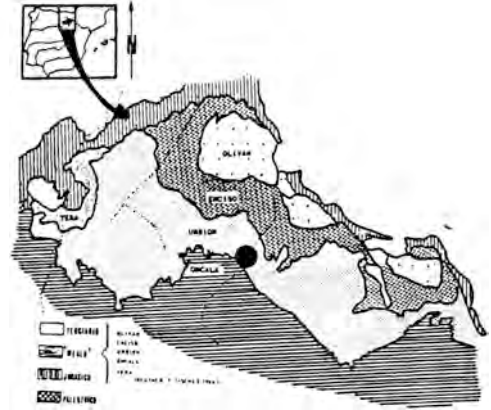


Fig.1.- Situación geográfica y geológica. Localización de las muestras.

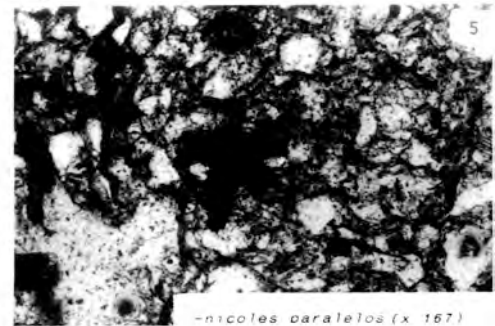
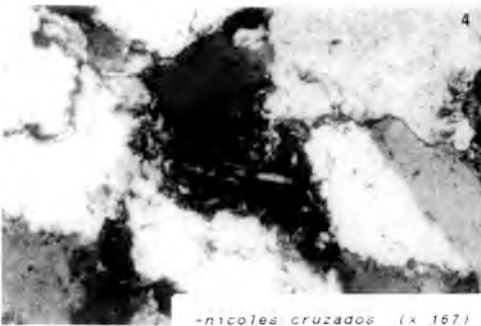


Fig.2.-Microfotografía de cristales prismáticos de cloritoide sin orientación preferente en una limonita, nicoles paralelos, x 167.

Fig.3.- Idem fig 2 en nicoles cruzados.

Fig.4.- Microfotografía de cristales de cloritoide constituyendo la matriz de una metacuarcita.

Fig.5.- Agregados radiales de cloritoide .

En este trabajo se trata de realizar una caracterización de estos cloritoides por difracción de rayos x y microsonda electrónica de forma más exhaustiva y general de lo hasta ahora realizado.

Las muestras estudiadas se sitúan dentro del grupo Urbión, megasecuencia 1, que está constituido por una serie con alternancias de areniscas y lutitas, con un conjunto conglomerático de base.

La asociación mineralógica encontrada está constituida por cuarzo, moscovita, cloritoide, clorita, calcita, paragonita y pirita. Como minerales accesorios aparecen turmalina, óxidos de hierro, circón, apatito y rutilo. El cloritoide aparece en buena parte de la serie ligado a niveles verdosos de tipo lutítico, bien limolítico (fig.2,3) bien arcilloso (fig.5.), aunque también es frecuente en la matriz de las metacuarcitas (fig.4).

### Caracterización óptica

Los cristales de cloritoide de hábito prismático tienen un tamaño aproximado de 0.05-0.10 mm, alcanzando los más grandes 0.2 mm. Se presentan como cristales dispersos, sin orientación definida (fig.2,3) aunque con carácter esporádico se observan agregados radiales (fig.5).

Presentan relieve de moderado a alto. Pleocroismo moderado entre verde amarillento, azul verdoso e incoloro, correspondiente a secciones (hk0), (100) (010) de índices de refracción  $\alpha, \beta$  y  $\gamma$  respectivamente. Deer et al. (1982), indican la existencia de una relación entre el pleocroismo y la composición química de los cloritoides, especialmente para aquellos cristales con más de 80 % de moles del término ferroso, en los que aparece el pleocroismo reseñado.

Son frecuentes estructuras en reloj de arena, maclado simple y polisintético con plano de composición paralelo a (001), son también usuales las inclusiones de cuarzo y rutilo.

### Difracción de rayos X

El estudio por DRX se ha efectuado

con un equipo Philips con generador modelo PW 1130/00, con un microprocesador PW -1710 acoplado, utilizando radiación Cu K $\alpha$ . Los cristales de cloritoide se corresponden con el polimorfo triclinico (1Tc), si bien algunas de sus reflexiones se solapan con otras de cuarzo y mica.

Halferdahl (1961), utilizó una celdilla unidad C1 no primitiva consistente en su orientación axial con el cloritoide monoclinico de grupo espacial C2/c ( $a_m, b_m, c_m, \beta_m, \beta_1$ ). Hanscom (1980) calculó los siguientes parámetros:  $a=9.46\text{A}$ ,  $b=5.50\text{A}$ ,  $c=9.15\text{A}$ ,  $\alpha=97.05$ ,  $\beta=101.56$  y  $\gamma=90.10$ . Así mismo Halferdahl (1961) estableció un conjunto de reflexiones diagnóstico de este polimorfo, de las que son especialmente significativas las correspondientes a: 2.66, 2.295 y 2.206 Å, pertenecientes a reflexiones de tipo (hk0) y (hkl). Un intento de refinar los parámetros a partir del diagrama de polvo del cloritoide triclinico, no ha podido realizarse, posiblemente por errores en la asignación de índices.

### SEM y microscopia electronica

La caracterización química de los cloritoides se ha realizado con microsonda electrónica y microscopía de barrido (SEM). Los equipos utilizados fueron respectivamente: JEOL JXA-840 con analizador de dispersión de energía acoplado Link y SEM ISI, modelo super III con espectrometro de dispersión de energía (EDAX) Kevex 5100c (fig 7-11).

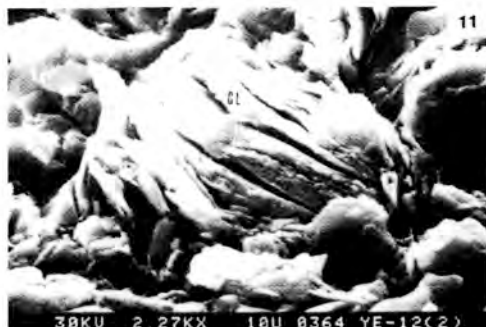
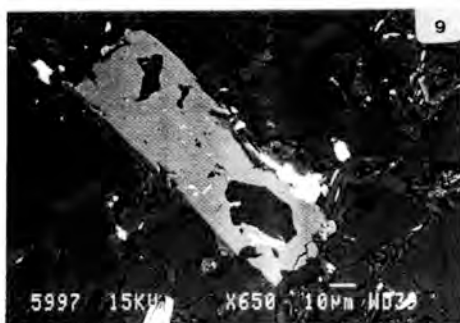
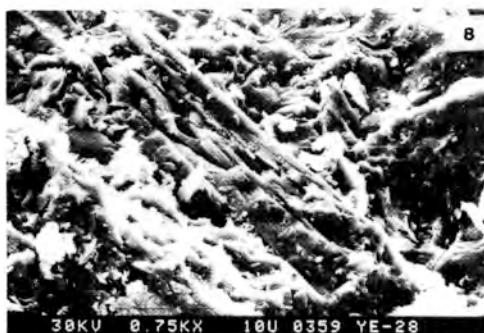
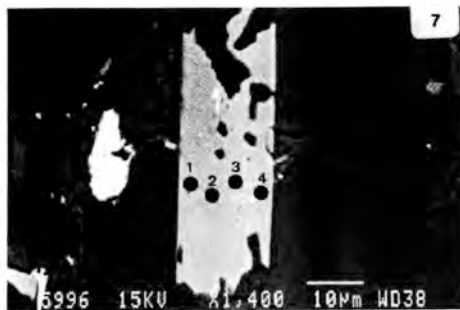
El uso de la fotografía de electrones secundarios ha permitido observar relaciones texturales en las limolitas, no detectables con la microscopía de luz transmitida.

La tabla I resume la composición química de diferentes cristales de cloritoide correspondientes a distintas muestras. Destaca en todos ellos 0M el hecho de que los cloritoides practicamente no contienen MgO, excepto la muestra 16; por el contrario el contenido en MnO es sistemático, si bien poco significativo.

Se trata de cloritoides ferrosos de

composicion química bastante homogénea con ausencia sistemática de zonación. Un ejemplo de tal ausencia se recoge en la tabla II en la que se incluyen los análisis químicos correspondientes a los 4 puntos señalados en el cristal (fig.7).

De acuerdo con lo anterior se ha realizado el cálculo de la composición química media de los cloritoides estudiados y se ha determinado la correspondiente fórmula estructural, que corresponde a:



Figs.6-7 y 9 .- Microfotografías de microsonda electrónica sobre probeta pulida Aspecto general de los cristales de cloritoide (fase clara) y cuarzo (fase oscura) en una limolita.

Fig. 8.- Microfotografía SEM .Aspecto de los cloritoides en las limolitas

Fig 10.- Microfotografía microsonda electronica sobre probeta pulida ,intercrecimiento de mica y clorita.

Fig.11.- Microfotografía SEM aspecto general de los filosilicatos (cloritas ) en las limolitas.



la presencia de paragonita o de interstratificación mica/paragonita no analizada en este trabajo.

Las fórmulas medias correspondientes a estos minerales corresponden respectivamente a :

#### Fórmula media (clorita)

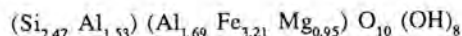


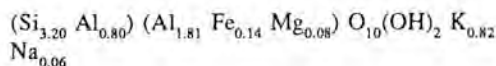
Tabla 2. Perfil de composición en cristales de cloritoide. Ajuste atómico en base a 12 oxígenos.

	PUNTO 1	PUNTO 2	PUNTO 3	PUNTO 4
SiO <sub>2</sub>	24.11	23.22	24.11	23.46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.28	37.87	38.31	37.29
FeO	27.62	27.92	29.25	28.02
MnO	.25	.26	.30	.34
N. átomos				
Si	2.07	2.03	2.05	2.06
Al	3.88	3.91	3.85	3.86
Fe	1.99	2.04	2.08	2.05
Mn	0.02	0.02	0.02	0.02

Tabla 3. Composición química de las cloritas por microsonda electrónica. Ajuste atómico en base a 28 oxígenos.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO <sub>2</sub>	20.87	21.06	21.05	20.40	21.11	22.29	21.63	21.26	22.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.62	23.77	22.76	25.72	23.44	22.73	24.42	22.58	23.48
FeO	29.22	28.22	34.92	35.62	35.43	35.73	35.69	31.31	32.28
MnO	.14	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.05
MgO	6.38	5.08	0.00	4.97	5.82	6.68	5.51	7.28	6.34
CaO	.52	.00	.23	.21	.66	.00	.62	.18	.00
K <sub>2</sub> O	.00	.21	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00
N. átomos									
Si	5.02	5.11	5.39	4.61	4.82	5.01	4.84	4.97	4.94
Al	6.41	6.79	6.62	6.86	6.30	6.02	6.44	6.23	6.19
Fe	5.88	5.72	7.21	6.74	6.76	6.71	6.68	6.13	6.04
Mn	.03	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.01
Mg	2.29	1.84	0.00	1.68	1.98	2.24	1.84	2.54	2.78
Ca	.13	.00	.06	.05	.16	.00	.15	.04	.00
K	.00	.06	.00	.00	.00	.00	.00	.00	.00

#### Fórmula media (mica)



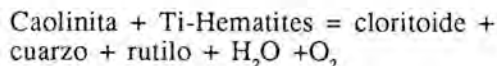
Hay que señalar que en muchos casos se observan intercrecimientos de clorita y mica, puestos de manifiesto usando electrones secundarios tal como se observa en la (fig.10). La visión de este tipo de cristales en microscopía electrónica de barrido corresponde a la (fig.11).

Tabla 4. Composición química de las micas por microsonda electrónica. Ajuste atómico en base a 22 oxígenos.

	1	2	3	N. átomos	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	42.33	46.38	45.53	Si	6.18	6.68	6.38
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.38	27.64	31.63	Al	5.74	4.69	5.23
FeO	1.16	3.81	2.33	Fe	0.14	0.46	0.27
MgO	.00	1.31	1.00	Mg	.00	0.28	0.21
K <sub>2</sub> O	7.39	9.33	10.07	K	1.37	1.71	1.80
Na <sub>2</sub> O	1.40	.00	.00	Na	0.39	.00	.00

#### Conclusiones

Una primera aproximación a las condiciones de formación de este cloritoide, teniendo en cuenta la composición química de los mismos y de algunos de los minerales paragenéticos, como micas blancas y clorita ferruginosa, permite sugerir distintas reacciones que incluyen la transformación de filosilicatos aluminicos probablemente caolinita con óxidos de hierro y también con clorita de composición inicialmente más aluminica y/o magnesiana que las actuales. Así Kramm (1973) sugiere dos posibles reacciones de aparición del cloritoide en materiales con una paragénesis similar a la de la sierra de los Cameros, estas reacciones son:



Caolinita + Mg-clorita + Mn-Ti-Hematites = Mn-cloritoide + Fe-clorita +  $TiO_2$  + cuarzo +  $H_2O + O_2$

Reacciones similares a esta pero reajustando los contenidos relativos en Mg, Al, Ti y Fe podrían explicar la aparición del cloritoide de la Sierra de Los Cameros. Efectivamente la caolinita aparece en niveles Wealdenses equivalentes, en zonas no metamorfizadas.

Por otra parte, el alto contenido en Fe de estas facies está representado por la presencia de pirita y óxidos de Fe según el metamorfismo desarrollado y la composición inicial del sedimento.

La variación química observada en los cloritoides analizados, aunque escasa, debe corresponder a pequeñas variaciones de la composición de las distintas rocas donde aparece. No obstante, estas variaciones son poco significativas ya que se producen en materiales que representan una potencia de más de 500 m.

Estas variaciones menores de la composición pueden estar en relación con las observaciones de Hoscheck (1967), en el sentido que rocas con cloritoide presentan rangos de composición más pequeños que aquellas con ausencia de cloritoide en iguales condiciones de metamorfismo.

Finalmente el intento de utilizar el coeficiente de reparto del Fe+Mg para determinar condiciones de formación entre clorita y cloritoide, Ashworth & Evirgen (1984), es de poca utilidad en la Sierra de Los Cameros debido a la ausencia casi sistemática de Mg en los cloritoides dada la escasez del elemento en la roca.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado con una ayuda del Instituto de Estudios Riojanos.

### Referencias

- Ashworth, J.R. & Evirgen, M. M. (1984) Mineral chemistry of regional chloritoid assemblages in the chlorite Zone, Lycian Nappes, South-west Turkey. *Min. Mag.* **48**:159-165.
- Beuther, A. & Tischer G. (1966) Geologische Untersuchungen in Wealden und Utrillas - Schichten im Westteil der Sierra de Los Cameros (Nordwestliche Iberische Ketten) *Geologisches Jahrbuch Beihefte* **44**, 103-121.
- Deer, W. A.; Howie, R. A. & Zussman, J. (1982), *Rock-forming Minerals*, Vol 1a, 2nd Ed. Longman London
- Guiraud, M. (1983) *Evolution tectono-sédimentaire du bassin wealdien (crétacé-inférieur) en relais de décrochements de Logroño-Soria (N-W Espagne)*. These 3eme cycle Univ. Languedoc. Montpellier.
- Halfordahl, L. B. (1961). Chloritoid: its composition, X-ray and optical properties, stability and occurrence. *J. Petrol.* **2**: 49-135.
- Hanscom, R. (1980) The structure of triclinic chloritoid and chloritoid polymorphism. *Am. Min.* **65**, 534-539.
- Hoscheck, G. (1969) The stability of staurolite and chloritoid and their significance in metamorphism of pelitic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **22**: 208-32.
- Kramm, (1973), Chloritoid stability in manganese rich low-grade rocks, Venn-Stavelot massif, Ardennes. *Contrib. Mineral. Petrol.* **41**, 179-96.
- Salomon, J. (1982) Les formations continentales du Jurassique supérieur - Crétacé inférieur. (Espagne du Nord - Chânes Cantabrique et NW Ibérique). *Mém. Géolog. Univ. Dijon.* **6**: 228 pp.





## Escapolita en metasedimentos precarboníferos del Priorato, Cataluña

Joan-C. MELGAREJO i DRAPER, Carlos AYORA i IBAÑEZ

Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona. c/ Martí i Franquès, s/n, 08028 Barcelona.

**Abstract:** Scapolite-rich levels are embedded into precarboniferous pelitic-carbonatic series. A primary evaporite-type paragenesis is suggested according to mineralogical and textural aspects.

**Key words:** Scapolite, metasediment, evaporite.

**Resumen:** En series pelítico-carbonatadas precarboníferas del Priorat, afectadas por metamorfismo de contacto, se intercalan tramos ricos en escapolita. Las características mineralógicas y texturales de dichos tramos sugieren una paragénesis primaria de tipo evaporítico.

**Palabras clave:** Escapolita, metasedimento, evaporita

### 1- Introducción

El reconocimiento de series evaporíticas en medios antiguos es de vital importancia, tanto para la reconstrucción paleogeográfica como para la exploración de importantes tipologías de yacimientos minerales de sulfuros de metales base (Renfro, 1974, Moine et al., 1981). Este reconocimiento, en áreas afectadas por el metamorfismo, puede ser complejo y debe ser efectuado en base a la presencia de indicadores geoquímicos y/o mineralógicos (escapolita, lazurita, turmalina).

En este trabajo se describe por primera vez paragénesis con escapolita en metasedimentos prehercénicos de Cataluña. Los datos analíticos obtenidos pueden contribuir, asimismo, al conocimiento de la cristalografía de este raro mineral. Por otra parte se discute la utilización de esta paragénesis como indicadora de paleoambiente evaporítico para el área considerada.

### 2-Marco geológico

En el Macizo del Priorato se localizan los afloramientos de materiales paleozoicos en posición más septentrional de los Catalánides (Fig. 1). En síntesis, se puede destacar la presencia de potentes series detríticas de edad carbonífera que reposan discordantes sobre materiales precarboníferos. Los afloramientos del último grupo de materiales quedan confinados al núcleo de grandes anticlinales, de forma que la reconstrucción de la serie paleozoica se ha realizado a partir de series parciales, a menudo incompletas y alejadas entre sí. Pese a la ausencia de fauna en muchos de los tramos aflorantes, es posible suponer que estén representados materiales desde un posible Precámbrico hasta el Devónico Superior.

Al SW de Falset, en el núcleo de una de las estructuras anticlinales citadas más arriba, los materiales precarboníferos están representados por una potente serie

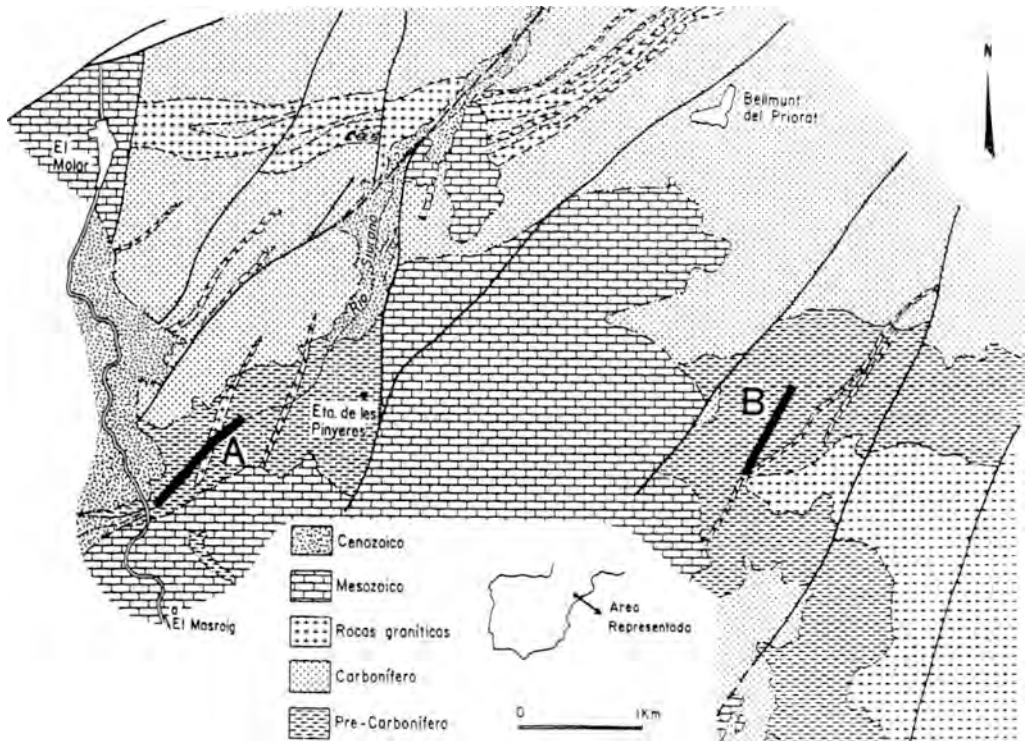


Fig. 1: Esquema de situación y cartografía geológica del área estudiada con la situación de las columnas estratigráficas.

de edad incierta, pero que atribuimos al Precámbrico por criterios de superposición, en ausencia de fósiles. La serie consta, de base a techo, de los siguientes tramos (Melgarejo, 1987):

-tramo basal pelítico-arenoso (unidad de Marçà). No se ha podido determinar su base. Se puede caracterizar unos 180 m de potencia compuestos por alternancias milimétricas de areniscas de grano fino y pelitas oscuras. La relación entre niveles pelíticos y arenosos es cercana o superior a 1.

-tramo pelítico-carbonatado (unidad de El Molar). Es muy característica. El mejor corte puede obtenerse río arriba desde el puente sobre el río Siurana de la carretera entre El Masroig i El Molar.

Esta unidad presenta notables variaciones de facies y de potencia (fig. 1a y 1b). Al SE de El Molar se presentan las potencias más notables, muy exageradas por el plegamiento. En conjunto, puede atribuírsele una potencia mínima de 75 m, repartida entre un primer tramo de pizarras grafitosas negras (30 m) y un tramo carbonatado (40-50 m).

En detalle, el tramo de pizarras negras consta de alternancias milimétricas de niveles lutíticos y areniscas de grano muy fino con laminación ripple de pequeña escala, siendo la relación lutita/arenisca siempre superior a 1. El tránsito entre los niveles anóxicos y los carbonatados es progresivo, de manera que vertical y lateralmente la serie se enriquece

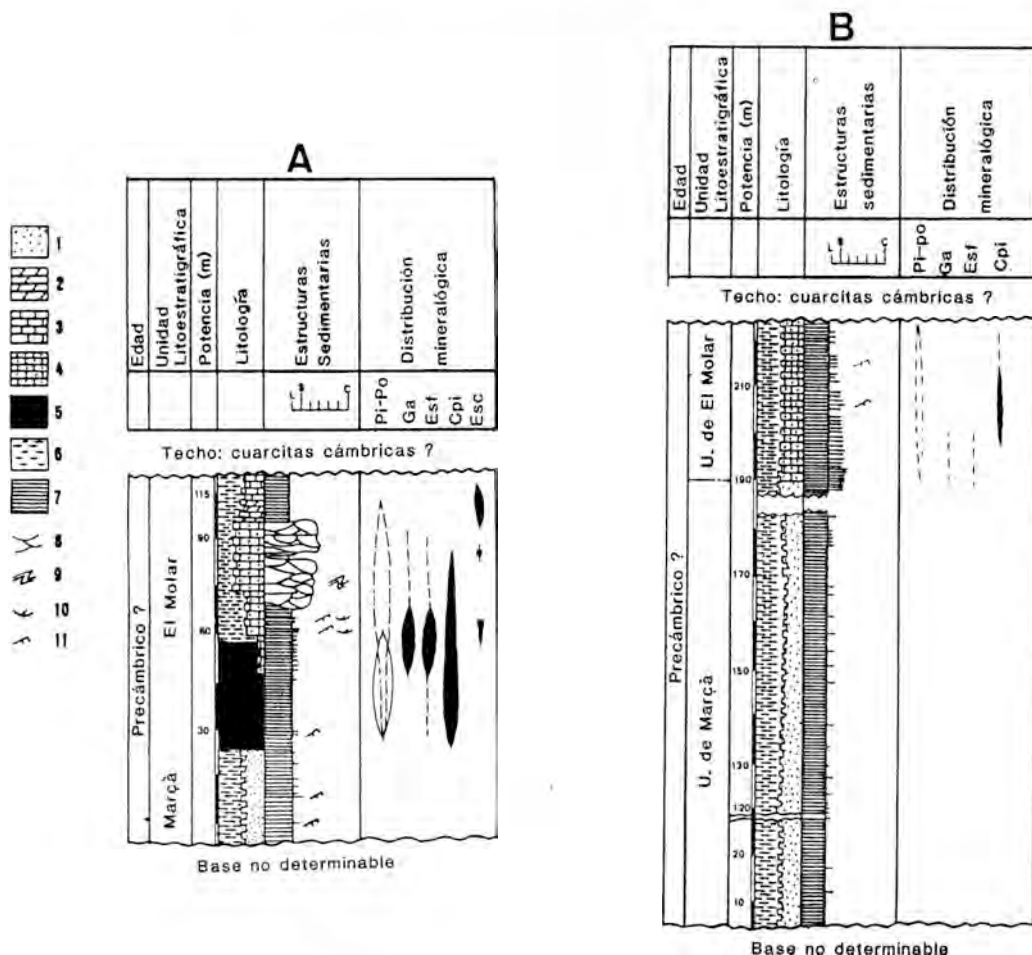


Fig. 2: Columnas estratigráficas del área estudiada (situación indicada en la fig. 1) con situación en ellas de las paragénesis estudiadas. Simbología: 1) grauvacas. 2) dolomías. 3) calizas. 4) calcarenitas. 5) pizarras negras: 6) pizarras. 7) laminación planar. 8) laminación cruzada de gran escala. 9) "slumps". 10) laminación cruzada "through". 11) "ripples".

en niveles calcosilicatados, interpretados como primitivas calcarenitas, de forma que la relación niveles arenosos/lutíticos aumenta hacia el techo a la vez que la potencia de los primeros. En los tramos de tránsito aparecen diseminaciones o niveles centimétricos de sulfuros (esfalerita, calcopirita, piritita, pirrotina), sea en las pelitas negras, sea en los calcosilicatados. Paralelamente al aumento del grosor y abundancia de los niveles carbonata-

dos, los niveles pelíticos pierden su carácter anóxico y pasan también a niveles versicolores (verdes, púrpuras, grises), con contenidos variables en materia orgánica pero siempre inferiores a los de los tramos basales.

Ya en el tramo carbonatado, se puede diferenciar nuevamente dos subtramos. En el inferior, y más potente, se aprecian niveles calcosilicatados, desarrollados sobre calizas impuras. Hacia la base del

primer subtramo estos niveles tienden a presentarse en bancos de potencia decimétrica, pero hacia el techo llegan a ser de orden métrico, a la vez que aumenta también la dimensión de los "sets", de manera que en los tramos superiores llega a observarse laminación cruzada "through" de gran escala ("sets" de orden métrico). Ocasionalmente también se observan micritas grises con estructuras "slump". Entre los niveles carbonatados aparecen niveles lutíticos versicolores, de potencia generalmente infradecimétrica, con tendencia a ser menor en los tramos superiores. En detalle, estos niveles lutíticos también contienen finas pasadas de calcarenitas o areniscas de grano fino a muy fino.

El subtramo carbonatado superior presenta marcadas diferencias con el anterior, siendo esencialmente pelítico-margoso, con niveles esporádicos de calizas y dolomías de potencia métrica. Las relaciones con el subtramo inferior son difíciles de determinar dado que el contacto es mecánico, pero verosíblemente empieza con tramos con relación equitativa entre niveles carbonatados/niveles de margas y pizarras, que tiende a disminuir progresivamente. Es en estos niveles, finamente laminados, donde aparece la mineralización de escapolita.

Más al este, en el sector de Falset-Marçà, la secuencia es más simple, a base de alternancias milimétricas a centimétricas de calcosilicatos con laminaciones cruzadas de pequeña escala y pizarras versicolores con relaciones arenisca/lutita cercanas a 1. Están ausentes los "slumps" de calizas o dolomías.

Superpuesto al conjunto anterior de materiales, reposa una serie rica en niveles cuarcíticos con potencias de orden métrico, que parece corresponder a un tramo cuarcítico análogo en la Sierra de Miramar, atribuido al Cámbrico Inferior en base a icnofósiles. La edad de la serie puede ser, pues, precámbrica. A falta de

criterios paleontológicos definitivos, dejamos abierta la discusión.

## 2- Características microestructurales de los tramos con escapolita:

La escapolita se presenta en cristales hipidiomórficos con hábito prismático corto y de dimensiones generalmente milimétricas, aunque pueden alcanzar localmente 2 cm de dimensión máxima. Las paragénesis excepcionalmente ricas en escapolita se disponen siguiendo un bandeo cuyo grueso oscila entre pocos milímetros a unos decímetros entre bandas de material pelítico o carbonatado (fig. 3) y más raramente en el contacto roca carbonatada-roca pelítica; no obstante,



Fig. 3: Tramos de potencia decimétrica finamente laminados enriquecidos en escapolita (cristales claros).

los cristales a menudo crecen miméticamente a las superficies de esquistosidad, pero sólo en aquellos casos en que la litología ha permitido el buen desarrollo de aquella (fig. 4).

Los cristales son poiquiloblásticos y engloban cristales de pequeño tamaño (unos centenares de micras) de diópsido, calcita y cuarzo, que exhiben relaciones texturales de equilibrio con la escapolita (fig. 5). No obstante, no se ha detectado evidencias de equilibrio entre cuarzo,



Fig. 4: Crecimiento de cristales de escapolita (blanco) según la laminación y las superficies de esquistosidad.

calcita y diópsido. Las relaciones texturales sugieren que la formación de escapolita se debe a procesos de reequilibrio metamórfico mediante reacción entre litologías de composición apropiada, determinados por el metamorfismo de contacto inducido por las intrusiones graníticas próximas (la presencia de cordierita en los esquistos negros adyacentes sugiere condiciones de grado metamórfico medio).

Los niveles con escapolita contienen pequeñas cantidades de esfena, pirrotina, calcopirita y grafito. La pirrotina se encuentra localmente reemplazada por

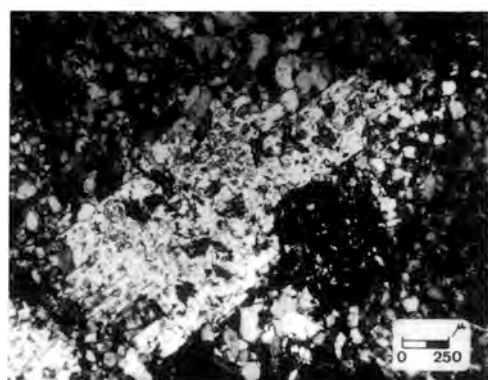


Fig. 5: Detalle al microscopio óptico de cristales subidiomórficos de escapolita, poiquiloblásticos sobre cuarzo, dolomita y diópsido de grano fino. Luz transmitida, nícoles cruzados.

bravoita a favor de las superficies de exfoliación.

### 3-Composición de la escapolita

Las pequeñas dimensiones de los cristales y la abundancia de inclusiones imposibilitan un análisis químico por vía húmeda, por lo que se ha recurrido al análisis puntual mediante microsonda electrónica. Los resultados se exponen en la tabla 1.

	1	2	3	4
TiO <sub>2</sub>	0.13	0.14	0.06	0.07
FeO	0.09	0.05	0.19	0.08
MnO	0.00	0.00	0.05	0.00
MgO	0.00	0.00	0.05	0.00
CaO	8.94	8.35	8.30	8.33
Na <sub>2</sub> O	8.17	8.09	7.74	7.88
K <sub>2</sub> O	1.03	0.98	1.23	1.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.63	24.32	23.38	23.48
SiO <sub>2</sub>	53.40	55.17	53.95	54.90
SO <sub>3</sub>	0.00	0.14	0.17	0.00
Cl	2.13	2.22	2.40	2.48
(CO <sub>2</sub> )	1.98	0.92	1.24	1.16
H <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
TOTAL	99.48	100.25	98.60	99.22
OxCl	- 0.48	- 0.50	- 0.54	- 0.57
TOTAL	99.00	99.75	98.06	98.65
NUMERO DE IONES SOBRE LA BASE DE 10 (Si, Al)				
Ti <sup>4+</sup>	0.01	0.00	0.00	0.01
Fe <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.05	0.01
Mn <sup>2+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg <sup>2+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca <sup>2+</sup>	1.42	1.28	1.11	1.10
Na <sup>+</sup>	2.34	2.24	2.21	2.21
K <sup>+</sup>	0.19	0.18	0.23	0.22
Al <sup>3+</sup>	4.11	4.10	4.06	4.02
Si <sup>4+</sup>	7.89	12.00	7.90	12.00
H				
Cl	0.53	0.54	0.60	0.61
S	0.00	0.93	0.73	0.87
(C)	0.40	0.18	0.25	0.22

Un primer aspecto en la cristalografía de las escapolitas son las relaciones entre los cationes alcalinos y alcalinotérreos presentes (Ca, Na, K en ausencia de Sr). El tratamiento de los datos analíticos obtenidos mediante el método de Shaw (1960) demuestra que el rango de composiciones analizadas abarca términos intermedios de la serie isomórfica marialita-meionita (Me<sub>33</sub>-Me<sub>57</sub>), incluyéndose pues en los campos composicionales de mizzonita y dipiro acorde a la definición de Shaw (1960). Esta variación composicional se da entre diferentes granos o incluso dentro de un mismo grano sin que aparezcan evidencias de

zonación u otra ordenación interna. Las relaciones entre los componentes químicos mayores parecen reflejar pues diferencias composicionales heredadas del sedimento.

Otro aspecto interesante de la cristaloquímica de las escapolitas se refiere a la composición de los grupos aniónicos presentes en las cavidades modeladas por el armazón tetraédrico. Deer et al. (1963) apuntan que estas cavidades pueden ser ocupadas por  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . En nuestro caso, es notorio que los mayores valores analíticos en Cl (todos ellos muy elevados pudiendo alcanzar hasta el 2,59% en peso) no se correlacionan con los términos más sódicos. Es asimismo importante destacar que no se aprecian contenidos significativos de azufre, por lo que la composición estequiométrica debe completarse casi exclusivamente con grupos  $\text{CO}_3$ .

#### 4- Discusión

Los cristales de escapolita del Priorato se han desarrollado por la acción de un metamorfismo de contacto isoquímico en grado medio sobre rocas de composición apropiada. Por otra parte, las características de las litofacies en que se encuadran los tramos ricos en escapolita encajan con las de evaporitas asociadas a "algal mats", desarrolladas en el marco de una secuencia de somerización. En este tipo de secuencias evaporíticas es frecuente el desarrollo de anhidrita en asociación a halita. Diversos autores proponen el metamorfismo de estas facies como potenciales engendrados de escapolita. Serdyuchenko (1975) describe en el Precámbrico de Siberia paragénesis y texturas metamórficas con escapolita ( $\text{Me}_{25-40}$ ) comparables a las tratadas en este trabajo, aunque pobres en Cl y en las que se observan relictos de anhidrita. Otras mineralizaciones de escapolita en metasedimentos precámbricos

han sido atribuidos a este origen: White (1959), Hietanen (1967), Ramsay & Davidson (1970). Por otra parte, la escapolita es un componente habitual en metaevaporitas triásicas, como por ejemplo acontece en el N de Túnez (Perthuisot & Saliot, 1979), en el Pirineo (Jarrowse et al., 1981) o en el Complejo Nevado-Filábride de las Cordilleras Béticas (Gómez Pugnaire et al., 1981). También existen ejemplos en que se explica la presencia de abundante  $\text{SO}_3$  en la estructura de escapolitas por asimilación de sulfato evaporítico. Tal como cabe esperar en una aureola de metamorfismo de contacto, los contenidos de  $\text{SO}_3$  en nuestras escapolitas son nulos o no alcanzan el 0,20% en peso pese a haber cristalizado en asociación a pirrotina, lo cual encaja con el postulado de Chappell & White (1968) según el cual sólo las escapolitas desarrolladas bajo elevada presión pueden admitir contenidos significativos de S en su estructura. Por otra parte Moine (1979) destaca la alta reactividad de los cristales de anhidrita dispersos en carbonatos en condiciones de baja actividad de oxígeno. En nuestro caso, las condiciones reductoras de metamorfismo (presencia de grafito) determinarían la reducción de sulfato a sulfuro con formación de pirrotina.

La fracción molar de meionita ( $\text{Me}_{33}$  a  $\text{Me}_{37}$ ) es coherente con los análisis de escapolitas procedentes de metamorfismo de evaporitas en facies de esquistos verdes y anfibolitas (Hietanen, 1967; Kwak, 1977). Por otra parte, el contenido en Cl de cuatro de las seis escapolitas del Priorato es anormalmente alto respecto a los análisis de escapolitas provenientes del metamorfismo de series banales no evaporíticas (fig. 5). Precisamente el contenido anómalo en Cl ha sido propuesto (Kwak, 1977) como un índice de condiciones paleo evaporíticas.

En conclusión, de acuerdo con los datos estratigráficos y mineralógicos de

que disponemos, los niveles de escapolita del Priorato pueden atribuirse a metamorfismo térmico de una litología evaporítica.

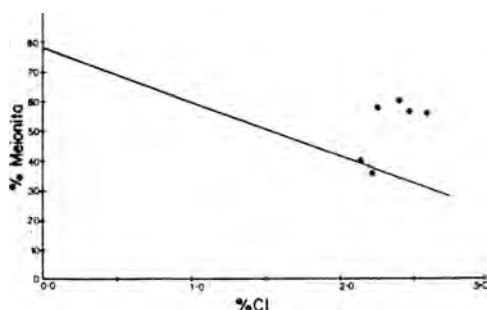


Fig. 6: Representación en el diagrama %Me-%Cl (Kwak, 1977) de las composiciones de las escapolitas de la zona estudiada. Nótese los elevados valores en Cl en relación a composiciones de Me análogas en series banales no evaporíticas (recta).

**Referencias:**

Chappell, B.W. & White, A.J.R. (1968): The X-ray spectrographic determination of sulphur coordination in scapolite. *Am. Mineral.* **53**, 1735-1738

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1963): *Rock Forming Minerals*, vol 4: Framework silicates. Longmans. 435 p.

Gomez Pugnare, M.T., Torres Ruiz, J., Martínez Martínez, J.M. (1981): Escapolita en rocas de las series permo-triásicas del Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas). *Origen. Bol. Soc. Esp. Mineral.*, **4**, 37-46.

Hietanen, A. (1967): Scapolite in the Belt Series in the St.Joe-Clearwater Region, Idaho. *Geol. Soc. Am. Spec. Papers*, **86**, 55 p.

Jarousse, J., Moine, B., Sauvan, P. (1981): Etude pétrographique et géochimique des métasediments évaporitiques du Trias pyrénéen. Comparaison avec le Trias du Bassin d'Aquitaine. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, **7**, t. XXIII, 4, 377-386.

Kwak, T.A.P. (1977): Scapolite compositional change in a metamorphic gradient and its bearing on the identification of meta-evaporite sequences. *Geol. Mag.* **114** (5), 342-354.

Melgarejo, J.C. (1987): *Estudi geològic i metalogenètic del Paleozoic del Sudoest de les Serralades Costaneres Catalanes*. Tesis doctoral. Universitat de Barcelona. 648 p. Inédita.

Moine, B. (1979): La recherche d'anciennes séries évaporitiques dans les ensembles métamorphiques. *Méthodes et résultats. Sci. Terre*, **XXIII**, **2**, 85-94.

Moine, B, Sauvan, P., Jarousse, J.(1981): Geochemistry of Evaporite-Bearing Series: A Tentative Guide for the Identification of Metaevaporites. *Contrib. Miner. Petrol.*, **76**, 401-412.

Perthuisot, V., Saliot, P. (1979): Néoforrnations silicatées dans le Trias des diapirs tunisiens. *Rôle des solutions hydrothermales. Sci. Terre*, **XXIII**, **2**, 75-83.

Ramsay, C. R. & Davidson, L. R. (1970): The origin of scapolite in the regionally metamorphosed rocks of Mary Kathleen, Queensland, Australia, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **25**, 41-51.

Renfro, A.R. (1974): Genesis of the evaporite-associated stratiform metalliferous deposits. A sabkha process. *Econ. Geol.*, **69**, 33-45.

Serdyuchenko, D.P. (1975): Some Precambrian Scapolite-bearing rocks evolved from evaporites. *Lithos*, **8**, 1-7.

Shaw, D.M. (1960): The geochemistry of scapolite. *Jour. Petrol.*, **1**, part 2, 218-260.

White, A.J.R. (1959): Scapolite-bearing marbles and calcsilicate rocks from Tungkillo and Milendella, South Australia. *Geol. Mag.*, **96**, 285-306.





## Papel dinámico estructural de las moléculas de agua de hidratación en el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ )

Fernando RULL y José María ALÍA

(\*) Area de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. Valladolid.

(\*\*) Departamento de Química. Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

**Abstract:** Structural dynamics of water molecules in gypsum is evaluated by means of infrared spectroscopy. Two experimental approaches are followed: self-deconvolution of water spectral bands, and partial deuteration, with particular emphasis on the mixed species (HOD) formation. A behaviour of strong interaction between water molecules and sulphate anion, with appearance of dynamical quasi-resonant structures is suggested.

**Key words:** gypsum, hydration water, mineral spectroscopy.

**Resumen:** Se estudia la dinámica estructural de las moléculas de agua de hidratación del yeso mediante espectroscopía infrarroja, utilizando para éllo dos aproximaciones experimentales: deconvolución de las bandas espectrales pertenecientes a los osciladores OH, y deutерación parcial, con especial interés en la formación de especies mixtas HOD visualizables espectroscópicamente. Se sugiere un comportamiento de fuerte interacción agua/ion sulfato, con formación de estructuras dinámicas quasi-resonantes.

**Palabras clave:** yeso, agua de hidratación, espectroscopía mineral.

### Introducción

El yeso, obvio es afirmarlo, representa uno de los materiales de origen mineral más antiguamente conocido y utilizado por el hombre. Parece, por éllo, sorprendente, y más aún en la actual perspectiva científica que prima de modo decisivo la investigación relativa a los denominados "nuevos materiales", continuar prestando atención y trabajo a semejante sistema. Sin embargo, una reflexión detenida muestra fehacientemente la frivolidad que supone afirmar que, por clásica, tal especie mineral es de sobra conocida.

Desde un punto de vista mineralógico, hay al menos dos aspectos interesantes en

el yeso. El primero de ellos es su plasticidad, entendida como la capacidad del sistema para deshidratarse parcialmente y volverse a hidratar, manteniendo intactas sus propiedades físico-químicas. El segundo aspecto reseñable es su extraordinaria conservatividad, éllo es, la casi nula capacidad para admitir impurezas catiónicas dentro de su red cristalina. Este hecho resulta aún más sorprendente si tenemos en cuenta que, considerada en su conjunto, la familia mineral de los sulfatos presenta un comportamiento bastante abierto en lo tocante a la admisión de impurezas catiónicas. Parece lógico concluir que ambas propiedades (plasticidad y conservatividad) son, en principio, inherentes a la

presencia de agua en el sistema. Mas no sólo a tal presencia. El agua parece integrarse en la red cristalina de un modo especial. La relación dinámica (i.e.: físico-química) del hidratante con los restantes elementos constitutivos (grupo aniónico y catión) resulta, así, atractivamente particular. Sin embargo, y aún teniendo en la mente el papel de las moléculas de agua, no podemos caer en la excesiva enfatización a propósito de las mismas. Nos encontramos, además, otro elemento muy curioso química y mineralógicamente: el ion calcio. Creemos no exagerar al calificarlo como elemento frontera. En efecto, basta recordar dos hechos. En la serie de los carbonatos, la presencia de calcio supone la posibilidad de una doble estructura, tipo calcita y tipo aragonito. Materiales catiónicos más voluminosos, formarán estructuras cristalinas "aragoníticas"; cationes más pequeños llevarán a redes "calcíticas". Como segundo hecho, recordemos que, en la serie objeto de nuestro estudio, el calcio supone la división neta entre los sulfatos hidratados fuertemente solubles (grupo epsomita), y los correspondientes anhidros con bajísimos productos de solubilidad (baritina, celestina). Otra vez, el calcio admite la duplicidad: yeso y anhidrita. Estimamos que no es menester suministrar más reflexiones que justifiquen el interés científico del sistema considerado, ya desde un punto de vista estrictamente mineral.

Por otra parte, como espectroscopistas, tampoco se pueden soslayar las razones que nos han llevado a focalizar una buena parte de nuestro interés en el yeso. Las resumiremos brevemente. La interpretación más comúnmente aceptada de los espectros vibracionales del yeso natural, sobre todo en lo que concierne a las bandas atribuibles a las moléculas de agua, pasa por asumir una fuerte distorsión física de tales entidades (Hass y Sutherland, 1956; Krishnamurthy y Soots, 1971; Berenblut et al, 1971). Tal distorsión podría extenderse,

incluso, a los tetraedros del grupo sulfato. Sin embargo, otras experiencias de carácter estático -difracción de rayos X; difracción de neutrones- (Pake, 1948; Atoji y Rundle, 1958) muestran, de un modo inequívoco, la aparente normalidad geométrica del conjunto. Las conclusiones cuantitativas en lo tocante a resultados como la longitud de los enlaces de hidrógeno, o las distancias  $O_s - O_w$ , difieren hasta en un orden de magnitud según se extraigan de medidas espectroscópicas o difractivas.

### Metodología

La obtención de los espectros se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro IR Phillips Pye-Unicam 9512, controlado por ordenador a través del software BIRD (Phillips). En todos los casos, se utilizaron pastillas de KBr (5 mg de muestra sobre un total de 200 mg) disponiendo siempre una pastilla "blanco" en el haz de referencia. Los productos deuterados se sintetizaron hidratando bassanita con agua pesada (Deuterium-oxide, Merck, pureza mínima 99.85 %) o mezclas agua pesada/agua ligera. La ausencia de bassanita y/o anhidrita en el producto rehidratado se probó mediante espectroscopía IR y difracción de rayos X. La deconvolución espectral se realizó previo ajuste de los espectros mediante transformada de Fourier a través de un sistema informático totalmente desarrollado por nuestro grupo (Rull et al, 1988; Del Valle, 1989; Alfa, 1989).

### Deconvolución de bandas

La Figura 1 muestra el espectro infrarrojo del yeso, en la zona comprendida entre 4000 y 200  $cm^{-1}$ . Existen en él tres grupos de bandas particularmente interesantes, cuyas ampliaciones se muestran en la figura 2. El primer grupo (Fig. 2a) corresponde a las vibraciones de tensión del enlace O-H. Son a resaltar cuatro picos sensiblemente diferenciados, y algunos

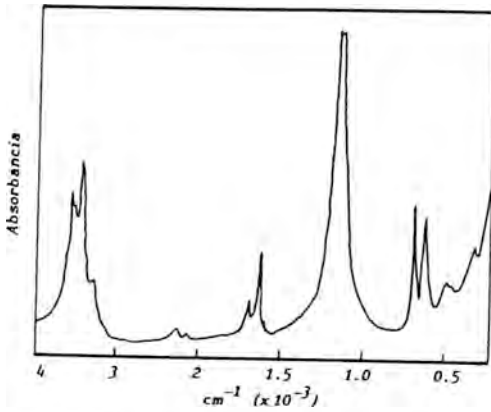


Figura 1. Espectro infrarrojo del yeso

hombros también evidentes. La complejidad de este gran conjunto de bandas, se ha explicado generalmente asumiendo escisiones ("splittings") entre las componentes simétrica y antisimétrica de los dos modos normales de tensión del agua ( $\nu_1$  y  $\nu_3$ ) debidas al campo cristalino (Berenblut et al, 1973). Sin embargo, la complicación de este grupo de bandas escapa a una interpretación simplista. La filosofía que subyace en la interpretación descrita asume explícitamente el modelo del gas orientado, según el cual el comportamiento de las moléculas de H<sub>2</sub>O en el seno de un sólido cristalino no es más que una extrapolación (sin modificaciones, prácticamente) de su correspondiente conducta en estado vapor. Como veremos a continuación, una reinvestigación detallada del grupo de bandas revela la existencia clara de componentes no previstas por el citado modelo.

La Figura 2b muestra una ampliación del aparente doblete que se produce en la zona espectral correspondiente al movimiento de flexión del agua. Este doblete es un resultado característico del yeso, que raramente es visible en otros sistemas hidratados. La separación entre los dos picos es de, aproximadamente, 60 cm<sup>-1</sup>. Aceptar, como generalmente se ha hecho (Hass y Sutherland, 1956), que los dos picos no son más que componentes escindi-

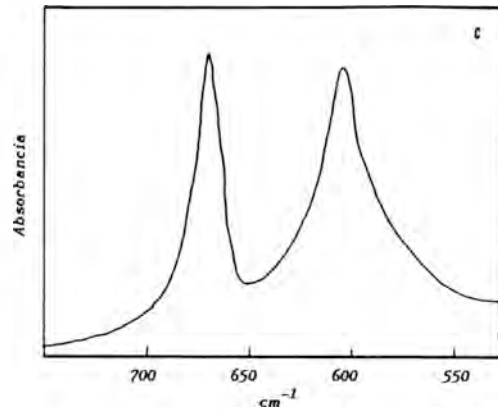
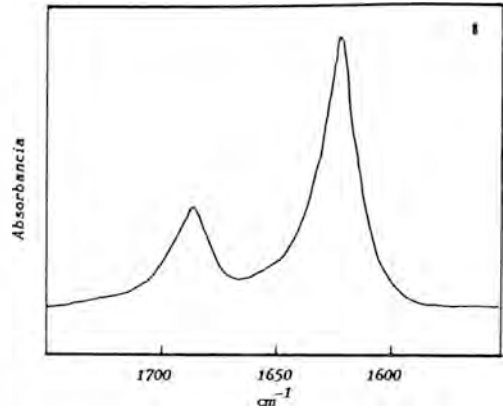
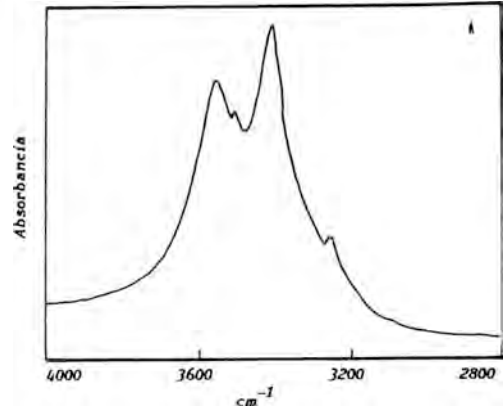


Figura 2. Ampliación de las zonas espectrales de interés: (a) zona de tensión OH; (b) zona de flexión HOH; (c) flexión antisimétrica del grupo aniónico.

dos del mismo movimiento, nos llevaría a concluir un efecto extraordinariamente intenso del campo cristalino que separaría netamente movimientos simétricos respecto al elemento de simetría dominante (un  $C_2$  en nuestro caso) de aquellos que resulten antisimétricos respecto a dicho elemento. Tal situación parece ser única en el yeso, y no se presenta en otros sulfatos hidratados pertenecientes, igualmente, al sistema monoclinico (Rull y Alía, resultados no publicados). Una posibilidad a tener en cuenta pasa por imaginar que, en realidad, los dos picos no son componentes del mismo movimiento, sino que pertenecen a entidades diferenciadas. Hay algún motivo para tal argumento. En primer lugar, como veremos, al deshidratar parcialmente el yeso, uno de los picos (el situado a  $1621\text{ cm}^{-1}$ ) permanece inalterado, desapareciendo el menos intenso. Además, el estudio de deconvolución muestra que dicho pico no es sencillo, poseyendo en realidad dos componentes (vide infra).

La tercera zona de interés (Fig. 2c) es la correspondiente a la flexión antisimétrica ( $\nu_4$ ) del grupo sulfato. Dos hechos llaman poderosamente la atención: gran escisión entre las componentes principales, y marcada asimetría en la componente situada a inferiores números de onda. Estos dos hechos se han justificado merced a un acoplamiento intenso entre el citado movimiento del sulfato y un movimiento libracional de las moléculas de agua (Berenblut et al, 1973; Berenblut y Dawson, 1975). Aún aceptando la explicación, es preciso justificar el porque de tan poderoso acoplamiento.

Hemos realizado, como ha quedado dicho, deconvoluciones de estos tres grupos de bandas. La Figura 3 muestra el resultado obtenido para el conjunto de bandas en la zona de tensión O-H. Existen, como vemos, seis componentes netas, bien diferenciadas entre sí en lo que respecta a sus posiciones e intensidades. Las dos componentes principales ( $3420$  y  $3563$

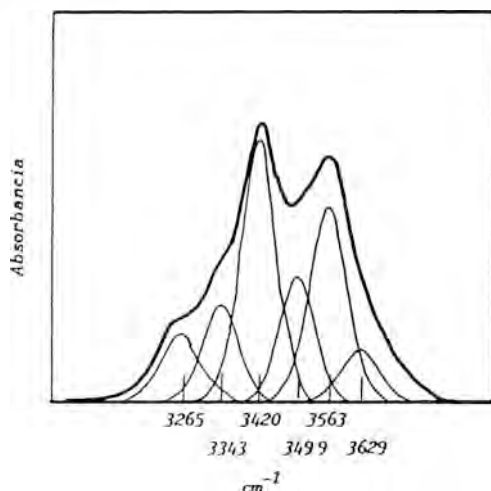


Figura 3. Resultado de la autodeconvolución en el conjunto de bandas de tensión OH.

$\text{cm}^{-1}$ ) podrían ser identificadas con los modos simétrico ( $\nu_1$ ) y antisimétrico ( $\nu_3$ ) de tensión O-H. Otra banda de asignación sencilla es la que aparece a  $3265\text{ cm}^{-1}$ , que correspondería a la resonancia de Fermi ( $2\nu_2$  en acoplamiento con  $\nu_1$ ). Es de notar que, de ser así, solamente un componente del movimiento de flexión (el situado a  $1621\text{ cm}^{-1}$ ) daría lugar a tal fenómeno, a no ser que aceptáramos que la componente que aparece a  $3343\text{ cm}^{-1}$  es, en realidad, la resonancia de Fermi correspondiente a la componente a  $1691\text{ cm}^{-1}$  del movimiento de flexión. La banda situada a  $3629\text{ cm}^{-1}$  se corresponde prácticamente con la componente principal de la tensión O-H en la bassanita, y su número de onda resulta muy similar al correspondiente a la banda de osciladores O-H desacoplados en el hielo ( $3640\text{ cm}^{-1}$ ).

En la Figura 4 se ofrece la deconvolución del aparente doblete asignado el modo de flexión del agua. Vemos en ella tres componentes bien definidos. Nuestra interpretación inicial asume que las dos bandas situadas a  $1627$  y  $1649\text{ cm}^{-1}$  corresponderían a las componentes  $A_u$  y  $B_u$ , lo que daría lugar a una escisión por campo

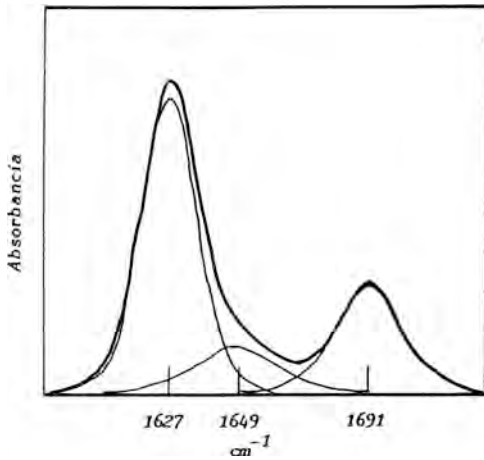


Figura 4. Resultado de la autodeconvolución en las bandas de flexión HOH.

cristalino de 22  $\text{cm}^{-1}$ . La tercera banda (1691  $\text{cm}^{-1}$ ) obedecería a la flexión de un tipo especial (que, más tarde, denominaremos virtual) de moléculas de agua.

La Figura 5 corresponde a la deconvolución de la compleja zona de bandas situada entre 500 y 750  $\text{cm}^{-1}$ . En ella aparecen, por una parte, las tres componentes asignables a la flexión antisimétrica del grupo sulfato ( $\sqrt{4}$ , tipo F), y, por otra, como

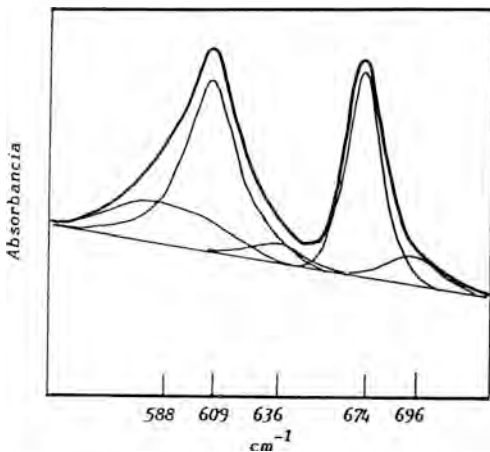


Figura 5. Resultado de la autodeconvolución en el conjunto de bandas de flexión antisimétrica del grupo sulfato en el Yeso.

bandas en los extremos, de semianchura más importante, movimientos libracionales del agua fuertemente acoplados a las anteriores. Así, las bandas a 609, 636 y 674  $\text{cm}^{-1}$  corresponderían al grupo sulfato, y las situadas a 588 y 696  $\text{cm}^{-1}$  a los movimientos libracionales comentados. En la Figura 6 se ofrece la misma zona espectral correspondiente a la bassanita. Han desaparecido las bandas asignables a las libraciones  $\text{H}_2\text{O}$  manteniéndose prácticamente inalteradas en cuanto a posición y semianchura las restantes.

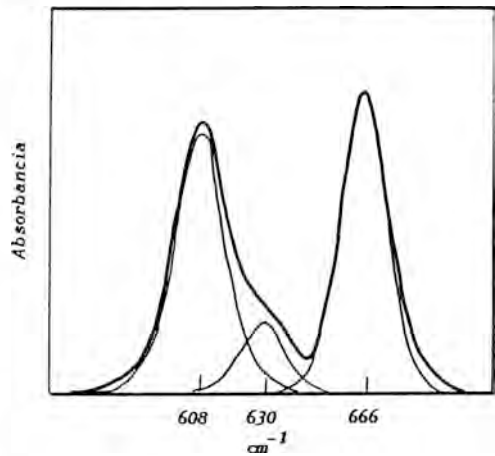


Figura 6. Resultado de la autodeconvolución en el conjunto de bandas de flexión antisimétrica del grupo sulfato en la bassanita.

### Estudio de yesos parcialmente deutera- dos

La metodología de la deutерación parcial (o total, cuando éllо es técnicamente factible) representa una poderosa herramienta para el estudio de productos hidratados. Tal metodología ha sido ya utilizada en el caso del yeso, con resultados ciertamente discutibles (Seidl et al, 1969; Kling y Schiffer, 1969). Nuestra aproximación metodológica ya ha sido presentada en parte (Rull y Alfa, 1989). Resumiremos aquí algunos de los resultados más trascendentes.

La Figura 7 muestra los espectros infrarrojo de muestras que contienen 0, 1, 2 y 3 moléculas de agua pesada por celda unidad. Son reseñables ciertos aspectos. En la zona de movimientos de tensión ( $4000-2000\text{ cm}^{-1}$ ) vemos cómo los grupos de bandas correspondientes a las tensiones OH y OD resultan muy similares. La escisión entre los componentes principales de ambos grupos es, además, linealmente dependiente del grado de deuteración. Las bandas de flexión de las diferentes especies en presencia (HOH, DOD y HOD) presentan el comportamiento siguiente al incrementar la deuteración: decrecimiento constante de la intensidad integrada de las bandas HOH; aumento inverso de las bandas DOD; y respuesta bimodal de las bandas HOD, que se comentarán más adelante. Resulta interesante, también, la evolución de

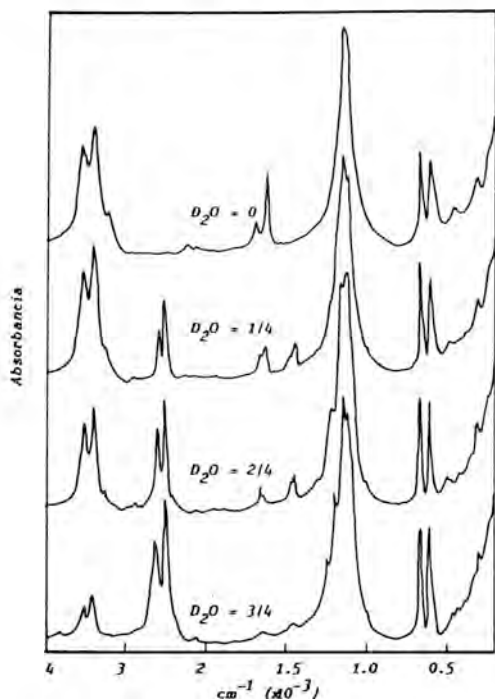


Figura 7. Espectros IR del yeso ( $D_2O = 0$ ) y muestras con diferentes grados de deuteración. (El número fraccionario corresponde a la fracción molar de agua pesada en la celda unidad).

la flexión antisimétrica ( $\nu_4$ ) del grupo sulfato. Se observa un progresivo estrechamiento del componente situado a  $609\text{ cm}^{-1}$  acompañado de un aumento en su intensidad. Sin embargo, la escisión entre los componentes principales no varía, como tampoco lo hace, según ha quedado visto, cuando el yeso se transforma en bassanita. Una ampliación de esta zona, y su evolución con el grado de deuteración, se ofrece en la Figura 8.

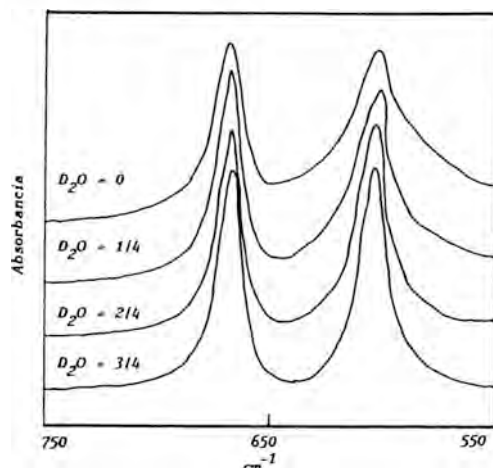


Figura 8. Evolución de las bandas de flexión antisimétrica del grupo aniónico en función al grado de deuteración.

La Figura 9 está dedicada a los movimientos de flexión de las diferentes especies hidratantes. Las bandas correspondientes a la flexión DOD, que en los espectros originales aparecen incluidas dentro de la gran banda correspondiente a la tensión antisimétrica ( $\nu_4$ ) del grupo sulfato, se han obtenido sustrayendo dicha banda tras la digitalización espectral. Es interesante la total identidad en la forma de las bandas HOH y DOD. La flexión HOD (grupo central de bandas) merece un comentario detallado. Como podemos ver en la Figura 10, son evidentes en ella cuatro componentes. Tales componentes se mantienen a lo largo de toda la gama de deuteraciones.

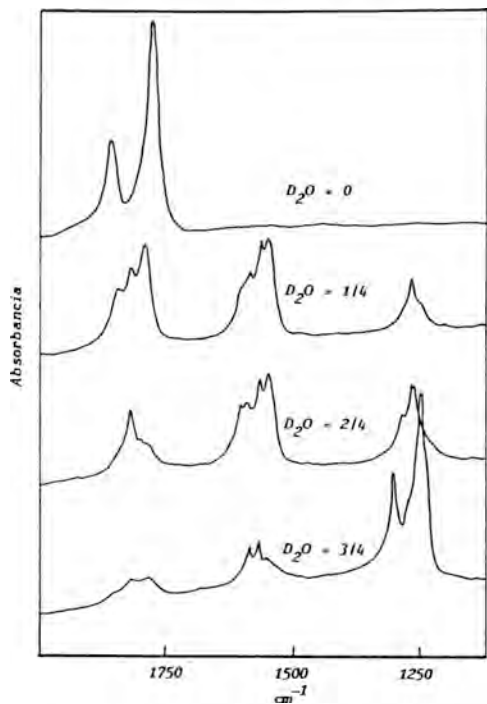


Figura 9. Evolución de la zona de flexiones HOH, HOD y DOD tras sustracción espectral de la tensión antisimétrica del grupo sulfato.

Además, el área integrada de la banda muestra, como ya se ha dicho, un comportamiento bimodal como vemos en la Figura 11. Se constata que el área integrada máxima corresponde a la muestra que contiene 1.5 moléculas de agua pesada por celda unidad. Seidl et al, en el ya citado trabajo, proponen una expresión algebraica que dé cuenta del número de especies HOD por celda unidad en función al contenido de agua ligera y agua pesada de la misma. Dicha expresión, que refleja una distribución aleatoria del deuterio a lo largo de las posiciones cristalográficas del protio, muestra que el máximo número de especies HOD se debe obtener cuando las concentraciones de agua ligera y agua pesada sean idénticas en la celda unidad. Esta aparente contradicción con nuestros resultados experimentales, nos llevó a realizar algunas experiencias sobre mezclas

líquidas agua ligera/agua pesada. Los resultados obtenidos en cuanto a las áreas integradas de los diferentes modos de

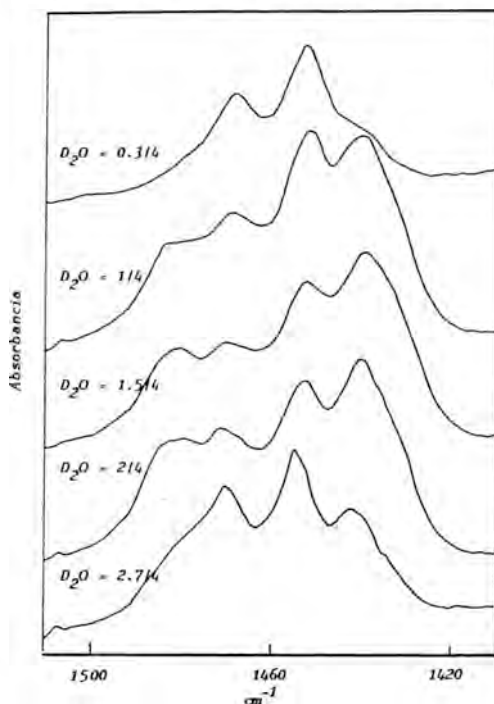


Figura 10. Ampliación de la flexión HOD en función del grado de deutерación. Son evidentes cuatro componentes diferenciadas.

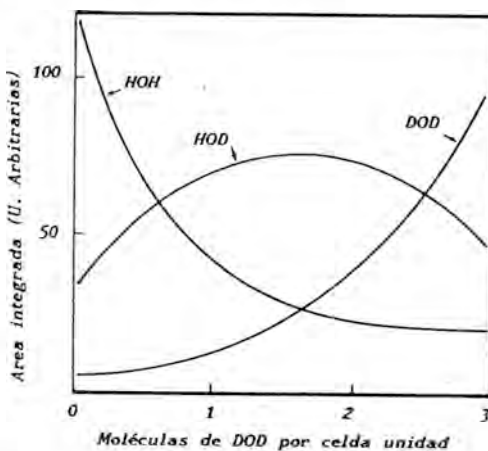


Figura 11. Evolución de las áreas integradas de los diferentes movimientos de flexión en función del grado de deutерación.

flexión, son en todo superponibles a los obtenidos en yesos parcialmente deuterados (ver Figura 12). Ello puede significar que, en contra de la suposición muchas veces mantenida, al utilizar la espectroscopía vibracional con fines cuantitativos no se debe perder de vista un hecho experimental: concentración de osciladores e intensidad de la banda no son parámetros necesariamente paralelos. De hecho, la intensidad de la banda de flexión HOD se vé fuertemente influída por la concentración de las restantes especies en la celda unidad: el agua ligera refuerza la intensidad integrada de la banda; el agua pesada, por el contrario, la reduce. De ahí que el máximo de intensidad integrada no se corresponda con el máximo estequiométrico de especies. Además, y éello nos parece importante, el comportamiento general de los osciladores es, en lo tocante a las respectivas áreas integradas, idéntico al que muestran en medio líquido.

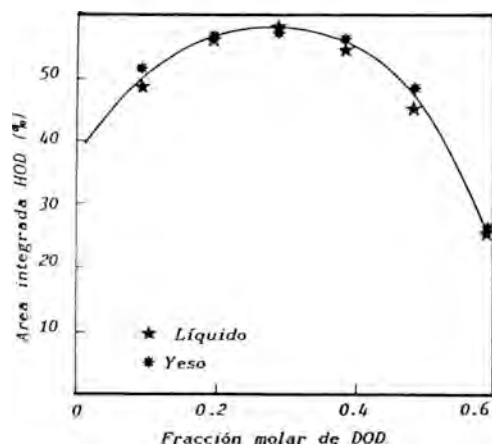


Figura 12. Comparación del comportamiento del área integrada de la flexión HOD en medio líquido y en yesos parcialmente deuterados.

## Discusión

La reflexión a propósito de los anteriores resultados experimentales, ofre-

ce algunos aspectos a considerar. En primer lugar, es menester explicar la complejidad de la banda de tensión OH. Parece arriesgado asumir que el comportamiento de la molécula de  $H_2O$  en el cristal resulte, simplemente, una extrapolación de su correspondiente conducta en estado libre. Algunos investigadores (Kling y Schiffer, 1969) indican que sería posible explicar la complejidad de la banda aceptando interacciones intensas no ya entre las propias moléculas de agua, sino entre osciladores OH pertenecientes a distintas entidades covalentes  $H_2O$ . Por otra parte, la aparición del doblete en el movimiento de flexión HOH, que como se ha visto muestra la presencia de tres componentes, puede suponer la existencia dinámica de osciladores  $H-O-H$  diferentes a las moléculas de agua de hidratación. Por último, está por justificar el acoplamiento vibracional intenso entre osciladores  $H_2O$  (en sus modos libracionales) y osciladores  $SO_4$ .

Finalmente, la aparición (espectroscópicamente diáfana) de especies mixtas HOD es difícilmente explicable mediante el modelo aleatorio de distribución D/H propuesto por Seidl et al. Ello supondría, en la práctica, aceptar la ruptura de las especies hidratantes al entrar a formar parte de la red cristalina. En estado líquido, el comportamiento resulta superponible. En

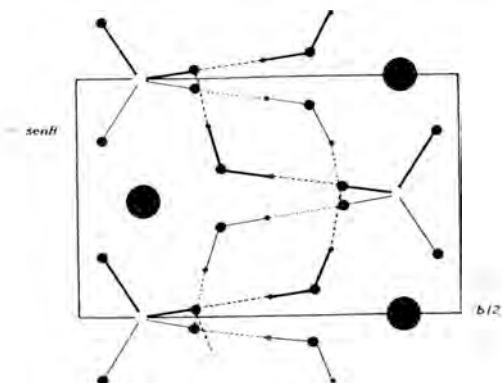
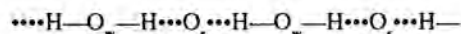


Figura 13. Estructura del yeso

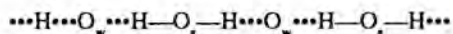


este caso, además, la teoría del equilibrio químico indica que el número de especies covalentes (estáticas) HOD ha de ser por completo minoritario. ¿Cómo explicar, entonces, el comportamiento en todo similar al observado en el cristal?

A nuestro juicio, existe una posible explicación a esta serie de cuestiones. La Figura 13 muestra la estructura del yeso. En ella, cada molécula de  $H_2O$  se encuentra enlazada mediante puente de hidrógeno a dos grupos aniónicos diferentes. Además, cada uno de los dos oxígenos ( $O_w$ ) de los grupos sulfato que participan en el enlace, se coordinan a su vez con dos moléculas de agua. Se crea así una estructura del tipo:



Pequeños movimientos del protón fuera de la línea  $O_w \cdots O_s$  debilitarían su propio enlace por puente de hidrógeno, reforzando así el enlace del hidrógeno vecino, entre los cuales el oxígeno del sulfato juega un papel de puente. Ello induciría la correspondiente relajación del enlace  $O_w-H$  implicado, con el consecuente reforzamiento de su vecino. De tal forma, la cadena anterior "resonaría" dinámicamente con otra de tipo:



creándose unas moléculas puramente virtuales  $H-O_s-H$ , con el oxígeno tetraédrico (perteneciente al grupo aniónico) formando parte de las mismas. Tales agrupaciones (esencialmente dinámicas y no visualizables, por ello, mediante metodologías estáticas) darían lugar a sus propios modos vibracionales de tensión y flexión, contribuyendo a complicar las zonas espectrales propias de las moléculas  $H_2O$  "reales" (covalentes). Ello supondría, por último, un considerable acoplamiento vibracional  $H_2O/SO_4$  que podría traducirse en la asimetría y complejidad de la banda de flexión antisimétrica ( $\nu_4$ ) del grupo anióni-

co.

Así, el papel estructural del agua en el yeso, no sería sólo el de un mero formador de puentes de hidrógeno que enlazaran débilmente las láminas conformadas por calcio y sulfatos. Crearía, además y sobre todo, estas mencionadas cadenas que contribuirían a estabilizar, cuando no a condicionar, la estructura estática, ya que la mencionada coordinación puede actuar como elemento homeostático, transfiriendo carga del catión hacia el anión. Nótese que tal estructura "resonante" ha de inducir estrictos condicionantes de carga, tamaño y afinidad electrónica de los iones participantes, ya que, obviamente, la valencia residual de los  $O_w$  se encuentra parcialmente saturada por los cationes  $Ca^{2+}$ . Cualquier sustitución catiónica dificultaría (o incluso destruiría) el modelo propuesto, al modificarse drásticamente la interacción  $O_w \cdots Ca^{2+}$ . Ello podría, en su caso, contribuir a la comprensión de la conservatividad ya señalada.

## Referencias

- Alfa, J.M. (1989) Estudio espectroscópico vibracional de ciertas propiedades químicas de la serie Yeso/Bassanita/Anhidrita. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid.
- Atoji, M., y Rundle, R.E. (1958) Neutron diffraction study of gypsum,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . *J. Chem. Phys.* 29:1306-1311
- Berenblut, B.J., Dawson, P. y Wilkinson, G.R. (1971) The Raman spectrum of Gypsum. *Spectrochim. Acta* 27A:1849-1863
- Berenblut, B.J., Dawson, P. y Wilkinson, G.R. (1973) A comparison of the Raman spectra of anhydrite and gypsum. *Spectrochim. Acta* 29A:29-36
- Berenblut, B.J. y Dawson, P. (1975) Environmental influences on sulphate ion vibrations. *Spectrochim. Acta* 31A:1541-1542
- Del Valle, A. (1989) Análisis mediante espectroscopía Raman de las propiedades vibracionales del agua y las soluciones acuosas. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid.

- Hass, M. y Sutherland, G.B.B.M. (1956) The infrared spectrum and crystal structure of gypsum. *Proc. Roy. Soc.(London) A*,236:427-444
- Kling, R. y Schiffer, J. (1969) The potential environment about the water molecule in gypsum. *Chem. Phys. Lett.* 3:64-66
- Kryshnamurthy, N. y SOOTS, V. (1971) Raman spectrum of gypsum. *Can. J. Phys.* 49:885-896
- Pake, G.E. (1948) Nuclear resonance absorption of hydrated crystals: fine structure of the proton line. *J. Chem. Phys.* 16:327-336
- Rull, F., Sobron, F. y Del Valle, A. (1988) ICORS 11. London.
- Rull, F. y Alia, J.M. (1989) Infrared and Raman studies of water molecules in gypsum. Georama-2. Toulouse
- Seidil, V., Knopp, O. y Falk, P. (1969) Studies of water in crystalline hydrates: gypsum. *Can. J. Chem.* 47:1361-1370

## Caracterización estructural de talcos: aplicación a los talcos de Charches (Granada)

Anselmo ACOSTA ECHEVARRIA<sup>1</sup>, José M<sup>a</sup>. ALIA ROBLEDO<sup>1</sup>, A. Carmelo PRIETO COLORADO<sup>2</sup> y Fernando RULL PEREZ<sup>2</sup>.

1 Laboratorio de Edafología y Mineralogía. Universidad de Castilla la Mancha. 13071 Ciudad Real.

2 Dpto. de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid. 47011 Valladolid.

**Abstract:** We present in this paper the spectroscopic characterization of natural talc from Charches (Granada) using Raman and IR techniques in the spectral range 4000-50  $\text{cm}^{-1}$ . The assignment of the observed bands is based on the correlation of an idealized unit cell with  $C_{2h}$  symmetry. New results from the OH vibration and libration bands arise by deconvolution of the band profiles using Fourier transform methods. These results allow us to establish a correlation between the cationic substitution in the octahedral and tetrahedral layers as deduced from chemical and XRD analysis and the modifications observed in frequencies and intensities.

**Key words:** Talc, spectroscopy IR, FTIR, Raman microprobe.

**Resumen:** Se han realizado los espectros micro-Raman y de absorción IR en el rango 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ , de un talco natural del yacimiento de Charches (Granada). Se han atribuido las diferentes bandas vibracionales, utilizando un modelo estructural biperiódico tridimensional, considerando las vibraciones fundamentales de sus unidades básicas constituyentes. La asignación de determinados modos de vibración se efectúa por deconvolución de los correspondientes espectros de absorción IR. Todo ello, junto con el análisis químico y mineralógico por difracción de Rayos-X, permite correlacionar las sustituciones catiónicas en la capa tetraédrica y octaédrica con las variaciones producidas en la estructura dinámico vibracional, poniendo de manifiesto las posibilidades de esta metodología combinada.

**Palabras clave:** Talco, espectroscopia micro-Raman, IR, FTIR.

### Introducción

El presente trabajo está enmarcado dentro de un programa de caracterización de talcos, mediante técnicas espectroscópicas y de difracción. Su objetivo fundamental consiste en establecer una correlación entre la estructura estática (obtenida por DRX), estructura dinámica vibracional (obtenida por espectroscopía

IR, FT-IR y micro-Raman) y la composición química.

El mineral estudiado procede de un yacimiento de Talco de Charches (Granada) situado en la vertiente sur de la Sierra de Baza, perteneciente geológicamente, a la unidad Rambla del Agua, dentro del conjunto "Manto del Mulhacén" (Acosta, 1979). La situación del yacimiento de Talco puede observarse en

la cartografía de la Figura 1 (punto 4), aproximadamente a unos 4Km. al suroeste de Charches. Su posición en la columna estratigráfica está indicada en la Figura 2. La serie se inicia en su muro con conglomerados cuarcíticos de cemento pelítico, encima, las rocas más representativas de la formación son un conjunto meta-pelítico de 180m. de potencia máxima, con intercalaciones de bancos cuarcíticos, terminando la secuencia con un paquete carbonatado al que se llega por una zona de transición constituida por calcoesquistos, serpentinas, gneises y anfibolitas. El conjunto está atravesado por rocas básicas y ultrabásicas de dimensiones muy variables.

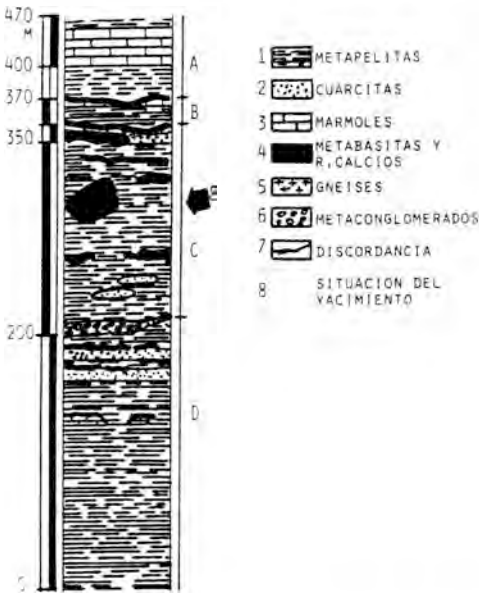


Fig. 1.-Columna estratigráfica del yacimiento de Talco Charches (Granada).

El talco se presenta en forma de vetas y lentejones cuyas dimensiones mayores se extienden según las direcciones definidas por las superficies de esquistosidad de las rocas encajantes. El mineral está constituido por un talco de gran pu-

reza, de aspecto blanco y suave con abundantes plieguecillos en su interior. Dentro de las masas de Talco se encuentran nodulos de cuarzo lechoso recristalizado, en cuyo interior se detectan al microscopio pajuelas de talco y mica blanca.

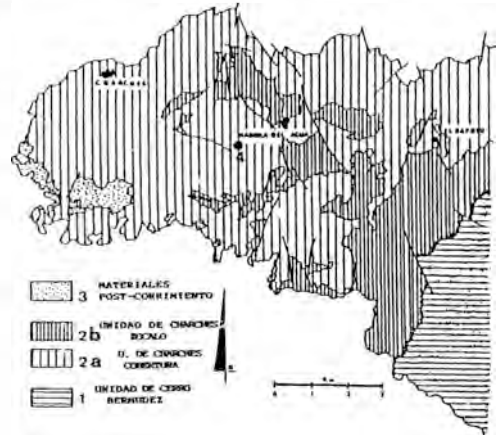
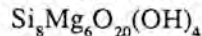


Fig. 2.-Situación cartográfica de la mineralización del yacimiento de talco estudiado.

Cristaliza en el sistema monoclinico y para su estudio vibracional puede considerarse como una estructura idealizada basada en el politipo 1M de micas. Esta aproximación ideal es utilizada para el análisis de talcos por Ishii et al. (1967) y por Rosasco & Blaha (1980). Pertenece al grupo de simetría  $C_{2h}$ , estando constituido por dos láminas de silicato con disposición hexagonal distorsionada, junto a un extracto interlaminar de tipo "Brucítico", dando lugar a una estructura diperiódica tridimensional, 2:1, característica de gran número de Filossilicatos, que tiene como fórmula general:



La celda unidad posee dos fórmulas estructurales. Las dos hojas tetraédricas se enlazan en la lámina 2:1 con una hoja octaédrica. Esto es posible, porque la lámina tetraédrica superior está invertida apuntando sus oxígenos apicales hacia abajo para poder ser compartidos por la

capa octaédrica inferior. Ambos planos de aniones octaédricos poseen la misma composición de O y OH. (Brindley & Brown, 1980).

El análisis vibracional se hace considerando esta proximación a la estructura ideal, observándose que los registros experimentales se ajustan bastante bien a las predicciones teóricas. Así pues, las vibraciones moleculares del cristal pueden ser asignadas por el estudio de las vibraciones fundamentales de sus unidades constituyentes, con entidad química propia e interconectadas entre sí; es decir grupos oxhidrilos, anión silicatado y cationes octaédricos.

Este modelo interpretativo de las diferentes bandas observadas viene condicionado por la carencia de monocristales en la muestra estudiada, que imposibilita la utilización precisa de la hipótesis molecular (Poulet y Mathieu, 1981). A su vez se apoya, con ligeras modificaciones, en el método general de filosilicatos definido para espectros de absorción por Ishii et al., (1967) y utilizado de modo general en Filosilicatos por Far-

mer (1974) y Lazarev (1972), como de manera particular en talcos por Rosasco & Blaha (1978 y 1980).

Las vibraciones de tensión  $\nu(\text{OH})$  están localizadas en la región comprendida entre  $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ , siendo su separación prácticamente completa del resto del espectro; las vibraciones de deformación OH, se observan en la zona  $600\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ , que a pesar de estar bastante enmascarado ofrecen una gran utilidad. Las vibraciones de tensión y deformación de la lámina silicatada aparecen en las regiones  $700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  y  $130\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, acopladas débilmente con otras vibraciones estructurales, y con movimientos vibro-traslacionales de los grupos OH.

## Experimental

Los análisis químicos se han efectuado por absorción atómica con un equipo Philips Pye-Unicam SP9 reflejándose los resultados en la Tabla 1, así como la fórmula mineralógica del talco utilizado. Se

ELEMENTOS MAYORITARIOS		ELEMENTOS TRAZAS		$\cdot(001)$	$d_{001} \text{Å}$	$I/I_0$
SiO <sub>2</sub>	62.37 %	Cu	0 p.p.m.	002	9.3409	96.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.87 %	Zn	17 p.p.m.	004	4.6766	15.18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60 %	Ni	32 p.p.m.	006	3.1120	100.00
MgO	28.71 %	Co	14 p.p.m.	008	2.3339	1.34
CaO	0.37 %	Cr	23 p.p.m.	0010	1.8681	5.48
Na <sub>2</sub> O	----	Sr	12 p.p.m.	0012	1.5570	3.19
K <sub>2</sub> O	----	Li	10 p.p.m.	0014	1.3345	2.10
TiO <sub>2</sub>	----	Rb	0 p.p.m.	0016	1.1682	0.89
F	0.10 %			0018	1.0384	0.51
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	4.93 %			0020	0.9348	0.83
TOTAL	99.85 %					

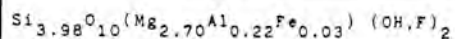


Tabla 1.-Análisis químicos y Fórmula mineralógica del Talco de Charches. Reflexiones Basales en agregado orientado.

observa la presencia de Aluminio que entrará como sustituyente en la capa tetraédrica Al(IV) y octaédrica (VI) aunque en esta con mayor cuantía. También se detecta una sustitución de  $Mg^{+2}$  por  $Fe^{+2}$  cercana al 0.6% (en óxido metálico) en la capa octaédrica. En esta Tabla se recogen también las principales reflexiones basales con su espaciado reticular y la relación de intensidades, obtenidos sobre agregados orientados, utilizando un equipo de XRD, SIGMA 2080 de YOBIN IVON, con radiación  $K\alpha(Cu)$ . Los agregados orientados se han preparado utilizando polvo policristalino con floculación por ultrasonidos en dispersión acuosa, según el método de Triki (1973).

Los espectros de absorción IR se han realizado sobre pastillas de KBr con concentración del 1% y filmes de Nujol con equipos a) Dispersivo Philips Pye-Unicam 9520 que abarca el intervalo  $4000-200cm^{-1}$  y b) FT-IR Matson Gygnus-100, en su modo macroscópico (intervalo  $4000-50cm^{-1}$ ), respectivamente.

Los registros micro-Raman han sido obtenidos con un espectrómetro Dilor-XY en retrodifusión perpendicular al plano basal (001) y con objetivo x50. La radiación excitatriz procede de un laser de  $Ar^+$ , de longitudes de onda de 514.5 y 488.0 nm, utilizando una potencia de 150-400 mW, con resolución de  $1 cm^{-1}$ .

## Resultados y discusión

La relación de frecuencia e intensidades relativas de las bandas de absorción FTIR, y micro-Raman, se recogen en la Tabla 2, con su atribución correspondiente, que pasamos a discutir.

Las vibraciones de tensión de los grupos OH, dan bandas intensas, tanto en IR como en micro-Raman. Estos registros se recogen en la Fig.3. Se observa la presencia de una gran banda situada a  $3678 cm^{-1}$  en IR, ( $3685 cm^{-1}$  en

Raman) que presenta a su vez un hombro, perfectamente definido en ambos registros, con frecuencias de  $3672 cm^{-1}$  y ( $3681 cm^{-1}$ ), respectivamente. A su vez se observa una banda de menor intensidad centrada a  $3663 cm^{-1}$  en IR y  $3666 cm^{-1}$  en Raman.

Tabla 2.-Frecuencias e intensidades micro-Raman y FT-IR sobre talco de Charches. Atribución de modos fundamentales

M-RAMAN $cm^{-1}$		FT-IR $cm^{-1}$		ASIGNACION
64	w			BRUCITA MODOS DE LA RED
79	w	75	w	
85	w			
95	vw			
109	w			
116	w			
		130	w	✓ (Mg-O)
151	vw	150	vw	
195	m	190	vw	✓ <sub>3</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
267	vw	260	vw	
293	w			✓ (Mg-O)
323	vw			
337	vw			✓ (Mg-O)
361	m	375	w	
382	vw	392	m	✓ <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) OH-Traslac.
434	w	424	m	
		440	m	
		450	s	
466	vw	465	s	⊥ BRUCITA
514	vw	528	m	
567	vw			✓ <sub>5</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) OH-Libración ✓ Si-O-Si
		660	vw	
677	s	673	vs	Mov. SiAl(OH)
		686	s	
		720	w	
793	w			✓ <sub>4</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
817	vw			
842	w			✓ <sub>1</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
918	vw			
939	vw			1018 vs
1017	vw			
1050	vw			
1079	vw			
		1665	w	✓ (OH) (Fe) ✓ <sub>5</sub> (OH) (Mg) ✓ <sub>as</sub> (OH) (Mg)
		1820	vw	
		1930	vw	
3666	w	3663	w	
3681	vs	3672	m	
3685	w	3678	m	

VW: MUY PEQUEÑA, W: PEQUEÑA, M: MEDIA, S: GRANDE Y VS: MUY GRANDE

La presencia de hombros desplazados hacia las bajas frecuencias en IR y hacia

las altas en Raman, induce a pensar que su origen proviene de los acoplamientos simétrico y antisimétrico de los osciladores (OH), siendo como es bien conocido por las reglas de selección, que las in-

tensidades observables en IR son altas para la vibración antisimétrica mientras que en Raman son altas para la vibración simétrica.

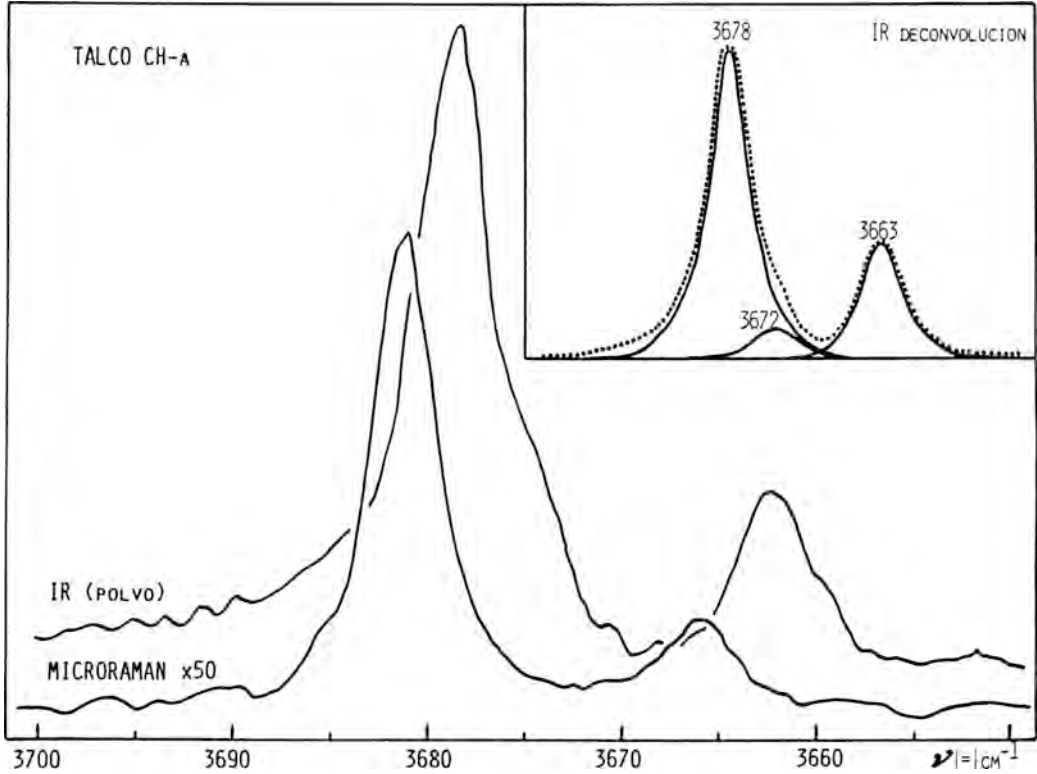


Fig. 3.-Micro-Raman e IR del talco Ch-a en la región de tensiones  $\nu(\text{OH})$ . Deconvolución por series de Fourier en bandas componentes del espectro de absorción IR.

Un análisis del perfil de la banda IR mediante un método de deconvolución a través de la transformada de Fourier permite observar claramente una banda a  $3672 \text{ cm}^{-1}$  tal como se recoge en la Fig. 3. Análogo resultado se obtiene en el correspondiente registro Raman para la componente a  $3685 \text{ cm}^{-1}$ .

Así, atribuimos las bandas a  $3672$  y  $3678 \text{ cm}^{-1}$ , observadas en IR y los picos a  $3681$  y  $3685 \text{ cm}^{-1}$  en los registros Raman, a las vibraciones de tensión simétrica y antisimétrica respectivamen-

te, de los grupos (OH) en la capa octaédrica.

Esta atribución es congruente con la efectuada por Rosasco & Blaha (1980) para talcos y Shirozu (1980 y 1985) para Cloritas, estando las frecuencias de estas bandas controladas por el catión octaédrico,  $\text{Mg}^{+2}$ . La presencia de  $\text{Al}^{+3}$  y  $\text{Fe}^{+2}$  sustituyendo a  $\text{Mg}^{+2}$  en la capa brucítica, provoca la presencia de otra banda de tensión  $\nu(\text{OH})$ , desplazada hacia más bajas frecuencias,  $3663 \text{ cm}^{-1}$  en IR y  $3666 \text{ cm}^{-1}$  en Raman, que presumiblemente

tendrá componentes simétricos y antisimétricos en ambos registros aunque muy debiles.

El calculo de la relación de intensidades integradas entre esta banda y la situada a  $3678\text{ cm}^{-1}$ , refleja el mismo valor que la relación  $\text{Mg}^{+2}/(\text{Fe}^{+2} + \text{Al}^{+3})$  ofrecida por el análisis químico.

Esta vibración depende de la cantidad de  $\text{Mg}^{+2}$  sustituido, siendo independiente del tipo de catión y carga de los sustituyentes (Wilkins & Ito, 1967; Farmer, 1974).

Las vibraciones de la capa silicatada son atribuidas según Rosasco & Blaha (1980), los cuales consideran un modelo simplificado basado en la interacción dipolo-dipolo para el cálculo de frecuencias. Los modos de la lamina silicatada  $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{C}_{6v})$  son calculados por Ishii et al. (1967) repartiéndose en especies de simetría  $A_1$ ,  $E_1$  y  $E_2$  (activos en Raman) y  $A_1$  y  $E_1$  activos en IR.

En las Figs.4 y 5 se presentan los resultados obtenidos en la región  $50\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  mientras que las atribuciones efectuadas son recogidas en la Tabla 2. No

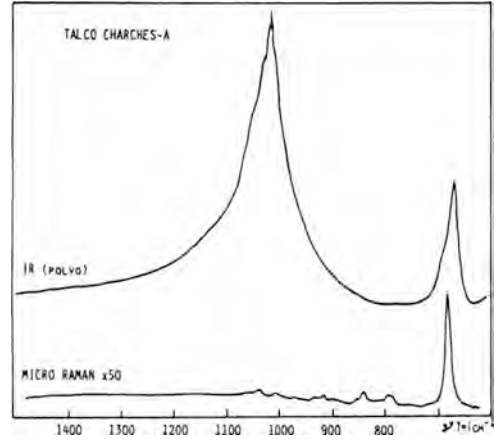


Fig. 4.-Micro-Raman e IR de talco Ch-a (Granada), en la región de  $600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$

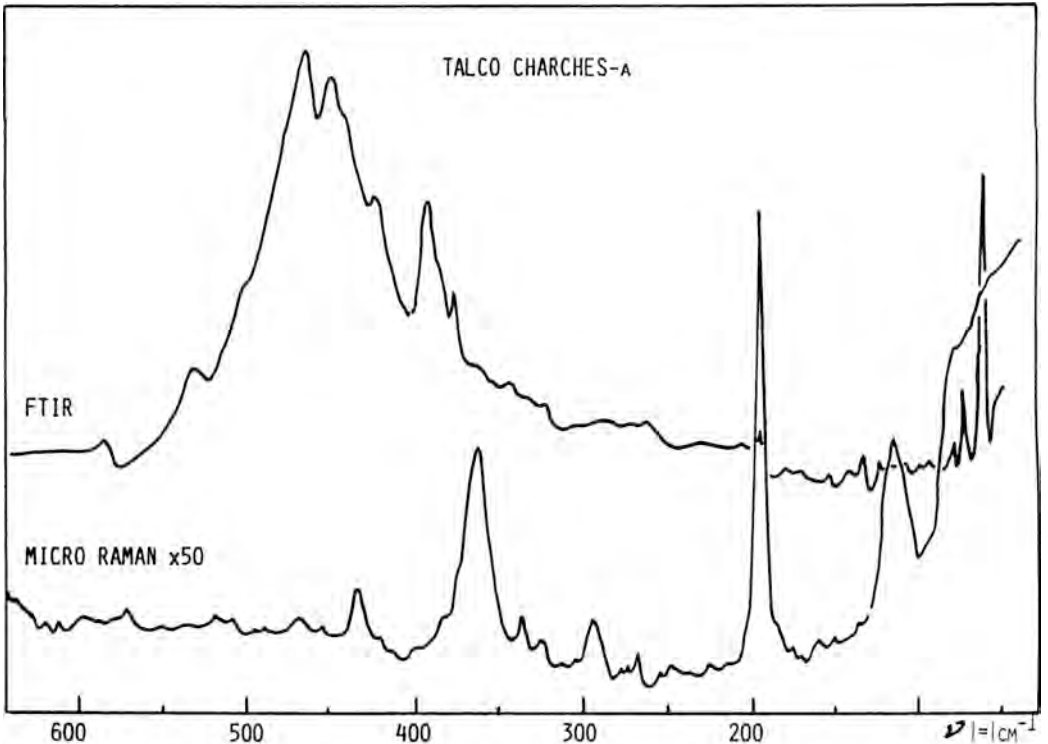


Fig. 5.-Micro-Raman y FTIR de Talco Ch-a (Granada) en la región de  $50\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ .



obstante, merece especial atención una banda situada en torno a  $675\text{ cm}^{-1}$  cuyo perfil es muy diferente en IR y Raman, (Fig. 6). Este pico generalmente atribuido a vibraciones simétricas de la lámina ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ ) es en nuestra opinión atribuible a movimientos vibratoriales (OH), que serán perturbados por la presencia de los iones sustituyentes en la capa octaédrica. Esta atribución es congruente con la deducida para cloritas, y basada en estudios de deuteración de Shirozu & Ishida (1982) y Shirozu (1985). Estos mismos autores atribuyen las débiles bandas situadas en torno a  $800\text{ cm}^{-1}$  como libraciones (OH) acopladas con la capa silicatada. Un análisis del perfil de la banda por deconvolución a través de series de Fourier presenta tres componentes centradas a  $660$ ,  $673$  y  $686\text{ cm}^{-1}$ . Una atribu-

ción completa de esta zona en la que se incluya la posible presencia de interacciones con los modos de deformación Si-O-Si esta en curso y será objeto de estudios posteriores.

Finalmente cabe destacar la banda observada a  $361\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la vibración fundamental Mg-O del poliedro de coordinación octaédrico alrededor del catión, esta banda se encuentra muy próxima al valor de la banda  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , en solución acuosa ( $\approx 400\text{ cm}^{-1}$ ).

Así pues se pone de manifiesto el interés de conjugar diversas técnicas espectroscópicas para poder ahondar en la relación existente entre estructura estática y dinámica de Filosilicatos, de marcado interés tecnológico, para un mejor conocimiento de sus propiedades.

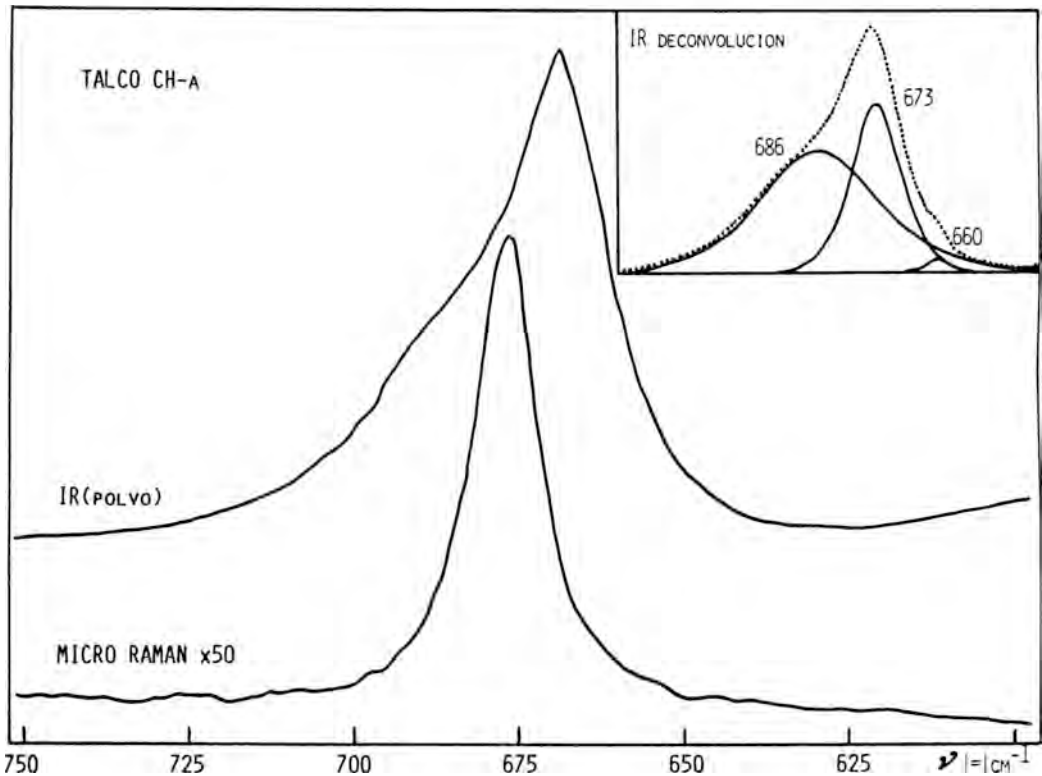


Fig. 6.-Micro-Raman e IR de la región de  $675\text{ cm}^{-1}$ . Deconvolución en bandas componentes del espectro de absorción IR, por series de Fourier.

## Referencias

- Acosta,A. (1979): Estudio mineralógico, geológico y genético de los yacimientos de talco del SE de España. *Tesis Doctoral*. Univ. de Granada.
- Farmer,V.C. (1974): The infrared Spectra of Minerals. ed. Miner.Soc.London. **1**, 331-363.
- Ishii,M., Shimanouchi,T., Nakahira,M. (1967): Far infrared absorption spectra of Layer Silicates. *I.Chim.Acta*, **1:3**, 387-392.
- Lazarev,A.N. (1972): Vibrational Spectral and Structure in Silicates. ed. Consultants Bureau, New-York.
- Poulet,H. & Mathieu,J.P. (1970): Spectres de vibration et symetrie des cristaux. Gordon & Breach ed. París. 54-144.
- Rosasco,G.J. & Blaha,J.J. (1980): Raman microprobe Spectra and Vibrational Mode Assignments of Talc. *Applied Spectros.* **34(2)**, 140-144.
- \_\_\_\_ (1978): Raman microprobe Spectra of Individual Microcrystals and Fibers of Talc, Tremolite, and Related Silicate Minerals. *Anal.Chemistry*. **50(7)**, 892-896.
- Shirozu,H. (1980): Cation distribution, Sheet Thickness, and O-H space in trioctahedral Chlorites -an X-ray and infrared study. *Mineral.J.* **10**, 14-34.
- \_\_\_\_ (1985): Infrared spectra of trioctahedral Chlorites in relation to chemical composition *Clay Science* **6**, 167-176.
- \_\_\_\_ & Ishida,K. (1982): Infrared study of Chlorites *Mineral. J.* **11**, 161-171.
- Triki,R (1973): Mise au point d'une technique de coupes minces pour l'etude des mineraux par microdiffraccion electronique. Minerals argileux. Tesis Doctoral. Imp.Univ. Louis Pasteur. Strasburgo. 143 p.
- Wilkins,R.W.T. & Ito,J. (1967): Infrared Spectra of some synthetic talcs, *Am. Miner.* **52**, 1649-1661.

## Caracteres estructurales de las fases interstratificadas irregularmente: Kerolita/Estevensita

José Luis MARTIN DE VIDALES (\*); José M<sup>a</sup> ALIA (\*\*); Francisca GARCIA NAVARRRO (\*\*) y Fernando RULL (\*\*\*)

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

(\*\*) Laboratorio de Edafología-Mineralogía. Universidad de Castilla-La Mancha. Ronda de Calatrava s/n. Ciudad Real.

(\*\*\*) Departamento de Física Materia Condensada, Cristalografía-Mineralogía y Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid.

**Abstract:** Structural features of very high disordered 2/1 trioctahedral phyllosilicates from Madrid Basin, are studied. Application of Fourier methods to diffraction patterns shows that these materials are formed by random kerolite/stevensite mixed-layered phases ( $R=0$ ) with 80%-50% of kerolite layers and also, a very low particle size, a mean of three unit cells stacked in the  $c$  direction. IR spectrum deconvolution on -OH stretching and bending regions indicates five different water types. External surface areas measurements ( $N_2$ , B.E.T.) shows anomalous high values (240-320  $m^2/gr$ ). These studies point out a very high possibilities in its catalytic and surface chemistry applications.

**Key words:** Kerolite/stevensite, mixed-layer, particle size, IR spectroscopy, external surface areas ( $N_2$ , BET).

**Resumen:** Se estudian los caracteres estructurales de filosilicatos 2/1 trioctaédricos muy desordenados procedentes de la Cuenca de Madrid. La aplicación de métodos basados en la transformación de Fourier a los estudios de DRX han permitido establecer que se tratan de fases interstratificadas kerolita/estevensita irregularmente ( $R=0$ ) en las que los % de kerolita varían entre un 80% y un 50%, mostrando dominios coherentes de tres láminas por partícula según la dirección del eje  $c$ . La deconvolución de los espectros de absorción IR en las regiones de tensión y libración de los grupos -OH, indican la presencia de cinco tipos de  $H_2O$  bien diferenciadas. Las medidas de superficie específica ( $N_2$ , B.E.T.), muestran valores anómalamente elevados para los filosilicatos: 240-320  $m^2/gr$ . Estos estudios indican sus posibles aplicaciones en el campo de la catálisis y química de superficies.

**Palabras clave:** Kerolita/estevensita, interstratificación, tamaño de partícula, espectroscopía IR, Superficie específica ( $N_2$ , BET).

### 1. Introducción

El estudio mineralógico de materiales lútficos rosas de la Cuenca de Madrid (Martín de Vidales et al., 1988), puso de

manifiesto que éstos se encontraban constituidos por fases magnésicas muy puras correspondientes a filosilicatos 2/1 de "carácter intermedio" entre el término estequiométrico kerolita ( $x=0$ ) y una fase

magnésica de tipo estevensítico. Asimismo, mediante la aplicación de técnicas de microscopía electrónica de barrido se observó que estas fases mostraban un origen claramente coliforme, manifestado por su pequeño tamaño de partícula.

Brindley et al. (1977), en sus estudios sobre la naturaleza de la kerolita, y su relación con el talco y la estevensita indicaron que "los materiales denominados kerolíticos siempre son de tamaño de grano muy fino y, frecuentemente, se encuentran en asociación con talco y estevensita.....mostrando además perfiles de difracción de rayos-X (polvo desorientado), con bandas muy anchas que indican un tamaño cristalino muy pequeño, un desorden estructural extremo o presentando ambos caracteres simultáneamente". Con anterioridad Maksimovic (1966), indicó que la kerolita es un filosilicato 2/1 con un espaciado  $d_{001}$  a 10 Å, que presenta proporciones variables de láminas expandibles, describiéndolo como un "material empaquetado al azar cuyos parámetros *a* y *b* son aproximadamente iguales a los del talco y la estevensita.

Recientemente y, dada la escasez de este tipo de materiales en la naturaleza, se han publicado muy pocos estudios sobre materiales de carácter kerolítico. Cabe resaltar a este respecto, el trabajo de Eberl et al., (1982) donde se aborda el estudio sobre el posible origen de minerales interstratificados irregularmente kerolita/estevensita, en los que el componente expandible es mayoritario. Por otra parte, Jones (1986) y Jones & Galán (1988) realizan sendos trabajos de revisión en los que se abordan parcialmente estos materiales; destacan las importantes consideraciones físico-químicas empleadas para explicar la génesis de estos materiales.

Después de una exhaustiva revisión bibliográfica sobre estudios estructurales de minerales de carácter parcial o total-

mente kerolítico, hemos podido constatar la escasez de resultados recientes, excepción hecha de la serie kerolita-pimelita (fases níquelíferas), tanto naturales como sintéticas. Todas estas consideraciones, así como las importantes propiedades que en el campo de la catálisis presentan estos materiales, han dado lugar a que en este primer trabajo abordemos su estudio estructural mediante la aplicación de técnicas de difracción de rayos-X, espectroscopía de absorción IR y medidas de superficie específica ( $N_2$ , B.E.T.). En los estudios espectroscópicos y difractométricos, la aplicación de métodos basados en la transformada de Fourier, permitirán determinar específicamente la naturaleza estructural de estos materiales.

## 2. Materiales y Métodos

Los materiales seleccionados corresponden a niveles rosáceos muy puros de la "Unidad Intermedia del Mioceno" de la Cuenca de Madrid, descritos en la guía de excursiones preparada con motivo del VI Congreso del Grupo Europeo de Arcillas (Leguey & Doval, 1987), otros aún inéditos y los recogidos en Martín de Vidales et al. (1988).

Los estudios por difracción de rayos-X se han realizado a partir de muestras desorientadas al azar y en muestras previamente homoionizadas en sodio y preparadas a partir de suspensiones tratadas con ultrasonidos y orientadas en portamuestras de vidrio. En este sentido, destaca la imposibilidad física de que las muestras queden orientadas después de secas, con independencia de los dispersantes utilizados (hexametáfosfato sódico o NaOH a pH=10), de la relación fase sólida/fase acuosa en la suspensión o del tiempo de tratamiento con ultrasonidos; un comportamiento similar fue observado por Wiewióra et al. (1982) para minerales de la serie kerolita-pimelita.

Esta característica, aparentemente anómala, debe encontrarse en relación con el pequeño tamaño de partícula, aspecto que será abordado más adelante. Aun así, este comportamiento no supone impedimento alguno para el estudio de los espaciados  $d_{001}$  comprendidos en la región  $2^\circ(2\theta)$ - $15^\circ(2\theta)$ . Para la obtención de los diagramas de difracción de rayos-X, se ha utilizado un equipo de difracción de polvo Siemens D-500 utilizando la radiación  $K\alpha$  del Cu, monocromador de grafito, rendija de divergencia de  $1^\circ$ , una velocidad de barrido de  $0.04^\circ(2\theta)$  por segundo y una anchura de pico estándar de  $0.6^\circ(2\theta)$ , siendo las condiciones de trabajo de 20mA-40Kv. Para las muestras de polvo desorientadas al azar los barridos se realizaron en el intervalo  $2^\circ(2\theta)$ - $80^\circ(2\theta)$ ; para las muestras orientadas, los diagramas se obtuvieron entre  $2^\circ(2\theta)$  y  $30^\circ(2\theta)$ . La calibración del difractómetro se llevó a cabo utilizando tetradecanol como patrón externo (Brindley, 1981), obteniendo un coeficiente de variación entre los espaciados observados y calculados de 0.475%, lo que supone unas extraordinarias condiciones de medida. Los picos obtenidos fueron refinados e integrados utilizando el programa DACO-MP incorporado en el equipo de difracción. El estudio de la interstratificación kerolita/estevensita y la distribución de tamaños de partícula, se ha realizado utilizando el programa NEWMOD, una nueva versión del programa descrito por Reynolds (1980), que incluye un algoritmo que permite calcular el espesor de los cristalitas (Bethke & Reynolds, 1986), así como las correcciones referentes a los factores de Lorentz, polarización y grado de orientabilidad (Reynolds, 1986).

El análisis químico total de la muestra monomineral y representativa de las aquí estudiadas, se realizó por fluorescencia de rayos-X. Las determinaciones de las capacidades totales de cambio

(CEC) se llevaron a cabo por saturación en  $Na^+$  a partir de una disolución 1N de NaAc 1N con posterior intercambio por  $NH_4^+$  a partir de una disolución de  $NH_4Ac$  (Jackson, 1985). La determinación de  $Na^+$  en disolución, equivalente a la CEC, se realizó utilizando un electrodo selectivo de sodio. Las determinaciones de superficies específicas externas se realizaron en un equipo B.E.T., a partir de la cinética de desgasificación de  $N_2$ .

Los espectros de absorción IR se han obtenido mediante la técnica de la pastilla de KBr al 2% en peso. Los espectros se registraron en la región  $4000-200cm^{-1}$  en un equipo Philips-PYE unicam-9520. Los espectros se procesaron mediante un programa de autodeconvolución por series de Fourier desarrollado por nuestro equipo de trabajo (Rull & de Saja, 1986; del Valle, 1989).

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Difracción de rayos-X.

En la figura 1, se recoge un diagrama de polvo desorientado representativo de estos materiales (muestra 1, total). Se observa una banda muy ancha de difracción hacia ángulos bajos con un máximo a  $10.31 \text{ \AA}$ . Por otra parte, no parece que exista otro tipo de mineral que no

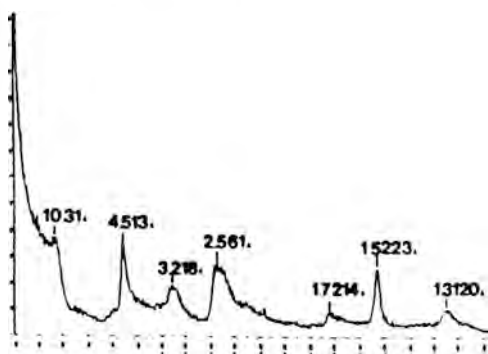


FIGURA 1.- Diagrama de difracción de rayos-X. Polvo desorientado. Muestra 1 (Fracción total).

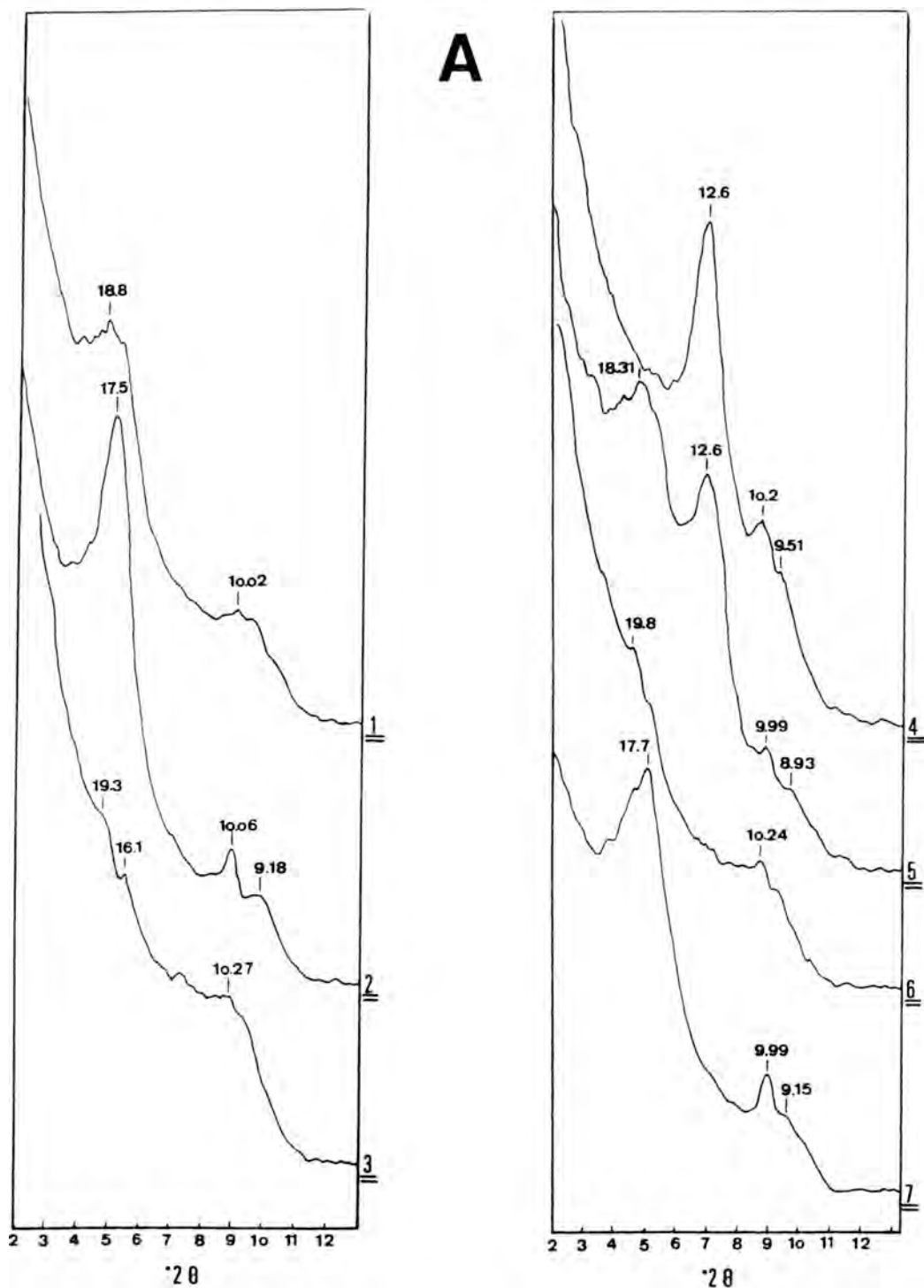
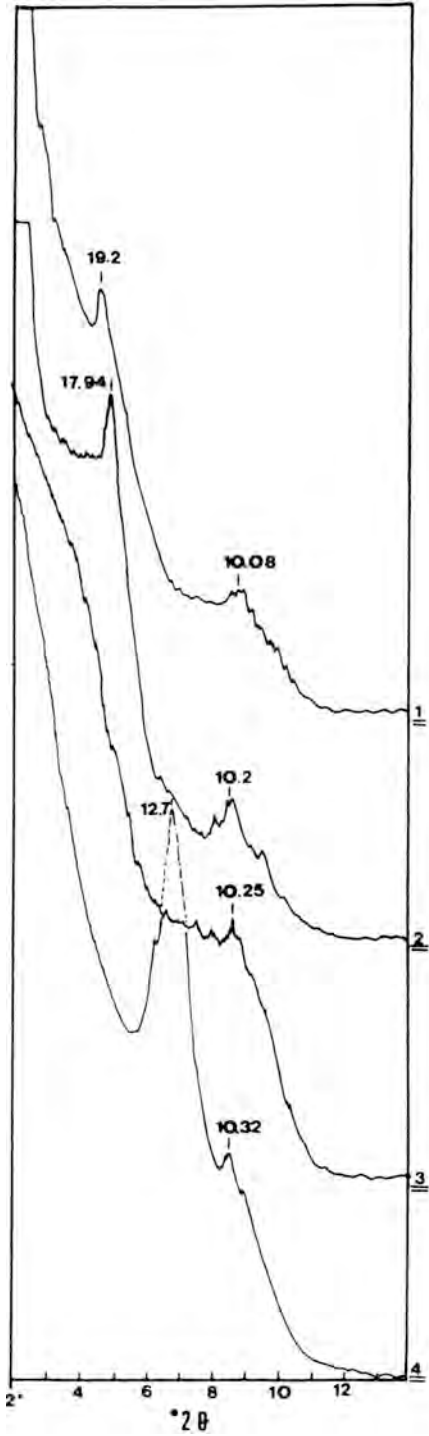
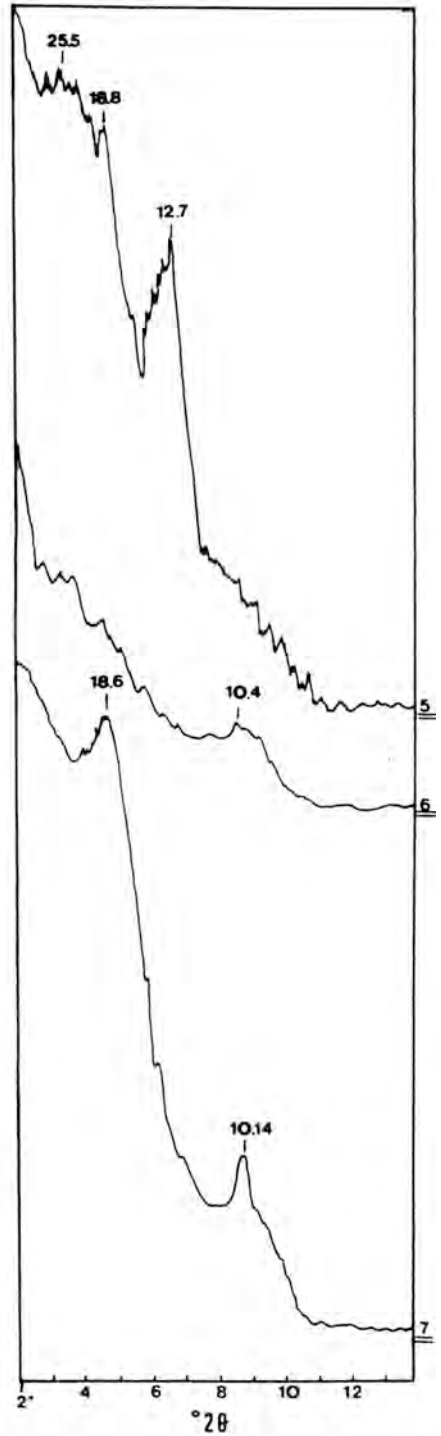


FIGURA 2.- Diagramas de difracción de rayos-X. Muestras orientadas homoionizadas en  $\text{Na}^+$  y solvatadas en atmósfera saturada de etilén-glicol a  $40^\circ\text{C}$ , durante 72 horas (fig. A) y 120 días (fig. B).



**B**



sea filossilicato 2/1. Asimismo, se observa la presencia de todas las bandas

bidimensionales hk de los filossilicatos 2/1. Además, la banda 060 situada a 1.5223

A, indica el caracter trioctaédrico del filosilicato 2/1. La totalidad de las muestras estudiadas, presentan diagramas de polvo desorientado similares; las muestras 4, 5 y 8 presentan además sepiolita (12 Å) asociada al mineral reseñado.

En las figuras 2a y 2b, se recogen los diagramas orientados de las muestras estudiadas, después de haber sido tratadas en atmósfera saturada de etilenglicol durante 72 horas y 120 días respectivamente. Estos tratamientos con el tiempo, se realizaron debido a que la cinética de intercalación de etilenglicol en posición interlamina se produce de forma muy lenta; hasta después de 100 días aproximadamente, con ligeras variaciones para cada muestra, no se alcanzaba el equilibrio. En la figura 2b, se observa una expansión muy irregular. Además, la secuencia irregular e irracional de los espaciados basales sugieren que estos minerales deben estar formados por la interstratificación de dos tipos de láminas diferentes (Reynolds, 1980). Por otra parte, debido a que los tratamientos de glicolación expanden la reflexión basal de la esmectita hasta un máximo cercano a 17 Å (Brindley, 1966), este tratamiento permite diferenciar componentes laminares no expandibles. Se distinguen así hombros en torno a 10.2 Å superpuestos a las reflexiones anchas de los componentes esmectíticos expandidos, incluso después de prolongados tratamientos de glicolación (fig. 2b). En las muestras 4, 5 y 8, esta última no mostrada, se distinguen nítidamente reflexiones muy anchas a 12.6-12.7 Å, que parecen sugerir la presencia de sepiolita de bajo grado de ordenamiento debido a la escasa definición o ausencia del resto de las bandas características de esta fase. En la Foto 1, obtenida por Microscopía electrónica de transmisión de la muestra 5, se evidencia la presencia de fibras de sepiolita con tamaños medios  $<1.5\mu\text{m}$ . Además, estas últimas parecen encontrarse relacionadas

textural y morfológicamente con los bordes fibrilares que muestran las morfologías glomerulares del mineral 2/1.

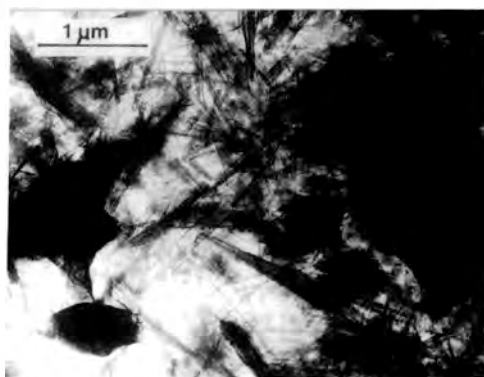


FOTO 1.- Microscopía electrónica de transmisión (Muestra 5). Ver texto.

De los estudios por DRX parece deducirse que por la anchura de las reflexiones, los efectos de difusión a bajos ángulos y la irracionalidad de los órdenes de difracción probablemente estos materiales se encuentran formados por dominios coherentes con muy pequeño número de láminas por partícula y, por lo discutido anteriormente, formando interstratificados irregulares entre dos tipos de láminas diferentes.

El carácter trioctaédrico de estos minerales, su pequeño tamaño de partícula, el alto grado de desorden estructural observado (fig. 1) y los caracteres de interstratificación observados, parecen indicar inicialmente que estos materiales se encuentran constituidos por un componente laminar sin carga, de tipo kero-lítico, y un componente lamina-re expandible de tipo esmectítico y carácter trioctaédrico (saponita, estevensita o hectorita). Este problema sólo puede resolverse a partir del conocimiento cristalquímico de estos materiales y de la modelización matemática de sus diagramas de difracción.



3.2. Caracteres cristaloquímicos.

En la tabla 1, se recoge el análisis químico total y algunas propiedades fisico-químicas de la muestra 1. Las restantes muestras presentan características similares. Del análisis de los resultados, destacan los elevados % de SiO<sub>2</sub> y MgO, mostrando contenidos muy inferiores el resto de los óxidos constituyentes. Estos resultados, confirman el carácter trioctaédrico y, específicamente magnésico, del mineral. La fórmula estructural se ha calculado asumiendo un contenido aniónico de -44 equivalentes por celda unidad. A la vista de este resultado, se deduce que el componente expandible esmectítico es de tipo estevensítico ya que el origen de la carga estructural es debido a la presencia de huecos octaédri-

cos no ocupados. En este caso, la carga tetraédrica es nula debido a la ausencia de sustituciones de Si por Al; en el resto de las muestras (resultados no mostrados), el porcentaje de carga tetraédrica es prácticamente insignificante. Por otra parte, la ausencia de sustituciones de Mg por Li en posiciones octaédricas, descarta el carácter hectorfítico para el componente esmectítico del mineral. El componente no expandible de la fase interestratificada no puede tratarse de illita, dado que los perfiles de difracción no se ajustan a los modelos teóricos para interestratificados illita/estevensita (Reynolds & Hower, 1970) y, además, el mineral presenta muy escasos contenidos de K y Al como para mostrar un carácter illítico (Srodon et al., 1986).

TABLA 1.- Análisis químico total, fórmula mineralógica y propiedades fisicoquímicas de la muestra 1.

SiO <sub>2</sub>	:	60.50	[Si <sup>IV</sup> ] <sup>+</sup> = 8.00	CEC=36.2 meq/100gr
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0.84	[Al <sup>VI</sup> ] <sup>+</sup> = 0.13	S (teórica)= 762.7 m <sup>2</sup> /gr
MgO	:	28.40	[Mg <sup>VI</sup> ] <sup>+</sup> = 5.60	S (N , B.E.T.)= 273 m <sup>2</sup> /gr
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0.48	[Fe <sup>VI</sup> ] <sup>+</sup> = 0.05	Tamaño partícula= 30 A
CaO	:	0.56	Ca <sup>2+</sup> = 0.08	SiO <sub>2</sub> /MgO= 1.42 (Molar)
Na <sub>2</sub> O	:	0.15	Na <sup>+</sup> = 0.04	Carga tetraédrica= 0.00
K <sub>2</sub> O	:	0.32	K <sup>+</sup> = 0.06	Carga octaédrica= -0.26 u.e.q.
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	0.01		Carga interlaminar= +0.26 u.e.q
H <sub>2</sub> O	:	8.43		
Li <sub>2</sub> O	:	0.04		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	:	tr.		
		99.73		

La fórmula mineralógica ha sido calculada sobre una base de O<sub>20</sub>(OH)<sub>4</sub>.  
tr.=trazas.

Es interesante observar aquí que la relación molar SiO<sub>2</sub>/MgO 1.42, es interme-

dia entre la del término estequiométrico kerolita (≈1.33) y el rango de relaciones

molares para los términos estevensíticos,  $\approx 1.38-1.48$ , si se asume una variación de carga entre  $-0.4$  y  $-1.2$  u.e.q./celda unidad para los minerales de tipo esmectítico (Suquet & Pezerat, 1988). En el presente caso, las escasas sustituciones de Mg por Al y Fe, incrementan ligeramente estas relaciones.

### 3.3. Tamaño de partícula y superficie específica.

En la figura 3, se recogen los diagramas de difracción de rayos-X calculados para un interestratificado irregular ( $R=0$ ) kerolita-0.8/estevensita glicolada-0.2, en función del número medio de láminas ( $\bar{N}=7$  a  $\bar{N}=2$ ) empaquetadas coherentemente según el eje c. Se observa claramente que a medida que disminuye  $\bar{N}$ , la banda de difusión en torno a los 10 Å adquiere mayor anchura y asimetría hacia ángulos bajos. La comparación de estos resultados con los obtenidos experimentalmente (fig. 2b), permiten afirmar que el número medio de

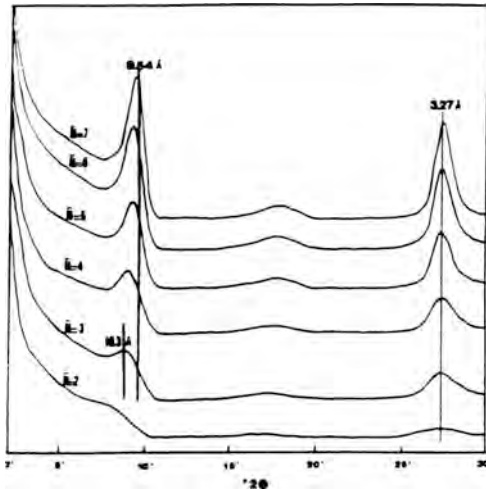


FIGURA 3.- Variaciones de los diagramas de difracción de rayos-X calculados, con el número medio de láminas empaquetadas coherentemente según la dirección del eje c ( $\bar{N}$ ), para interestratificados irregulares ( $R=0$ ) kerolita-0.8/estevensita glicolada-0.2.

láminas por partícula es del orden de tres. Esto significa que el espesor medio es del orden de 30 Å por partícula.

De estos resultados, se deduce que las superficies específicas externas exhibidas por estos materiales deben ser extraordinariamente elevadas. En la tabla 2, se recogen los resultados experimentales correspondientes a las superficies específicas externas ( $N_2$ B.E.T.) de la muestras estudiadas, que confirman claramente las estimaciones teóricas. Para la muestra 1, la superficie específica teórica total es de  $762.7 \text{ m}^2/\text{gr}$ ; la superficie específica externa es de  $273 \text{ m}^2/\text{gr}$  es decir, próxima a la tercera parte de la total, resultado que se encuentra en completo acuerdo con el hecho de que el número medio de láminas por partícula sea  $\bar{N}=3$ .

TABLA 2.- Superficies específicas externas ( $N_2$ B.E.T.).

MUESTRA	SUPERFICIE ESPECIFICA EXTERNA ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
1	273
2	240
3	287
4	293
5	322
6	273
7	253
8	283

### 3.4. Estudio de la interestratificación.

En la figura 4, se recogen los perfiles de difracción de rayos-X calculados para interestratificados irregulares ( $R=0$ ) kerolita  $d_{001}=9.65 \text{ Å}$  / estevensita-2ETG  $d_{001}=16.9 \text{ Å}$ . Para la lámina de estevensita se ha asumido una carga media por celda unidad completa de  $1.00$  u.e.q, compensada por  $\text{Na}^+$  como catión saturante. Para el cálculo de la transformada de la lámina se ha asumido un contenido

nulo de Fe. Las condiciones instrumentales se basan en un radio del goniómetro de 20 cm, una rendija soller de 2°, una rendija de divergencia de 1° y una longitud de la muestra de 4 cm. Para calcular el factor de Lorentz-polarización

se asumió una desviación estandar de la función de orientación de 12° (Reynolds,1986). Todos los cálculos se basan en un tamaño medio de tres láminas por partícula empaquetadas según la dirección del eje c.

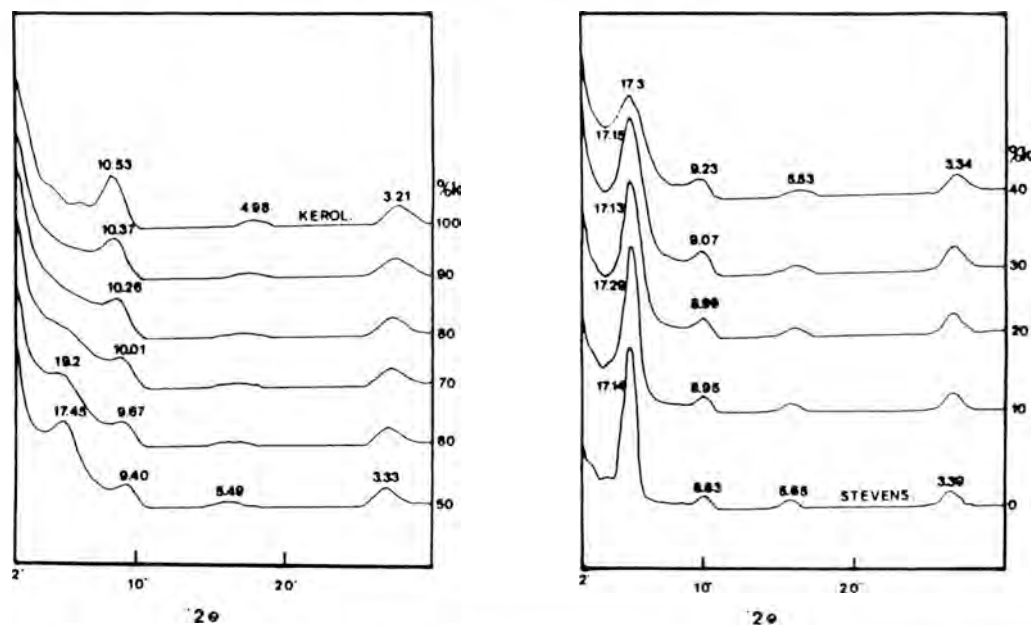


FIGURA 4.- Diagramas de difracción de rayos-X calculados para interestratificados irregulares kerolita-9.65A/estevensita glicolada-16.9A. En todos los casos, N=3.

La comparación de los resultados teóricos (fig. 4) con los obtenidos experimentalmente (fig. 2b), ponen de manifiesto que estos materiales se tratan de interestratificados irregulares kerolita/estevensita, en los que las proporciones de kerolita varían entre un 80 y un 50%. Mediante la utilización de un subprograma denominado MIXER, que permite obtener los diagramas correspondientes a la mezcla física de dos o más diagramas calculados previamente, ha sido posible establecer que, en la mayor parte de los casos, estos materiales son mezclas de dos o más fases interestratificadas. Además, frecuentemente estos materiales presentan diferentes proporciones de kerolita segregada.

### 3.5. Espectroscopía de absorción IR.

La figura 5, muestra los espectros de absorción IR, de cuatro de las muestras estudiadas. Como aspectos más relevantes caben señalar, la intensidad y complejidad de la banda de tensión de los grupos -OH (4000-3000 cm<sup>-1</sup>), el simple e intenso movimiento de tensión H-O-H (1620-1680 cm<sup>-1</sup>) y la asimetría, resuelta en algunos casos (muestra 4) a 1200 cm<sup>-1</sup>, incluidas en la banda de tensión Si-O y que podría corresponder a la inversión de tetraédros de Si en los bordes del filossilicato, de forma similar a la sepiolita (muestra 4, 1201 cm<sup>-1</sup> ; ver flecha).

La figura 6, muestra el resultado de la deconvolución de la zona de tensión -OH. Se aprecian en ella seis componen-

tes totalmente resueltas. Las asignaciones que realizamos de las mismas son las siguientes: Las bandas situadas a 3547, 3618 y 3687  $\text{cm}^{-1}$  parecen corresponder a tres tipos bien diferenciados de

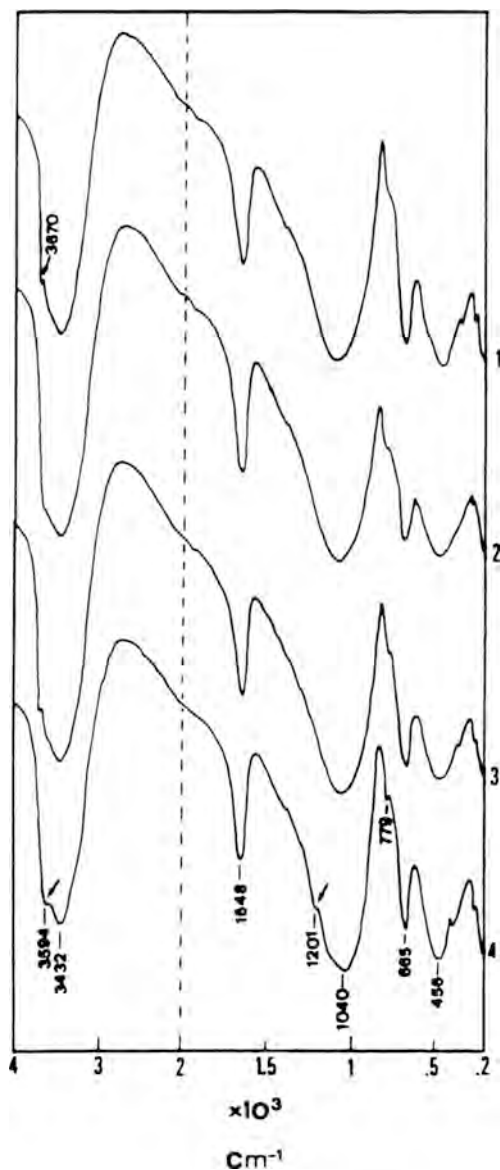


FIGURA 5.- Espectros de absorción IR. Observar la asimetría de la banda de tensión Si-O, que se resuelve para la muestra 4 a 1201  $\text{cm}^{-1}$  (flecha). Ver texto.

osciladores -OH, distribuidos de la manera siguiente: la banda de más alta frecuencia, 3687  $\text{cm}^{-1}$ , corresponde a grupos -OH octaédricos idénticos a los del talco (Farmer, 1974); la banda intermedia, 3618  $\text{cm}^{-1}$ , que resulta ser la más intensa del grupo, la asignamos a osciladores -OH de borde ligados a  $[\text{Si}]^{\text{IV}}$ ; la menos intensa de las componentes, 3547  $\text{cm}^{-1}$ , queda tentativamente asignada a grupos -OH de borde ligados a  $[\text{Mg}]^{\text{IV}}$ .

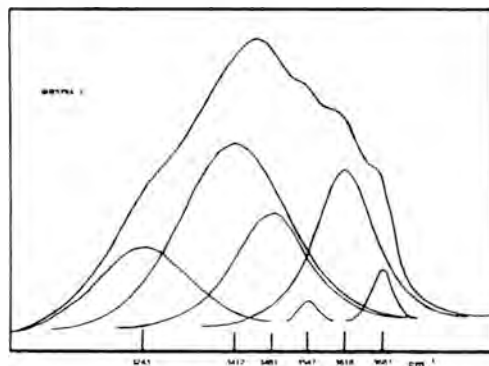


FIGURA 6.- Deconvolución de la zona de tensión -OH (4000-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) del espectro de absorción IR para la muestra 1. Observar las seis componentes totalmente resueltas.

Las tres bandas restantes, anchas e intensas, corresponden a tensiones de grupos -OH en las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  del siguiente modo: la banda que se presenta a 3481  $\text{cm}^{-1}$  queda asignada a moléculas de agua interlaminares ligadas por enlace puente de hidrógeno de fuerza intermedia; la banda cuantitativamente más importante, situada a 3412  $\text{cm}^{-1}$ , y que da cuenta de casi la mitad del área total, es debida al agua ceolítica débilmente ligada a la superficie de la estructura. Por último, la banda situada a 3242  $\text{cm}^{-1}$ , es el resultado de la resonancia de Fermi, y corresponde al acoplamiento entre el primer armónico del movimiento de flexión H-O-H ( $2\delta_2$ ) y la banda compleja de tensión -OH (Rull & de Saja, 1986).

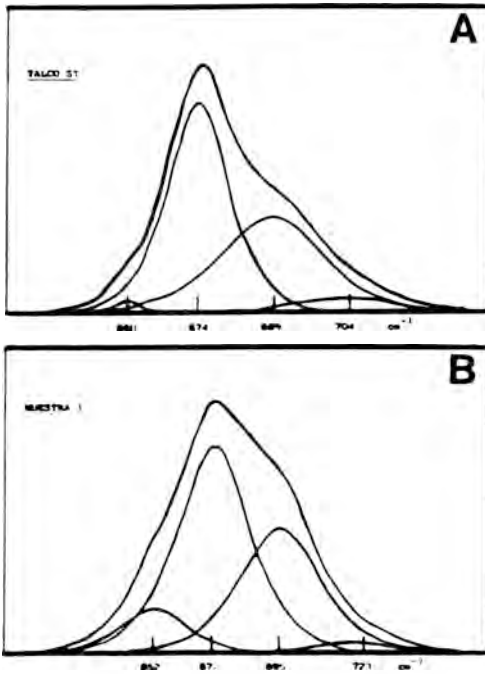


FIGURA 7.- Deconvolución espectral de la zona de libraciones -OH ( $800-600\text{ cm}^{-1}$ ), para un talco comercial (Merck) y la muestra 1. Observar la identidad entre ambas.

Las figuras 7a y 7b, muestra la deconvolución espectral de la zona de libraciones -OH en la muestra 1 y en un talco comercial, Merck. Se observa la total identidad entre ambos conjuntos de bandas, lo que indica que los restantes grupos -OH de la estructura,  $3618$  y  $3547\text{ cm}^{-1}$ , producen sus libraciones en zonas espectrales bien definidas, probablemente a frecuencias inferiores. La identidad observada indica, igualmente, que las libraciones de las moléculas de agua no aparecen en esta zona espectral. Este hecho sugiere fuertemente una débil interacción vibracional entre tales moléculas y la estructura del filosilicato.

#### 4. Conclusiones

Los materiales estudiados presentan

caracteres estructurales y propiedades de superficie peculiares, si se comparan con las reseñadas en la bibliografía. De los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1.- Estructuralmente, se encuentran formados por empaquetamientos de láminas de kerolita y estevensita interestratificadas irregularmente; en todos los casos, el porcentaje de láminas de kerolita supera al de estevensita.

2.- El número medio de láminas por partícula empaquetadas coherentemente según la dirección del eje *c*, es de tres.

3.- Las superficies específicas externas ( $N_2$ , B.E.T.) exhibidas por estos materiales, son muy elevadas, mostrando valores entre  $240-320\text{ m}^2/\text{g}$

4.- Los estudios realizados por espectroscopía IR, han permitido establecerla presencia de cinco tipos de agua biendiferenciadas. Tres tipos estructurales: -OH octaédricos idénticos a los del talco, -OH de borde ligados a los tetraedros de sílice y -OH de borde ligados a Mg octaédrico. Dos tipos correspondientes a grupos -OH ligados a moléculas de agua interlamina y, ligados a agua ceolítica.

5.- Las características señaladas, deben conferir importantes propiedades catalíticas a los materiales estudiados.

#### Agradecimientos.

Los autores desean expresar su agradecimiento al Dr. M. Pozo por suministraros algunas de las muestras utilizadas para la realización del presente trabajo. Agradecemos también a Tolsa S.A., las determinaciones de superficies específicas. La revisión del manuscrito inicial por dos referees anónimos, ha permitido su mejora. Finalmente, deseamos agradecer a la Dra. Hélienè Suquet del Laboratoire de Réactivité de surface su colaboración crítica durante la realización de este trabajo.

## Referencias

- Bethke, C.M. & Reynolds, R.C. (1986): Recursive method for determining frequency factors in interstratified clay diffraction calculations. *Clays & Clay Miner.* **34**, 224-226.
- Brindley, G.W. (1966): Ethylene glycol and glycerol complexes of smectites and vermiculites. *Clay Miner.* **6**, 237-260.
- Brindley, G.W.; Bish, D.L. & Wan, H.M. (1977): The nature of kerolite, its relation to talc and stevensite. *Miner. Mag.* **41**, 443-452.
- Brindley, G.W. (1981): Long-spacing organics for calibrating long-spacings of interstratified clay minerals. *Clays & Clay Miner.* **29**, 67-68
- Eberl, D.D.; Jones, J.B. & Khoury, H.N. (1982): Mixed-layer kerolite/stevensite from the Amargosa desert, Nevada. *Clays & Clay Miner.* **30**, 321-326.
- Jackson, M.L. (1985): Soil Chemical Analysis. 2ª edición, 11ª reimpresión. Publicado por el autor. Madison, Wis. 53705. 895p.
- Jones, B.F. (1986): Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *U.S. Geological Survey Bull.* **1578**, 291-300.
- Jones, B.F. & Galan, E. (1988): Sepiolite and Palygorskite. In: *Hydrous Phyllosilicates*. S.W. Bayley (ed.). *Reviews in Mineralogy*, **19**, 631-674.
- Leguey, S. & Doval, M. (1987): Mg-Clay minerals deposits (sepiolite, palygorskite, bentonite) of the Tajo Basin (Madrid-Toledo). In: *The guidebook for excursions*. M. Ortega (ed.). The sixth meeting of the European Clay Groups, Sevilla, 1987. 57-92.
- Maksimovic, Z. (1966):  $\beta$ -kerolite-pimelite series from Goles Mountain. Yugoslavia. *Proc. Int. Clay Conf.*, Jerusalem, I, 97-105.
- Martin De Vidales, J.L.; Pozo, M.; Medina, J.A. & Leguey, S. (1988): Formación de sepiolita-palygorskita en litofacies lutítico-carbonáticas en el sector de Borox-Esquivias (Cuenca de Madrid). *Estudios Geol.* **44**, 7-18.
- Reynolds, R.C. & Hower, J. (1970): The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonite. *Clays & Clay Miner.* **18**, 25-36.
- Reynolds, R.C. (1980): Interstratified clay minerals. In: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification*. G.W. Brindley y G. Brown (eds.). Mineralogical Society. London. 249-303.
- Reynolds, R.C. (1986): The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates. *Clays & Clay Miner.* **34**, 359-367.
- Rull, F. & de Saja, J.A. (1986): Effect of electrolyte concentration on the Raman spectra of water in aqueous solution. *J. of Raman Spectr.* **17**, 167-172.
- Srodon, J.; Morgan, D.J.; Eslinger, E.V.; Eberl, D.D. & Karlinger, M.R. (1986): Chemistry of illite/smectite and end-member illite. *Clays & Clay Miner.* **34**, 368-378.
- Suquet, H. & Pezerat, H. (1988): Comments on the classification of trioctahedral 2:1 phyllosilicates. *Clays & Clay Miner.* **36**, 184-186.
- Valle del, A. (1989): Análisis mediante espectroscopía Raman de las propiedades vibracionales del agua y de las soluciones acuosas. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid.
- Wiewiora, A.; Dubinska, E. & Iwasinska, I. (1982): Mixed-layering in Ni-containing talc like minerals from Szklary, Poland. *Proc. of Int. Clay Conf.*, Pavia, 111-125.

## Cristinallidad de caolinitas en yacimientos de bauxitas cársticas del NE España

Angel LA IGLESIA (\*) y Salvador ORDOÑEZ (\*\*)

(\*) Instituto de Geología Económica. C.S.I.C. Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid

(\*\*) Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid

**Abstract:** The mineralogical paragenesis of bauxites from Northeastern Spain is mainly kaolinite, boehmite, hematites with minor quantities of rutile and anatase. The crystallinity of kaolinite from twenty bauxitic deposits was measured using the Hinckley index and the hidrazine test. The average thickness of kaolinite crystals estimated by the Scherrer method. Correlations between these data and I Boehm 100/I Kaol 001 are reasonably good. Data analysis supports a polygenic and heterocronic origin for kaolinite. Nearly all low crystallinity kaolinites may be assumed to be derived from kaolinitization of boehmite.

**Key Words:** Karstic bauxites, crystallinity of kaolinite, thickness of kaolinite crystals, boehmite, hematites, Northeastern Spain.

**Resumen:** La mineralogía de las bauxitas cársticas de la Península Ibérica presenta una gran monotonía, estando fundamentalmente formadas por caolinita, boehmita, hematites y rutilo. Se ha medido la cristinallidad de caolinitas de más de veinte afloramientos de bauxitas cársticas, utilizando el método de Hinckley y el test de la hidrazina. El espesor medio de los cristales de caolinita, se ha calculado en estas muestras mediante el método de Scherrer. Ambos grupos de datos están correlacionados aceptablemente con la relación I Boehm 100/I K 001. El análisis de estos datos permite sostener la hipótesis de un origen poligénico y heterocronico de estas caolinitas, interpretando las fases de caolinita de baja cristinallidad como procedentes de una caolinitización tardía de boehmita.

**Palabras Clave:** bauxitas cársticas, cristinallidad caolinita, espesor cristales caolinita, boehmita, hematites, NE España.

### 1. Introducción y antecedentes

Las bauxitas del N.E. de la península Ibérica se conocen desde principios del siglo actual, fundamentalmente a través de los trabajos de Faura & Bataller (1917, 1920), y Hernandez Sampelayo (1920). La geología en detalle de las bauxitas fue realizada por Closas Mira-

les (1942, 1952), y por San Miguel (1950, 1951), los trabajos de estos autores permiten interpretar las bauxitas del NE un origen cárstico en el sentido de Patterson (1986).

La mineralogía detallada de las bauxitas del NE fue realizada por Font i Tullot (1951), utilizando difracción de rayos X. La conclusión básica del traba-

jo es que el mineral aluminoso más común de las bauxitas es boehmita, seguida de hematites y caolinita. En los yacimientos de Fuentespalda (Teruel), cita gibbisita, señalando la práctica ausencia de caolinita.

Los estudios de Combes (1969), contribuyen al conocimiento de la situación estratigráfica de los yacimientos del Maestrazgo, sin embargo, no presentan contribuciones importantes desde el punto de vista mineralógico. Con posterioridad el I.G.M.E. (1974), Caballero et al. (1974) y Ordoñez (1977), estudian algunos aspectos de las bauxitas del NE. Por último Galan et al. (1976), estudian en detalle los yacimientos de la zona de Fuentespalda-Beceite haciendo una importante contribución al estudio de la cristalinidad de la caolinita en algunos afloramientos del área.

Los estudios geológicos regionales de Ordoñez et al. (1989), muestran que las bauxitas carstícas del NE de la península aparecen en tres zonas: vertiente Surpirenaica, Catalánides y Maestrazgo.

Las bauxitas de la *vertiente Surpirenaica*, pueden presentar un aspecto estratoligado (Font de Forradella, Tuxent, ...) o bien formas de bolsadas (Les Coms). El muro de las bauxitas lo constituyen las dolomías del Jurásico medio, y el techo está representado por los niveles de areniscas del Santoniense. La laguna estratigráfica se puede estimar en unos 80 millones de años.

Las bauxitas de la *Zona de las Catalánides*, están posiblemente situadas en dos niveles estratigráficos. El nivel superior se desarrollaría sobre las dolomías del Suprakeuper y sería fosilizado por las facies detríticolagunares del Senoniense. El nivel superior podría desarrollarse sobre los carbonatos del Senoniense y estar fosilizado por la caliza de Alveolinas del Eoceno inferior. En esta zona existen depósitos de bauxitas de edad Terciaria e incluso subrecientes por ero-

sión de yacimientos cársticos.

En *el Maestrazgo* sólo puede hablarse de bauxitas en el caso de algunos yacimientos de Fuentespalda, que aparecen a lo largo de una estructura invertida, armando en carbonatos de edad Calloviense (Jurásico superior), y fosilizadas por sedimentos terrígenos de facies Utrillas. Existen evidencias de un funcionamiento policíclico del sistema cárstico, al menos con posterioridad a la génesis de las estructuras mayores. Hacia el S de estos afloramientos, aparecen niveles de arcillas poco bauxíticas sobre superficies carstificadas suprajurásicas, así como en la base del Barremiense, e incluso Intra-barremienses. En el Cretácico Superior, en facies Rognacienses, se encuentran algunos niveles de arcillas caoliníferas (Embalse de la Pena, Horta de San Juan).

Casi todos los autores coinciden en el hecho de que las bauxitas cársticas, pueden seguir formándose o incluso destruyéndose por caolinización de las fases alúminas hasta la actualidad Patterson, (op. cit.). Dangic (1985), plantea este problema en relación con las bauxitas de Vlasénica (Yugoslavia), estableciendo un modelo fisicoquímico para explicar el proceso.

En el caso de las bauxitas cársticas del NE de la Península y fundamentalmente las de la zona Surpirenaica y las Catalánides, presentan una mineralogía monótona, pero resulta llamativa la amplia variación de rango de la cristalinidad de la caolinita. Este hecho constituye el objeto fundamental de este trabajo, que pretende establecer en su caso la naturaleza del proceso responsable de estas variaciones en la cristalinidad aún a nivel de un sólo yacimiento, y por otro extraer consecuencias útiles para futuras investigaciones sobre menas alúminas.

## 2. Método experimental

Los estudios de difracción de rayos X



se han llevado a cabo en un difractómetro Philips modelo PW1310. Las condiciones experimentales empleadas fueron radiación Cu K $\alpha$ , velocidad de exploración de 2 grados por minuto y rendijas 1,01,1.

La cristalinidad de la caolinita, se ha estudiado usando el índice Hinckley (1963). Este índice se define como  $H = (A+B)/A_1$ , siendo A y B las intensidades de las reflexiones 110 y 111 respectivamente y  $A_1$  la altura de la reflexión 110, respecto a la línea Base. Las caolinitas bien cristalizadas se caracterizan por índices de Hinckley comprendidos entre 1 y 1,4; las caolinitas pobremente cristalizadas presentan valores del índice inferiores a 0,8.

Para algunas muestras donde la aplicación práctica del índice Hinckley no era posible, se utilizó el "test" de la hidrazina, siguiendo a Cases et al. (1986). Este "test" mide las relaciones entre las alturas de la reflexión 001 de la caolinita sin tratamiento y la nueva reflexión de la caolinita hinchada con hidrazina. En el trabajo de Cases et al. (op. cit.) se da una tabla que relaciona los índices de Hinckley y los valores del "test" de la hidrazina.

El espesor medio de los cristales de caolinita se ha estimado usando el método de Sherrer (en Klug & Alexander, 1954), midiendo la anchura de la reflexión 001, usando la ecuación:  $Dhkl = K \lambda / B \cos \theta$  se puede estimar el valor del espesor de los cristales, ya que K es un factor de forma, que de acuerdo con Klug & Alexander (op. cit.) vale 0,89 para la reflexión (001);  $\lambda$ , es la longitud de onda de la radiación;  $B$  es la anchura del pico a la mitad de su altura y  $\theta$  es el ángulo de Bragg de la reflexión considerada. Para el cálculo de  $B$ , es necesario considerar el incremento de anchura del pico que introduce el difractómetro, que llamaremos B. Este valor se ha calculado usando como patrón una muestra de

cuarzo bien cristalizado, de tamaño de partícula comprendido entre 2 y 20  $\mu$ , midiendo las anchuras de los picos correspondientes a las reflexiones 4.26, 4.34 y 1.82, calculando por extrapolación el valor de B para la reflexión a 7.17 de la caolinita.

### 3.- Resultados experimentales

Los datos del estudio sobre la cristalinidad de la caolinita han sido recogidos en la Tabla I, correspondiendo respectivamente a muestras de la zona Surpirenaica, Catalánides y Maestrazgo. En esta tabla se indican los yacimientos siguiendo la nomenclatura clásica de Closas (op. cit.) y San Miguel (op. cit.). El estudio mineralógico mediante difracción en rayos X, muestra una sorprendente monotonía, tal y como había señalado Font & Tullot (op. cit.). Predominan los minerales del grupo de la caolinita, seguidos por hematites y boehmita, apareciendo indicios de anatasa y/o rutilo, así como en algunos raros casos cuarzo, de origen detrítico, como se ha podido constatar mediante microscopía óptica y M.E.B. En la tabla I se han recogido los valores del índice de Hinckley, el espesor medio del cristal de caolinita medido en la reflexión 001, y el índice  $I_{Boehm 100}/I_{Kaol 001}$ , para cada muestra.

Los materiales bauxíticos, correspondientes a la zona del Maestrazgo, muestran, como se ha dicho anteriormente, un marcado carácter heterocrónico. Estando ligadas a diferentes momentos de la sedimentación del Sistema Cretácico. Comúnmente se encuentran sobre un muro dolomítico-calcáreo afectado por procesos cársticos sinsedimentarios. En la zona de Fuentespalda (Teruel), las cavidades cársticas presentan procesos de reactivación cárstica posttectónica, puesta de manifiesto por el desarrollo de formas de reconstrucción en relación con las

estructuras tectónicas cabalgantes del borde S de la Cuenca del Ebro. Los rellenos cársticos de las cavidades reactivadas muestran una paragénesis de gibbsita-caolinita. Las caolinitas presentan una gran variación de su índice de cristalinidad, se han obtenido valores entre 0.4-1.17 en una bolsada de la Mina San Miguel. Con el test de la hidrazina se obtienen valores entre 35-23%, que se pueden interpretar como correspondientes a caolinitas de baja cristalinidad.

Por la zona Surpirenaica y por las Catalánides se observan unos valores medios del índice de Hinckley del orden de 0,9, con una desviación estandar de 0,20, lo que implica unas fluctuaciones importantes de este índice. Incluso a nivel de un mismo yacimiento, como ocurre en el de Font de Forradella (Tabla I) se encuentran variaciones muy amplias, entre 0,40 y 0,98. En la zona de las Catalánides, todas las muestras presentan valores altos, excepción hecha del

TABLA I

Índice de Hinckley (I) de las caolinitas, relación  $IB/IK$  y espesor de los cristales de la caolinita  $h$  en las muestras estudiadas

	IH	IB/IK	$h(001)\text{Å}$		IH	IB/IK	$h(001)\text{Å}$
ZONA SURPIRENAICA				ZONA CATALANIDES			
S-1 Les Coms	1.10	5.90	1200	C-1 Mina Agustina	0.93	3.17	1320
S-2 "	0.88	2.31	840	C-2 Les Pobles	0.85	2.36	1270
S-3 "	0.78	4.61	900	C-3 Rubió	0.72	0.60	1050
S-4 "	0.84	1.92	900	C-4 Plan de Casals	1.09	1.03	1210
S-5 "	0.85	4.72	900	C-5 "	0.92	0	1360
S-6 Monroig	0.97	0	1210	C-6 Casa de Coll	-	-	-
S-7 "	1.28	0	1240	C-7 Coll de Llop	0.73	0.68	800
S-8 "	0.93	0	1000	C-8 "	1.03	3.50	1600
S-9 "	0.75	0	900	C-9 Mina Adelaida	0.99	0	1300
S-10 "	0.68	0	900				
S-11 Font de Forradella	0.98	0	950				
S-12 "	0.40	0	500				
S-13 "	0.82	3.81	900				
S-14 "	0.55	0	710				
S-15 "	0.70	2.94	830				
S-16 "	0.51	1.08	650				
S-17 "	0.87	0	1300				
S-18 "	0.85	0	820				
S-19 La Mezquita	0.98	0	1000				
S-20 "	0.72	1.02	1000				
S-21 Mina de San Marc	1.18	6.60	1430				
S-22 "	0.92	3.31	1330				
S-23 "	1.08	0	1180				
S-24 Font del Ou	0.95	4.64	1000				
S-25 Pallerols	1.01	4.51	1280				
S-26 Molino de la Farga	0.82	3.33	900				
S-27 Formols	1.08	0	1250				
S-28 "	1.32	0	1250				
S-29 "	1.06	0	1120				
S-30 Peguera	1.10	0	1200				
S-31 Alsina	1.10	7.18	1280				
S-32 "	1.02	2.91	1300				
				ZONA MAESTRAZGO			
				M-1 Fuentespada			
				M-2 "			
				M-3 "	0.85	0	1500
				M-4 "	1.17	0	1244
				M-5 Algaret	0.40	0	830
				M-6 "	0.40	0	980
				M-7 Cantaperdices	0.40	0	714
				M-8 "	0.65	0	930
				M-9 Fuente Formenta	0.40	0	800
				M-10 Pantano de la Pena	0.40	0	747
				M-11 Horta de San Juan	0.40	0	733
				M-12 "	0.44	0	733

pequeño yacimiento de El Rubió, de posición estratigráfica poco clara, como se señaló en la introducción.

En un intento de interpretar la significación de estas variaciones del índice de cristalinidad se ha realizado una representación gráfica, del mencionado índice de Hinckley (H) en relación con los valores de I Boehm 001/I Kaol 001 (Figura 1). Los puntos representativos de

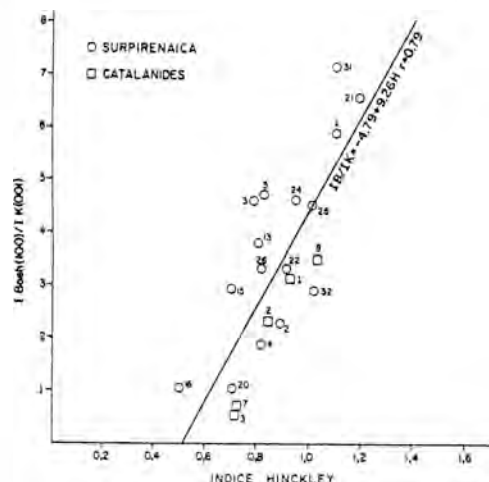


Fig. 1.- Valores I Boehm 001/I Kaol 001 en función del índice Hinckley de las muestras de caolinita procedentes de las zonas Surpirenaica y Catalánides.

las muestras se ajustan a una recta cuya ecuación de regresión es:

$$I \text{ Boehm } 001/I \text{ Kaol } 001 = -4.79 + 9.26 H \quad (1)$$

con un coeficiente de correlación;  $r = 0.79$ .

En la fig. 2, se han representado los valores del espesor medio de los cristales de caolinita h 001, en función del índice de Hinckley. El ajuste por mínimos cuadrados da la recta de regresión:

$$h \text{ (001)} = 226,6 + 937 H \quad (2)$$

con un coeficiente de correlación;  $r = 0,76$ .

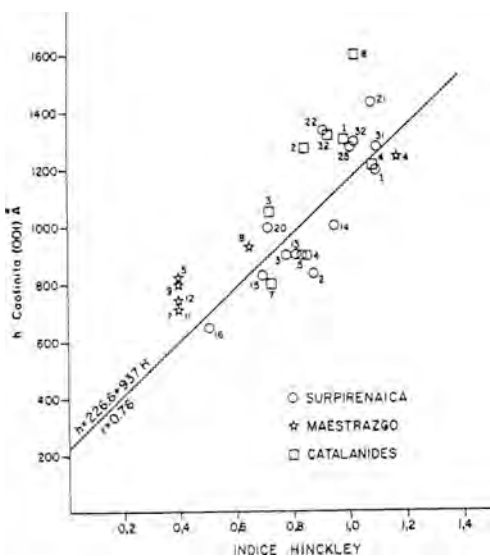


Fig. 2.- Valores del espesor medio de los cristales de caolinita h 001 en A en función del índice Hinckley de las muestras de caolinita de las zonas Surpirenaica, Maestrazgo y Catalánides.

A partir de los datos de análisis químicos de las muestras estudiadas se ha hecho una estimación de la boehmita normativa y se ha representado en la fig. 3 en función del índice de Hinckley. Las muestras con valores altos de boehmita normativa presentan valores altos del índice de cristalinidad, sin embargo las muestras con valores bajos en boehmita presentan una gran dispersión de los valores de cristalinidad.

#### 4. Discusión

Las relaciones boehmita-caolinita observadas en las muestras de bauxitas de las zonas Supirenaica y las Catalánides, se pueden justificar en base al equilibrio boehmita-caolinita estudiado por Tardy

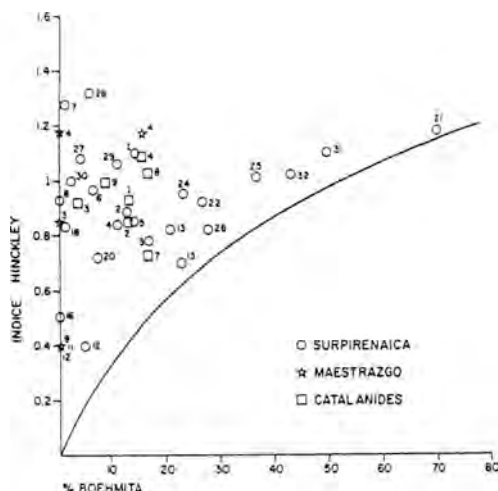
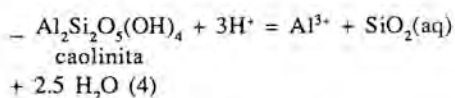
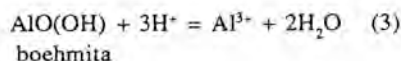


Fig. 3.- Valores de cristalinidad de las muestras de caolinita estudiadas en función del % de boehmita normativa (calculada a partir de los análisis químicos).

y Nahon (1985). Considerando las ecuaciones de solubilidad de ambas fases minerales:



cuyas ecuaciones de equilibrio son:

$$\text{Log} (a \text{Al}^{3+}/a^3 \text{H}^+) + 2 \text{log} a \text{H}_2\text{O} = 8.345 \quad (5)$$

$$\text{Log} (a \text{Al}^{3+}/a^3 \text{H}^+) + \text{log} a \text{SiO}_2(\text{aq}) + 2.5 \text{log} a \text{H}_2\text{O} = 3.705 \quad (6)$$

se obtiene el equilibrio entre los dos minerales combinando (5) con (6)

$$\text{log} a \text{SiO}_2(\text{aq}) = -4.64 - 0.5 \text{log} a \text{H}_2\text{O} \quad (7)$$

Para una actividad de agua unidad,  $\text{log} a \text{SiO}_2(\text{aq}) = -4.64$ . Es decir, para que coexistan en equilibrio boehmita y

caolinita se necesita una actividad de sílice más baja que la proporcionada por la solubilidad del cuarzo ( $a \text{SiO}_2(\text{aq}) = 10^{-4}$ ). Por otra parte, si la actividad del agua disminuye, la actividad de la sílice aumenta consecuentemente. Si no lo hace, el equilibrio se desplaza y la caolinita se transformará en boehmita.

Según Tardy (1985), en materiales porosos la actividad del agua disminuye al disminuir el diámetro de poro según:

$$R T \ln a \text{H}_2\text{O} = 2\sigma/r \quad (8)$$

donde  $\sigma$ , representa la tensión interfacial y  $r$ , el radio del poro. Consideremos una disolución de sílice de actividad  $10^{-4}$ , procedente de la disolución de materiales que contengan cuarzo, percolando a través de un material acrecional poroso que contenga boehmita. En las zonas donde la actividad del agua sea unidad (poros de gran radio y bordes de las acreciones), se producirá la transformación boehmita-caolinita. Sin embargo, dentro de los poros de pequeño radio persistirá la boehmita. En este sentido, hemos podido constatar mediante el microscopio electrónico de barrido la existencia de varias etapas genéticas en relación con los procesos de caolinización de las bauxitas. Así la figura 4, muestra una neoformación de cristales de caolinita en

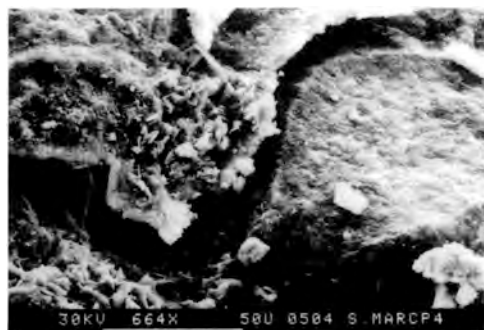


Fig. 4.- Cristales de caolinita neoformados en los bordes de una acreción geliforme de boehmita.

los bordes de una acreción geliforme cuyo núcleo contiene boehmita. La figura 5, muestra una fase geloidal cuya morfología y composición química son las de una imogolita.

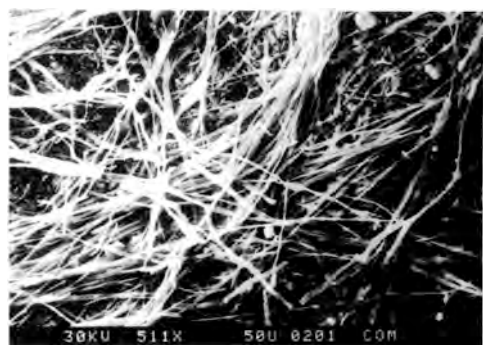


Fig. 5.-Agregados amorfos de morfología y composición química similar a la imogolita.

Los procesos de caolinización tal y como los hemos planteado, encuentran una interpretación coherente con la posición geológica de la bauxitas. Así, en la zona Surpirenaica donde las bauxitas aparecen bajo las arenas del Santoniense, se puede considerar a estas últimas el nivel permeable por el que las aguas de infiltración circulan, alcanzando los niveles bauxíficos con una actividad de sílice suficiente para que se produzca la transformación boehmita-caolinita. Este proceso de percolación se ve favorecido por las fracturas que afectan a la paleosuperficie cárstica, y también por una posible retracción de los paleoconductos del carst.

En el caso de los yacimientos de la zona de las Catalánides, el proceso de infiltración puede estar relacionado con los depositos ferrígenos paleógenos. El proceso puede ser activo incluso en la actualidad. Un aspecto del problema del hierro es la posible influencia sobre la cristalinidad de las caolinitas del Fe<sup>3+</sup>

que ocupa las posiciones octaédricas del Al<sup>3+</sup>. Tardy (1982) y Tardy & Nahon (1985) estudian los equilibrios hematites-caolinita, hematites-corindón y caolinita-caolinita Fe<sup>3+</sup>. Para el primer equilibrio obtienen la siguiente ecuación:

$$(\log a \text{ Al}^{3+} / a \text{ H}^+) = -9.633 + \log y - 1.5 \log a \text{ H}_2\text{O} \quad (9)$$

para el equilibrio caolinita-hematites:

$$\log a \text{ SiO}_2(\text{aq}) + \log y + \log a \text{ H}_2\text{O} = -5.928 \quad (10)$$

y para el equilibrio caolinita-caolinita Fe<sup>3+</sup>:

$$\frac{X \text{ Caolinita Fe}^{3+}}{X \text{ Caolinita}} = \frac{K_{sp}^{1/2}(\text{hemat}) X \text{ hemat} K_{sp}^{1/2}(\text{caol})}{K_{sp}^{1/2}(\text{corind}) X \text{ corind} K_{sp}^{1/2}(\text{caol Fe}^{3+})} \quad (11)$$

Empleando las ecuaciones (9) y (10), considerando una actividad de agua igual a la unidad, suponiendo que la actividad de la sílice esté controlada por el equilibrio boehmita caolinita ( $a \text{ SiO}_2(\text{aq}) = 10^{-4.64}$ ), estimamos una composición para la hematites en equilibrio con la caolinita de  $(\text{Al}_{0.052} \text{ Fe}_{0.948})_2\text{O}_3$ . A partir de la ecuación (11) se puede calcular la composición de la caolinita Fe<sup>3+</sup> en equilibrio con la hematites anterior de:  $\text{Al}_{1.993} \text{ Fe}_{0.007} \text{ Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Esta fórmula indica que, en las condiciones propuestas, la caolinita puede incluir en su estructura una pequeña cantidad de Fe<sup>3+</sup>, suficiente para justificar la disminución de la cristalinidad, de las caolinitas procedentes de la zona Surpirenaica y de la zona de las Catalánides, como pone de manifiesto la figura 1.

La interpretación de la cristalinidad de las caolinitas puede hacerse en base a que aparecen cristales de esta fase de diferentes generaciones, como se puede

observar en el M.E.B. Existirían caolinitas de alta cristalinidad singénicas con materiales bauxíticos iniciales, junto con estos, los diferentes eventos geológicos, emersión, encajamiento de la red fluvial, reactivación de los sistemas cársticos, podrían dar lugar a nuevas y sucesivas generaciones de caolinitas (a partir de los minerales aluminosos). En la fig. 6 se ha representado las diferentes etapas de génesis de caolinitas,  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ,... La cristalinidad de la caolinita en un instante dado sería el sumatorio ponderado de la cristalinidad de las diferentes fases cristalinas del mineral.

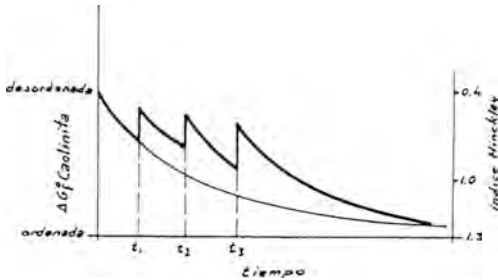
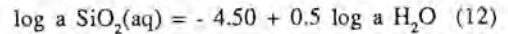


Fig. 6.-Evolución en el tiempo de la cristalinidad y de la energía libre de formación de caolinita en un depósito sometido a diferentes eventos geológicos.

En la zona del Maestrazgo y sobre los materiales lateríticos del Cretácico superior, se ha constatado la aparición de gibbsita localmente en las Minas de Fuentespalda. Este yacimiento está relacionado con una estructura cabalgante hacia el N. El análisis detallado de la polaridad de los espeleotemas del yacimiento permiten relacionar la génesis de la gibbsita con el proceso de circulación de aguas producidas por una recarstificación del paleosistema cárstico original. La gibbsita podría provenir de la transformación de la caolinita en un medio bien drenado. En efecto para el equilibrio caolinita-gibbsita, Tardy (1985)

propone el siguiente equilibrio:



para actividad de agua unidad,  $\log a \text{SiO}_2(\text{aq}) = -4.5$ . Es decir, el equilibrio gibbsita-caolinita se produce para actividades de sílice menores que las que proporciona la disolución del cuarzo.

Para actividades de agua inferiores a la unidad, el equilibrio se desplaza hacia valores más bajos de la actividad de la sílice. Por tanto, cuando se forma gibbsita a partir de caolinita los cristales neoformados aparecen en bordes y poros de gran diámetro, porque en estas zonas no hay disminución de la actividad del agua debido a la capilaridad.

## 5.- Conclusiones

Los niveles bauxíticos y de arcillas lateríticas del NE de España, directamente relacionados con el funcionamiento de sistema cársticos desarrollados sobre materiales dolomíticos o calcáreos, quedan fosilizados por sedimentos posteriores del Cretácico superior. El sistema cárstico, en consecuencia, deja de funcionar como sistema abierto, salvo por la circulación de aguas de formación.

La actuación de los diferentes procesos tectónicos que durante el Terciario produce el levantamiento de las cordilleras del ciclo Alpino, hace que estos materiales bauxíticos puedan quedar situados de tal modo que sean accesibles a la circulación de los sistema hidrogeológicos. En este ambiente, el flujo regional o local de aguas ricas en sílice es capaz de provocar la neogénesis de fases silicoaluminosas a partir de oxi-hidróxidos de aluminio. Los datos de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de barrido reflejan claramente la amplia variación de la cristalinidad de las caolinitas.

La transformación boehmita caolinita

en disoluciones con actividad de sílice en equilibrio con cuarzo, es un proceso espontáneo. El aumento de la porosidad, del radio de poro, y consecuentemente, la no disminución de la actividad del agua favorecen la reacción.

La presencia de hierro en las capas octaédricas de la caolinita hace disminuir su cristalinidad. Los cálculos termodinámicos realizados ponen de manifiesto que la sustitución del hierro es menor de 0.007 átomos por fórmula unidad, aunque suficiente para disminuir apreciablemente la cristalinidad de la caolinita neoformada.

En este trabajo se pone de manifiesto la importancia de los procesos de caolinización, así como el carácter heterocrónico de los mismos. Esta caolinización puede dar lugar a una equívoca valoración negativa de los rellenos cársticos, ya que el material bauxítico puede estar caolinizado localmente o en relación con procesos muy superficiales pudiendo existir zonas del yacimiento no afectadas por la caolinización.

En el caso de los yacimientos de Fuentespalda, parece que existe una génesis tardía de gibbsita, en relación con una fuerte reactivación del sistema cárstico. Esta reactivación del sistema cárstico es posterior a la génesis de las estructuras mesozoicas cabalgantes del Sur de la Cuenca del Ebro, e implica una inversión total del sistema de circulación del carst, permitiendo la circulación de aguas carbonatadas a través de las masas de material bauxítico produciendo una desilicificación del mismo y consecuentemente permitiendo el desarrollo de gibbsita.

### Agradecimientos

Al Dr. Mendiña del I.G.M.E., director del proyecto "Menas aluminosas del NE de España" por las facilidades dadas en la elaboración de este trabajo. Así

mismo al Dr. Soriano del CEDEX, por su contribución en el estudio de las muestras en M.E.B.

### Referencias

- Caballero, A., Melendez del Valle, F. & Martín Vivaldi, J.L. (1974): Yacimientos españoles de bauxitas y alunitas. *Bol. Geol. y Min.*, **LXXXV-1**, 32-42.
- Cases, J.M., Cunin, P.; Grillet, Y.; Poinson, C. & Yvon, J. (1986): Methods of analysing morphology of kaolinites: relations between crystallographic and morphological properties. *Clay Minerals*, **21**, 55-68.
- Closas Miralles, J. (1942): Els nous yaciments de bauxita. *Ins. Cat. Hist. Nat.*, 37.
- Closas Miralles, J. (1952): Las bauxitas del NE de España. *Congres géol Intern. C.R. 19 Alger*, Section **12**, 199-223.
- Combes, P.J. (1966): Recherches sur la genese des bauxites dans le Nord-Est de l'Espagne, Le languedoc et l'Ariège (France). *Mem. Centre d'etudes et de Rech. Geol. et Hydrogéol. III-IV*. 242 pgs.
- Faura i Sabs, M. & Bataller, J. (1917): Les bauxites de la Serra de La Llacuna. *Bull. Inst. Cat. Hist. Nat.* **17**, 123.
- (1920): Les bauxites triassiques de la Catalogne. *Bull. Soc. Geol. France* 4 ser. **20**, 251-263 y 422-479
- Font i Tullot, J.M. (1951): Análisis reotgenográficos de algunas bauxitas de la región NE de España. *Estudios Geol.* **13**, 113-130.
- Galan, E. Lopez Aguayo, F. & Aza, S. (1976): Bauxitic clays of NE Teruel (Spain). *Seventh Conf. Clay Mineralogy and Petrology*, Karlovy Vary 1976. 487- 497.
- Hernandez Sampelayo, P. (1920): Condiciones geológicas de los yacimientos de bauxita catalanes. *Bol. Inst. Geol.* **I**, 4-147
- Hinckley, D.N. (1963) Variability of crystallinity values among the coastal plain of Georgia, South California. *II National Conference on Clays and Clay Min.* 229-235.
- I.G.M.E. (1974): Investigación de minerales de bauxita. Fuentespalda (Teruel, Tarragona). Fase previa. *Coleccion Informe Ministerio de Industria*. 77
- Ordoñez, S. (1977): Las bauxitas españolas

- como mena del aluminio. *Serie Universitaria* 33, Fundación Juan March. 64 pp.
- Patterson, S. (1986): World bauxite resources. *U.S. Geol. Survey Prof. paper*. 1076-B. 151 pp.
- San Miguel de la Camara, M. (1950): *Estudio geológico de los criaderos de bauxita del Ne de España*. A. Rovira, Artes Gráficas, 35 pp.
- (1954): Geología de las bauxitas españolas. *Real Soc. Esp. Hist. Nat.* Tomo Extraordinario, dedicado a D. Eduardo Hernández-Pacheco, 579-607.
- Tardy, Y. (1985): Kaolinite and smectite stability in weathering condition. *Estudios Geol.* **38**, 295-312.
- Tardy, Y. & Nahon, D. (1985): Geochemistry of laterites, stability of Al-boehmite, Al Hematite and Fe<sup>3+</sup>. Kaolinite in Bauxites and Ferricretes. *Am. J. Science*, **285**, 865-901.



## Composición mineral y geoquímica de sedimentos fluviales en suspensión. Cuenca de Izas (Pirineos)

Ignasi QUERALT, Pilar LLORENS, Feliciá PLANA, Francesc GALLART

Instituto de Investigaciones Geológicas "Jaume Almera" Consejo Superior de Investigaciones Científicas Av. Martí Franqués, s/n. 08028 BARCELONA.

**Abstract:** The mineralogical and chemical features of suspended sediments from the implemented drainage small basin of Izas (prov. Huesca, Spain), in a high mountain zone of central Pyrenees were studied, as well as their seasonal changes. In snowmelt period a simple mineralogy (illite, chlorite and quartz) turns up. In rainstorm season, in addition, feldspars, gypsum, kaolinite, and smectite minerals were also found. Likewise, the chemical variations of suspended sediments in daily cycle during the snowmelt period, allow us to connect Fe, Mg, and Mn with runoff processes, whilst Si, Al and Ca appear to be involved in underground and delayed flow phenomena.

**Key words :** Suspended sediments, drainage basin, mineralogical and chemical seasonal changes, geochemistry, high mountain.

**Resumen:** Han sido estudiadas las características mineralógicas y químicas de los sedimentos en suspensión de la pequeña cuenca instrumentada de Izas, en una zona de alta montaña de los Pirineos centrales (prov. de Huesca), así como las variaciones estacionales de la mineralogía y composición química. En los períodos de fusión nival se presenta una mineralogía sencilla con illita, clorita y cuarzo. En los períodos de lluvias, acompañando a estos minerales se encuentran feldespatos, yeso, caolinita y esmectitas.

Asimismo las variaciones químicas en el ciclo diario del sedimento en suspensión durante la época de deshielo, permiten relacionar Fe, Mg y Mn con los procesos de escorrentía superficial, mientras que Si, Al y Ca parecen hallarse implicados en los fenómenos de escorrentía retardada.

**Palabras clave :** Sedimentos en suspensión, cuencas de drenaje, variaciones mineralógicas y químicas estacionales, geoquímica, alta montaña.

### 1. Introducción

Uno de los métodos más prometedores para identificar y valorar las fuentes de sedimento en estudios de erosión y de evolución geoquímica de cuencas de drenaje se basa en la utilización de trazadores naturales (Peart y Walling, 1986; Garrad, 1989). Para ello, se seleccionan propiedades físicas y químicas de los diferentes materiales

fuentes potenciales y se realiza la comparación con los valores de una misma propiedad entre dichos materiales y los sedimentos en suspensión.

En el presente trabajo se estudian las características químicas y mineralógicas de materiales en suspensión procedentes de muestreos realizados en régimen de fusión nival y durante crecidas producidas por lluvias en la pequeña cuenca de alta monta-

ña de Izas (Pirineos centrales, prov. de Huesca), actualmente instrumentada para la monitorización de los procesos erosivos que en ella se desarrollan, cuyos principales rasgos hidrodinámicos y geomorfológicos han sido descritos con anterioridad por Diez et al. (1988), y que se presentan en la Fig. 1.

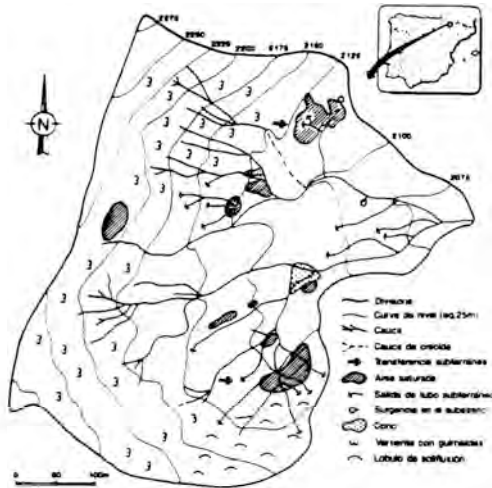


FIGURA 1. Localización y principales características morfológicas e hidrodinámicas.

## 2. Materiales estudiados

Durante la campaña de muestreo se obtuvieron tres tipos diferentes de muestras, correspondientes a material de alteración superficial de las diversas rocas aflorantes en la cuenca (muestras R-12, R-13, R-14, R-15 y R-16), sedimentos en suspensión obtenidos en un ciclo de muestreo diario durante el período de fusión (muestras Iz-1 a Iz-27) y sedimentos en suspensión transportados en las crecidas de principios de otoño (muestras I-1 a I-7).

Las técnicas de análisis mineralógico y químico de utilización habitual requieren considerables cantidades de material (del orden de varios gramos), que no siempre es posible obtener.

En la cuenca de Izas, las concentracio-

nes de sólidos en suspensión son del orden de 3 mg/l en las aguas de fusión, y de 10 a 100 veces más elevadas durante las crecidas. Para obtener cantidades de varios gramos de material, necesarias para las técnicas analíticas usuales, es preciso filtrar sobre el terreno grandes volúmenes de agua (Ongley et al., 1981). En nuestro caso se han obtenido "in situ" cantidades de algunas decenas de miligramos sobre filtros Millipore de celulosa (HAWP47, con tamaño de poro de  $.47\ \mu\text{m}$ ), soporte en el que se realizaron las determinaciones analíticas dada la imposibilidad de extracción de la muestra sin afectar a su representatividad.

Únicamente se dispuso de cantidades elevadas de muestra de las rocas superficiales alteradas.

## 3. Técnicas aplicadas

El análisis mineralógico de los filtros fué realizado por difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Siemens D-500, provisto de monocromador de grafito, detector de centelleo y tubo de Cu, trabajando a 40 KV y 30 mA. Las valoraciones, con carácter semicuantitativo, se realizaron a partir de las intensidades integradas de los principales picos de difracción de cada fase presente en las muestras.

El análisis químico de los principales elementos mayoritarios (Si, Al, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, K y P) se efectuó por medio de fluorescencia de rayos X, utilizando para ello un equipo Rigaku SMAX-E, con tubo de Rh, trabajando a 50 KV y 40 mA. Las determinaciones analíticas se obtuvieron mediante la previa calibración con patrones internacionales contrastados, de características similares a las muestras de estudio, utilizados como standards externos.

Los patrones utilizados fueron SO-1, SO-2, SO-3 y SO-4 procedentes del Canada Centre for Mineral and Energy Technology; GXR-1, GXR-2, GXR-3, GXR-4, GXR-5, GXR-6 y MAG-1 del United States Geological Survey; OgG del Institute of

Geology, de Bulgaria; MESS-1, PACS-1 y BCSS-1 del National Research Council de Canada; NBS-98a del National Bureau of Standards USA y AN42, 2CAS1 y 2CAS7 de la British Ceramic Research Association. Los valores de trabajo utilizados para la obtención de las gráficas de calibración son los presentados en el trabajo de recopilación de Govindaraju (1989).

La corrección de las intensidades brutas obtenidas se realizó por la metodología de compensación considerada por Tertian & Claisse (1982), asumiendo la existencia, en muestras de composiciones similares, de correlación entre el coeficiente de absorción y el fondo espectral. A causa de las diferencias en la cantidad de material en suspensión recogida sobre los distintos filtros, los resultados se calcularon introduciendo los correspondientes factores de corrección, teniendo en cuenta la influencia del efecto de capa fina sobre dichas muestras (Davis & Johnson, 1984).

En el caso de las rocas superficiales alteradas, al disponer de mayor cantidad de muestra se realizaron los análisis sobre pastillas obtenidas por prensado, siguiendo la metodología de preparación propuesta por Hutchinson (1974) y con los criterios expuestos por Guevara y Verma (1987) respecto a la corrección de los efectos de matriz.

Asimismo se utilizó, como técnica complementaria a ambas, para la observación de la tipología de las partículas y la composición de las mismas, la microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis por dispersión de energías (EDX). Para ello se utilizó un equipo JEOL JSM1000, con sistema de detección Link acoplado, disponible en el Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Barcelona.

#### 4. Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en el análisis mineralógico no pueden ser tomados con carácter absoluto, a causa de la posible presencia, en el material en suspensión, de

materia orgánica y material inorgánico con bajo poder difractante. A pesar de ello y tal como puede observarse en la Tabla I, existe una diferencia significativa entre la mineralogía del material en suspensión recogido en el período de fusión, donde únicamente se aprecian minerales filosilicatados (illita y clorita) y cuarzo, y los materiales en período de crecidas donde a las fases minerales citadas se unen feldespatos, yeso, esmectitas y caolinita.

TABLA I. Análisis mineralógico semicuantitativo de los sedimentos en suspensión.

Muestra	Q	I	Cl	Fd	Y	Sm	K
Período de crecidas por lluvias.							
I-1	5	29	62	2	1	t.	-
I-2	7	27	61	3	.5	t.	-
I-3	13	22	51	3	1	-	9
I-4	6	24	55	2	.5	-	12
I-5	23	21	51	4	-	-	t.
I-6	5	52	42	-	-	-	-
I-7	33	20	41	6	-	-	-
Ciclo diario. Período de fusión nival.							
Iz-1	-	47	53	-	-	-	-
Iz-2	5	43	53	-	-	-	-
Iz-4	5	52	43	-	-	-	-
Iz-5	5	45	50	-	-	-	-
Iz-6	5	44	51	-	-	-	-
Iz-8	2	35	63	-	-	-	-
Iz-10	3	43	54	-	-	-	-
Iz-11	4	47	59	-	-	-	-
Iz-12	5	56	39	-	-	-	-
Iz-13	3	47	50	-	-	-	-
Iz-14	3	50	47	-	-	-	-
Iz-15	4	55	41	-	-	-	-
Iz-16	4	48	48	-	-	-	-
Iz-17	3	55	42	-	-	-	-
Iz-18	-	41	59	-	-	-	-
Iz-19	2	42	56	-	-	-	-
Iz-20	5	42	53	-	-	-	-
Iz-21	5	41	54	-	-	-	-
Iz-22	5	47	48	-	-	-	-
Iz-23	4	47	49	-	-	-	-
Iz-24	5	50	46	-	-	-	-
Iz-25	3	63	34	-	-	-	-
Iz-26	2	46	52	-	-	-	-
Iz-27	4	41	55	-	-	-	-

Este hecho contrasta con las apreciaciones de homogeneidad mineralógica independiente de períodos estacionales mani-

festadas por Ongley et al. (1981). Los resultados del análisis químico se muestran en la Tabla 2. A fin de comparar la evolución geoquímica y habida cuenta de las diferencias en la metodología de análisis utilizada para las muestras de rocas superficiales alteradas y las muestras de material en suspensión recogidas en filtros, los resultados para cada elemento se presentan relacionados con el contenido de Ti, considerado como elemento trazador estable con muy bajo grado de movilidad siguiendo los criterios expuestos por Thornton (1983).

TABLA II. Características químicas de las rocas superficiales alteradas y sedimentos en suspensión.

Muestra	Fa/Ti	Mn/Ti	Ca/Ti	K/Ti	Al/Ti	P/Ti	Si/Ti	Hg/Ti
<b>Alteración superficial rocas.</b>								
R-12	11.19	2.64	.37	4.09	24.59	.05	10.94	.80
R-13	16.67	2.96	.29	2.85	20.36	.05	9.12	.36
R-14	14.82	1.12	.17	2.75	25.54	.13	11.38	.96
R-15	11.04	1.73	.36	3.60	34.34	.12	15.88	1.17
R-16	18.69	3.94	2.35	.26	10.43	.15	6.66	3.93
<b>Sedimentos en suspensión. Crecidas por lluvias.</b>								
I-1	8.53	3.72	2.13	12.55	53.38	1.85	17.56	1.57
I-2	11.17	3.66	2.10	14.76	58.73	1.07	19.99	1.57
I-3	26.25	9.99	5.18	29.04	57.71	1.36	15.22	2.18
I-4	9.77	3.05	2.78	14.60	43.24	.96	13.22	2.23
I-5	16.17	5.69	3.35	16.03	13.90	3.18	6.92	3.90
I-6	1.37	.48	.42	2.49	34.76	.35	12.67	.44
I-7	16.28	6.15	4.22	17.80	14.80	3.71	4.79	3.49
<b>Sedimentos en suspensión. Fusión nival.</b>								
I2-1	4.31	.20	.56	.83	22.16	.29	8.61	.13
I2-2	5.81	.18	.22	1.20	15.15	.27	6.72	.22
I2-4	5.58	.21	.17	1.03	14.80	.22	5.56	.16
I2-5	6.38	.24	.17	1.15	10.92	.22	3.69	.18
I2-6	6.44	.26	.19	1.19	12.40	.20	4.21	.20
I2-8	6.65	.23	.13	1.16	9.58	.18	3.22	.19
I2-10	6.32	.23	.14	1.28	11.55	.22	3.92	.22
I2-11	6.56	.23	.20	1.33	14.40	.25	4.90	.23
I2-12	5.17	.20	.18	.99	14.74	.20	5.34	.13
I2-13	3.87	.15	.23	.94	22.05	.21	7.81	.11
I2-14	6.57	.23	.16	1.31	11.80	.24	3.99	.21
I2-15	6.82	.24	.16	1.44	12.99	.29	4.42	.23
I2-16	5.25	.20	.21	1.38	19.28	.35	7.47	.19
I2-17	6.53	.22	.21	1.45	19.51	.40	6.98	.25
I2-18	3.22	.15	.17	.84	20.18	.24	9.63	.12
I2-19	6.41	.23	.22	1.46	21.92	.35	6.09	.24
I2-20	5.44	.21	.17	1.19	18.28	.27	6.83	.19
I2-21	6.73	.25	.19	1.37	25.56	.31	9.15	.24
I2-22	6.27	.21	.16	1.26	18.98	.25	6.80	.20
I2-23	6.02	.19	.16	1.30	19.24	.31	6.88	.23
I2-24	6.20	.20	.22	1.33	19.67	.28	7.08	.23
I2-25	5.34	.18	.16	1.19	17.49	.32	6.06	.21
I2-26	7.48	.25	.18	1.38	12.06	.23	4.00	.25
I2-27	5.63	.22	.16	1.19	13.21	.27	4.63	.23

Los sedimentos en suspensión recogidos en las diferentes períodos presentan unas notables diferencias en el aspecto químico, mayores que las que refleja el análisis mineralógico. En este aspecto cabe destacar la notable variabilidad composicional de las muestras recogidas en las cre-

cidas. Dichas muestras presentan unos mayores contenidos de Ca, Mn y P, relacionables con una más elevada proporción de material biológico de origen algal tal como ya ha sido descrito por Ongley et al. (1981). El enriquecimiento de los contenidos de P y Mn en materiales en suspensión respecto a las rocas superficiales ha sido constatado (Peart & Walling, 1986), así como su uso para la determinación de los porcentajes de participación de las diversas fuentes de sedimentos de una cuenca en el origen del material en suspensión. La superior participación de K, Si y Al en dichos sedimentos debe ser atribuida al incremento de feldespatos en dichas muestras.

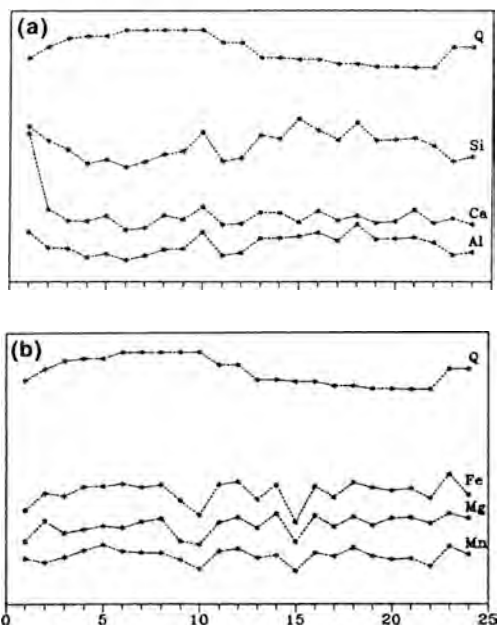


FIGURA 2. Evolución composicional de los sedimentos en suspensión recogidos en ciclo diario correspondiente al período de fusión nival, Año 1988. Q = caudal expresado en l./seg. La numeración corresponde al orden de recogida de las muestras en 24 horas.

Las muestras obtenidas en ciclo diario durante la fusión presentan una relación inversa respecto al caudal para elementos

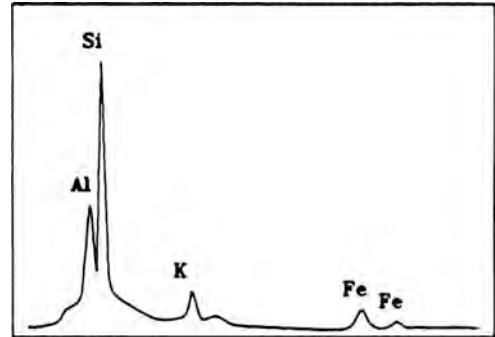
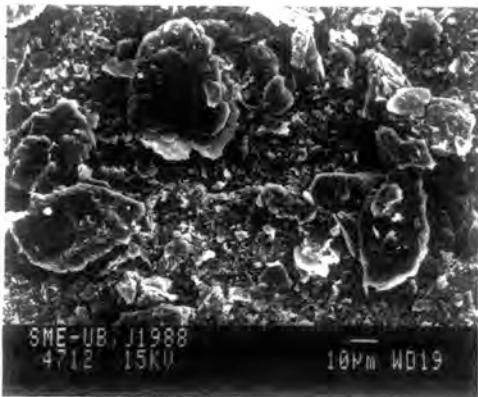
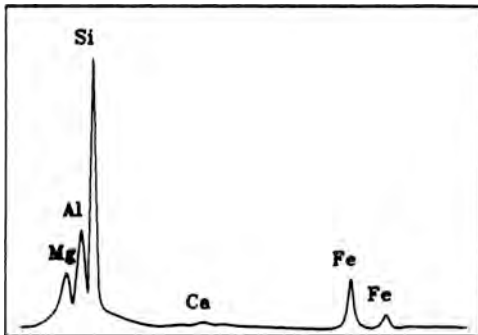


FIGURA 3. Visión general de los sedimentos en suspensión (SEM). Nótese la marcada clasificación por tamaños.

Arriba : Análisis EDX característico de partículas de tamaños superiores (10 a 40 micras).

Izquierda : Análisis EDX representativo de las partículas de menor tamaño (inf. a 5 micras).



tales como Si, Al y Ca (Fig. 2a), lo que sugiere que estos elementos están implicados en el proceso de escorrentía retardada, y proceden mayoritariamente de fuentes de sedimento subterráneo ("piping"). Por contra, el aumento de los contenidos de Fe, Mg y Mn, tal como se aprecia en la Fig. 2b, en los períodos de un mayor caudal debe ser interpretado como un indicador de procedencia de fuentes de sedimento relacionadas con escorrentía superficial o de posibles aportes alógenicos ("eolic snowdust").

Observados mediante SEM y EDX (Fig. 3), los sedimentos en suspensión de ciclo diario pueden separarse en dos grupos en cuanto a su tamaño, un grupo formado por partículas laminares de 1 a 5 micras, mayoritariamente constituidas por clorita, determinada por sus contenidos en Si, Al, Mg y Fe y otro conjunto de 10 a 40 micras donde predominan composiciones con Si, Al, K y

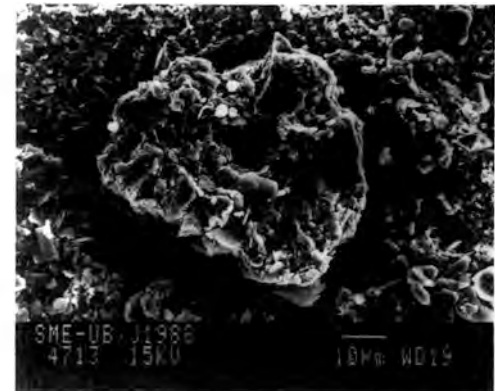


FIGURA 4. Agregado de partículas. Sedimentos en suspensión en época de crecida (Septiembre, 1988).

En todos los materiales en suspensión estudiados se observa la presencia de frús-

tulas de diatomeas (Fig. 5), cuyos análisis mediante EDX indican la presencia constante de Al acompañando al constituyente principal, Si, constatando así su participación como elemento bioasequible en los procesos metabólicos de dichos organismos. La presencia de Al, Fe o Ti en la superficie de los caparazones de dichas algas ha sido citada como necesaria para mantener la estabilidad estructural en ciertas condiciones donde se favorece la removilización de la sílice, (Werner, 1977). Igualmente dicha presencia nos indica procesos degradativos hidrolíticos en los minerales aluminosilicados presentes en las rocas superficiales.

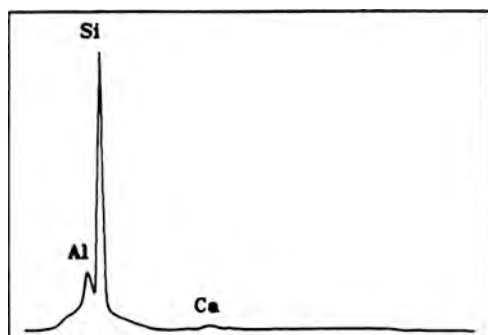


FIGURA 5. Frústula de diatomea y análisis EDX representativo.

Sedimentos en suspensión (Septiembre, 1988)

## 5. Conclusiones

El estudio de la mineralogía de los sedimentos en suspensión de la cuenca de Izas muestra sensibles diferencias de los materiales recogidos en diferentes estaciones, cada una de las cuales se caracteriza por unos procesos hidrodinámicos distintos (fusión nival o crecidas por precipitaciones), presentándose una mineralogía más compleja en la época de precipitaciones. Igualmente las relativas variaciones de elementos mayoritarios tales como P, Mn y Ca reflejan cambios en la participación de materia orgánica en el sedimento. La implicación de Al en la constitución de estructuras algales, sugiere condiciones hídricas favorables a altas tasas de removilización del silicio en solución.

En el ciclo diario durante la fusión, la relación directa existente entre el caudal y el contenido de elementos tales como Fe, Mg y Mn, permite atribuirles una mayor relevancia en los procesos de escorrentía superficial o como constituyentes del lecho del cauce. Por otra parte, la correspondencia entre períodos de menor caudal y el incremento de Si, Al y Ca, relaciona a estos elementos con la dinámica de percolación y escorrentía retardada.

## 6. Agradecimientos

El presente trabajo está subvencionado por el convenio CSIC-ICONA (Programa LUCDEME). Los autores agradecen a J.C. Díez y B. Alvera del Instituto Pirenaico de Ecología la disponibilidad de datos de la cuenca de Izas y su colaboración en los trabajos de campo y al Dr. D. Ramón Fontarnau, del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Barcelona, su imprescindible ayuda en dicha técnica.

## 7. Referencias

Davis, B.L. & Johnson, L.R. (1984): Sample prepara-

- ration and methodology for X-Ray quantitative analysis of thin layers deposited on glass fiber and membrane filters. *Advances in X-Ray Analysis*, 25, 295-300.
- Diez, J.C., Alvera, B., Puigdefabregas, J., Gallart, F. (1988): Assessing sediment sources in a small drainage basin above the timberline in the Pyrenees. Sediment Budgets. *IAHS Publications*, 174, 197-205.
- Garrad, H. (1989): Sources of suspended and deposited sediment in a Broadland River. *Earth Surface Processes and Landforms*, 14, 1, 41-62.
- Govindaraju, K. (1989): Compilation of working values and sample description for 272 geostandards. *Geostandards Newsletter, Special Issue*, 13, 1-113.
- Guevara, M. & Verma, S.P. (1987): Comparison of matrix effect correction and direct intensity-concentration relationship methods for major element analysis of geological materials by X-Ray fluorescence spectrometry. *X-Ray Spectrometry*, 16, 87-94.
- Hutchinson, C.H. (1974): Laboratory Handbook of petrographic techniques. Wiley & Sons. New York, 527 p.
- Lerman, A. (1979): Geochemical Processes in Water and Sediment Environments. Wiley & Sons, New York, 481 p.
- Ongley, E.D., Bynoe, M.C., Percival, J.B. (1981): Physical and geochemical characteristics of suspended solids, Wilton Creek, Ontario. *Canada Journal of Earth Sciences*, 18, 1365-1379.
- Pearl, M.R. & Walling, D.E. (1986): Fingerprinting sediment sources: The example of a drainage basin in Devon, U.K. In: Hadley, R.F. (ed.) Drainage basin sediment delivery. *IAHS Publications*, 159, 41-55.
- Tertian, R. & Claisse, F. (1982): Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Ed. G. Lelotte. Dison. Belgique. 578 p.
- Thornton, I. (1983): Applied Environmental Geochemistry. Academic Press, London, 501 p.
- Werner, D. (1977): Silicate metabolism. Blackwell, Oxford, 458 p.





## Caracterización óptica de fluoritas españolas

Asunción MILLÁN CHAGOYEN (1), Javier GARCIA GUINEA (2),  
Jose G. ARRIBAS FERNANDEZ (1), Tomás CALDERÓN GARCÍA (1)

- (1) Dpto Química Agrícola, Geología y Geoquímica.  
Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. 28049-MADRID  
(2) Dpto de Geología. Museo Nac. C. Naturales.C.S.I.C.  
c/ José Gutierrez Abascal,2. 28006-MADRID

**Abstract:** Spanish fluorites corresponding to different provenances and colorings have been optically characterized by means of its optical absorption and photoluminescence spectra (excitation - emission).

Our results have permitted to detect the presence of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Sm}^{2+}$  in green coloured fluorites,  $\text{Ca}^{\circ}$  and complex centers (R,M) in dark blue fluorites,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $(\text{O}^3)$  centers in yellow fluorites, and molecular centers ( $\text{Y}^{3+} - \text{F}$ ) in pink fluorites.

**Key words:** Optical absorption, Photoluminescence, Fluorites.

**Resumen:** Se han caracterizado ópticamente mediante sus correspondientes espectros de absorción óptica y fotoluminiscencia (excitación - emisión) un total de 18 muestras de fluoritas españolas de diversa procedencia y coloración.

Los resultados obtenidos han permitido detectar la presencia de  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sm}^{2+}$  en fluoritas de color verde,  $\text{Ca}^{\circ}$  y centros complejos (R o M) en fluoritas azul oscuro,  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Ce}^{3+}$  y centros  $(\text{O}_3^-)$  en fluoritas amarillas, y centros moleculares ( $\text{Y}^{3+} - \text{F}$ ) en fluoritas de color rosa.

**Palabras clave:** Absorción óptica, Fotoluminiscencia, Fluoritas

### Introducción y antecedentes

El estudio de las propiedades ópticas de los minerales representa un método muy útil para la caracterización de los mismos, así como para la detección semicuantitativa de ciertos elementos traza (Medlin, 1963; Gies, 1976.) que ejercen una gran influencia en el conjunto de sus propiedades fisicoquímicas.

La fluorita,  $\text{CaF}_2$ , es un mineral asociado a ambientes genéticos diversos, que presenta una gran variedad de colores y tonalidades (Przibrán, 1953; Mackenzie et al, 1971; Hayes, 1974; Marfunin, 1979.), los cuales han sido explicados en

función de los siguientes argumentos:

#### 1. Centros de color asociados a impurezas

Este tipo de defectos está relacionado normalmente con la presencia de Tierras Raras (TR), las cuales pueden estar asociadas a: i) Centros de color tipo F (vacante aniónica con un electrón) (O'Connor y col, 1963; Staebles and Schmatterly, 1971; Calas, 1972.) ii) oxígenos sustitucionales del fluor (Bill et al, 1978).

#### 2. Impurezas de TR

Las tierras raras, ocupando las posiciones del  $\text{Ca}^{2+}$ , fundamentalmente  $\text{Eu}^{2+}$  y  $\text{Sm}^{2+}$  (Vagin y col, 1969;) y  $\text{Dy}^{2+}$ ,

Tm<sup>2+</sup> e Yb (Marfunin, 1979).

### 3. *Coloides de calcio en posición intersticial* (Maclaughlan et al., 1968, Hayes, 1974)

En relación al problema del color en fluoritas españolas, es evidente que aunque los estudios realizados sobre este mineral en nuestro país revelan la importancia del mismo: Mapa metalogenético 1:1.500.000 de Fluor (1972) del IGME; Monturiol-Pous (1972), Arana y Martín (1975), Font y Viladevall (1980), (Martín y Torres Ruiz (1982), Herrero et al. (1982), Torres Ruiz y Delgado (1984), Torres et al. (1985), Loredó (1982); estos, parecen no ocuparse de aspectos fundamentales en relación a la detección de impurezas a bajo nivel de concentración (Herrero et al, 1986) y la influencia de las mismas en las propiedades físicas que presentan. Es aquí donde la luminiscencia se revela como una técnica de gran ayuda (Marfunin, 1979; Calderón, 1983, 1984).

El objetivo del presente trabajo se centra en el estudio y caracterización por métodos ópticos, de las impurezas luminiscentes presentes en fluoritas españolas. Se dedica una especial atención a la influencia de las mismas en el color que presenta dicho mineral.

### Experimental

Para la realización del presente trabajo, se han seleccionado monocristales de fluoritas de ambientes genéticos diversos con aspectos y cromatismos muy diferentes. Estos, fueron tallados y pulidos en secciones paralelas a la (100), con un tamaño medio de 2x2x0.2 cms. Así, se escogieron:

Masas exfoliadas de la Mina San Nicolás (Valle de la Serena, Badajoz) de origen greissen-hidrotermal encajadas en cuarzitas y muy próximas al foco graní-

tico, asociadas a una compleja paragénesis W-Sn-Mo-Bi.

Cubo-rombododecaedros azules, amarillos, rosas y blancos de Vega, Pola de Siero, Teverga, Villabona, Berbes, Caravia, Collada (Asturias) fundamentalmente del tipo a) Yacimientos relacionados con la discordancia "zócalo paleozoico" - "cobertera permotriásica", (García Iglesias y Loredó Pérez, 1989). Según estos autores, las mineralizaciones de los sectores Villabona-Arlós y Caravia-Berbes están situadas en bordes de cuenca, en facies detrítico-carbonatadas y relacionados con fallas sinsedimentarias.

Cubos amarillos asociados a filones greissen de W-Sn en granodioritas de San Rafael (Segovia).

Masas exfoliadas blancas e incoloras de fluorita que la Minera Asturiana beneficiaba en las proximidades del collado de Formigal (Sallent de Gállego), con morfologías filonianas encajadas en calizas.

Masas blancas e incoloras en filones de carbonatos cretácicos de Irún, Aránzazu (Guipuzcoa).

Sin embargo, se desestimaron muestras muy repetidas en la bibliografía, como las fluoritas cebradas de Lújar por presentarse de forma masiva y con tamaños de cristal pequeños.

De esta forma, se han seleccionado 18 muestras (Tabla I) que han sido caracterizadas por DRX (método del polvo con standard interno de ClNa) y se han refinado los parámetros cristalinos por mínimos cuadrados (Lsucré, Appleman and Evans 1983) (Tabla II).

El análisis de impurezas se realizó por Espectrofotometría de Absorción Atómica (Perkin-Elmer, Mod. 2380) (Tabla III).

Las medidas de absorción óptica, fueron llevadas a cabo en un Espectrofo-

tómetro CARY-17 y los correspondientes espectros de luminiscencia (excitación y emisión) fueron medidos con un Espectrofluorímetro Jobin Yvon, JY-3CS.

TABLA - I

MUESTRA	LOCALIDAD	COLORES	ROCA DE CAJA
1	COLLADA (ARLU)	BLANCA	CARBONATADA
2	CARAVIA (ARLU)	BLANCA	CARBONATADA
3	F. DE SIERO (ARLU)	BLANCA	CARBONATADA
4	ARANZATU (GUIPUZ)	BLANCA	CARBONATADA
5	IRUH (GUIPUZ)	BLANCA	CARBONATADA
6	ROUMIGA (NURACA)	BLANCA	CARBONATADA
7	SALLENT (NURACA)	BLANCA	CARBONATADA
8	TEVERGA (ARLU)	AMARILLA	CARBONATADA
9	VILLARONA (ARLU)	AMARILLA	CARBONATADA
10	RAN RAFAEL (BEG)	AMARILLA	GRANITO
11	BERRI (ARLU)	AZUL OSC.	CARBONATADA
12	VEGA (ARLU)	AZUL OSC.	CARBONATADA
13	F. DE SIERO (ARLU)	AZUL OSC.	CARBONATADA
14	ARANZATU (GUIPUZ)	AZUL OSC.	CARBONATADA
15	F. DE SIERO (GUIPUZ)	AZUL OSC.	CARBONATADA
16	FORNIGAL (NURACA)	AZUL OSC.	CARBONATADA
17	CARAVIA (ARLU)	ROSA	CARBONATADA
18	V. DE LA BERENA (BAGOI)	VERDE	GRANITO Y CUARCITA

TABLA - II

Valores del parametro de celdilla,  $a_0$  (Å)

MUESTRA	$a_0$
1	5.59 ± 0.01
2	5.478 ± 0.001
3	5.477 ± 0.001
4	5.48 ± 0.01
5	5.481 ± 0.001
6	5.481 ± 0.001
7	5.48 ± 0.01
8	5.47 ± 0.01
9	5.45 ± 0.01
10	5.50 ± 0.01
11	5.48 ± 0.01
12	5.48 ± 0.01
13	5.48 ± 0.01
14	5.48 ± 0.01
15	5.48 ± 0.01
16	5.48 ± 0.01
17	5.47 ± 0.01
18	5.48 ± 0.01

TABLA - III

Análisis Químico de elementos menores (valores en ppm)

MUESTRA	Si	Al	Mg	Mn	Na	K	Fe	Br
1	5471	481	---	120	3014	164	138	---
2	6366	269	---	---	1264	249	138	---
3	3928	167	trc	trc	669	trc	138	---
4	4629	483	---	---	743	164	trc	---
5	4261	593	trc	trc	371	trc	138	---
6	---	377	---	---	371	trc	trc	---
7	5751	377	---	trc	743	trc	366	---
8	5143	269	trc	---	3714	trc	---	trc
9	7341	315	trc	trc	2231	166	207	56
10	6286	315	539	120	223	249	154	trc
11	5751	315	539	120	1190	249	207	66
12	5983	593	trc	120	2081	trc	104	60
13	3640	377	trc	180	1813	249	---	57
14	8030	315	trc	---	148	166	trc	59
15	3288	413	---	180	486	trc	154	63
16	1844	593	---	170	374	trc	trc	---
17	5555	315	trc	trc	3272	trc	154	---
18	4125	483	---	trc	371	---	trc	374

### Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos para las 18 fluoritas estudiadas, agrupándolas de acuerdo con la coloración que presentan y con su espectro de absorción característico.

*Fluorita Incolora.* (Muestras 1,2,3,4,5,7).

El espectro de absorción para este tipo de muestras se presenta en la Fig. 1a. Dicho espectro, sin bandas, es característico de muestras transparentes y sin coloración. No obstante, para comprobar la existencia de posibles impurezas a bajos niveles de concentración, se excitó la muestra en todo el rango del espectro de absorción, para la observación de sus posibles emisiones. El resultado fue negativo en todas las muestras estudiadas.

*Fluorita Amarilla.* (Muestras 8,9,10).

Su espectro de absorción representativo se presenta en la Fig. 1b. La banda a 434 nm ha sido identificada por Bill et al. (1967) como "centro amarillo" (yellow center = Y.C.) responsable del color observado. Dicho centro consiste en un ión molecular  $O_3^-$  que sustituye a los

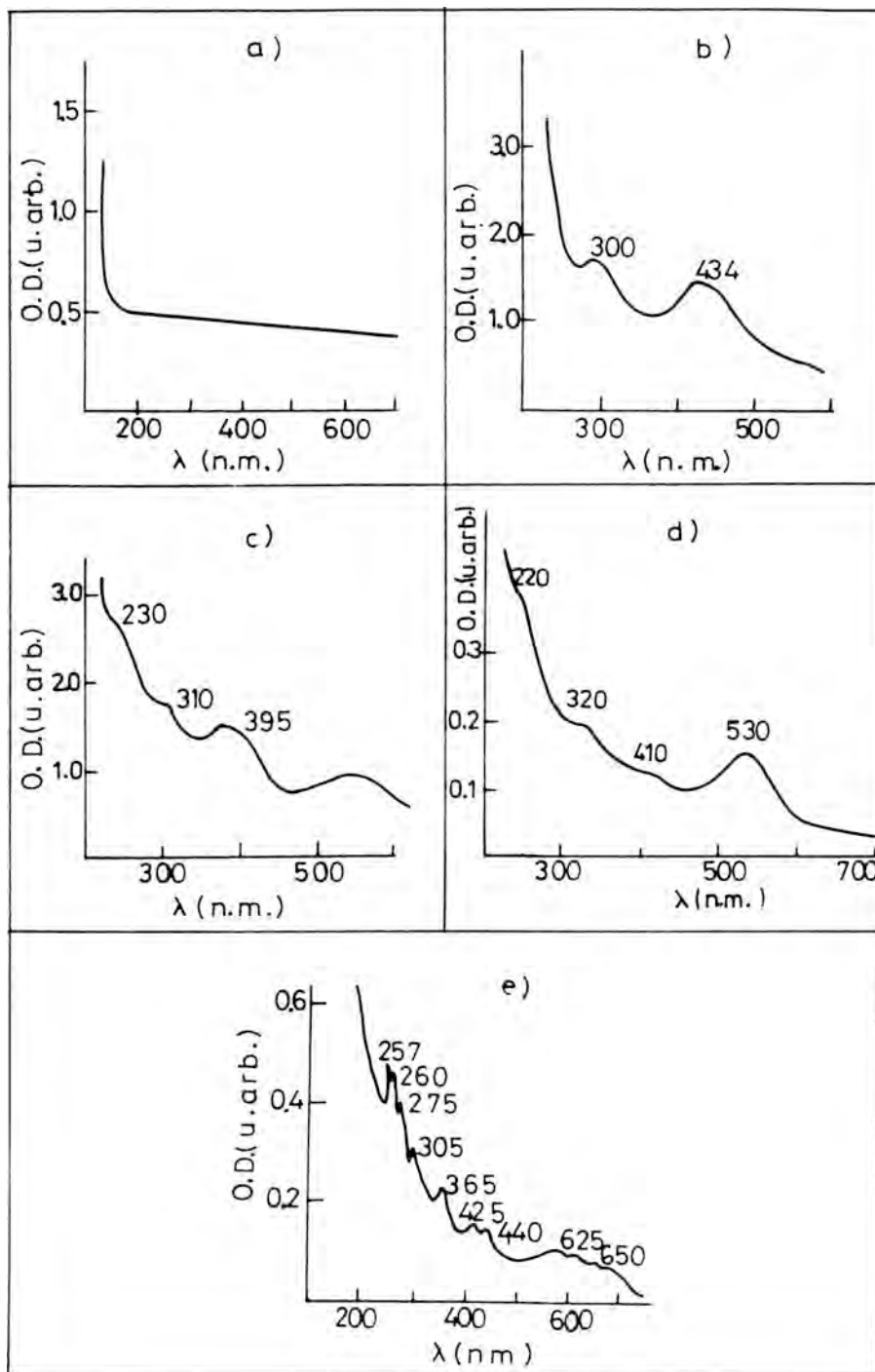


Fig. 1. Espectro de absorción UV - Visible de fluoritas: a) Incolora b) Amarilla c) Azul oscuro d) Rosa e) Verde.

dos iones Fadyacentes, siendo inestable por encima de 300°C.

Se han investigado la emisión de estas fluoritas en el rango de 200-700 nm del espectro de absorción, observándose dos bandas a 340nm y 421nm, como se muestra en la Fig. 2a, b, respectivamente.

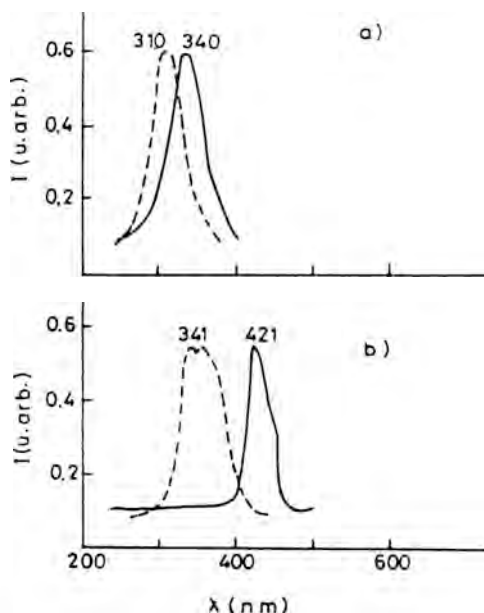


Fig. 2. Espectro de emisión (continua) - excitación (trazos) de fluorita amarilla:

- a)  $\lambda_{ex} = 310 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 340 \text{ nm}$ .  
 b)  $\lambda_{ex} = 341 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 421 \text{ nm}$ .

La emisión a 340nm, ha sido identificada con transiciones de desexcitación entre orbitales  $5d \rightarrow 4f$  del  $Ce^{3+}$  (Ehrlich et al, 1979 ), estando la banda detectada a 310nm, obtenida con  $\lambda_{em} = 340$ , relacionada con la correspondiente de absorción.

La otra emisión detectada en el máximo de una amplia banda con máximo a 421nm, ha sido relacionada con la correspondiente del  $Eu^{2+}$  y debida al

tránsito  $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$  (Murrieta et al. 1983). El correspondiente espectro de excitación, con una doble banda con máximo situado en la zona de 341nm, sería concordante con la asignación efectuada.

En relación a las fluoritas de color amarillo y de acuerdo con Bill et al (1978) podríamos afirmar que el origen del color está relacionado con la presencia de los denominados "yellow centers" (Y.C), no obstante, los resultados de fotoluminiscencia ponen de manifiesto, (Fig.2 a, b ), que el espectro de excitación, y por lo tanto el de absorción, está compuesto por una serie de bandas próximas al correspondiente Y.C (434nm) y situados en 310nm, 341nm respectivamente.

La banda a 310nm, asignada al  $Ce^{3+}$ , no parece estar relacionada directamente con la coloración observada debida a su posición en el ultravioleta, no obstante, el  $Eu^{2+}$  ( banda a 341nm ) merece tomarse en consideración dada su posición cercana, en absorción, a la zona del visible.

*Fluorita azul oscura.* (Muestras 11,12,13,14,15,16 )

El espectro de absorción de este tipo de fluoritas, como puede verse en la ( Fig.1c ) consta esencialmente de una amplia banda con máximo comprendido entre 560-580nm, seguido de otras dos situadas a 395 y 310nm.

La banda situada a 560-580 nm ha sido asociada a coloides de calcio originados, en cristales sintéticos, por procesos de agregación de centros de color mediante calentamiento de fluoritas coloreadas aditivamente (Kubo, 1966; McLaughlan y col, 1968). Dicha banda es característica de fluoritas azul oscuro, también conocidas como tipo Blue- John (Braithwaite y col, 1973 ), y su definición no mejora a temperaturas de nitrógeno líquido, al contrario de las bandas

observadas a 395nm y 310nm. Estas dos ultimas bandas muestran, además, temperaturas de blanqueamiento inferiores a las correspondientes asignadas a coloides. El origen del mecanismo de formación de esta banda en fluoritas naturales, no está suficientemente bien establecido. No obstante, usando la teoría de dispersión de Mie, ( en este caso modificada según Orera,1976 ),es posible correlacionar la posición de la banda de absorción y el tamaño medio de los coloides ; de esta forma, partículas con dimensiones comprendidas entre 465-550 Å darían un máximo de absorción entre 560-570nm. Como era previsible, por su naturaleza, no se ha encontrado luminiscencia ,para la zona del espectro característico, de esta absorción.

Se ha detectado solamente una emisión ( Fig 3) situada a 644 nm,  $\lambda_{ex} = 450$  nm para el intervalo de absorción correspondiente a la Fig.1c .

Los espectros de excitación correspondientes a las emisiones observadas se muestran también en la Fig.3. Este espectro coincide aceptablemente con los correspondientes determinados en fluoritas sintéticas para centros de color complejos tipo R,M para el  $\text{CaF}_2$  ( Tijero et al., 1989 ).

Los resultados relativos a las bandas de excitación - emisión detectados en nuestras fluoritas de color azul oscuro,muestran la posible existencia de centros complejos, cuya existencia tal y como ha sido sugerido por algunos autores como Cavanett y col, 1974 sería uno de los factores condicionantes, dentro de un proceso complejo para generar, por relajamiento térmico, los coloides de Ca.

En relación a la banda de 310nm, no se ha encontrado emisión para dicha zona del espectro,siendo por el momento difícil de explicar su origen.

En resumen, la coloración de este tipo de fluoritas está relacionada con la presencia de coloides de calcio (bandas a 570nm ) y centros complejos de color (bandas R,M a 450nm ).

*Fluorita Rosa.* ( Muestra 17).

El espectro de absorción en el rango 200-800nm para la fluorita de color rosa (Fig 1d ) muestra la existencia de bandas en 220,330,410 y 530nm. Similares resultados han sido descritos por O'Connor et al (1963), y atribuidos erróneamente al  $\text{Y}^{2+}$  en posición de  $\text{Ca}^{2+}$  . No obstante, posteriores estudios de Hayes (1974) y Ehrlich et al (1979) han demostrado la existencia de centros moleculares  $\text{Y}^{3+} - \text{F}^-$  (Ytrio sustitucional asociado a una vacante aniónica con dos electrones ) los cuales darían lugar a las absorciones observadas.

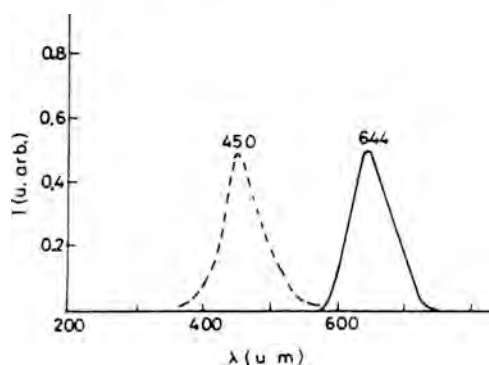


Fig. 3. Espectro de emisión (continua) - excitación (trazos) de fluorita azul oscuro:  $\lambda_{ex} = 450$  nm,  $\lambda_{em} = 644$  nm.

Con objeto de comprobar la posibilidad de estados excitados en este tipo de centro molecular, así como la posible existencia de otras impurezas luminiscentes que presenten bandas de absorción en la misma zona del espectro, se ha procedido a su estudio por fotoluminiscencia, excitando la muestra en la zona del espectro correspondiente a las bandas de

absorción. No se ha detectado ninguna emisión UV - VIS. para el rango de excitación estudiado.

En conclusión, y a falta de posteriores estudios de fotoluminiscencia a baja temperatura y E.P.R., se sugiere que el color rosa observado en la muestra está relacionado con la presencia de centros moleculares complejos,  $Y^{3+} - F^-$ , posiblemente por la presencia de impurezas.

*Fluorita Verde.* ( Muestra.18 )

La Fig.1e muestra el espectro de absorción en el rango 200-800 nm. Está compuesto por una serie de bandas a 700-10, 580, 610, 450, 365, 330 y 310nm previamente asignadas a transiciones electrónicas  $4f^6 \rightarrow 4f^5 d^1$  del  $Sm^{2+}$  en  $Ca_2F$  (Kaiser et al.,1961; Bill et al.,1967; Loh,1969, Vagin et al.1969), y a 275, 262 y 228nm relacionadas probablemente con la presencia de oxígeno o grupos hidroxilos sustitucionales, generados en procesos de hidrólisis a baja temperatura (Etzel 1960).

Se ha estudiado la fotoluminiscencia de los cristales de fluorita verde bajo excitación en la región de absorción correspondiente a la Fig.1e.

Los resultados muestran dos tipos de emisión. La Fig.4b muestra el espectro de emisión bajo excitación a 427nm. Este espectro es bastante similar a aquellos observados en cristales sintéticos dopados con  $Sm^{2+}$ ,  $CaF_2 :Sm^{2+}$ , mostrando un máximo a 708 nm.

Este espectro correspondería a transiciones de desexcitación:  $5d \rightarrow 4f$ . Por otra parte, la excitación de alta energía del espectro de absorción (Fig.1e) produce una banda de emisión a 421nm, (Fig.4a), esta emisión es la misma que la observada en cristales sintéticos de  $CaF_2 :Eu^{2+}$  (Loh, 1969).

Con objeto de obtener más información acerca de la naturaleza de los centros responsables de las emisiones lumi-

niscentes, se han obtenido los correspondientes espectros de excitación.

i) a  $\lambda_{em} = 421nm$  (Fig.4a). Dicho espectro está compuesto de una banda estructurada a 341nm, la cual puede asignarse a transiciones  $4f^7 \rightarrow 4f^6 6d^1$  del ión  $Eu^{2+}$  (Kobayasi, 1980 ).

ii) a  $\lambda_{em} = 708 nm$ , un espectro con bandas a 700, 635, 617, 535, 500, 496, 442, 426, 367 y 310 nm que puede ser fácilmente identificado en términos de absorción entre niveles electrónicos  $4f^6 \rightarrow 4f^5 5d^1$  ( términos e2g y t2g ) del  $Sm^{2+}$ , siguiendo el trabajo de ( Loh 1968).

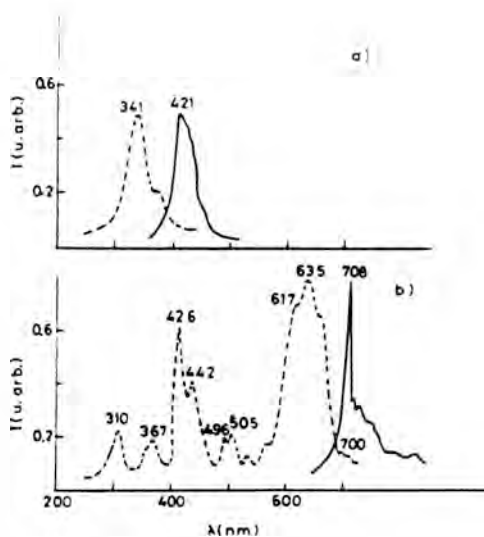


Fig. 4. Espectro de emisión (continuo) - excitación (trazos) de fluorita verde.  
 a)  $\lambda_{ex} = 341 nm$ ,  $\lambda_{em} = 421 nm$ .  
 b)  $\lambda_{ex} = 427 nm$ ,  $\lambda_{em} = 708 nm$ .

En resumen, el color verde observado en la muestra de fluorita 18, está relacionado con la presencia de  $Sm^{2+}$ , sustitucional del Calcio.

**Consideraciones finales**

Con objeto de facilitar el estudio

comparativo entre los resultados obtenidos en absorción y fotoluminiscencia, en relación al estudio y caracterización de los posibles centros responsables del color observado en fluoritas, se ha procedido a la exposición de los mismos en la Tabla IV.

Dichos resultados ponen de manifiesto la diversidad de centros luminiscentes responsables del color observado, así como la utilidad de las técnicas empleadas en el estudio de este tipo de problemas.

TABLA - IV

POSICION DE LAS BANDAS EN LOS ESPECTROS DE ABSORCION Y EXCITACION-EMISION DE LAS FLUORITAS ESTUDIADAS.

MUESTRA	COLOR	ABSOR. (nm)	Fotoluminiscencia Excitación - Emisión (nm)		Naturaleza del Centro	Centro Responsable		
8, 9,10	AMARILLO	434	---	---	$O_3^-$ $Ce^{3+}$ $Eu^{2+}$	$O_3^-$  $Eu^{2+}$		
			310	340				
			341	421				
12-16	AZUL OSCURO	560-580	---	---	$Ca^0$ Cent.R,M.	$Ca^0$ Cent.R,M.		
		395	450	644				
		310	---	---				
17	ROSA	220	---	---	$Y^{3+}-F^-$	$Y^{3+}-F^-$		
		330	---	---				
		410	---	---				
		530	---	---				
18	VERDE	700-710	710,700	708	$Sm^{2+}$	$Sm^{2+}$		
		580-610	651,635					
		450,425	617,570					
		365,330	535,505					
		310,275	496,442					
		262,228	426,367					
			355,310					
			341				421	$Eu^{2+}$

## Conclusiones

1- En función de los análisis realiza-

dos por Espectrofotometría de Absorción Atómica para elementos menores en las fluoritas estudiadas, no se ha encontrado



una relación directa entre el contenido de impurezas analizado y el color que presentan las mismas.

2- Se han caracterizado y detectado mediante los correspondientes métodos de Espectroscopía Óptica ( absorción y Fotoluminiscencia ) la presencia de impurezas, a bajos niveles de concentración, (  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Sm^{2+}$  ) y centros de color ( Yellow center/  $Y^{3+} - F^- : R \setminus M$  ) en las fluoritas estudiadas.

3- En relación al color que presentan las fluoritas, los resultados obtenidos apoyan la hipótesis de que no existe solamente un modelo capaz de explicar la variabilidad observada. Así, las fluoritas amarillas deben su color a centros Y.C.y en menor grado a la presencia de  $Eu^{2+}$ .

El color azul oscuro (tipo Blue-John), presente en las muestras 12-16 ,está relacionado con procesos geológicos complejos (Calderón, 1984) que tienen como consecuencia la generación de centros de color F, R ó M, los cuales, por aniquilamiento térmico, dan lugar a la presencia de Calcio coloidal, responsable final del color azul oscuro.

El color rosa de la fluorita 17, tiene su origen posiblemente en la existencia de centros moleculares de tipo  $Y^{3+}-F^-$ .

Finalmente, el color verde, estudiado en la muestra 18, debe relacionarse con la sustitución de iones  $Sm^{2+}$  por  $Ca^{2+}$ , en la red de la fluorita.

**Referencias**

Arana, R. y Martin, J.M. (1975) : Estudio geológico de las mineralizaciones de fluorita de la unidad de las Víboras (Sierra Nevada, Cordilleras Béticas). *Cuad. Geol.*, 6, 75-88.  
 Appelman, D.E. y Evans, J. (1983): H.T. Job. 9214 U.S. Geol. Survey Computer Contrib. 20, 67 pp. (NTIS, Doc. PB 2-16188).  
 Bill,H. y Calas,G. (1978): Color centers, asso-

ciated Rare-Earth ions and the origin of coloration in natural fluorites. *Phys. Chem. Minerals.* 3, 117-131.  
 Bill,H. y Lacrois, R. (1967): Investigation of different centres in CaF crystal Magnetic Resonance and Relaxation. *Proc.Congr. AMPERE 14th.*  
 Bill, H.;Sierro, J. y Lacrois, R. (1967): Origin of coloration in some Fluorites. *Am. Miner* 52 1003-1008.  
 Braithawite, R.S.W.; Flowers, W.T.; Hazeldine, R.N. y Russel, M. (1973): The cause of the colour of Blue Jhon and other purple fluorites. *Mineral Mag.* 36, 401-411.  
 Calas, G. (1972) : Etude de la coloration blue de quelques fluorites naturelles. *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist* 95, 470-474.  
 Calderon,T.; Zaldo, C. y Coy-yll, R. (1984): Caracterización de centros de color en cristales de Halita. *I Congreso Español de Geología. Tomo II*, 237-249.  
 Calderon,T. ; Aguilar,M. y Coy-Yll, R. (1983): Relationship between blue color and radiation damage in Calcite. *Rad. effect, Lettens*, 76, 187-191.  
 Campa Viñeta, J.A. y Monturiol Pous, J. (1972) : Sobre los factores relacionados con la concentración de los elementos menores en el yacimiento de fluorita de Osor (Gerona). *Acta Geologica Hispánica*, 7, 101-103.  
 Cavanett, B.C.; Hayes,W.; Hunter, I.C. y Stoneham, A.M. (1969): Magneto optical properties of F centers in alkaline earth Fluorites. *Proc. R. Soc. A* 309, 53-68.  
 Ehrlich, D. J.; Moulton,P.F. y Osgood, R.M.(1979): Ultraviolet solid state Cel YLF laser at 325nm. *Opt. Lett.* 4, 184-186.  
 Etzel, H.N. (1960): Colloids in additively colored sodium chloride. *Phys. Rev.* 118, 1150-1153  
 Font, X. y Viladevall, M. (1980) : Nota sobre las mineralizaciones de fluorita del Tagamanent (Barcelona). *Acta Geológica Hispánica*, 15, 135-136.  
 Garcia Iglesias, J. y Loredó Perez, J. (1989): Los yacimientos de fluorita en Asturias. *Col Nuevas Tendencias CSIC (en prensa).*  
 Gervilla, F.; Torres Ruiz, J.; Martin, J.M. y Fenoll Hach Alf, P. (1985) : Los depósitos de F-(Pb-Zn) del Coto Minero de Turon (Granada). *Bol. Soc. Esp. de Mineralogía*, 8, 219-228.

- Gies, H. (1976): Photoluminiscenz und chemismus natürlicher Karbonate. *Neues Jb. Miner. Abh* 127, 146-150.
- Hayes, W. (ed) (1974): Crystals with the fluorite structure: electronic, vibrational and defect properties. *Oxford: Oxford University Press*.
- Herrero, J.M.; Perez Alavarez M. y Velasco, F. (1986): Aproximación a la génesis de las fluoritas de Carranza (Vizcaya). Datos de inclusiones fluidas, tierras raras e isótopos C-O del encajante. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 9, 357-365.
- Herrero, J.M.; Velasco, F. y Fortune, J.P. (1982): Estudio preliminar sobre las mineralizaciones de hierro y de plomo cinc fluor en ambiente carbonatado del oeste de Vizcaya. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía* 5, 183-190.
- Kaiser, W.; Barvet, C.G.B. y Wood, D.L. (1961). Fluorescence and Opticalmasser Effects in  $\text{Ca}_2\text{F}:\text{Sm}$ . *Pyhs. Rev.* 123, 766-776.
- Koboyasi, T.; Mzolkowki, y Owen, J.F. (1980). Fluorescence lifetime and quantum efficiency for 5d-4f transitions in  $\text{Eu}^{2+}$  doped chloride and fluoride crystals. *Journ. Luminescence* 21, 247-257.
- Kubo, K. (1966): Effetes of proton bombardement on  $\text{Ca}_2\text{F}$  crystals. *J. Phys. Soc. Jap* 21 1300-1303
- Loh, E. (1968): 4F 5d spectra of rare earth in crystals. *Phys Rev.* 175, 533-436
- Loh, E. (1969): Ultraviolet- absorption spectra of europium and ytterbium in alkaline earth fluorides *Phys. Rev.* 184, 348- 352.
- Loredo, J. (1982) Condiciones fisico-químicas de genesis de las mineralizaciones de fluorita de "La Collada" (Asturias). *Tecniterrae*. 50, 22-34.
- Mclaughlan, S.D. y Evans, H.W. (1968): Production of colloidal calcium by electron irradiation of  $\text{Ca}_2\text{F}$  crystals. *Phys Status Solidi* 27, 695-700
- Manning, D.A.C. (1981): The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 Kb.. *Contrib. Petrol.* 76, 206-215.
- Marfunin, A.S. (1979): Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals. *Springer Verlag*, Berlin.
- Martin, J.M. y Torres Ruiz, J. (1982): ... y plomo zinc fluorita de origen sedimentario encajadas en rocas triásicas de los Complejos Nevado-Filbride y Alpujirride del sector central de la Cordillera Bética. *Bol. Geol. Min.*, 93-94, 314-329.
- Mckenzie, K.J.D. y Green, J.M. (1971): The cause of coloration in Derbyshire Blue John banded Fluorite and other blue banded fluorites. *Mineral. Mag.* 38, 459-470.
- Mclaughlan, S.D. y Evans, H.W. (1968):  $\text{Ca}_2\text{F}$  Crystals *Phys. Stat. Sol.* 27, 695-700.
- Medlin, W.L. (1968): The nature of traps and emission centers in thermoluminescent rock materials. *In: Thermoluminescence of Geological Materials*, pp. 193-223. London Acad. Press.
- Murrieta, H.; Hernandez, J. y Rubio, J. (1983): About the optical properties of the Eu ions as a in non-metallic crystals. *Kimia* 5, 75-121.
- O'Connor, J.R. y Chen, J.H. (1963): Color centers in alkaline earth fluorites. *Phys. Rev.* 130, 1790-1791.
- Orera Clenente, V.M. (1976): Estudio de la formación y evolución de grandes agregados de defectos en cristales tipo fluorita. *Tesis Doctoral Univ. Zaragoza*.
- Przibrnam, K (1953): Verfärbung und Lumineszenz- Beiträge zur Mineralphysik. Springer
- Torres Ruiz, J., Delgado, F. (1984): Las mineralizaciones filonianas de fluorita-(Galena) del Calar de San Jose (Sierra de Baza, Cordilleras Béticas). *Estudios Geol.* 40, 129-136.
- Shawe, D.R. (ED) (1976): Geology and Resources of Fluorine in the United States. *Geological Survey Professional Paper*, 933, 99 pp..
- Staebler, D.L.; Schmatterly, S.E. (1971): Optical studies of a fotochromic color center in rare-earth doped  $\text{Ca}_2\text{F}$ . *PHys Rev.* B3, 516-526.
- Tijero, J.M.G; Jaque, F. (1989): Thermal and optical properties of de  $\text{F}_1$  and ( $\text{F}_2$ ) centers in Na doped  $\text{Ca}_2\text{F}$  crystals. (En prensa)
- Torres Ruiz, J.; Velilla, N.; Martin, J.M.; Delgado, F. y Fenoll Hach Ali, P. (1985): The fluorite-(Ba-Pb-Zn) deposits of the "Sierra de Baza" (Betic Cordillera, South East Spain). *Bull. Miner.* 108, 421-436.
- Vagin, Yu.S.; Marchenko, V.M. y Prokhorov, A.M. (1969): Spectrum laser based on electron-vibrational transitions in a  $\text{Ca}_2\text{F}:\text{Sm}$  crystals. *Soviet Physics JETP*. 28, 904-909.

## Caracterización óptica de la esparraguina

Ginés LIFANTE\*, Tomás CALDERÓN, \*\*

\* Dpto. Física Aplicada. Universidad Autónoma de Madrid.  
Cantoblanco.28049 .-MADRID.

\*\* Dpto. Química Agrícola, Geología y Geoquímica.  
Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. 28049.MADRID.

**Abstract:** Fluorapatite coming from Jumilla (Spain) has been investigated in this study by means of optical absorption and photoluminescence (excitation-emission) techniques. Impurities like  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $Nd^{3+}$  have been detected. The latter seems to play an important role in apatite coloration.

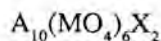
**Key words:** fluorapatite - luminescence - rare earth

**Resumen:** Se estudian en este trabajo muestras de fluorapatito procedentes de Jumilla (Murcia) por medio de técnicas de Absorción Óptica y Fotoluminiscencia (excitación-emisión). Los resultados obtenidos han permitido identificar la presencia de impurezas tales como  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  y  $Nd^{3+}$ , esta última de gran importancia a la hora de explicar el color observado.

**Palabras clave:** Fluorapatito - luminiscencia - tierras raras

### Introducción

La fórmula general de un fluorapatito puede ser representada mediante la expresión :



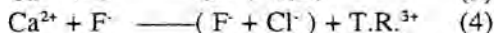
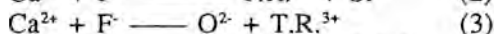
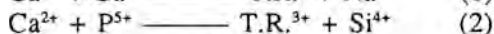
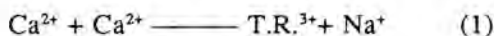
donde A :  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ...y tierras raras (T.R.), principalmente  $Eu^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  ..etc.

M : P, As, V.

X : F, Cl, OH,

La sustitución de  $Ca^{2+}$  por T.R. tiene lugar preferentemente en uno de los huecos (A) no equivalentes de la estructura, provocando un exceso de car-

ga que puede ser compensado de acuerdo a las siguientes ecuaciones ( Streimbruegge et al, 1972; Roeder et al., 1983)):



Apatitos y tierras raras (T.R.), se concentran en carbonatitas y rocas alcalinas asociadas, las cuales son importantes fuentes de depósitos de fosfatos, T.R., Ytrio, Uranio..etc. En relación a este tema las técnicas luminiscentes han sido propuestas como métodos alternativos para la exploración de este tipo de materiales, los cuales pueden ser usados además para estimar la distribución y na-

turalidad de las T.R. presentes en estos minerales. Dicha utilización está basada fundamentalmente en la potencialidad de todos los apatitos naturales para generar luminiscencia en la zona del espectro UV-VIS, cuando son expuestos a radiaciones UV, laser o excitación electrónica (Smith et al., 1965; Leskebuch et al., 1979; Knutson et al., 1985). Las emisiones observadas en este mineral están relacionadas con la presencia de impurezas en la red, que actúan como activadores o emisores propios, tales como  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ , etc. La respuesta luminiscente de estos activadores es tan eficiente que pueden detectarse fácilmente contenidos en impurezas menores de 100 p.p.m. en pequeños cristales (Roeder et al., 1985).

El fluorapatito procedente de Jumilla, conocido con el nombre de esparraguina, ha sido objeto de estudios previos, los cuales han permitido su caracterización cristalográfica (Rodríguez Gallego et al., 1970) y Raman (Rull et al., 1987). No obstante y aunque en los mismos se cita la presencia de T.R. (fundamentalmente  $Ce^{3+}$ ), no ha sido efectuado hasta la fecha un estudio detallado que permita conocer la naturaleza y distribución de las T.R. y el papel que representan dentro del campo de las importantes propiedades físicas de estos materiales.

El objeto del presente trabajo se centra en el estudio y caracterización de impurezas luminiscentes mediante técnicas espectroscópicas ópticas (absorción y fotoluminiscencia) en cristales naturales de apatito procedentes de Jumilla (Murcia). A su vez, se parte de la base de que la presencia de TR, al tener bandas de absorción básicamente en el visible, deben resultar determinantes para explicar el origen del color observado en este mineral.

## Experimental

Las muestras utilizadas en este traba-

jo proceden del yacimiento minero La Celia, situado en las proximidades de Jumilla (Murcia), presentando las mismas un hábito prismático (10 $\bar{1}$ 0) acabado en pirámide (10 $\bar{1}$ 1) y un color amarillo-verdoso característico.

La identificación de las muestras fue llevada a cabo mediante difracción de rayos X, método de polvo, en un equipo Phillips PW 1140.

Las medidas de absorción óptica se realizaron en un espectrofotómetro CARY-17, utilizando cristales de tamaño aproximado 7 x 3 x 10 mm, en secciones paralelas al eje cristalográfico c.

Para las medidas de fotoluminiscencia UV-VIS, se utilizó un espectrofluorímetro JOBIN IVON, JY 3CS, en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 200 - 800 nm.

Para las experiencias de luminiscencia infrarroja se dispuso de una fuente de excitación de wolframio de 500 W y un monocromador JOBIN-YVON H-20; la luz emitida se colectaba en un detector de silicio acoplado a un monocromador JOBIN-YBON H-25; la señal era amplificada en un electrómetro CARY-401 y recogida en un ordenador IBM PS/2 a través de una tarjeta de adquisición de datos DACA-IBM, con la cual se controlaban asimismo sendos motores paso a paso para el movimiento de las redes de los monocromadores.

## Resultados y discusión

Se han efectuado medidas de absorción óptica y fotoluminiscencia en nuestros cristales de fluorapatito, correlacionando los resultados con los correspondientes aportados en la bibliografía en análogos sintéticos.

La figura 1 muestra el espectro de absorción en el rango 400-900 nm obtenido a temperatura ambiente (RT). Dicho espectro muestra la presencia de gran número de bandas, las cuales han sido

asignadas previamente a diferentes transiciones entre niveles electrónicos<sup>4</sup>  $I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}, {}^4F_{5/2}, {}^4F_{7/2}$  del ión  $Nd^{3+}$  (Steinbruegge y col.,1972). Esta estructura será analizada más adelante tomando en consideración los espectros de excitación-emisión. A partir de 450 nm el espectro de absorción muestra un crecimiento continuo hacia el UV, lo que imposibilita la detección de bandas en esta zona. Para investigar los centros o impurezas que dan lugar a esta absorción, se ha procedido a su estudio por medio de la técnica de fotoluminiscencia.

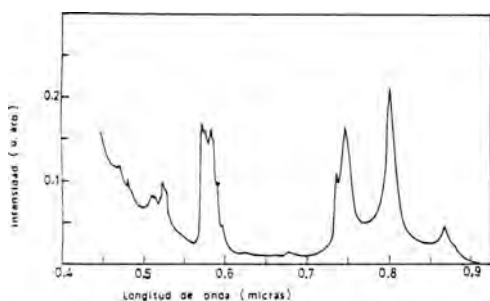


Fig. 1. Espectro de absorción de la esparraguina a temperatura ambiente. (E ||c)

En este punto puede afirmarse que el espectro de absorción obtenido para la esparraguina es muy diferente del correspondiente aportado por Rull y col.(1987), posiblemente por la orientación de la muestra, aunque se ajusta perfectamente a los correspondientes de apatitos sintéticos dopados con  $Nd^{3+}$ , mostrando que dicho ión es muy importante en relación al color que presenta este mineral.

Se ha estudiado la fotoluminiscencia bajo excitación a temperatura ambiente, en el rango 250-900 nm, de los cristales amarillo-verdosos de apatito, obteniéndose cuatro tipos de emisión (Fig.2).

La Fig.2a) muestra el espectro de emisión obtenido con una longitud de onda

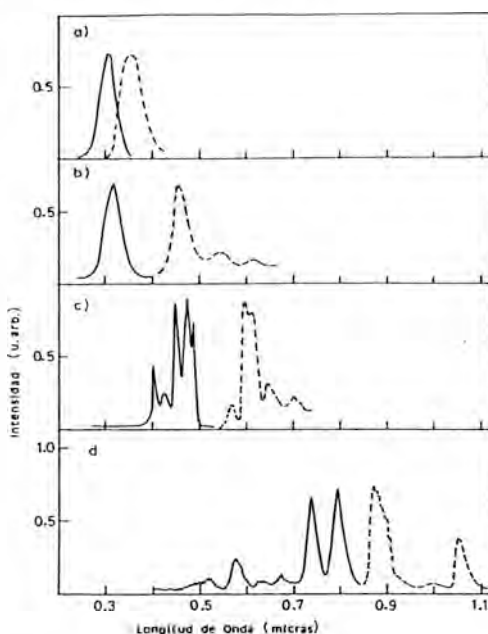


Fig.2. Espectro de excitación (en continuo) y emisión (a trazos) a temperatura ambiente.

- a)  $\lambda_{em} = 3,50$  ;  $\lambda_{ex} = 3,05$
- b)  $\lambda_{em} = 4,54$  ;  $\lambda_{ex} = 3,18$
- c)  $\lambda_{em} = 5,98$  ;  $\lambda_{ex} = 4,50$
- d)  $\lambda_{em} = 8,78$  ;  $\lambda_{ex} = 7,42$

Los espectros de emisión en el IR no están corregidos por la respuesta del detector utilizado.

de excitación de 302 nm. Este espectro es similar al correspondiente citado para muestras sintéticas de apatito dopadas con  $Ce^{3+}$ , mostrando una banda con máximo a 350 nm, cuyo origen está relacionado con transiciones  $5d^2 (D_{3/2,5/2}) \rightarrow 4f^2(F_{3/2})$  del ion  $Ce^{3+}$  (Goroberts et al.,1968;Pappalardo et al.,1983).

En la Fig.2b) puede observarse el espectro de emisión, obtenido bajo excitación de 318 nm, con un máximo a 454 nm. Dicha emisión ha sido asignada a transiciones  $4f^65d (T_{2g}) \rightarrow 4f^7({}^8S_{7/2})$  del ión  $Eu^{2+}$ , de acuerdo con los resultados de Goroberts et al. (1968); Mariano et al.(1974).

La Fig.2c, muestra las emisiones obtenidas para  $\lambda_{exc} = 450$  nm, situadas a 566, 598, 606, 647 y 700 nm. Los resultados obtenidos, ponen de manifiesto la semejanza de dichos espectros con los correspondientes de Roeder et al. (1987) en radioluminiscencia (RL), y atribuidos a tránsitos electrónicos entre niveles  ${}^7F \rightarrow {}^5D_2$ , del ión  $Eu^{3+}$ . Esta apreciación resulta correcta toda vez que sabemos que el espectro de emisión resulta independiente del método de excitación empleado. En relación a la banda de 566 nm, no creemos que esté relacionada con la presencia de  $Eu^{3+}$ , y sí con el  $Mn^{2+}$ , ya que el primero suele actuar como activador de la emisión de manganeso, dando como resultado en estos materiales una superposición de ambos espectros (Fig.2 c). Similares resultados han sido descritos para apatitos procedentes de Llallaguna en Bolivia (Roeder et al., 1987). No obstante, y como será puesto de manifiesto más adelante, es posible discriminar ambos iones mediante su espectro de excitación.

Finalmente, la excitación en 742 nm, provoca emisiones en la zona del infrarrojo próximo a 878, 1000 y 1056 nm. Dichas emisiones han sido caracterizadas perfectamente en muestras de apatito sintético dopadas con  $Nd^{3+}$  como los correspondientes a tránsitos de desexcitación entre niveles  ${}^4F_{3/2}$  y diferentes subniveles de los correspondientes  ${}^4I_{11/2}$ ,  ${}^4I_{13/2}$ , respectivamente.

En relación a la emisión detectada a 1056 nm, propuesta como emisión laser por Ohlman et al. (1968), se ha encontrado un desplazamiento respecto a la teórica aportada por este mismo autor. Dicho desplazamiento, no obstante, ha sido también observado por Steimbruegge et al. (1972), estando relacionado con la sustitución de  $Ca^{2+}$  por iones  $Sr^{2+}$ , hecho contemplado en los análisis efectuados por Rodríguez Gallego et al. (1970) y Rull et al. (1987).

En este punto, resulta interesante la comparación de nuestros resultados en emisión con los correspondientes aportados por Rull et al. (1987) en este mineral. Dichos autores observan, para excitaciones laser de 488 nm y 514,5 nm, emisiones a 530, 563, 549, 645 nm y 563, 549, 645 nm respectivamente, indicando con dichos resultados la similitud de los respectivos centros emisores.

Por nuestra parte, y como ya hemos mencionado anteriormente, se han obtenido resultados diferentes para longitudes de onda de excitación a 485 nm y 518 nm (Fig.2.c; Fig.2.d), detectándose bandas a 566, 598, 606, 647, 700 nm y 875, 1056 nm respectivamente. Estos resultados sugieren, sin duda, la naturaleza distinta de los centros responsables de las emisiones observadas. Dicha diversidad, será comentada más adelante en relación a sus respectivos espectros de excitación. No obstante, los resultados aportados por Rull et al. (1987), podrían sugerir la posibilidad de procesos de transferencia energética a temperatura ambiente entre el  $Eu^{3+}$  y el  $Nd^{3+}$ , aunque dicho fenómeno no ha sido reportado hasta la fecha en apatitos ni en sus análogos sintéticos. Es evidente que estos resultados sugieren la necesidad de futuros estudios en esta línea.

Cuando el monocromador utilizado para la emisión es colocado a un longitud de onda fija, por ejemplo la emisión a 1050 nm del  $Nd^{3+}$ , y hacemos variar el correspondiente de excitación, se obtiene una luminiscencia, conocida con el nombre de espectro de excitación. Dicho espectro presenta la ventaja frente al de absorción de ser característico de un ión, de un defecto, o en general de un centro luminiscente, con lo que pueden separarse perfectamente las absorciones en la misma zona debidas a distintos defectos luminiscentes.

El espectro de excitación para  $\lambda_{em} = 1050$  nm correspondiente al  $Nd^{3+}$ , se

muestra en la Fig. 2d. Dicho espectro, similar al obtenido en absorción y asignado al tránsito electrónico entre niveles  $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}, ^4F_{7/2}, ^4S_{3/2}$ , del ión  $Nd^{3+}$ , mostrando además poca intensidad, comparado con un análogo sintético, en la zona 400-500 nm, indicando la posibilidad de la existencia de otros centros en la zona que pueden perturbar al  $Nd^{3+}$ .

La Fig. 2c muestra el espectro de excitación para  $\lambda_{em} = 598$  nm, observándose en él la presencia de bandas a 406, 421, 450, 474, 485 nm, que estarían relacionadas con transiciones del  $Eu^{3+}$ . No obstante, el correspondiente espectro obtenido para  $\lambda_{em} = 566$  nm, (banda también observada en emisión en la Fig. 2c) muestra un espectro de excitación ligeramente distinto, observándose la presencia de bandas hacia 407 y 475 nm. Dichas bandas podrían estar relacionadas con la presencia de  $Mn^{2+}$ , de acuerdo con los estudios de Pappalardo et al. (1983). Dicho autor encuentra solapamientos en las bandas de excitación de dos elementos ( $Mn^{2+}, Ce^{3+}$ ), encontrando para dichas longitudes de onda espectros de emisión similares. Estas analogías sugieren al autor la existencia de procesos de transferencia energética entre  $Ce^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$  indicando, además, la proximidad de estos iones en la red cristalina, lo que a su vez se traduciría en un ensanchamiento de bandas del  $Ce^{3+}$ . Por nuestra parte, no hemos detectado dicho proceso específico de transferencia, pero sí uno análogo correspondiente a centros  $Eu^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ . En efecto, los espectros de excitación obtenidos para longitudes de onda de 590 nm (asignado al  $Eu^{3+}$ ) y 566 nm (correspondiente al  $Mn^{2+}$ ), mostrados en la fig. 3, ponen de manifiesto solapamiento de bandas en la zona 400-500 nm del espectro. La excitación en dicha zona, unido a la posible proximidad de tales iones, daría como resultado la posibilidad de observar ambas emisiones simultáneamente (Fig. 2c y 3), actuando el

$Eu^{3+}$  como elemento activador del  $Mn^{2+}$ . Como ha sido puesto de manifiesto anteriormente, similares resultados fueron también observados por Roeder et al. (1987) en muestras de apatitos naturales. Dicha afirmación no obstante pensamos requiere posteriores estudios mediante técnicas complementarias, tales como la medida de vidas medias y E.P.R. (Electron Paramagnetic Resonance).

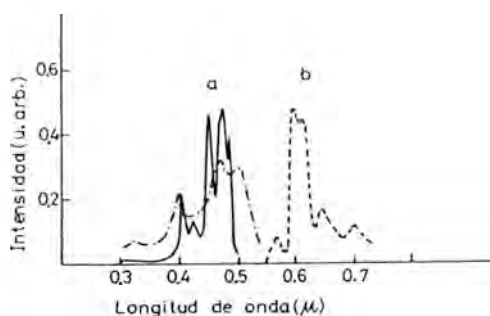


Fig. 3. a) Espectro de excitación para longitudes de onda de 590 nm (continuo) y 566 nm (a trazos).  
b) Espectro de emisión.

Finalmente, las Fig. 2 a y b, muestran los espectros de excitación del  $Ce^{3+}$  y  $Eu^{2+}$  para excitaciones de 305 y 454 nm, respectivamente.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la utilidad de las técnicas ópticas espectroscópicas en el análisis y caracterización de impurezas luminiscentes, presentes en un cristal de Jumillita, algunas de ellas no detectadas en estudios previos.

**Conclusiones**

1) El espectro de absorción en la zona 450-900 nm de la esparraguina procedente de Jumilla (Murcia), está caracterizado

por la presencia de un gran número de bandas asignadas a tránsitos electrónicos entre niveles del ión  $\text{Nd}^{3+}$ . En función de estos resultados y los correspondientes de excitación-emisión, se sugiere que la coloración mostrada por estos cristales está directamente relacionada con la presencia de  $\text{Nd}^{3+}$ .

2) La zona del espectro de absorción de alta energía está caracterizada por una fuerte absorbancia a partir de 450 nm, la cual está compuesta por una serie de bandas que han sido relacionadas, mediante el estudio por fotoluminiscencia, con iones  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , y  $\text{Mn}^{2+}$ .

3) El ión  $\text{Eu}^{3+}$ , muestra ser un activador importante del  $\text{Mn}^{2+}$ , observándose el solapamiento de ambas emisiones como consecuencia de transferencia energética.

4) Se ha detectado la correspondiente emisión laser de infrarrojo del  $\text{Nd}^{3+}$  a 1056 nm, poniendo de manifiesto la potencialidad de estos materiales como redes potencialmente válidas para su uso como láseres de estado sólido.

## Referencias

- Abdulsabirov, R. Yu.; KUurin, I. N. (1972). Parameters of a crystalline field at CaII positions in single crystals of fluorapatite. *Optics and Spectroscopy*, 32, 224-225.
- Goroberts, B. S. (1968). On the luminescence of fluorapatite activated by Rare-Earth elements. *Optics and Spectroscopy*, 25, 154-155.
- Kaminskil, A. A. (1981). *Laser Crystals*. Springer-Verlag.
- Knutson, C.; Peacar, D. R.; Kelly, W. C. (1985). Luminescence, color and fission track zoning in apatite crystals of the Panasqueira tin-tungsten deposits, Beira-Baixa, Portugal. *Am. Mineral.*, 70, 829-837.
- Leckebuch, R. (1979). Comments on the luminescence of apatites from Panasqueira (Portugal). *Jb. Miner. Mh.*, H-1, 17-21.
- Mariano, A. N.; Ring, P. J. (1975). Europium-activated cathodoluminescence in minerals. *Geochim. Cosmochimica Acta*, 39, 649-660.
- Pappalardo, R. G.; Walsh, J.; Hunt, R. B. (1983). Cerium-activated halophosphate phosphors. *Journ. Electrochemical Soc.*, 130, 10, 2087-2096.
- Roeder, P. L.; Macarthur, D.; Xin-Pei, Ma; Palmer, G. R.; Mariano, A. N. (1987). Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *Am. Mineral.*, 72, 801-811.
- Rodriguez Gallego, M.; Garcia Cervigon, A. (1970). Estudio cristalográfico y mineralógico de la esparragina de Jumilla (Murcia). *Cuadernos Geol. Univ. Granada*, 1, 27-30.
- Rull, F.; Prieto, A. C.; Martin, F.; Martin, B. (1987). Raman electrónico en un cristal de fluorapatito de esparragina de Jumilla (Murcia). *Boc. Soc. Esp. Mineralogía*, 10, 2, 213-218.
- Smith, J. V.; Stenstrom, R. C. (1965). Electron-excited luminescence as a petrologic tool. *J. Geol.*, 73, 627-635.
- Steinbruegge, K. B.; Henningsen, T.; Hopkins, R. H.; Mazelsky, R.; Melamed, N. T.; Riedel, E. P.; Roland, G. W. (1972). Laser properties of  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  doped crystals with the apatite structure. *Appl. Opt.*, 11, 999-1012.



## Estudio de materiales, procesos de alteración y metodología restauradora en la portada de la casa de Castril (Museo Arqueológico de Granada)

José RODRIGUEZ GORDILLO (1); Carmen NAVARRETE AGUILERA (2) e Ignacio GARATE-ROJAS (3).

(1) Dpto de Mineralogía y Petrología. Univ. de Granada.

(2) Museo Arqueológico Provincial. Granada.

(3) Padre Damian, 50. Madrid.

**Abstract:** Building materials, and the processes and weathering products leading to them are studied. Calcareous weathering is mainly provoked by rising capillary water with high ClNa content. The formation of black crust, loss of building materials and damage of decorative elements are also described. The use of CO<sub>2</sub>-saturated calcareous plaster as a restoration technique is proposed. Finally, products and techniques used for chemical cleaning, consolidations and rebuilding purposes are described.

**Key words:** Weathering of building materials. Conservation of building materials. Chemical cleaning. Applied mineralogy.

**Resumen:** Se aborda el estudio de materiales de construcción, y de las causas, procesos y productos de su alteración. Se observa degradación de la calcarenita fundamentalmente por la acción de aguas de ascensión capilar con altos contenidos en ClNa. Se describen formación de costra negra, pérdida de material y deterioro de elementos arquitectónicos y decorativos. Se propone restauración mediante agua de cal saturada en CO<sub>2</sub> y Mortero de cal. Se describen productos y metodología usados en limpiezas químicas, consolidaciones y reconstrucciones.

**Palabras clave:** Restauración. Deterioro y conservación de monumentos. Alteración biocalcarenicas. Mineralogía aplicada.

### Introducción

La Casa de Castril, sede del Museo Arqueológico de Granada, es una típica construcción señorial granadina de estilo plateresco, y cuya fecha de ejecución corresponde a la primera mitad del siglo XVI. Su Portada, constituida básicamente por calcarenita bioclástica, presentaba grave estado de deterioro tanto en sus elementos decorativos, como en sus elementos arquitectónicos.

Planteada la necesidad de su restaura-

ción, se procedió, entre otras tareas, al estudio de sus características histórico-artísticas, estado de conservación, estudio de los materiales de construcción así como de las causas y productos de su alteración, conjuntamente al estudio de intervenciones precedentes, con objeto de establecer los materiales empleados y sus posibles efectos sobre los materiales originarios.

Culminada esta fase de estudios previos, y a la luz de los datos proporcionados por los mismos, se elaboró una Propuesta de Restauración, procediéndose finalmente a

la ejecución de la misma.

En el presente trabajo se recogen las etapas de descripción del estado previo a la restauración; estudio de materiales, productos de alteración y causas de los mismos; así como la descripción de materiales y métodos usados en las tareas de restauración.

### Estado de conservación

La observación minuciosa de los diversos elementos de la Portada puso de manifiesto una extensa gama de fenómenos degradantes, y una gran extensión de los mismos, y que pasamos a resumir.

La parte baja era la más afectada por el deterioro, con un alto contenido en humedad de ascensión capilar, cuyo mantenimiento y elevación se veía favorecido por

parcheos de cemento aplicados en intervenciones precedentes. Debajo de estos parcheos aparecía el material falto de cohesión, y con formación de grandes cavidades (Foto 1). Existían, además depósitos negros de grosor apreciable, consecuencia de la contaminación.

A partir de la séptima hilera de sillares la humedad desaparece, y hasta la primera cornisa el estado de conservación era algo mejor, con menos depósito negro superficial, y podía apreciarse el revoque rojizo original que recubría toda la Portada.

Otros hechos observados fueron un mal estado generalizado de las cornisas, y importantes fisuraciones y desprendimientos, con el consiguiente mal encauzamiento de las aguas de lluvia (Foto 2); hundimiento de sillares del dintel de la puerta; fisuraciones y desprendimientos en motivos escultó-



FOTO 1.- Detalle pérdida material.



FOTO 2.- Detalle deterioro cornisas.

ricos; presencia de elementos extraños como hierros, alcayatas, cuñas de madera; reconstrucciones defectuosas en yeso y parcialmente desprendidas; huecos en el material original rellenos por mortero, trozos de ladrillo, guijarros, etc; y, en general, presencia de costras, pérdida del revoque original, y un profundo desgaste de todos los relieves decorativos, llegando en algunos casos hasta la pérdida casi total de los mismos (Foto 3).



FOTO 3.- Detalle erosión elementos decorativos.

### Estudio de muestras y condiciones ambientales

Se ha procedido al estudio mineralógico y químico de muestras de distintos materiales de la Portada de forma que estuviesen representadas calcarenitas en distinto grado

de alteración, estucos antiguos y recientes, cementos, morteros, pátinas coloreadas, costras negras, etc. con objeto de conocer la naturaleza de esta diversidad de materiales y de sus procesos de alteración.

El estudio mineralógico consistió en el estudio óptico de calcarenitas (Fotos 4 y 5)



FOTO 4.- Detalle calcarenita.

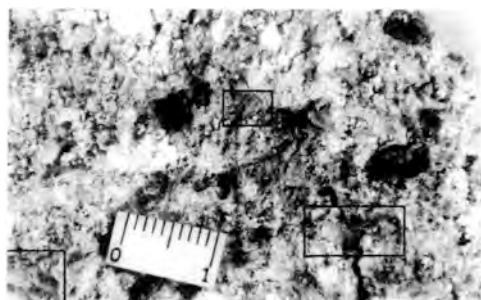


FOTO 5.- Detalle calcarenita. Enmarcados, cristales de CINa.

así como el estudio mediante difracción de R-X de muestra total y - en algunos casos- de las fracciones insolubles en solución ácida. En la Tabla 1 se recogen los datos difractométricos. Las muestras 1 a 3 corresponden a calcarenitas en buen estado; las muestras 4 a 10 a calcarenitas degradadas; 11 a 15, estucos antiguos; 16 a 19, estucos nuevos; 20 y 21 cementos; 22 a 26 morteros; las muestras 11b, 12b, 15b, 16b y 19b corresponden a la pátina superficial coloreada de las muestras anteriores de igual

número; finalmente, la muestra 4b corresponde a los cristales blancos diseminados por toda la masa de la muestra número 4 (calcarenita muy degradada).

TABLA 1.- Resultados estudio composición mineralógica mediante Difracción de R-X.

Muestra	Ca	Q	D	Y	Na	Fl	Fd
1	X						
2	X						
3	X						
4	X				X		
5	X				*		
6	X		*		*		
7	X						
8	X	X	X			*	*
9	X				*		
10	X						
11	X						
12	X						
13	X	X	X				*
14	X	X					*
15	X	X					*
16	X	X		X			
17	*	*		X			
18	*	X		X			
19	X	X	X	X			
20	X	X	X				
21	X	X	X				
22	X	X	X				*
23	X	X	X				*
24	X	X	X			*	*
25	X	X	X	X	X	*	*
26	X	X	X	X	X	*	*
11b	X	X	*	X			
12b	X	X	*	X			
15b	X	X	*	X			
16b	X	X	*	X			
19b	X	X	*	X			*
4b	*				X		

CLAVES:

Ca: Calcita.	X: Contenidos mayoritarios.
Q: Cuarzo.	*: Contenidos medio-menores.
D: Dolomita.	: Contenidos minoritarios-trazas.
Y: Yeso.	
Na: Halita.	
Fl: Fluorapatita.	
Fd: Feldespatos.	

El estudio químico consistió en el análisis de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , Fe, Mg, Na y K de las muestras anteriormente citadas. La determinación de Fe, Mg, Na, y K se efectuó mediante Espectrofotometría de Absorción atómica (Whiteside, 1976), mientras que la de los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$  se efectuó mediante turbidimetría y valoración volumétrica respectivamente (Bermejo, 1963). Los datos obtenidos se recogen en la Tabla número 2.

Finalmente, se ha realizado el estudio de los componentes orgánicos constituyentes de la costra negra de diversas zonas de la Portada. Dicha determinación se ha efectuado mediante Cromatografía de Gases/

TABLA 2.- Resultados análisis químico de muestras.

Muestra	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	Na	K	Fe	Mg
1	0.01	0.50	0.20	0.16	0.50	0.26
2	0.03	0.50	0.16	0.14	0.27	0.24
3	0.04	0.70	0.26	0.03	0.21	0.29
4	0.22	10.75	5.70	0.04	0.50	0.30
5	0.01	1.03	0.30	0.05	0.28	0.32
6	0.01	1.50	0.42	0.44	0.40	0.70
7	0.01	1.10	0.40	0.08	0.32	0.34
8	0.03	0.70	0.12	0.20	1.47	1.59
9	0.03	1.42	0.44	0.04	0.23	0.26
10	0.03	0.85	0.20	0.07	0.38	1.15
11	0.02	0.40	0.10	0.03	0.28	1.08
12	0.03	0.40	0.10	0.40	0.28	0.25
13	2.44	0.30	0.10	0.07	1.10	1.28
14	0.60	0.40	0.12	0.10	1.27	0.94
15	1.01	0.40	0.10	0.21	1.05	0.75
16	10.10	0.40	0.10	0.04	0.50	1.02
17	13.00	0.50	0.14	0.06	0.42	0.33
18	12.40	0.40	0.08	0.01	0.23	0.87
19	5.00	0.28	0.12	0.06	1.05	1.74
20	0.02	0.70	0.24	0.10	1.75	2.95
21	0.04	0.60	0.16	0.16	1.63	3.01
22	2.03	0.40	0.10	0.12	1.62	2.67
23	3.12	1.28	0.44	0.20	0.97	1.22
24	0.48	0.78	0.22	0.20	1.47	2.23
25	19.16	8.30	4.96	0.23	0.82	0.51
26	36.20	1.70	1.44	0.28	1.03	1.25
11-b	7.31	0.40	0.12	0.17	0.97	0.86
12-b	0.98	1.07	0.50	0.21	0.94	0.84
15-b	0.01	0.40	0.10	0.21	0.90	0.59
16-b	13.86	0.80	0.13	0.10	1.04	0.93
19-b	2.35	0.60	0.18	0.07	0.72	0.35

Espectrometría de Masas/Espectroscopía de Infrarrojos de reflectancia difusa (con transformada de Fourier)/RMN y ha sido llevada a cabo en los Servicios Técnicos de Apoyo a la Investigación de la Univ. de Granada.

El estudio óptico (así como el difractivo) indica que el material base de la Portada está constituido por calcarenita bioclástica, observándose gran cantidad de algas rojas así como abundantes huellas de caparzones de briozoos. Es interesante destacar la gran cantidad de cristales blancos diseminados por toda la masa de la calcarenita degradada (Foto 5) y que el estudio difractivo (muestra 4b) reveló como Halita (CINa).

De los datos proporcionados por los análisis químicos y difractivos podemos concluir que la principal diferencia entre calcarenitas en buen estado y las degradadas es la presencia de cantidades considerables de CINa en estas últimas, CINa que llega a ser visible a simple vista como en el caso comentado de la muestra 4, y cuyo contenido alcanza alrededor de un 15%. Se observa también en las calcarenitas

tas degradadas la presencia de ligeras cantidades de Yeso. Podemos ya apuntar que es este CINA el principal indicador y agente del grado de degradación.

En relación con los estucos, se observa que mientras los denominados "estucos antiguos" están desprovistos de Yeso, éste, pasa a ser componente mayoritario en los "estucos nuevos". Esta ausencia de Yeso puede explicar la mayor resistencia y compactación de los estucos antiguos.

Respecto a los Morteros, se observa que mientras en las muestras 22, 23 y 24 la presencia de Yeso y Halita es escasa, estos componentes pasan a ser mayoritarios en las muestras 25 y 26. Las cinco muestras se encontraban en la zona de humedad de ascensión capilar, lo cual explica la presencia de CINA. No obstante, la presencia de altas proporciones de Yeso en las muestras 25 y 26 obedece a que este material procede de reparaciones precedentes con mortero de Yeso. Esta composición - mortero de Yeso - contrasta con la de morteros "originarios" (muestras 22, 23 y 24), constituidos básicamente por Calcita, Cuarzo, Dolomita y Feldespatos, y prácticamente exentas de Yeso, aspecto que concuerda con la composición de los Morteros de Cal empleados en el siglo XVI y descritos por Bertoldi et al. (1983).

Con respecto a las pátinas superficiales coloreadas, observamos que en relación a los estucos correspondientes, las únicas diferencias dignas de mención son contenidos algo mayores en Yeso en las primeras (probablemente debido a procesos de sulfatación superficial), y proporciones algo mayores de Fe también rojizo se obtuvo empleando compuestos de Fe (óxidos, silicatos, etc.), sistema ya descrito por Vitruvio en el siglo I a. de C. (1987).

Por lo que respecta al Mg, se observa que los aumentos en su contenido van asociados básicamente a la presencia de Dolomita (Tablas 1 y 2).

En cuanto a los componentes de la costra negra superficial, las técnicas anteriormen-

te mencionadas pusieron de manifiesto la presencia de compuestos procedentes de la combustión de derivados del petróleo (hidrocarburos saturados ramificados con cadenas de hasta 20 átomos de C, y los compuestos aromáticos de la familia de los alquilbencenos), restos de disolventes de uso industrial (ftalatos y tricloro etileno), así como restos de actividad vegetal (ésteres, carotenos, etc).

En relación a las condiciones ambientales en que la Portada se halla inmersa, podemos destacar por una parte, la acción de los gases de combustión debidos a la intensidad y proximidad del tráfico de vehículos en la zona, y por otra, la presencia de humedad de ascensión capilar en muros, paredes, etc, hecho que es frecuente en toda la zona, y que además de a la composición y estructura de terreno y materiales, y a la proximidad del Río Darro, puede haber sido acrecentada por deterioros en los antiguos sistemas de canalización de las aguas del edificio (jardines, fuentes, servicios, etc) y que las obras de remodelación del mismo pusieron de manifiesto.

Respecto a las condiciones meteorológicas, en Granada son de destacar las grandes oscilaciones de temperatura. Según datos relativos a un periodo de 30 años, para una temperatura media anual de 15.5°C las máximas y mínimas absolutas fueron de 42.8°C y -10.4°C respectivamente, observándose en meses como los de diciembre, enero y febrero gradientes de temperatura próximos a 3°C/hora. El índice de humedad es relativamente bajo (Índice de aridez= 36.1), así como la intensidad de precipitación (precipitación anual alrededor de 520-530 mm), con un régimen bastante irregular. El régimen de vientos es bastante moderado, y las direcciones predominantes son Oeste para los periodos de Primavera y Verano, y Este para los restantes meses, registrándose procesos de calma a principios de invierno, con mínimos absolutos en los meses de Febrero y Marzo. Como hecho importante hemos de destacar que los vientos portado-

res de lluvia proceden claramente del sector Oeste-Suroeste, hecho digno de ser considerado puesto que la Portada tiene orientación Sur.

### Propuesta de restauración

Como resultado de estos estudios se puede concluir que además de los clásicos efectos de hielo-deshielo, por oscilaciones de temperatura, y procesos de sulfatación superficial y depósitos de costra negra debida a la acción de gases polucionantes (Stambolov y Asperen de Boer, 1972), la Portada se halla sujeta a una importante acción de deterioro causada por la acción de aguas de ascensión capilar con un alto contenido en ClNa. Es la cristalización de esta sal, y su posterior carácter higroscópico el principal agente disruptor de la calcarenita. No es considerable por otra parte, la acción directa de las aguas de lluvia, dada la escasez de las mismas, procedencia de los vientos cargados de lluvias, y la orientación de la Portada. Si es importante considerar la acción de las aguas de lluvia en relación con el estado defectuoso de las cornisas, y el consiguiente mal encauzamiento de las aguas, y cuya acción deteriorante ya hemos descrito.

Tras estas consideraciones concluimos en una Propuesta de Restauración que comporte de una parte, la eliminación de aquellos agentes -dentro de nuestras posibilidades- que son las causas principales del deterioro, es decir, la acción de las aguas salinas subterráneas, y el arreglo de todas las cornisas con objeto de conseguir un encauzamiento adecuado de las aguas de lluvia. De otra parte, se propone además de la eliminación de la suciedad superficial (hollín, costras sulfatadas, polvo, etc.) mediante una limpieza general no agresiva de toda la Portada, el tratamiento de la fachada con un agente que regenere el elemento consolidante de la calcarenita, es decir, el  $\text{CO}_3\text{Ca}$ .

La eliminación de la acción de las aguas

subterráneas se abordó efectuando reparaciones de las antiguas redes de desagües, así como estableciendo canalizaciones de desvío de la humedad subterránea. Estas obras se efectuaron en el conjunto de las Tareas de remodelación del Museo Arqueológico.

Para la reparación de la calcarenita en términos de regeneración de su elemento cementante (el  $\text{CO}_3\text{Ca}$ ), se propone en todas aquellas tareas de consolidación, reconstrucciones, revoques, etc., el uso de materiales constituidos a base de mezclas de cal grasa y de agua de cal saturada en  $\text{CO}_2$ .

En el apartado siguiente se describen brevemente los materiales y productos empleados, así como la metodología seguida en las tareas de limpieza y restauración de los elementos constructivos y decorativos de la Portada.

### Intervenciones de restauración

Consistieron fundamentalmente en:

- 1.- Consolidaciones previas.
- 2.- Eliminación de materiales perjudiciales.
- 3.- Limpiezas.
- 4.- Eliminación de repellos deteriorados.
- 5.- Consolidaciones locales.
- 6.- Reconstrucciones.
- 7.- Consolidación final y revoque.

Describimos brevemente a continuación cada una de estas operaciones.

1.- *Consolidaciones previas.* Con objeto de su preservación durante las tareas de limpieza, antes de proceder a las mismas, se efectuó la consolidación de las zonas más deterioradas mediante gasa y la resina acrílica Paraloid B 72.

2.- *Eliminación de materiales perjudiciales.* Se procedió seguidamente a eliminar los cementos y hormigones del Primer Cuerpo de la Portada para favorecer la aireación de la piedra y conseguir que se secase todo lo posible.

3.- *Limpiezas.* Se efectuó una primera limpieza general de la Portada con agua aplicada mediante pulverizadores de baja presión, y usando cepillos de escasa dureza.

Una segunda fase consistió en limpiezas puntuales mediante el tensoactivo neutro TWEEN-20 de aquellas zonas en las que la suciedad estaba más adherida. Finalmente, se procedió a la limpieza química de la Portada. El agente químico utilizado fue la mezcla AB 57, especie de papilla constituida por la mezcla de pasta celulósica y una solución acuosa de Bicarbonato amónico, Bicarbonato sódico, EDTA (sal disódica), y tensoactivo (Mora y Mora, 1972). Se aumentó la proporción de EDTA y  $\text{NH}_4\text{OH}$  para aquellas zonas de mayor densidad de costras y residuos orgánicos grasientos (Lazzarini y Tabasso, 1986). No obstante, en los casos en que se hicieron necesarias varias aplicaciones sucesivas, se prescindió del Bicarbonato sódico para disminuir el riesgo de formación de sales sódicas residuales.

4.- *Eliminación de repellos deteriorados.* Finalizadas las tareas de limpieza química, se procedió a la eliminación de aquellos repellos entre sillares que se encontraban en mal estado, así como el cemento que cubría los sillares de terminación de la Portada.

5.- *Consolidaciones locales.* De acuerdo con los planteamientos recogidos en el apartado de Propuesta Restauradora, se efectuaron consolidaciones locales mediante agua de cal en las zonas erosionadas, y sobre todo, en la parte baja, en la que se habían eliminado cementos y hormigones. De acuerdo con lo expuesto en la Propuesta Restauradora optamos por el uso de Agua de Cal previamente saturada en  $\text{CO}_2$  por inyección lenta y prolongada del gas en la suspensión. Esto facilitará la transformación  $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ , incluso en las zonas no superficiales de la piedra impregnadas por el agua de cal.

6.- *Reconstrucciones.* Para la reconstrucción de elementos decorativos, cornisas, rellenos de huecos, etc., y de acuerdo con los objetivos antes expuestos, se optó por el Mortero de Cal. Para los primeros estratos de reconstrucción (reconstrucción grosera), así como para el relleno de gran-

des huecos se empleó el mortero de cal de grano grueso (Mazacote), mientras que para las operaciones terminales se usó el mortero de cal de granulometría fina (Mortero fino) (Marabelli y Tabasso, 1977; Navarrete-Aguilera, 1989).

7.- *Consolidación final y revoque.* Con esta operación se pretendió cubrir el doble objetivo de dotar a la Portada de una capa final protectora, así como la recuperación de su colorido rojizo original, el cual aún era visible en algunas zonas. El material empleado consistió en una mezcla de agua de cal, pequeña proporción de cal grasa, pigmentos minerales (Terra di Siena) hasta alcanzar la tonalidad deseada, y piedra de alumbre como fijador de éstos (Navarrete-Aguilera, 1989).

#### Referencias

- Bermejo, F. (1963): Química Analítica Cuantitativa. Ed. Seminario Concilia de Santiago de Compostela. 1258 pp.
- Bertoldi, M.; Marinozzi, M.C.; Scolari, L. y Varagnoli, C. (1983): Le technique edilizie e le lavorazioni più notevoli nel cantieri romano della prima metà del Seicento. *Ric. St. d. Arte.* 20, 77-125.
- Lazzarini, L. y Tabasso, M. (1986): Il restauro della pietra. CEDAM-Padova, 317 pp.
- Marabelli, M. y Tabasso, M. (1977): Materiali della pittura murale. Ed. Sistema Roma, 62 pp.
- Mora, P. y Mora, L. (1972): Metodo per la rimozione di incrostazioni su pietre calcaree e dipinti murali. Ist. di Fisica Tecnica dell'Università di Roma, C.N.R. Centro di Studio Cause di Deterioramento e Metodi di Conservazione delle Opere d'Arte, Roma. Número 12.
- Varagnoli, C. (1983): Le technique edilizie e le lavorazioni più notevoli nel cantieri romano della prima metà del Seicento. *Ric. St. d. Arte.* 20, 77-125.
- Vitruvio Polion, M. (1987): Los diez Libros de Arquitectura. Ed. AKAL, S.A. Madrid, 277 pp.
- Whiteside, P.J. (1976): Pye Unicam Atomic Absorption Data Book. Ed. Pye Unicam Ltd. Cambridge, England. 72 pp.





## Estudio mineralógico de un hormigón antiguo

Jesús SORIANO CARRILLO (1); Miguel A. GARCIA CALLEJA (1); Aurelio de BENITO CAÑELLAS (2)

- (1) Laboratorio Central Estructuras y Materiales (CEDEX-MOPU). Alfonso XII, 3. 28014-Madrid.  
(2) Compañía Internacional de Investigación y Ensayos, S.A.. Carretera Madrid-Toledo, Km 50. Villaluenga de la Sagra (Toledo).

**Abstract.**- At a railway tunnel in Spain the concrete shows a widespread reaction that has caused surface cracking. The cement-aggregate reaction has produced a crystallization of zeolite A-like material, in addition to the precipitation of amorphous alkali-silicate hardened gel. The reaction between calcium hydroxide and clay minerals forms C2AH8 and C4AH13. C4AH13 react with calcium sulphate to produce ettringite. The carbonation of concrete has produced calcium carbonate, amorphous silica, alumina and ferric oxide.

**Key words:** aged concrete; cement-aggregate reaction; sulphate expansion; carbonation.

**Resumen.**- Se ha realizado el estudio mineralógico del hormigón que constituye el revestimiento de un túnel de ferrocarril. La degradación del hormigón se produce como consecuencia de la acción combinada de los siguientes factores: reacción pasta de cemento-árido, acción de iones sulfatos y procesos de carbonatación. La interacción árido-cemento provoca la neoformación de ceolitas y de geles expansivos. La reacción entre el C4AH13 y el yeso de los áridos da lugar a la formación de etringita. La carbonatación del hormigón provoca la degradación del CSH, apareciendo como productos finales carbonato cálcico, sílice amorfa, alumina y óxido de hierro III.

**Palabras clave:** hormigón antiguo; reacción arido-cemento; ataque sulfatos; carbonatación.

### 1. Introducción

Se ha realizado el estudio mineralógico del hormigón que constituye el revestimiento de un túnel de ferrocarril cuya construcción finalizó en 1956. Al año de su terminación se observó la existencia de zonas con importantes filtraciones. Efectuado el oportuno reconocimiento de las zonas afectadas por las filtraciones, se observó una importante degradación del hormigón de revestimiento, desprendiéndose, incluso, trozos de bóveda en algunos puntos aislados.

Se pensó entonces, que las aguas de las

filtraciones eran de carácter extremadamente agresivo y que en algunos puntos del túnel se producía un fuerte empuje por parte del terreno.

Por otra parte, y refiriendonos a la composición de los terrenos atrevesados por el túnel, hay que señalar la existencia de varias zonas yesíferas y piritó-carbonosas.

Con respecto a las características de las aguas de filtración en el interior del túnel, los análisis realizados en setenta muestras tomadas a lo largo del mismo, indican que la concentración de sulfatos oscila entre 10 y 3.300 mg/l.

El cemento utilizado en la fabricación del hormigón fue un cemento portland normal.

Con respecto a los áridos utilizados en la fabricación del hormigón, hay que señalar que dada la situación de los yesos, localizados hacia la parte central del túnel, es difícil pensar que el mismo se ha perforado en sección completa hasta encontrar las zonas de yesos y se han empleado áridos de las mismas en el revestimiento de zonas anteriores, sobre todo cuando se sabe, por los informes recibidos del personal que trabajó en el túnel durante la construcción, que éste se hizo por el sistema clásico de hacer la galería de avance, el ensanche a continuación, el revestimiento de la bóveda, la destroza y los hastiales por bataches, lo que obliga, cuando menos a no emplear áridos yesíferos a lo largo de todo el túnel.

En los testigos de los sondeos, realizados a lo largo del túnel, se observa, en el hormigón la presencia de grandes coqueras, eflorescencias y de zonas de descomposición.

Los materiales que constituyen el trasdós, y que, como ya hemos indicado, fueron utilizados como áridos, son: pizarras, calizas, areniscas yesíferas y arenas micáceas.

Este trabajo pretende contribuir al conocimiento de las reacciones de interacción entre los áridos y los componentes de la fase intersticial del hormigón en estudio.

## 2. Métodos experimentales

El estudio de las muestras se ha realizado mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido I.S.I (modelo DS-130), equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X Kevex (modelo 7000-7).

La determinación de la composición química de las muestras se ha efectuado mediante el empleo del programa MAGIC V (Colby, 1971). Dicho programa, introduce de forma automática, las correcciones ZAF

(número atómico, absorción y fluorescencia) y presenta una precisión relativa de  $\pm 4\%$ .

## 3. Estudio de la superficie de fractura de los testigos de hormigón

Los estudios realizados en los testigos del revestimiento nos ha permitido observar los siguientes fenómenos significativos en el seno del hormigón:

Degradación de filossilicatos.

Existencia de figuras de disolución en granos de cuarzo.

Neoformación de ceolitas y de geles complejos de carácter expansivo.

Presencia de cristales hexagonales de portlandita y aluminato cálcico hidratado.

Procesos disruptivos debido a la presencia de monosulfoaluminato cálcico y etringita.

Procesos de carbonatación.

## 4. Discusión de los resultados

Del estudio de los testigos de hormigón, se deduce que la degradación del revestimiento se ha producido como consecuencia de la acción combinada de los siguientes factores:

a) Interacción entre áridos con fases minerales silicatadas y los componentes de las soluciones intersticiales del hormigón.

b) Acción debida a los iones sulfato.

c) Procesos de carbonatación.

Las reacciones de interacción entre los áridos y los componentes de la fase intersticial del hormigón, pueden definirse como la ruptura de un equilibrio precario y la búsqueda de un nuevo equilibrio en las nuevas condiciones del medio, ya que los minerales de los áridos se ven sometidos a la agresión de las soluciones de la fase intersticial del hormigón, lo que hace que dichos minerales respondan a la citada agresión, evolucionando, por alteraciones sucesivas, hacia minerales más estables en las condiciones fisicoquímicas que se dan

en el seno del hormigón.

Como consecuencia de esta interacción se produce un intercambio iónico entre los minerales de los áridos y la fase intersticial del hormigón (Soriano, 1987), de modo que, de acuerdo con la mineralogía del árido, se produce una pérdida de las concentraciones de Na, Mg, Al, Si, S y K, así como una ganancia de Ca y, en ocasiones de Fe.

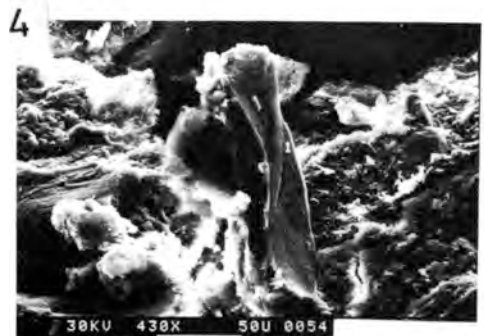
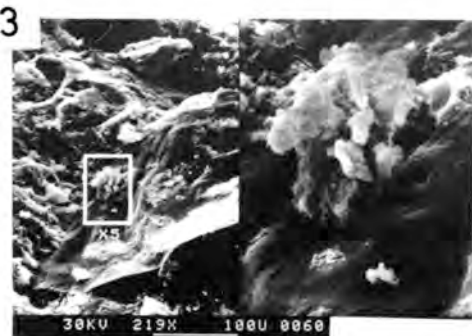
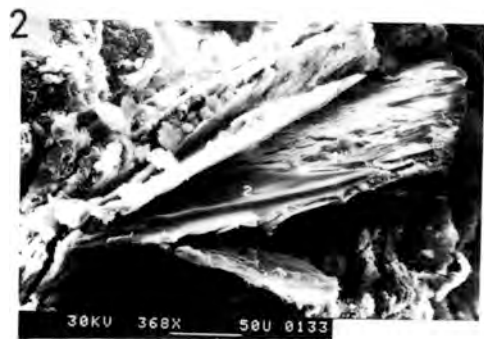
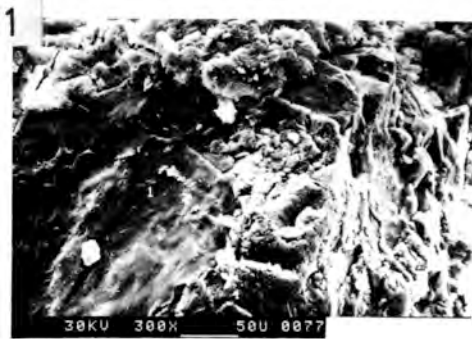
Este intercambio iónico, siempre posible, por la diferencia de radios iónicos, se ve favorecido por la elevada basicidad del hormigón.

En los testigos estudiados, la degradación progresiva de los filosilicatos presentes en los áridos, contribuye a elevar el pH

de las soluciones de la fase intersticial, pH que alcanza valores próximos a 13,6, circunstancia que facilita la neoformación de minerales y geles muy ávidos de agua lo que da lugar al desarrollo de una importante microfisuración en el seno del hormigón (Soriano & Baldonado, 1988).

Esta microfisuración, desarrollada principalmente en la interfase pasta-árido, hace que la reacción se vea favorecida ya que permite el paso de las soluciones agresivas hacia el interior de los minerales de los áridos (Lámina I, Fig.1).

Por otra parte, el cuarzo, considerado a menudo, como inalterable, sufre, sin embargo, una agresión permanente, ya que la



### Lámina I

Figura 1.- Degradación cristal de cuarzo y microfisuración de la interfase pasta-árido.

Figura 2.- Degradación y apertura láminas moscovita.

Figura 3.- Figuras de disolución en cuarzo y ceolitas.

Figura 4.- Ceolitas cálcicas.

degradación de los filosilicatos (Lámina I, Fig.2) produce la liberación de alcalinos, favoreciendo la puesta en solución de la sílice (Lámina I, Fig.3), así como la apertura de "canales" que favorecen la circulación de las soluciones agresivas.

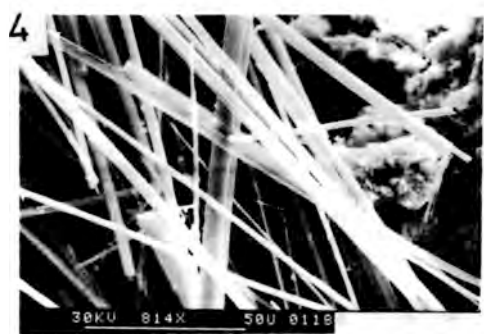
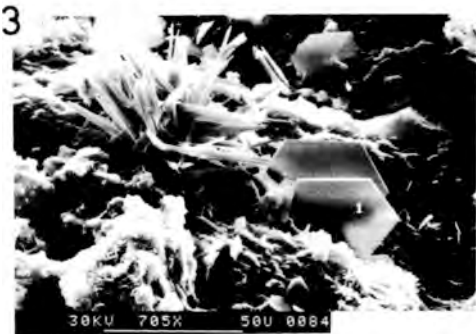
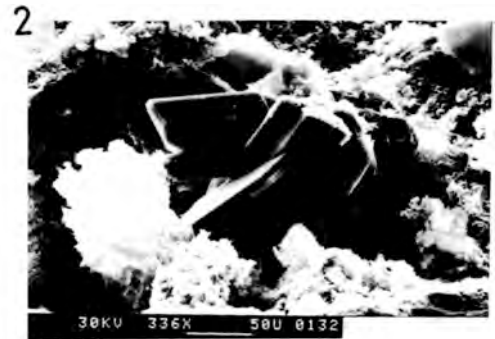
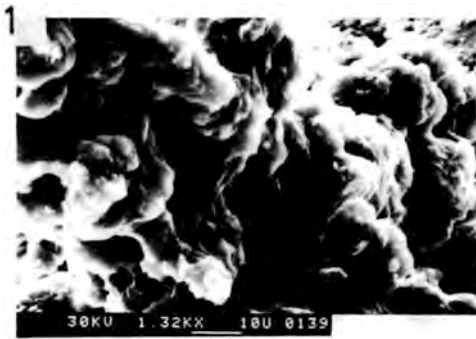
En una primera etapa, la sílice puesta en solución se acumula en la periferia de los áridos, pero como consecuencia de la degradación de los filosilicatos, se produce la puesta en solución de los alcalinos, favoreciéndose, de ese modo, la neoformación de ceolitas (Lámina I, Fig.4) y de geles complejos de naturaleza expansiva (Lámina II, Fig.1).

La presencia de cristales hexagonales de

portlandita (Lámina II, Fig.2), en el seno del hormigón estudiado, a edades en las que ya se debería haber producido la degeneración por solución de dichos cristales (Soriano & Amoros, 1982), parece indicar la existencia de cal libre en el cemento empleado en la construcción del túnel, circunstancia bastante probable dada la fecha de fabricación del mismo.

La posible presencia de cal libre, contribuiría a favorecer las reacciones de interacción antes citadas, habida cuenta de la fisuración creada en su hidratación y del aumento de la concentración de hidróxido cálcico de la fase intersticial.

La liberación de los álcalis altera, por



## Lámina II

Figura 1.- Geles silicocalcoalcalinos.

Figura 2.- Portlandita.

Figura 3.- Etringita y C4AH13 (1).

Figura 4.- Etringita.

otra parte, la cinética de texturación del cemento, ya que su presencia disminuye la reactividad del C3A, favoreciéndose la formación de los compuestos hexagonales C2AH8 y C4AH13 (Jawed & Skalny, 1978).

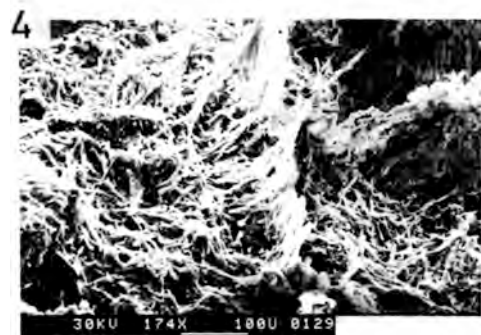
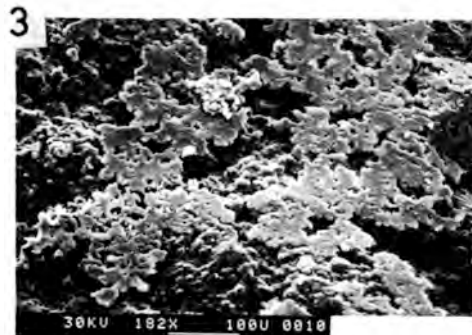
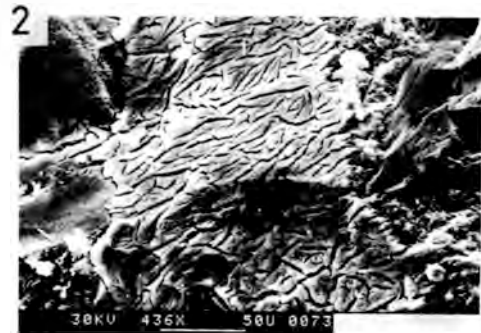
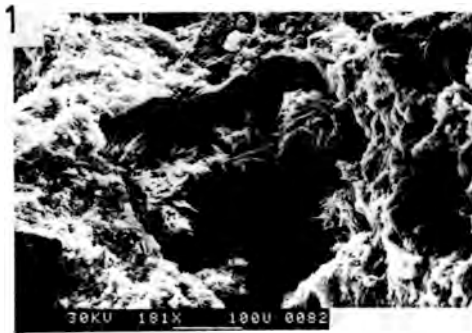
La formación de sulfoaluminatos cálcicos en el hormigón en estudio puede explicarse teniendo en cuenta, por una parte, la naturaleza mineralógica de los áridos, y, por otra, la formación de aluminatos hidratados hexagonales.

Así, en la formación de etringita (Lámina II, Fig.3) hay que considerar, por una parte, la reacción entre el C4AH13 y el yeso (Lámina II, Fig 4).

Por otra parte, y refiriendonos al yeso,

hemos de señalar que no solo debe de considerarse el yeso presente en los áridos, sino también el neoforado como consecuencia de la interacción entre el hidróxido cálcico de la fase intersticial del hormigón y los sulfuros de hierro presentes en los áridos. El monosulfoaluminato cálcico (Lámina III, Fig.1), de los testigos estudiados, resulta expansivo por la reacción entre el C4AH13 y las soluciones de la fase intersticial, que, como ya hemos indicado, tienen una concentración de iones sulfato lo suficiente elevada como para que se produzca el intercambio iónico necesario (Chatterji, 1969).

Por otra parte, y con respecto a la etringita observada, hay que indicar que no toda



### Lámina III

Figura 1.- Etringita de caracter no expansivo en poro.

Figura 2.- Monosulfoaluminato cálcico.

Figura 3.- Carbonatación.

Figura 4.- Degradación CSH por procesos de carbonatación.

es de caracter expansivo, ya que un aumento de la concentración de iones sulfato transforma al monosulfoaluminato cálcico en una etringita secundaria, de caracter inofensivo, por un proceso de solución y precipitación de los cristales en los poros (Lámina III, Fig. 2).

Con respecto a los procesos de carbonatación observados (Lámina III, Fig. 3), hay que señalar que, como consecuencia de dichos procesos se produce la degradación del CSH (Helmut, 1977), apareciendo como productos finales de esta carbonatación, carbonato cálcico, sílice amorfa, alúmina y óxido de hierro III (Hamada, 1969).

La degradación del CSH (Lámina III, Fig. 4) contribuye a aumentar la concentración de Si, Al y Fe en la fase intersticial del hormigón, circunstancia que favorece la neoformación de los geles y ceolitas señalados mas arriba.

## 5. Conclusiones

De los estudios realizados se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1ª.- La degradación del hormigón se ha producido debido a la acción conjunta de los siguientes factores: interacción árido-pasta de cemento; acción de iones sulfato y procesos de carbonatación.

2ª.- Los áridos con fases minerales silicatadas reaccionan con los componentes de la fase intersticial dando lugar a la formación de geles y ceolitas de caracter expansivo.

3ª.- La liberación de alcalinos por los áridos contribuye a la formación de aluminatos cálcicos hexagonales.

4ª.- La reacción entre los aluminatos cálcicos hexagonales y los iones sulfatos pro-

cedentes de los áridos provoca la neoformación de monosulfoaluminato cálcico de caracter expansivo.

5ª.- La interacción entre los aluminatos cálcicos hexagonales y el yeso, tanto del presente en los áridos, como del generado como consecuencia de la interacción árido-pasta de cemento, da lugar a la formación de etringita de caracter expansivo.

6ª.- La sílice y la alúmina liberada como consecuencia de la carbonatación del hormigón, contribuye a la neoformación de geles y ceolitas de caracter expansivo.

## Referencias

- Chatterji, S. K. (1969). Mechanism of sulfate expansion of hardened cement pastes. *Proc. V I.S.C.C. (Tokyo)*, 3, 336-341.
- Colby, J.W. (1971). Magic V. A new improved version of Magic. *roc. 6th Natl. Conf. Electron Probe Analysis*, 287-305.
- Hamada, M. (1969). Neutralization (carbonation) of concrete and corrosion of reinforcement steel. *Proc. V I.S.C.C. (Tokyo)*, 3, 343-369.
- Helmut, R. (1977). Durability. *Cem. Res. Prog.*, 7, 195-230.
- Jawed, I. & Skalny, J. (1978). Alkalies in cement: a review. II Effects of alkalies on hydration and performance of portland cement. *Cem. Concr. Res.*, 8, 37-52.
- Soriano, J. (1987). REactions d'interaction entre certains granulats et la phase interstitielle du beton. *Proc. First Int. RILEM Cong. (Paris)*, 1, 25-32.
- Soriano J. & Amoros, J.L. (1982). Crystal growth processes in portland cement pastes. *Est. Geol.*, 38, 259-269.
- Soriano, J. y Baldonado, J.L. (1988). Influencia de la naturaleza mineralógica de los áridos en la durabilidad del hormigón. *Jor. Esp. Port. Estr. Mat. (COLLOQUIA-88)*, 2, 85-101.

## Estudio y caracterización petrográfica y geoquímica de calizas ornamentales utilizadas en época romana

Aurelio ALVAREZ PEREZ (1), Feliciano PLANA LLEVAT (2)

(1) Dto. Geología Facultad de Ciencias Universidad Autónoma de Barcelona  
08193 BELLATERRA (Cerdanyola).

(2) Instituto Jaime Almera, CSIC Martí i Franqués s/n 08028 BARCELONA

**Abstract:** The geographic provenience of ornamental limestones used in the roman epoch is determined. Materials coming from five quarries formely worked by the romans are studied and characterized and further compared to archaeological materials from the Clunia excavations. Samples have been analyzed by means of optical, chemical and XRD methods and the obtained date have been treated by means of statistical discrimination of groups and populations. An evaluation of each analitical method used is carried out to order to classify these materials.

**Keywords:** Limestones, petrography, materials, x-ray diffraction, statistics.

**Resumen:** Se pretende determinar la procedencia geográfica de muestras arqueológicas de calizas ornamentales utilizadas en época romana. Para ello se estudian y caracterizan los materiales procedentes de cinco canteras, explotadas por los romanos, y se comparan con materiales arqueológicos, procedentes de las excavaciones de Clunia. Las muestras son analizadas por métodos ópticos, químicos y difractométricos y los datos obtenidos son sometidos a cálculos estadísticos de discriminación de grupos y poblaciones. Se hace una valoración de la validez de cada uno de los métodos analíticos empleados, en orden a la clasificación de estos materiales. Los yacimientos mejor clasificados son los de Eretria, Chemtou y Espejón. El porcentaje global de casos clasificados bien definidos es de 76.59%. Los elementos químicos considerados no son definitivos ni por sí mismos ni agrupados.

**Palabras clave:** Calizas, petrografía, materiales, difracción de rayos-x, estadística

### 1. Introducción

El uso de rocas como material ornamental, previo pulido de la superficie visible, es muy antiguo. Los romanos fueron los primeros en utilizar, de un modo sistemático, materiales calizos que presentaban, en conjunto, una gran variedad de dibujos y colores, muy en consonancia con sus gustos artísticos.

Estos materiales procedían de todos los puntos del Imperio y eran obtenidos, en general, a partir de sedimentos de época

jurásica y cretácica, pues pronto aprendieron a discernir las buenas cualidades de pulido que presentaban estas calizas.

Una cierta práctica permite, fijándose en el color y en los dibujos, clasificar estos materiales a simple vista y fijar, en consecuencia, su procedencia. Sin embargo, en materiales arqueológicos, debido, a veces, a lo exiguo de la muestra o a la alteración de la misma, su identificación puede dejar de ser un problema trivial y precisar la aplicación de métodos analíticos complementarios.

Sobre un conjunto de materiales de pro-

cedencia perfectamente determinada, pues proceden directamente de las mismas canteras explotadas por los romanos, se pretende establecer la posibilidad de identificación y clasificación que ofrecen los métodos tradicionales de análisis y la necesidad que pueda haber de recurrir a nuevos métodos y a técnicas más efectivas, tomadas de otros campos de la ciencia.

Se han seleccionado cinco yacimientos de los que se dispone una adecuada cantidad de muestras de cantera y que tienen en común la semejanza de coloraciones, que puede llevar, a veces, a confundirlas entre sí. Las muestras proceden de Eretria (Grecia), Chemtou (Túnez), Tortosa (España), Tarragona (España) y Espejón (España). Se ha completado la selección con 44 muestras procedentes de la ciudad romana de Clunia (Soria), previamente identificadas, por métodos ópticos, como calizas de Espejón.

## 2. Geología

Los materiales estudiados pertenecen, en conjunto, a niveles geológicos que comprenden desde el jurásico superior al cretácico medio. Ello propicia que, en muchos aspectos, sean comparables y, a veces, de difícil diferenciación.

### 2.1 Eretria

Ciudad localizada en la isla de Eubea (Grecia), produce una variedad de caliza de color rojo violáceo, con abundantes fracturas rellenas de calcita recristalizada de color blanco. Se la conoce, actualmente, con el nombre italiano de "fior di pesco" (Gnoli, 1971).

En su contexto geológico la isla de Eubea forma parte de las zonas internas del conjunto helénico y se engloba en la unidad pelagoniana. La falla de Aliveri divide la isla en dos partes geológicamente diferentes: series carbonatadas no metamórficas al norte y formaciones metamórficas hacia el sur de la isla (Dubois & Bignot, 1979).

Las canteras antiguas se hallan situadas

a unos 3 km al norte de la ciudad de Eretria, y se abren en terrenos pelagonianos, formados por materiales jurásicos (calizas negras, a veces dolomitizadas) y cretácicos (calizas con rudistas) entre los que aparece una intrusión ofiolítica, en la que se intercalan radiolaritas, esquistos, areniscas y diabasas. La cobertera está formada por una facies tipo flysh de época paleocena (Geologie des Pays europeens, 1980) Figura 1. Actualmente sigue explotándose y se beneficia una brecha calcarea, de época cretácica, de colores, en general, menos vivos que los obtenidos en la antigüedad



Figura- 1 : Geología de la isla de Eubea (Grecia) y localización de Eretria, lugar de donde procedía el llamado "fior di pesco".

### 2.2 Chemtou

Produce una caliza de color amarillo, conocida por los romanos como "marmor numidicum" y denominada por los modernos "giallo antico" (Gnoli, 1971). Debido a su textura, muy compacta, y a la limpieza y uniformidad de su coloración, era uno de los materiales más apreciados en la antigüedad.

La geología de la zona es extremadamente complicada, y ha sido fuertemente afectada por el emplazamiento del gran complejo montañoso del Atlas. Las calizas de Chemtou pueden ser consideradas como una parte del substrato autóctono intrate-



liano, incluido en la unidad bibánica, que en Túnez recibe el nombre de "kroumerie" (Caire et ali., 1971), y sobre los que se ha desplazado un importante paquete de materiales alóctonos (Glacon & Rouviere, 1967), (Figura 2). Estos materiales calizos carecen de fauna fósil y han sido diversamente datados. La mayoría de autores los atribuye al jurásico (Coutelle, 1968).



Figura-2: Mapa geológico de los alrededores de Chemtou (Túnez).

Las canteras se abren en un montículo, de unos 175 m de altura, aislado en medio de una gran llanura situada entre el camino que conducía desde "Cartago" a "Hippo Regia". Existen explotaciones romanas realizadas tanto a cielo abierto como en galerías subterráneas, (Rakob, 1979).

### 2.3 Tarragona

Proporciona una caliza cretácica, denominada piedra de "Santa Tecla", por ser el material utilizado en la ornamentación de la capilla dedicada a dicha santa, patrona de la ciudad, y que se halla situada en la catedral. No hay indicios de que esta piedra fuera exportada a Roma y el área de dispersión conocida abarca la parte norte de la demarcación tarraconense romana, llegando hasta Ampúrias.

Los materiales cretácicos forman en Tarragona el término occidental de la Sierra Litoral Catalana, la cual desaparece definitivamente, bajo el mar, en la zona de Salou. El afloramiento está formado por un núcleo liásico-cretácico de alineación nor-este sur-oeste, que forma una franja de unos 6 km de largo por 1 km de ancho (Figura 3). Las canteras se abren a lo largo de toda esta franja.



Figura-3: Localización geológica del cretácico de Tarragona de donde procede la caliza conocida como piedra de Santa Tecla.

La serie cenomaniense tiene distintas fácies mareales y termina con unas calizas marinas, con buena estratificación inicial, pasando a formaciones nodulares y a capas potentes de calizas compactas, tipo biomicrita y bioesparita, más o menos dolomitizadas. Los fósiles no siempre son fáciles de identificar (IGME, 1973).

### 2.4 Tortosa

En la zona del "Torrent de la Llet" se extrae una piedra, de coloraciones abigarradas rojas y amarillas y denominada, por las mismas razones que en el caso anterior, "jaspi de la cinta", siendo Na Sra de la Cinta la patrona de la ciudad. También se la conoce como "brocatello", por su semejanza con este tipo de bordado.

Se trata de calizas aptienses, tectonizadas y recementadas por una pasta roja dolomítica, con grietas rellenas de carbonato cálcico de color blanco. Aparecen restos de requienias. Tonalidades muy variadas dentro la gama de los colores rojos y amarillos (IGME, 1979), (Figura 4).

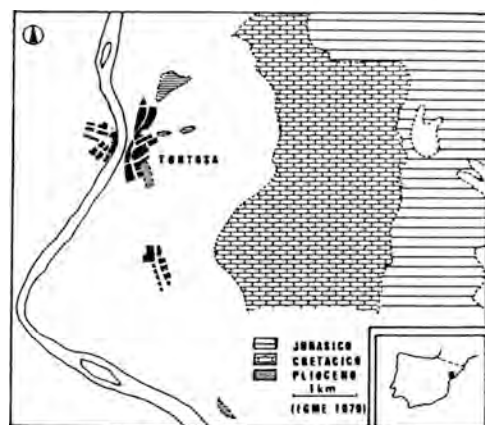


Figura- 4: Las canteras del "Jaspí de la Cinta" (Tortosa), se hallan cercanas al contacto entre el jurásico y el cretácico.

### 2.5 Espejón

Los terrenos del cretácico inferior proporcionan en este lugar una caliza de colores rojos y amarillos más o menos brechada y que fué muy utilizada en Clunia (Soria).

La fauna presente no es muy claramente cretácica y puede pertenecer al tránsito jurásico-cretácico, en una fácies que los autores denominan Pinbeck-Weald, que contiene un tramo superior transicional de calizas rojas, formadas en ambiente reductor, y que pueden formar bancos de hasta 60 m de potencia. Los niveles pertenecientes a la fácies Weald vienen marcados por una dominancia de sedimentos silíceos (IGME 1981), (Figura 5).

## 3. Microscopía óptica

Aunque los materiales estudiados pre-

sentan caracteres macroscópicos que permiten una fácil identificación y clasificación de las distintas variedades, el microscopio permite fijar con más claridad una serie de características intrínsecas muy importantes para determinar cada uno de los cinco tipos de calizas consideradas.

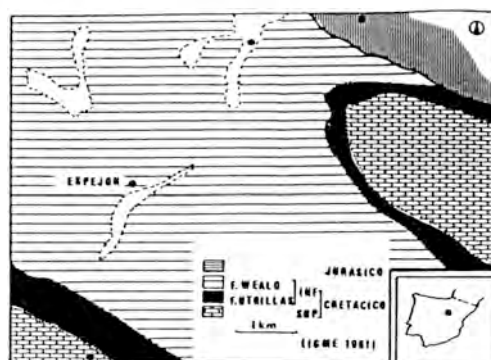


Figura- 5: Mapa geológico de los alrededores de Espejón (Soria) donde se muestra la extensión de la formación Weald, de donde proceden las calizas utilizadas en Clunia (Soria).

### 3.1 Eretria

Presenta una estructura brechoide muy recristalizada con abundancia de estilolitos mineralizados por óxidos de hierro, minerales opacos e incluso, a veces, grafito. La matriz es micrítica, más o menos recristalizada a esparita. Pequeños granos de cuarzo, de bordes ameboides, diseminados en la matriz aunque también pueden formar pequeñas agrupaciones (nidos). La calcita que ha recristalizado en las fracturas y venillas aparece deformada i/u orientada (Alvarez 1984a).

### 3.2 Chemtou

Caliza micrítica, de grano muy fino y uniforme, muy compactada. Es frecuente la presencia de cristales idiomorfos, más o menos desarrollados, de feldespato con macla de Carlsbad y hábito tabular. Estos cristales son mas abundantes en las fractu-

ras, donde parece se acumulan preferentemente (Alvarez 1985), (Figura 6).

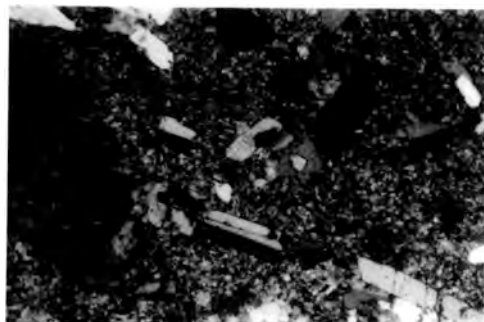


Figura- 6: Muestra 5704 (Chemtou). 50 x. NC. Caliza de matriz micrítica. Abundantes cristales idiomorfos de plagioclasa, característicos de esta roca.

### 3.3 Tarragona

La piedra de Santa Tecla es una caliza micrítica con cemento calcáreo-arcilloso y con señales evidentes de dolomitización incipiente. Abundancia de fracturas rellenas por calcita recristalizada. Agrupaciones dispersas de grandes cristales de calcita recristalizada. Estilolitos mineralizados con óxidos de hierro, que dan, superficialmente una marcada y fina venación irregular de color rojo. Paso progresivo de la micrita a esparita. Escasez de minerales accesorios. Cuarzo en pequeños granos redondeados, acumulados, a veces, en las fracturas y en los estilolitos. Restos muy difuminados de fósiles, difícilmente determinables. (Alvarez 1984b).

### 3.4 Tortosa

Las calizas son en realidad una lumaquela con restos abundantes, pero muy borrados por la diagénesis, de requienias y otros bioclastos que dan a la roca coloraciones blancas y amarillentas que destacan sobre la matriz de color rojo a violeta. Matriz micrítica con abundancia de minerales de arcilla y de óxidos de hierro. Estilolitos mineralizados con óxidos de hierro. Re-

cristalizaciones secundarias muy abundantes, que llegan a afectar el carácter micrítico primitivo de la roca, la cual pasa, en determinadas zonas, a esparitas.

### 3.5 Espejón

Biomicrocritas con abundantes fragmentos de moluscos y braquiópodos, muy rodados y recristalizados. Algunas muestras presentan abundantes pelets, de tamaño pequeño y homogéneo, sin ofrecer una estructura definida. Otras presentan oolitos, de tamaño mayor y estructura claramente concéntrica. Los núcleos de los oolitos son variados, pero siempre difíciles de observar. Existen oolitos compuestos que engloban fragmentos de conchas, granos de calcita recristalizada y oolitos de tamaño pequeño. Suelen coincidir con un fondo de oolitos más pequeños, seguramente formados con anterioridad. En estos casos la micrita de la matriz ha recristalizado y presenta un grano mayor, tipo esparita (Figura 7).

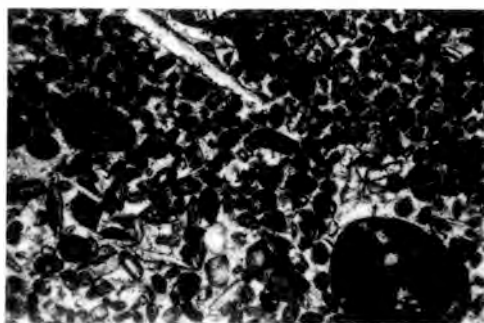


Figura- 7 Muestra 6103 (Espejón). 50 x. NC. Biomicrita pelítica. Pelets de tamaño i de generaciones distintas. Restos fósiles muy fragmentados.

Las calizas están muy fracturadas y presentan aspecto de brechas recementadas. Venas abundantes, rellenas de grandes cristales de calcita, las cuales cortan tanto a los restos orgánicos como a los oolitos. La coloración rojiza se debe a la presencia de hematitas finamente diseminada en la matriz.

#### 4. Análisis químicos

Los elementos traza analizados en las muestras han sido Zn, Cu, Ag, Pb, Fe, Mn y Sr. Los elementos mayoritarios Ca y Mg no han sido analizados por este método. Se ha preferido calcular directamente los porcentajes de calcita y dolomita, mediante difracción de rayos-X.

El análisis se ha efectuado por medio de Absorción Atómica y se ha utilizado un aparato de la marca Perkin-Elmer, modelo 703. De cada muestra se han preparado dos diluciones con pesos aproximados de 1 gr y 0.5 gr. En las tablas 1 a 6 se han indicado los valores promedio, expresados en ppm, de los análisis efectuados sobre cada muestra, y los resultados han sido muy coherentes, con una dispersión de valores dentro límites tolerables.

#### 5. Análisis mineralógico

El análisis de los componentes mineralógicos se ha efectuado mediante difracción de rayos-X, con un equipo SIEMENS D500, tubo de Cu,  $K\alpha = 1.5415 \text{ \AA}$  monocromador de grafito y contador de centelleo. El registro digitalizado se ha obtenido a través de una interfase DACO-MP, que asimismo crea un fichero de datos para su posterior tratamiento: análisis cualitativo y cuantitativo (Alvarez et al. 1985). Las muestras se han molido en un mortero de ágata y se ha obtenido un polvo con tamaño de partícula menor de 40 micras. Posteriormente se han preparado suspensiones de 50 mg de material, en medio acuoso y se han depositado sobre filtros MILLIPORE HAWP, de 47 mm de diámetro y 0.45 micras de poro.

El análisis cuantitativo de las fases identificadas se ha valorado mediante el método de Chung (1974), calculando previamente las correspondientes constantes de calibración. De este modo se han obtenido los porcentajes de: calcita, dolomita, aragonito, feldespato, illita, cuarzo y hematites. Los

resultados se muestran en las tablas 1 a 6.

TABLA 1

ERETRIA	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
5110	6	4	16	120	381	2080	104
5120	4	4	15	122	223	371	77
5121	5	4	14	131	262	1213	119
5122	7	3	17	167	242	373	126
5123	10	4	13	150	178	132	54
5124	14	5	15	63	1090	520	572
5125	4	4	16	60	695	1274	106

TABLA 2

CHENTOU	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
5690	5	5	12	55	1023	125	1062
5691	2	4	18	45	689	48	115
5692	11	5	18	55	1097	202	134
5693	2	5	16	66	315	35	103
5694	6	6	17	77	390	33	1380
5695	6	5	16	58	1232	89	250
5696	2	4	17	32	872	43	130
5697	4	4	15	34	1252	60	198
5698	5	5	17	32	1450	252	132
5699	10	5	14	35	880	71	150
5700	10	5	16	36	1000	170	60
5701	5	4	17	46	1180	81	138
5702	3	3	2	21	590	58	20
5703	3	5	13	47	1243	93	165
5704	3	5	12	37	1321	87	180
5705	2	4	1	20	1551	5	1
5706	2	6	12	45	1980	25	1880
5707	3	6	30	66	822	43	1564
5708	1	3	34	13	323	8	3

Posteriormente se ha efectuado un ataque en algunas muestras carbonatadas, procedentes de los diversos grupos, y que presentaban las coloraciones más intensas, tanto en la gama del rojo como en la del amarillo. Este ataque se ha realizado en frío, con ClH diluido al 10 %, con el fin de eliminar al máximo el carbonato y concentrar, en el residuo, los demás componentes mineralógicos. Dichos residuos contienen los óxidos de hierro, responsables, en nuestro caso, de la coloración, diversos minerales del grupo de las arcillas, cuarzo y feldespatos, algunos de ellos no detectables en la muestra original, debido a su baja concentración, por debajo de los límites de sensibilidad del aparato de difracción. Se ha identificado la goethita como mineral responsable del co-

TABLA 3

TORTOSA

	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
5481	5	4	15	32	84	14	117
5482	5	4	19	30	96	11	236
5483	7	5	18	58	252	15	172
5484	7	4	19	24	90	13	304
5485	6	4	20	55	288	16	231
5486	10	3	17	56	79	12	190
5487	6	4	19	33	53	14	215
5488	6	5	16	43	75	13	172
5489	7	3	16	35	98	11	105
5490	6	5	17	38	182	15	415
5492	2	5	13	37	101	12	162
5493	3	3	18	40	124	14	92
5494	4	3	17	43	100	16	110
5495	1	4	18	61	142	18	128
5496	2	6	15	71	78	13	101
5497	5	6	15	37	80	124	117
5498	1	5	15	52	90	15	114
5500	1	4	13	68	162	17	95
5501	1	4	17	55	77	16	145
5502	1	4	16	65	176	14	135
6014	5	5	23	75	523	180	189
6015	6	6	24	60	484	156	162
6016	10	5	23	65	682	178	132
6017	11	7	21	69	454	173	230
6018	11	4	20	61	523	132	188
6019	6	4	18	73	1417	18	120
6020	6	4	20	84	1263	24	178
6021	12	5	24	90	565	175	164
6022	8	8	24	90	480	176	136
6023	8	6	21	85	426	231	157
6024	8	5	24	62	372	151	99
6025	6	6	24	61	344	148	186
6026	8	5	21	57	399	148	154
6027	9	8	22	24	559	155	179
6028	5	4	19	79	153	23	229
6029	4	4	20	76	261	26	163
6030	18	3	15	75	68	22	180
6031	6	3	16	79	44	21	131
6032	9	7	17	92	159	20	122
6033	5	6	19	77	261	21	118
6034	3	6	16	74	133	24	147
6035	7	6	25	57	354	133	163
6036	7	5	18	99	89	10	167
6037	8	6	28	56	379	392	198
6038	7	9	23	57	469	171	155
6039	10	7	21	91	616	156	108
6040	7	8	17	73	446	143	164
6041	8	5	29	94	515	183	285
6042	6	6	20	76	115	19	131
6043	5	5	17	72	73	18	200

lor ocre amarillo de las muestras, y la hematita como responsable del color rojo violáceo. Para la identificación de los minerales de arcilla se han efectuado los tratamientos convencionales ya conocidos. Los resultados globales se muestran en la tabla 7.

## 6. Análisis matemático

Las muestras han sido catalogadas en seis grupos, de acuerdo con su procedencia geográfica, y los datos analíticos obtenidos

TABLA 4

TARRAGONA

	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
5704	4	3	17	38	281	25	127
5710	4	3	20	40	402	85	172
5717	0	3	17	45	168	52	120
5720	0	3	16	40	90	65	108
5721	0	4	25	38	282	128	90
5723	1	3	42	51	212	97	62
5724	1	3	18	59	205	40	159
5725	2	3	26	55	200	65	147
5727	1	3	16	60	62	20	80
5728	2	3	36	40	140	16	97
5733	1	2	77	42	195	45	117
5734	4	3	20	67	93	43	72
5736	3	3	17	37	82	70	75
5737	3	3	50	62	78	44	90
5738	2	3	18	52	103	77	72
5739	2	2	14	49	40	20	84
5765	5	3	15	55	179	70	59
5766	3	3	17	49	523	106	82
5769	3	2	20	60	254	72	109
5770	4	2	58	62	371	92	188
5771	5	3	24	44	167	35	97

han sido sometidos al análisis factorial, con la determinación de los coeficientes de correlación de Pearson, al análisis de regresión múltiple, con el cálculo de los coeficientes de correlación sobre las variables canónicas y, finalmente, al análisis discriminante. Los programas aplicados proceden del paquete estadístico SPSSX, versión 2.2, contenida en el software del ordenador VAX 11/780, del Centro de Cálculo de la Universidad Autónoma de Barcelona.

## 7. Discusión

Los materiales estudiados proceden de ambientes geológicos muy parecidos, pertenecientes todos ellos al periodo Jurásico superior-Cretácico inferior, y son macroscópicamente fáciles de identificar. Se trata de comprobar si además poseen alguna característica de tipo analítico, que también pueda servir para este mismo fin.

Los métodos estadísticos, aplicados a los datos geoquímicos, nos permite destacar la información siguiente:

a) Los coeficientes de correlación de Pearson dan valores muy bajos, excepto en Eretria, donde el Fe y el Sr están altamente correlacionados ( $r=0.9907$ ,  $p=0.000$ ). De

todos modos, debido al corto número de muestras, es difícil poder deducir cualquier conclusión significativa dentro del yacimiento. En los otros yacimientos, los coeficientes no superan el valor  $r=0.7778$  que se da entre Ag y Mn en las muestras procedentes de Tortosa.

b) El análisis factorial muestra que las variables tienen una participación muy equilibrada en la explicación de la varianza total observada. No existe factor alguno que pueda por sí solo caracterizar el yacimiento, pues las variables actúan de un modo muy independiente (Cuadras 1981).

TABLA 5 (1)

ESPEJON

	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
5431	76	24	7	90	420	242	101
5432	14	18	0	90	235	201	74
5433	15	22	0	100	480	304	83
5434	11	22	0	88	525	225	118
5435	10	20	0	84	640	144	158
5436	13	18	0	94	390	195	122
6095	21	17	30	70	604	140	75
6096	14	16	29	63	475	101	70
6097	71	30	28	71	446	113	69
6098	11	18	29	69	742	116	65
6099	9	18	33	68	676	131	66
6100	9	19	33	75	555	146	93
6101	12	7	20	61	640	156	80
6102	16	10	21	75	1465	113	13
6103	10	8	22	52	953	218	145
6104	10	8	27	64	659	157	66
6105	8	4	27	60	488	142	92
6106	11	11	29	49	675	121	76
6107	14	10	31	52	703	157	86
6108	28	3	29	58	1567	240	130
6109	10	2	27	46	260	164	123
6110	9	7	30	65	1092	158	201
6111	9	4	29	61	1003	382	167
6112	16	4	29	42	134	313	142
6113	12	5	31	69	851	365	118
6114	13	6	31	58	826	333	126
6115	9	4	28	73	923	273	133
6116	13	6	26	96	475	167	150
6117	6	7	23	107	1558	229	109
6118	10	4	28	68	1062	389	156
6119	17	5	27	55	1375	345	164
6120	13	6	24	70	1207	334	190
6121	15	14	34	71	1432	388	196
6122	9	0	28	72	814	280	117
6123	11	6	29	66	1174	315	130
6124	11	7	28	89	1122	283	172
6125	16	14	29	80	1093	308	133
6126	16	14	37	70	1150	498	232
6127	11	14	30	69	1122	382	142
6128	14	15	27	77	171	379	151
6129	14	12	36	77	867	326	130
6130	17	9	28	77	927	350	145
6131	11	6	25	78	964	288	123
6132	9	21	29	69	896	283	168
6133	9	22	24	83	1233	342	164
6134	9	37	30	73	852	381	136
6135	11	33	28	54	1138	388	172
6136	14	28	27	67	862	399	126

TABLA 5 (2)

ESPEJON

	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
6137	8	32	20	57	924	350	172
6138	10	39	33	90	780	283	167
6139	6	26	28	67	833	394	195
6140	13	40	38	194	898	250	182
6141	11	30	26	60	2149	273	178
6142	10	28	27	50	885	364	145
6143	9	30	28	57	700	218	168
6144	7	28	26	72	870	280	174
6145	8	32	36	70	973	435	177
6146	8	23	27	66	907	314	175
6147	10	25	25	69	1052	379	135
6148	10	32	25	45	712	379	167
6149	8	20	24	116	724	350	96
6150	12	19	23	106	1280	389	189
6151	9	7	25	73	795	290	187
6152	7	6	24	70	720	334	123

TABLA 6

OLUNJA

	Zn	Cu	Ag	Pb	Fe	Mn	Sr
520	4	8	24	69	943	340	146
1611	15	7	26	73	1629	308	145
1613	10	5	22	60	1528	466	175
1615	9	28	23	90	1383	461	150
1617	9	5	38	145	973	278	151
1618	6	7	22	85	1123	300	167
1619	11	8	31	125	1235	273	118
1620	9	9	24	82	1011	375	199
1622	10	8	28	85	1078	284	169
1633	7	7	21	75	911	608	154
1637	7	13	22	74	1339	383	147
2420	9	19	6	115	885	217	95
2421	12	15	8	96	1021	231	110
2422	16	19	6	175	537	177	114
2423	10	15	9	680	4716	228	106
2424	7	13	8	490	1314	172	167
2425	9	14	8	127	1515	198	90
2426	19	13	7	318	972	390	95
2427	18	12	6	225	1572	185	88
2428	15	32	8	143	1156	185	91
2429	9	26	5	705	832	205	104
2430	10	14	12	131	592	305	105
2431	26	15	8	104	817	183	97
2432	7	12	7	388	948	225	127
2433	7	14	8	128	763	243	122
2434	7	15	8	104	616	255	96
2435	15	24	10	473	6540	265	126
2436	9	16	8	110	1215	351	118
2437	10	14	7	114	2471	321	148
2438	11	14	8	113	894	237	108
2439	6	15	6	110	740	174	117
2440	12	15	7	124	807	218	160
2441	3	13	8	207	532	207	108
2442	5	15	8	144	1237	220	85
2443	3	12	5	118	929	247	83
2444	7	12	14	227	915	158	72
2445	6	10	5	105	852	231	92
2446	4	7	4	143	447	156	65
2494	10	16	10	230	2542	187	93
2495	8	12	4	135	772	227	95
2496	8	11	7	478	5368	225	50
2497	8	14	8	702	900	285	108
2498	10	15	3	320	3542	202	112
2499	8	13	5	528	1756	241	116

TABLA 7

FACTOR	ERETRIA		CHENTOU		TORTOSA		TARRAGONA		ESPEJON		CLUNIA	
	EIGENV.	CUM.PCT	EIGENV.	CUM.PCT	EIGENV.	CUM. PCT	EIGENV.	CUM.PCT	EIGENV.	CUM. PCT	EIGENV.	CUM.PCT
1	2.82739	40.4	2.51837	36.0	2.91896	41.7	1.86954	26.7	2.25229	32.2	2.68465	38.4
2	1.93354	68.0	1.77890	61.4	1.23356	59.3	1.69237	50.9	1.34823	51.4	1.31683	57.2
3	1.46816	89.0	1.39556	81.3	0.96908	73.1	1.20698	68.1	0.88227	64.0	1.06885	72.4
4	0.57400	97.2	0.66682	90.9	0.60800	82.8	0.78829	79.4	0.79756	75.4	0.68936	82.3
5	0.14543	99.3	0.32328	95.5	0.61006	91.5	0.70823	89.5	0.78421	86.6	0.50855	89.5
6	0.00980	100.0	0.21334	98.5	0.44239	97.9	0.43793	95.8	0.58813	95.0	0.40461	95.3
7	0.00000	100.0	0.10384	100.0	0.14915	100.0	0.29666	100.0	0.34732	100.0	0.32615	100.0

c) Dada la baja correlación observada entre las variables, se ha recurrido al análisis de correlaciones múltiples entre distintos grupos de variables. Por un lado se han agrupado los datos correspondientes al Mn y al Sr, por parecer las variables de mayor significación en las calizas, y se han comparado primero con el resto de variables agrupadas entre sí, y después se han comparado con el grupo formado por Cu y Ag, elementos univalentes, de comportamiento geoquímico similar. Después se ha formado un grupo de tres variables: Cu, Mn y Sr, que ha sido comparado con el grupo formado por el resto de variables.

Las variables canónicas generadas en cada caso, responden a combinaciones lineales de las variables observadas y son, por tanto, artificiales, pero, normalmente, tienen una correlación más fuerte que las existentes entre un par cualquiera de las variables originarias.

En el yacimiento de Eretria el alto coeficiente de correlación de Pearson, existente entre el Pb y el Sr, hace que cuando consideramos estas variables en dos grupos distintos, anulan el proceso de correlaciones múltiples, pues bloquean la influencia que puedan tener las otras variables. Si se ha prescindido de alguna de ellas, ha sido posible establecer correlaciones entre los grupos.

Las correlaciones múltiples más elevadas se dan al comparar el Mn y Sr con el Cu y la Ag (caso segundo). En las demás hipó-

tesis los coeficientes de correlación presentan valores dispersos y no excesivamente altos. En conjunto, el Pb y Zn no tienen una importancia significativa en las calizas. El Fe es muy variable y de poca fiabilidad en muestras que han podido estar largo tiempo sometidas a diversas causas de meteorización o alteración. El grupo formado por Cu, Mn y Sr tampoco mejora sensiblemente las correlaciones.

d) El análisis discriminante, una vez establecidos los coeficientes de las funciones canónicas de discriminación, las denominadas rectas de Fisher, efectúa sus proyecciones en un plano y establece las zonas propias de cada grupo (Jenrich 1977). Posteriormente se efectúa la reclasificación de los casos que han quedado proyectados fuera del área correspondiente del grupo asignado en un principio.

Teniendo en cuenta las filas, es decir, el grupo considerado en sí mismo, el grupo mejor clasificado es el de Tortosa, pues solo 3 de sus 50 casos quedan clasificados fuera del grupo. El peor clasificado es el de Tarragona, donde solo el 57.1 % de casos permanecen dentro del grupo. Considerando la incidencia de los otros grupos sobre el área definida para cada yacimiento, el grupo mejor separado de los demás es el de Espejón, pues solo una muestra de Tortosa incide en su zona (las 7 muestras de Clunia que inciden en el grupo serán discutidas más adelante). El grupo peor clasificado es Tortosa pues sobre él inciden muestras de

todos los demás grupos. En general se observa que los grupos de Eretria, Chemtou y Espejón quedan bastante bien clasificados y los de Tortosa y Tarragona son los peor clasificados. El porcentaje global de casos bien clasificados es de 76.59 %, bastante elevado para lo que normalmente se observa en este tipo de materiales.

e) El análisis difractométrico ha puesto de manifiesto, en primer lugar, la preponderancia, casi absoluta del carbonato cálcico sobre la dolomita, la cual solo aparece en una muestra de Eretria y en tres de Chemtou, en porcentajes no demasiado elevados. También ha puesto de manifiesto la presencia de cuarzo y feldespatos y algunos minerales de arcilla que acompañan persistentemente la presencia de los óxidos de hierro, causantes de la coloración de la roca.

El ataque con CIH al 10% , de algunos materiales, previamente seleccionados, se ha revelado como particularmente interesante, ya que permite identificar fases minoritarias que no es posible detectar, en general, dentro de una matriz constituida casi exclusivamente por carbonato cálcico en forma de calcita. Además permite enriquecer suficientemente la muestra para que los óxidos de hierro puedan visualizarse. De este modo puede establecerse que los colores ocre-amarillos se deben a la presencia de goethita, mientras que los rosados, rojos y violáceos deben atribuirse a hematites.

Para este tipo de análisis se han elegido, dentro de cada localidad, las calizas de colores más característicos, obteniéndose los resultados que se presentan en la tabla 7. En dicha tabla también se han incorporado aquellas fases que pueden servir para singularizar la localidad. Así podemos observar que la asociación cuarzo-feldespato-illita caracteriza las muestras de Chemtou; la presencia de clorita a Eretria; la abundancia de caolinita a Tarragona y la existencia constante de cuarzo a Tortosa. En las muestras de Espejón, de tonalidad ocre, detectamos siempre caolinita (muy abundante) acompañada de cuarzo e illita, mientras que

las de tonalidades rojas originan un residuo muy rico en hematites, que se presenta sola o acompañada muy raramente de cuarzo o caolinita.

El análisis de los residuos obtenidos con las muestras de Clunia indica que el residuo de la muestra 2427/ocre contiene caolinita (abundante) y cuarzo, ello supondría como posibles atribuciones Espejón o Tarragona. En cambio para las muestras 2442 y 2443, de color rojo y que poseen hematites y una de ellas indicios de cuarzo, cabría atribuir las a Espejón, y, con posibilidades muy mermadas, a Tortosa, como únicas alternativas. Todo ello contribuye a que el análisis residual de calizas, tras el ataque con CIH al 10%, proporcione una información que puede contribuir, de modo muy importante, a la asignación de materiales arqueológicos a canteras cuyo estudio ha sido previamente efectuado.

Las muestras analizadas, procedentes de Clunia, son materiales que provienen de las canteras de Espejón y han sido identificados por métodos ópticos. Los métodos analíticos no dan valores muy comparables, dado que el análisis factorial tampoco presenta en ninguno de los grupos una variable que tenga un peso destacado sobre las demás. Las variaciones que presentan los análisis no son significativas variable a variable. El análisis discriminante ha logrado, con todo, separar bastante bien entre si estos dos grupos, que le han sido propuestos como grupos distintos. Sin embargo, si los agrupamos en uno solo (Espejón + Clunia), podemos observar que quedan bien separados del resto de grupos. Sobre ellos solo incide una muestra del grupo 3 (Tortosa), y de ellos solamente 11 muestras han sido reclasificadas en otros grupos. El porcentaje de casos bien clasificados se eleva a 89.81 %, superior al que presentaban los dos grupos por separado.

#### Referencias

Alvarez, A. (1984a): Els marbres de l'illa d'Eubea



- (Grècia). *Informació Arqueològica* 43,65-72.
- Alvarez, A. (1984b): Estudio de los materiales lapídeos presentes en la epigrafía de Cataluña. *Table Ronde International Epigraphie Hispanique. Problemes de Méthode et Edition Centre Pierre Paris*. Ed Broucard. Paris.
- Alvarez, A. (1985) El giallo antico de Jendouva (Tunisia). *Informació Arqueològica* 44, 46-50.
- Alvarez, A.; Bru, E. y Plana, F. (1985): Identificación de materiales lapídeos arqueológicos, mediante difracción y fluorescencia de rayos-X. *Bol.Soc.Española de Min.*, 8,339-406.
- Caire, A.; Maamouri, M. y Stranik, Z (1971): Contribution a l'étude structurelle de la region des Hedil (Tunisie septentrional) et comparaison avec le Tell algerien. *Service geologique de Tunisie*, Note 36.
- Chung, F.H. (1974): Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J.Appl.Cryst.*, 7, 519-525.
- Coutelle, A. (1968): La terminaison occidentale de la Kabylie des Babor (region d'Akbou). Remarque sur la notion d'extension. *Bull.Soc.Geol. de France*, 7,X, 457-463.
- Cuadras, C.M. (1981): Métodos de Análisis Multivariante. Ed. Universitaria de Barcelona S.A. Barcelona
- Dubois, R y Bignot, G. (1979): Presence d'un "hard-ground" nummulitique au sommet de la série cretacée d'Almyropotamos (Eubée meridionale, (Grèce). *C.R.Acad.Sc.*, Paris, 289,D,993-995
- Geologie des pays europeens:(1980):Espagne, Grèce, Italie, Portugal, Jougoslavie. Ed. Dunod. Paris
- Glaçon, G. y Rouvier, H. (1967): Precisions lithologiques et stratigraphiques sur le "Numidien" de Kroumerie (Tunisie septentrional).
- Gnoli, R. (1971): Marmora romana. Ed. Dell'Elefante. Roma.
- IGME (1973): Mapa geológico de España. Escala 1/50.000. Hoja 476. Tarragona. Memoria explicativa. Madrid.
- IGME (1979): Mapa geológico de España. Escala 1/50.000. Hoja 522 (32-20). Tortosa. Memória explicativa. Madrid.
- IGMNE (1981): Mapa geológico de España. Escala 1/50.000. Hoja 348. San Leonardo de Yagüe. Memoria explicativa. Madrid.
- Jenrich, R.I. (1977): Stepwise Discriminant Analysis. *En: Statistical Methods* cap 5, 76-95. Ed John Wiley and Sons. New York
- Rakob, F. (1979): Das numidische Erbe Tunesiens. *Der Berrg. Die Kunstzeitschrift*, 3, 39-40. Zürich.



## Factores que afectan en la determinación del error asociado a la datación absoluta por TL: fábrica de ladrillos

José.G., ARRIBAS; Asunción, MILLAN; Emmanuela, SIBILIA(\*); Tomás, CALDERON

Dpto. de Química Agrícola, Geología y Geoquímica.  
Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. 28049-MADRID  
(\* ) Laboratorio di Termoluminescenza. Istituto di Fisica.  
Università Degli Studi. Via Celoria, 16. 20133-MILANO

**Abstract.**-Thermoluminescence (TL) is an absolute dating technique with wide application in Geology and Archaeology. It covers the last million of years with an accuracy between 5-8 %, depending on the characteristics of the sample and the excavation site. Possible sources of error and their importance in dating are presented, using the datation of the "Fábrica de Ladrillos" archaeological site in Getafe (Madrid).

**Key words.**- Absolute dating - Thermoluminescence - Errors

**Resumen.**-La termoluminiscencia (TL) es una técnica de datación absoluta con amplia aplicación en Geología y Arqueología, cubriendo un rango de edad de hasta 1 millón de años con una fiabilidad en los resultados del 5-8 %, dependiendo de las características de la muestra y del yacimiento. Se presentan las posibles fuentes de error en la datación y su importancia en el resultado final, tomando como ejemplo los datos de la datación del yac. "Fábrica de Ladrillos", en el término municipal de Getafe (Madrid).

**Palabras clave.**- Datación absoluta - Termoluminiscencia - Errores

### Introducción

Con el nombre de termoluminiscencia (TL), se denomina la emisión de luz que se produce cuando un mineral es calentado después de haber sido expuesto a una radiación ionizante. La incidencia de una radiación alfa, beta o gamma sobre determinados sólidos cristalinos provoca pares electrón-hueco libres, que son susceptibles de quedar atrapados en los defectos de la red cristalina. Dependiendo de la profundidad de la trampa, el electrón permanecerá estable en ella hasta que su energía interna (p.ej. por una elevación de temperatura) supere la barrera energética que lo retiene.

Si tras su liberación el electrón se recombina con un centro luminiscente, se emite luz (TL), siendo su intensidad proporcional al número de electrones atrapados, que son función a su vez del nivel de irradiación que ha recibido la muestra.

Comparando las intensidades de TL natural y las inducidas en el laboratorio con dosis de irradiación conocidas, podemos calcular la dosis equivalente a la radiación natural recibida (ED). Esta radiación natural proviene de los isótopos radiactivos presentes en el mineral y en su entorno, U-235, U-238, Th-232 y K-40 principalmente, cuya vida media, del orden de 1000 millones de años, nos permite considerar constante en el

tiempo arqueològico el nivel de irradiaciòn.

Si en un determinado momento un mineral es calentado a una temperatura suficiente, se produce una liberaciòn de los electrones atrapados hasta ese momento, y por tanto un borrado de la TL. Este proceso puede efectuarse de forma natural (p.e. por una intrusiòn granítica) o con ayuda de la mano del hombre (p.e. cocido de una cerámica). El llenado de las trampas a partir de ese momento se produce de forma gradual, segùn la dosis de radiaciòn que reciba la muestra. Mediante el anàlisis del contenido en elementos radiactivos del mineral y de su entorno, podemos calcular la dosis de radiaciòn media anual. La dosis total acumulada desde el último calentamiento està en relaciòn con la intensidad de emisiòn de TL, y, como ya hemos señalado antes, podemos calcularla mediante la medida de la variaciòn de emisiòn inducida por diversas dosis.

Por lo tanto, el tiempo en años transcurrido desde el proceso tèrmico que borrò la TL acumulada anterior, o TL geològica, hasta la irradiaciòn de la muestra en el laboratorio serà:

$$\text{Edad} = \frac{\text{Dosis total}}{\text{Dosis anual}} \quad [1]$$

Siendo la dosis anual consecuencia de la contribuciòn de los tres tipos de radiaciòn, y la dosis total la suma de la ED màs un valor I que corrige la falta de linealidad a bajas dosis en la producciòn de TL. La ecuaciòn [1] queda por tanto:

$$\text{Edad} = \frac{\text{ED} + \text{I}}{k * \text{D} \alpha + \text{D} \beta + \text{D} \gamma} \quad [2]$$

Donde la dosis alfa anual ( $D\alpha$ ), està corregida por el factor k, debido a su menor eficacia en la producciòn de TL (Aitken, 1985).

Vemos pues, que la dataciòn absoluta por TL nos permite localizar en el tiempo el último suceso tèrmico que ha sufrido un mineral, pudiendo por tanto aplicarse a coladas volcànicas (May, 1977), almagres

o suelos cocidos por dichas coladas (Sutton, 1978), enclaves graníticos (Gillot et al., 1978), meteoritos (McKeever, 1983), restos arqueològicos ceràmicos (Aitken, 1985), y en general, todo sòlido cristalino que haya sufrido en un determinado momento un calentamiento por encima de los 400-500°C. El limite de edad de la tècnica depende del tiempo que se tarde en alcanzar la saturaciòn de las trampas del mineral en estudio, y oscila alrededor del millòn de años.

Otras aplicaciones de la tècnica son utilizadas para datar aquellos materiales que contienen trampas capaces de vaciarse por efecto de la luz solar. Podemos asì localizar en el tiempo el momento en que un determinado mineral quedò enterrado, y fechar suelos, loess, capas sedimentarias recientes, etc. (Wintle, 1980; Hutt et al., 1979). Se pueden tambien datar aquellos minerales de formaciòn reciente, como las calcitas de los espeleotemas, en las cuales el borrado de las trampas no fue tèrmico, sino que èstas estaban vacías en el momento de la cristalizaciòn.

En este trabajo hacemos un anàlisis de los factores que influyen en la dataciòn por TL, y el margen de error asociado a la misma. Para ello tomamos como ejemplo los resultados de la dataciòn del yacimiento arqueològico "La Fàbrica de Ladrillos". Los resultados de dicha dataciòn, asì como una exposiciòn màs completa del mètodo de dataciòn de restos arqueològicos aparece en Arribas et al. (1989), por lo que no se harà aquì una descripciòn profunda de dicho mètodo.

## Experimental

La tècnica utilizada en la dataciòn fue la de grano fino (fine-grain; Zimmermann, 1971), sobre un total de 5 muestras pertenecientes al fondo 2 de dicho yacimiento. La descripciòn del sistema experimental utilizado puede consultarse en Arribas et al., 1989.

## Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestran los valores de dosis total, dosis anual y la edad obtenida para cada muestra datada. La dosis total se expresa como ED+I. De las cinco muestras analizadas, dos de ellas tuvieron que ser descartadas por presentar una relación no claramente lineal en los datos de TL inducida, así como un factor k excesivamente bajo, que indica una relación anormal entre la intensidad de TL producida por irradiación  $\alpha$  y la producida por irradiación  $\beta$ . La causa radica probablemente en la interferencia de la materia orgánica, muy abundante en este tipo de muestras pertenecientes a fondos ocupacionales, y asociadas por tanto a residuos orgánicos propios de la actividad humana en el asentamiento.

Tabla I.- Resultados de la datación del yacimiento arqueológico "Fábrica de Ladrillos".

Muestra	ED+I (Gy)	Dosis anual (mGy/año)	Edad
F2A	27,84	9.0 ± 0.6	1078 ± 257 A.C.
F2E	29.44	9.2 ± 0.5	1198 ± 249 A.C.
F2G	36.06	12.7 ± 0.7	894 ± 213 A.C.

La estimación del contenido en agua de las muestras se ha fijado en el  $50 \pm 25$  % del agua de saturación, habiéndose adoptado este valor en función de los datos obtenidos en el cálculo del porcentaje de agua de saturación de las muestras (Tabla 2), del clima y las condiciones locales del yacimiento. Como puede verse en la Tabla 2, el contenido en agua en el momento de la toma de muestras no superaba en ningún caso el 3% del máximo de agua que dichas muestras podían contener. Dado que estos datos se tomaron a primeros de Septiembre, es decir, al final de la estación seca, podemos considerar que éste es el valor mínimo. Por otra parte, los arqueólogos que trabajaban en dicho yacimiento constataban que durante la estación lluviosa se producían

Tabla II.- Agua de saturación de las muestras. Este valor se define como el % de agua máximo expresado como porcentaje del peso de la cerámica. En la quinta columna, porcentual sobre el agua de saturación en el momento de la toma de muestras.

	Peso de la cerámica			%H <sub>2</sub> O sat.	%H <sub>2</sub> O yac.
	Yac.	Seca	Sat.		
FL2a	65.25	65.09	75.30	15.68	0.24
FL2d	11.02	10.75	11.84	10.69	2.57
FL2e	18.69	18.64	20.57	10.34	0.20
FL2f	26.04	25.35	27.86	9.90	2.90
FL2g	16.78	16.50	18.12	5.87	1.67

importantes acumulaciones de agua en la zona, llegando en muchos casos a cubrir totalmente el yacimiento durante largos periodos de tiempo. El contenido en agua variaba a lo largo del año, por lo tanto, desde el valor mínimo hasta el máximo de saturación, por lo que un contenido medio del 50% se ha considerado como el más ajustado a la realidad. El contenido en agua del terreno, unas arenas del cuaternario con escasa vegetación, se ha fijado en el 20 % por el mismo criterio, teniendo en cuenta que la pérdida de agua es más rápida en el terreno que en la cerámica.

Los valores obtenidos tanto de dosis anual como de dosis total son muy elevados, debido a la alta proporción de isótopos radiactivos del Th, U y K presentes en la cerámica y el terreno adyacente. En la Tabla 3 pueden contrastarse con los contenidos medios de dichos elementos en cerámicas (Aitken, 1985).

Tabla III.- Valores medios de K, Th, U y factor k en cerámicas "típicas" (Aitken, 1985) y valores obtenidos en las muestras datadas. La relación Th/U se ha considerado como 3.16.

	Cerámica	F2A	F2E	F2G
% K <sub>2</sub> O	1	4.64	4.6	4.8
ppm Th	10	15	20	24
ppm U	3	5	6	8
Factor k	0.15	0.16	0.20	0.13

### Error asociado a cada fecha individual

Una vez que tenemos las distintas fechas individuales, el margen de error asociado a las mismas depende de varios factores, procedentes tanto de la exactitud en el cálculo de los distintos valores (ED, I, %K<sub>2</sub>O, etc.) como de la calibración de los aparatos y técnicas utilizados (fuentes radiactivas, fotometría de llama, etc.). El error individual total es, pues, función de una serie de errores parciales, que podemos separar en dos grupos diferenciados: errores aleatorios ( $\sigma$ ) y errores sistemáticos ( $\sigma$ s) (Aitken y Aldred, 1972; Aitken, 1985).

El error total en % sobre cada fecha individual representa, de forma estadística, la mitad del intervalo en el cual hay un 95.5 % de probabilidad de situar la fecha. Se obtiene mediante la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de cada error parcial, es decir:

$$\sigma = [\sum \sigma_i^2]^{1/2} \quad [3]$$

Donde podemos considerar hasta 8 fuentes de error, que son (Aitken, 1976):

Exactitud de la extrapolación en el cálculo de la ED, y el coeficiente de linearidad de la regresión. ( $\sigma$ 1)

Incertidumbre en el cálculo de la dosis anual, debida al error en el contador de partículas  $\alpha$  y en el análisis de contenido en potasio por espectrometría de llama. ( $\sigma$ 2)

Proporción de piedras en el entorno de la muestra, que provocan una falta de homogeneidad en la radiación recibida al no tener la misma proporción de elementos radiactivos que el terreno ( $\sigma$ 3). Normalmente se elimina tomando las muestras en entornos sin acumulaciones importantes de piedras.

El calibrado de las fuentes radiactivas ( $\sigma$ 4)

Los parámetros de cálculo, factor k, etc. que se deben introducir en la ecuación de edad. ( $\sigma$ 5)

Relación Th / U calculada o supuesta. ( $\sigma$ 6)

Evaluación del contenido de agua en la cerámica y en el terreno adyacente. ( $\sigma$ 7)

Fuga de radón y desequilibrio radiactivo. ( $\sigma$ 8)

En la Tabla 4 aparecen los errores individuales asociados a cada fecha obtenida, calculados según las ecuaciones de error de Aitken (1976), salvo  $\sigma$ 3, que no se ha considerado al no presentar el entorno de las muestras una aglomeración de piedras que lo justificase, y  $\sigma$ 8, que no se ha tomado en cuenta pues en las cerámicas con contenidos elevados de K, la mayor parte de la irradiación  $\beta$  procede de éste, siendo mínima la pérdida en proporción debida a la posible fuga de radón.

Tabla IV.- Valor de los distintos errores parciales en la datación de las muestras de la "Fábrica de Ladrillos". Obtenidos a partir de las ecuaciones de Aitken (1976).

$\sigma$ i	F2A	F2E	F2G
$\sigma$ 1	3.82	4.76	1.94
$\sigma$ 2	2.42	1.95	2.95
$\sigma$ 3	3.46	3.34	4.19
$\sigma$ 4	2.08	1.86	2.55
$\sigma$ 5	1.20	1.86	2.55
$\sigma$ 6	1.20	1.70	1.50
$\sigma$ 7	5.69	4.17	3.99

De todos ellos los más interesantes por su incidencia directa en la datación son  $\sigma$ 1 y  $\sigma$ 7, pues  $\sigma$ 3 podemos eliminarlo con una toma de muestra adecuada,  $\sigma$ 2,  $\sigma$ 4,  $\sigma$ 5 y  $\sigma$ 6 dependen del calibrado y el propio sistema de datación, y  $\sigma$ 8 depende mucho de las características de la cerámica, principalmente su porosidad, por lo que no siempre se presenta y puede ser despreciado si hay un contenido importante de potasio en la cerámica.

Por el contrario,  $\sigma$ 1 es una medida del grado de linearidad que presentan las distintas medidas de emisión de TL-N y TL+ $\beta$ , y

nos va a decir hasta que punto es fiable la extrapolación para hallar la ED. Interesa, por lo tanto, que el intervalo de incertidumbre en el valor de la dosis total sea lo más pequeño posible, y que el coeficiente de correlación entre los valores puntuales sea alto.

Rendell (1985) ha hecho un estudio comparado de los distintos métodos de ajuste de puntos a una recta, encontrando que la variación que pudiera producirse en el valor de ED obtenido según los distintos métodos, es mucho menor que el intervalo de confianza o incertidumbre estadística de la extrapolación en sí misma. Franklin (1986) reelabora los datos utilizados por Rendell, considerando que la incertidumbre en el cálculo de la ED debe reflejar no sólo la desviación de los datos alrededor de la recta de regresión, sino también el intervalo de incertidumbre propio de cada dato a una dosis determinada, si éste es en realidad la media de una serie de mediciones.

Teniendo en cuenta que el intervalo de confianza en la extrapolación es (Mandel, 1964):

$$x = (2 \bar{y} t / \beta^2) * [V(\partial) / \sum n_i (x_i - \bar{x})] \quad [4]$$

donde  $t$  es el valor crítico de Student,  $\beta$  es la pendiente de la recta de regresión y  $V(\partial)$  la desviación standard de los datos alrededor de la recta.

Para minimizar  $x$  sólo se pueden variar los valores  $y$  y el del sumatorio, por lo que debemos minimizar en realidad el cociente  $\bar{y} / \sum n_i (x_i - \bar{x})$ . El sumatorio puede maximizarse utilizando un rango de dosis de irradiación lo más alto posible y poniendo mayor peso en los extremos. El valor de  $\bar{y}$  se minimiza haciendo la mayor parte de las medidas a dosis cero, TL-N.

La mejor forma de extrapolar el valor de ED sería, según Franklin (1986), realizar una serie de medidas de TL-N y TL+ $\beta$  cubriendo un rango amplio, al objeto de delimitar la máxima dosis antes de perderse la linealidad por saturación, y posteriormente realizar las siguientes medidas de emisión TL a cero dosis y irradiación máxima, no

considerando las dosis intermedias en el ajuste posterior. Hemos seguido esta metodología en el cálculo de la ED de las muestras de la Fábrica de Ladrillos, pues los datos, si bien se distribuían de forma lineal, presentaban una importante dispersión, que en el caso de las muestras FL2D y FL2F era lo suficientemente grande para no considerar dichas muestras en la datación del yacimiento.

El error debido a la estimación del contenido medio en agua,  $\sigma_7$ , es más difícil de minimizar, pues depende de las variaciones anuales, la climatología local, y las posibles variaciones durante el periodo de enterramiento debidas a cambios en la posición del nivel freático en el yacimiento.

Son tres los parámetros a determinar: el contenido medio en agua de la cerámica ( $W$ ), el contenido medio en el terreno ( $W'$ ) y el margen de variación de  $W$  ( $\partial W$ ).  $W$  y  $W'$  se expresan como porcentaje con respecto al agua de saturación, o máxima cantidad de agua que una muestra puede contener. Así,  $W=80$ ,  $\partial W=20$  quieren decir que el material oscila entre el 60 y el 100% de contenido en agua, situación que correspondería p. ej. a una cerámica incluida en un terreno húmedo, cercana al nivel freático.

Como puede observarse en la Tabla 5, la variación en el contenido en agua estimado provoca cambios importantes en los resultados. Por un lado, la mayor presencia de agua implica mayor atenuación de la radiación, una dosis anual más baja y por lo tanto

Tabla V.- Influencia en la fecha final y en el error asociado a la misma, del contenido medio en agua.

	W	W'	$\partial W$	Edad	$\sigma$ (t)
F2A	25	20	20	939	7,6
	50	20	25	1078	8,4
	75	20	25	1223	8,4
F2E	25	20	20	1104	7,4
	50	20	25	1198	7,8
	75	20	25	1294	7,8
F2G	25	20	20	806	6,9
	50	20	25	894	7,4
	75	20	25	984	7,3

un aumento apreciable en la edad obtenida. A su vez, contenidos bajos en agua provocan una reducción en el error asociado, por lo que muestras en terrenos secos con pocas variaciones anuales se podrán datar con mayor fiabilidad que muestras en zonas con una importante fluctuación en la presencia de agua.

Se debe, por tanto, adoptar una solución de compromiso a la hora de establecer este valor, teniendo en cuenta no sólo el clima de la zona sino también toda la información disponible acerca de la circulación de agua en el yacimiento, tomando el valor más razonable.

### Error en la fecha del yacimiento

Una vez obtenidas las distintas fechas individuales, debe darse una fecha global del yacimiento, nivel o estrato en estudio. No es conveniente obtener la edad de un yacimiento o de un grupo de muestras contemporáneas a partir de un solo dato. Lo normal es tomar entre 3 y 5 muestras por cada nivel a datar y realizar una media de los datos individuales obtenidos.

La edad de un yacimiento, o de un grupo de muestras coetáneas, se obtiene como:

$$A = \frac{\sum A_i / \sigma_i^2}{\sum 1 / \sigma_i^2} \quad [5]$$

Siendo el error asociado a la fecha global del yacimiento:

$$\sigma = \{ \sigma_s^2 + \sigma_r^2 \}^{1/2} \quad [6]$$

Donde

$$\sigma_s = \frac{\sum (\sigma_i) / \sigma_i^2}{\sum 1 / \sigma_i^2} \quad [7]$$

$$\sigma_r = [ 1 / \sum 1 / (\sigma_i)^2 ]^{1/2} \quad [8]$$

Cada datación de un yacimiento debe ser acompañada de dos márgenes de error,  $A \pm q \pm e$ , donde "e" representa el margen de error considerando todas las fuentes individuales de error, con un valor  $e = \sigma A / 100$ , y "q" es el error de la datación considerando solo los errores aleatorios, con un  $\bar{A}$

valor  $q = \bar{A} s / 100 * N^{1/2}$ . Donde  $\bar{A}$  es la

media aritmética de las edades individuales, N el número de muestras fechadas en el conjunto, y s la desviación cuadrática media, de valor:

$$s = \frac{100}{A} \left[ \frac{\sum (A_i - A)}{(N - 1)} \right]^{1/2} \quad [9]$$

El valor de "e" debe utilizarse en las comparaciones con fechas obtenidas por otros métodos, o con dataciones por TL en otros contextos o por técnicas diferentes. El valor de "q" es útil a la hora de comparar fechaciones de la misma zona mediante esta misma técnica.

Una vez realizado el cálculo de la fecha del yacimiento utilizando la ecuación [5], y el error de la misma según las ecuaciones [6, 7, 8 y 9] ésta queda:

$$FL-f2 : 1049 \pm 89 \pm 180 \text{ A.C.}$$

Siendo por lo tanto el error asociado a la datación del yacimiento de aproximadamente un 6 % .

### Conclusiones

1) El error asociado a una determinada fecha obtenida por TL depende fuertemente de la mayor o menor aproximación al valor real en la estimación de aquellos parámetros no medibles directamente, como es el caso del contenido en agua, que deberá ser obtenido no sólo mediante los contenidos en agua de saturación medios obtenidos en las distintas muestras, sino también en base a la observación de la climatología local y la posición del nivel freático con respecto a la muestra.

2) La mayor o menor dispersión de los datos de intensidad de TL-N y TL+B alrededor de la recta de regresión en el cálculo de la ED, y el método que utilizemos en la extrapolación es otra posible fuente de error a tomar en cuenta, siendo recomendable seguir el criterio de Franklin (1986).

3) El error total asociado a la fecha de un determinado yacimiento oscila normalmen-



te, salvo complicaciones en las muestras, alrededor del 5-8%, siendo el 6% en el caso de la datación del yacimiento arqueológico de "La Fábrica de Ladrillos".

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado gracias a una subvención de la DGICYT nº PB87-0091-CO2-O2.

### Referencias

- Aitken, M.J. (1976): "Thermoluminescent age evaluation and assessment of error limits: revised system" *Archaeometry* 18, 233-238 (1985): "Thermoluminescent Dating". Academic Press. London.
- Aitken, M.J. y Aldred, J.C. (1972): "The assessment of error limits in thermoluminescent dating". *Archaeometry* 14, 257-267
- Arribas, J.G.; Calderón, T. y Blasco, C. (1989): "Datación absoluta por termoluminiscencia: un ejemplo de aplicación arqueológica". *Trabajos de Prehistoria* 46, 231-246.
- Franklin, A.D. (1986): "Extrapolation errors in linear regression" *Ancient TL* 4, 31-35.
- Gillot, P.Y.; Valladas, G. y Reiss, J.L. (1978): "On the application of thermoluminescence of natural quartz to the study of geochronology of sedimentary deposits". *PACT* 3, 362-373
- Hutt, G.; Smirnov, A. y Tale, I. (1979): "On the application of thermoluminescence of natural quartz to the study of geochronology of sedimentary deposits". *PACT* 3, 362-373.
- Mandel, J. (1964): "The Statistical Analysis of Experimental Data". Wiley-Interscience. New York.
- May, R.J. (1977): "Thermoluminescence dating of Hawaiian alkalic basalts". *Journal of Geophysical Research* 82, 3023-3029.
- Rendell, H. (1985): "Problems with linear regression as applied to TL data". *Ancient TL* 3, 6-9
- Sutton, S. (1978): "Thermoluminescence dating of lava flows using baked soils: application to the Idaho Rift system, U.S.A.". *PACT* 2, 179
- Wintle, A.G. (1980): "Thermoluminescence dating: A review of recent applications to non-pottery materials". *Archaeometry* 22, 113-122.
- Zimmermann, D.W. (1971): "Thermoluminescent dating using fine grains from pottery." *Archaeometry* 13, 29-52.



## Presencia de zeolitas en las tobas sálicas del sur de la isla de Tenerife

José D. GARCIA HERNANDEZ, Jesús S. NOTARIO DEL PINO, María M. GONZALEZ MARTIN

Dpto. Edafología y Geología. Universidad de La Laguna.  
38204 LA LAGUNA

**Abstract:** Chemical and mineralogical composition of a group of pumitic tuffs from Tenerife (Canary Islands) in association with the recent volcanic episodes, mainly salic and alkaline, have been studied.

Chemical composition of all let them to be classified as phonolitic materials, with a high content in silica and alkalis and low quantity of Fe.

Mineralogical composition was determined by X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Optical Microscopy, showing a generalized presence of zeolites, mainly phillipsite and also chabazite, erionite, analcime and clinoptinolite, many of them microcrystalline, genetically associated with the hydrothermal alteration of parental glass.

The beds expanse and the mineralogical species variety make possible their industrial exploitation with very low cost, within the wide grade of applications of natural zeolites.

**Key words:** natural zeolites, pumitic tuffs, hydrothermal zeolitization, x-ray diffraction, scanning electron microscopy.

**Resumen:** Se ha estudiado la composición química y mineralógica de un grupo de tobas pumíticas procedentes del Sur de Tenerife (Islas Canarias), asociadas con los episodios volcánicos recientes de tipo sálico y alcalino.

La composición química de estas pumitas permite su clasificación, en todos los casos, como materiales fonolíticos con elevado contenido en sílice y álcalis, además de un bajo contenido en Fe.

La composición mineralógica, determinada por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica, ha puesto de manifiesto la presencia masiva de zeolitas, principalmente filipsita, así como chabazita, erionita, analcima y clinoptilolita, muchas de ellas en forma microcristalina, asociadas genéticamente con la alteración hidrolítica del vidrio.

La extensión de los yacimientos y la variedad de especies mineralógicas, posibilitan su explotación industrial a muy bajo costo, dentro del amplio abanico de aplicaciones de las zeolitas naturales.

**Palabras clave:** zeolitas naturales, tobas pumíticas, zeolitización hidrotermal, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido.

### Introducción

Los materiales recientes de tipo pumítico que cubren la mayor parte de la vertiente meridional de la isla de Tenerife, descritos por primera vez por Hansen (1956), están

asociados con los episodios sálicos y alcalinos: traquíticos y fonolíticos de las erupciones recientes de tipo explosivo (Fuster et al., 1968; Schmincke, 1974). Estos episodios sálicos están alineados en la dirección La Palma, Tenerife, Gran Canaria en un eje

de máximo contenido en álcalis (Fuster, 1975).

La extensión de los yacimientos de estas características ha sido evaluada por Booth (1973) que ha puesto de manifiesto que las lluvias piroclásticas o depósitos de pómez plinianas con centro en el pueblo de Granadilla ocupan una elipse de 800 Km<sup>2</sup> cuya volumetría es de 35 Km<sup>3</sup> equivalentes a 7 Km<sup>3</sup> de roca densa (ERD). Las coladas piroclásticas en el sur de la isla de Tenerife ocupan un total de 50 Km<sup>3</sup> equivalentes a 18 Km<sup>3</sup> ERD.

El hidromagmatismo de carácter litoral, evidente en algunas partes de estos yacimientos, como es el caso de la zona comprendida entre la costa y las localidades de Los Cristianos y el Médano (Araña y Carracedo, 1978), así como el agua que acompañó estas erupciones y las tormentas desarrolladas simultáneamente (Fuster et al., 1968), unido a la alta presión desarrollada en las vacuolas de un material con muy baja conductividad térmica, han permitido el desarrollo durante el enfriamiento de un variado muestrario de zeolitas por desvitrificación (Harris y Brindley, 1957). Otros posibles mecanismos de neoformación de zeolitas vienen descritos por DiPiazza et al. (1959) por desvitrificación a 100 °C de vidrios riolíticos bajo la acción de soluciones alcalinas.

Las extensas aplicaciones industriales de las zeolitas naturales, desarrolladas a partir de los trabajos de Ames (1959), y fundamentadas esencialmente en sus propiedades de intercambio iónico, han atraído nuestra atención hacia el inventario y caracterización de estos materiales en nuestro medio físico regional, como primer paso para el estudio de sus aplicaciones.

### Materiales y métodos

Hemos elegido como criterio selectivo de muestreo de yacimientos su fácil canteabilidad tanto por su proximidad a las vías de comunicación como a la ausencia de

otros usos posibles en la zona, particularmente agrícolas o urbanísticos.

Los materiales se caracterizaron químicamente siguiendo el método de Bea Barredo y Polo Díez (1976) por fusión con LiBO<sub>2</sub> y disolución con mezcla HNO<sub>3</sub> y HF. La solución se conserva con H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> y se determina por espectroscopía de absorción atómica utilizando un patrón roca de análoga composición como referencia. Los carbonatos y el agua se evaluaron por pérdida de peso en A.T.G..

La caracterización mineralógica se realizó por difracción de rayos X (D.R.X.), complementada por el estudio morfológico en el microscopio electrónico de barrido (M.E.B.) y de cortes delgados en microscopio petrográfico.

La evaluación cuantitativa del % en peso de los minerales por D.R.X. se realizó por aplicación del método de Chung (1974), utilizando NaCl como patrón interno.

Los termogramas de análisis termogravimétricos (A.T.G.) fueron obtenidos a distintas velocidades de calentamiento y sensibilidades según los requerimientos analíticos de las muestras analizadas.

### Resultados y discusión

Los datos del análisis químico de los materiales elegidos aparecen en la Tabla 1. Cabe destacar en todos ellos la presencia de un elevado % de sílice y álcalis, así como de una elevada pérdida de agua a 1000°C. La cantidad de Fe presente es reducida y se mantiene entorno al 3%. Los datos del análisis total permiten clasificar estos materiales como fonolíticos, siguiendo las pautas dadas por Cox et al. (1979) para la clasificación de materiales volcánicos.

El estudio en M.E.B. muestra una mayor profusión de especies, en muchos casos microcristalinas (Figs. 1- 6) y con una asociación íntima con el vidrio del que proceden, poniéndose de manifiesto la presencia mayoritaria de zeolitas, particularmente filipsista y chabazita, e incluso de especies no

Tabla 1. Composición química de las tobas pumíticas

Muestra	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	Suma %
1	53.82	18.00	2.71	0.17	3.12	2.57	6.81	5.01	0.51	0.19	8.04	0.00	100.95
2	51.28	17.42	2.72	0.15	1.67	0.62	6.84	8.42	0.51	0.00	7.57	3.56	100.76
3	47.89	12.15	2.47	0.16	9.58	4.62	4.79	4.02	0.51	0.28	10.98	2.85	100.30
4	54.31	18.80	2.72	0.20	2.22	2.45	6.47	5.01	0.51	0.22	6.68	1.58	101.17
5	54.46	18.57	3.57	0.17	1.74	1.43	5.46	4.97	0.79	0.23	7.12	0.00	98.51
6	54.89	19.49	2.96	0.16	1.74	2.11	6.47	5.34	0.57	0.17	6.16	0.00	100.06
7	53.19	18.80	3.20	0.19	2.36	1.80	6.77	5.07	0.62	0.21	6.47	2.32	101.00
8	53.19	19.95	3.20	0.19	2.09	1.04	7.38	5.37	0.62	0.18	5.09	1.42	99.72
9	53.69	19.87	3.32	0.19	2.02	1.43	6.40	5.07	0.68	0.19	5.65	0.00	98.51
10	54.61	18.68	2.84	0.19	1.05	1.07	6.30	4.81	0.51	0.15	8.11	0.00	98.32
11	54.67	18.46	4.54	0.21	3.67	2.07	5.70	4.58	1.17	0.34	5.53	0.70	101.64
12	50.91	15.24	3.57	0.20	8.00	1.88	5.80	3.76	0.81	0.21	8.35	2.85	101.58
13	53.19	19.14	3.69	0.19	2.29	1.18	7.38	4.94	0.68	0.17	6.89	0.47	100.21
14	53.48	18.27	3.44	0.22	2.09	1.38	6.13	4.58	0.81	0.15	7.07	0.96	98.58

detectadas por D.R.X., como erionita y clinoptilolita (como guía de clasificación morfológica ver Mumpton (1976)). Las estructuras en abanico abundantes en el vidrio (Fig. 7), parecen tener una relación genética con el desarrollo de las zeolitas. El estudio de la micrografía en lámina delgada (Fig. 8), confirma la distribución anterior y la presencia mayoritaria de zeolitas en forma de roseta o abanico que muestran isotropía en nicoles cruzados.



Fig. 1: Agrupaciones de philipsitas (x2000)

El análisis mineralógico cuantitativo por D.R.X. (Tabla 2), muestra la presencia ge-

neral de abundante philipsita, así como en ciertos casos la de esta asociación con chabazita y analcima. Como minerales accesorios aparecen distintos tipos mineralógicos de feldespatos alcalinos y calcoalcalinos, así como calcita.



Fig. 2. Chabazita (x4000)

El estudio de la curva de pérdida de peso de estos materiales (Fig. 9), muestra que la distribución de esta pérdida está mayoritariamente asociada con el agua adsorbida por las zeolitas (aproximadamente 120°C), quedando sólo un 0.4% de pérdida de agua de constitución (400°C). Berger y Yakovlev



Fig. 3. Erionita (x650)

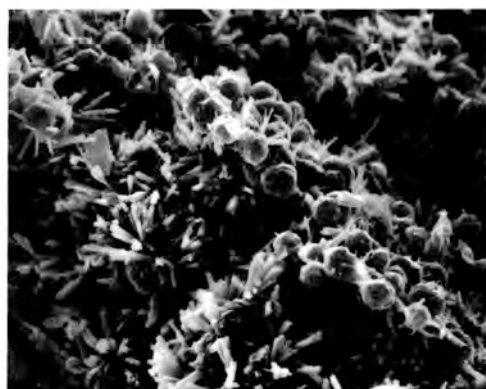


Fig. 4. Analcima junto philipsita (x1000)



Fig. 5. Clinoptilolita acicular (x4500)



Fig. 6. Vidrio alterado en abanico (x2000)

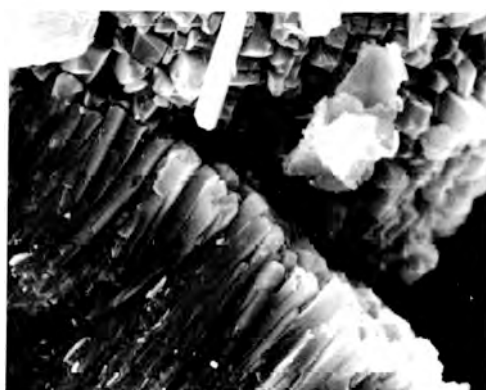


Fig. 7. Philipsita desarrollada en los bordes del abanico (x3000)

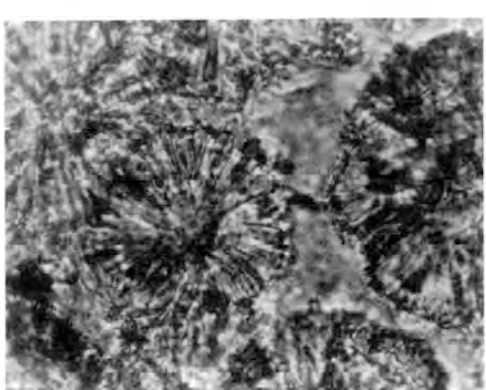


Fig. 8. Agrupaciones de philipsita en lámina delgada (x625)

(1965) anotan una importante pérdida de agua entre 85-215°C en la zeolita 4A obtenida a partir de geles amorfos. Barrer y Marshall (1964) apuntan la pérdida del 90% del agua total en zeolitas antes de 400°C. En las muestras que contienen carbonatos aparece, asimismo la pérdida de peso correspondiente a su descomposición entorno a 680°C, valor acorde con la presencia de carbonatos Mg(Ca) (Webb, 1958).

Tabla 2. Composición mineralógica de las tobas pumíticas (% peso)

MUESTRA	fil	cha	ana	Ca	san	bioNa	bioCa	vidrio
TOBA 1	6	tr	-	tr	-	-	5	89
TOBA 2	57	3	5	tr	-	-	2	30
TOBA 3	12	-	-	5	-	-	-	76
TOBA 4	-	tr	tr	2	-	4	-	94
TOBA 5	7	-	tr	-	-	6	-	91
TOBA 6	36	-	-	-	-	2	-	59
TOBA 7	26	-	-	-	-	1	-	64
TOBA 8	66	-	-	1	-	-	5	20
TOBA 9	10	-	tr	-	-	-	6	79
TOBA 10	24	tr	tr	-	-	-	-	70
TOBA 11	27	-	4	1	-	2	3	60
TOBA 12	21	-	tr	5	-	1	1	72
TOBA 13	21	tr	1	7	-	1	2	66
TOBA 14	25	-	-	1	-	-	1	65

CLAVE :  
 fil: filipsita; cha: chabazita; ana: analcima; Ca: calcita; san: sanidino;  
 bioNa: biotita; bioCa: calcosidocita; vidrio: vidrio; tr: trazas

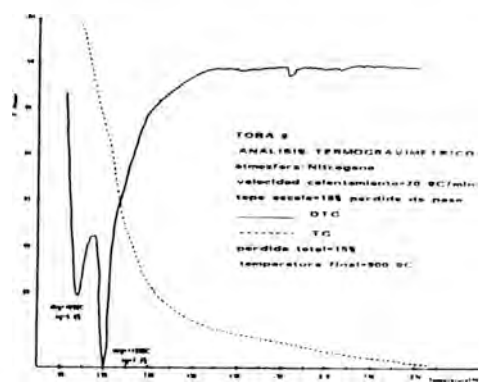


Fig. 9. Termograma (A.T.G.) de muestra 6

En un intento de comprobar el origen de las zeolitas por alteración del vidrio de composición fonolítica en condiciones hidrotermales, hemos sometido 5 gramos

de la muestra menos rica en zeolitas (Toba 4) a la acción de 50 ml de NaOH (1M) a 150°C y 1 Kbar de presión, durante 48 horas. El sólido extraído se lavó con agua destilada y se secó a 100°C para su determinación por D.R.X.. El tratamiento produjo una mezcla de analcima y philipsita, cuya evaluación cuantitativa por el método de Chung (1974), condujo a unos porcentajes de philipsita (15 %) y analcima (23 %). Este resultado está en buen acuerdo con el obtenido por Holler et al. (1972) y Colella et al. (1978) en vidrios fonolíticos y riolíticos.

### Conclusiones

Los materiales de tipo piroclástico, con carácter fonolítico según los datos del análisis total, muestran una abundante presencia de distintos tipos de zeolitas, lo que posibilita su explotación industrial.

La cuantificación de especies por D.R.X. muestra una abundancia variable de zeolitas que oscila entre un 0 y 60%. La especie más abundante es la philipsita, y la chabazita y analcima como especies accesorias, si bien el análisis morfológico al M.E.B. revela también la existencia suplementaria, no detectada por D.R.X., de erionita y clinoptilolita.

El origen de estas zeolitas, parece estar asociado a la alteración en condiciones hidrotermales del vidrio volcánico de composición fonolítica, como se desprende de los datos experimentales obtenidos, así como de las constataciones de otros autores en materiales similares.

### Referencias

Araña V., Carracedo J. C. (1978): Los volcanes de las Islas Canarias; *Tenerife*, V 1, Ed. Rueda (Madrid) 151 pp  
 Ames L.L. (1959): Zeolitic extraction of Cs from aqueous solutions. Unclass. Rept. HY-62607, US Atomic Energy Comm. 23pp.  
 Barrer R.M., Marshall D.J. (1964): J. Chem. soc., 485-497. En "Differential Thermal Analysis",

- MacKenzie (1970), Academic Press, V1, p.450.
- Bea Barreto F., Polo Diez L. (1976): Optimization of Silicate Rocks Descomposition for determination of major elements by AAS. *Talante*, 3, 859-861.
- Berger A.S., Yakovlev L.K. (1965): Zh. prikl. Khim., Leningr., 1240-1246. En Mckenzie, "Differential Thermal analysis", Mckenzie (1970), Academic Press, V1, p.450.
- Booth B. (1973): The Granadilla Pumice deposit of southern Tenerife, Canary Islands. *Proc. Geol.Ass.* 84, 353-370.
- Colella C., Aiello R., Porcelli C. (1976): Proceed.Int. Conf. Occurence, properties and utilization of Natural Zeolites (Tucson, Arizona), 345-350.
- Cox K.B., Bell J. D., Pankhust J. (1979): Interpretation of igneous rocks. Allen and Unwin Ed., London, 450 p.
- Chung F. (1974): Interpretation of x-Ray Diffraction Patterns of Mixtures. *J. Appl. Crystalogr.*, 7, 519-531.
- Dipiaz J. J., Regis J., Sand L.B. (1959): Bull. Geol. soc. Am., 70, 1589-1590 En "Silicate Science", Eitel (1966), V4, 362, Academic Press.
- Fuster J.M. Araña V., Brandle J.L., Navarro M., Alonso V., Aparicio A. (1968): Geology and Volcanology of the Canary Islands: Tenerife. Inst. Lucas Mallada (España), Int. Symp. Volcanol., spec. Publ., 218 p.
- Fuster J.M. (1975): Las Islas Canarias: un ejemplo de evolución espacial y temporal del volcanismo oceánico. *Estudios Geológicos*, 31, 439-463.
- Hansen J. (1959): Contributions to the Geology of Tenerife. *Soc. Sci. Fennica. Com. Phys. Math.*, 18-1, 247 p.
- Harris P.G., Brindley G.W. (1957): Amer. Mineral., 39, 819-824. En "Silicate Science", Eitel (1966), v4, 362, Academic Press.
- Holler H., Wirsching U., Fakhuri M. (1974): Experimente zur Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung. *Contr. Mineral. Petrol.*, 46, 49-60.
- Mumpton F. (1976). Morphology of Zeolites in Sedimentary Rocks by Scanning Electron Microscopy. Proceed. Int. Conf. Occurence, properties and utilization of Natural Zeolites (Tucson, Arizona), 113-132.
- Schmincke H.U. (1974): Pyroclastics Rocks. En Futchbauer h., Sediments and Sedimentary rocks. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stugart, 160-189.
- Webb T.L. (1958): D. Sc. Thesis, Univ. de Pretoria, South Africa. en "Differential thermal Analysis", McKenzie (1970), Academic. Press, V1, p. 313.



## Feldespatos de pegmatitas de clase II y IV en el area de Colmenar Viejo - Manzanares (Madrid)

Luis SÁNCHEZ MUÑOZ, (1); Sol LÓPEZ ANDRES, (2);  
Martín FERNÁNDEZ HERNÁN, (3) y Javier GARCÍA GUINEA, (1)

(1) Museo Nacional de Ciencias Naturales. CSIC. Madrid C/Jose Gutierrez Abascal 2 28006-Madrid

(2) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Fac. Ciencias Geológicas. Universidad Complutense 28040-Madrid

(3) Ayuntamiento de Colmenar Viejo (Madrid) Plaza Mayor. Colmenar Viejo 28770-Madrid

**Abstract:** Los Rancajales-Colmenar Viejo II-class pegmatite is associated with Los Remedios regional aureole S-type peraluminic granitoids. Alkali feldspars (OR, IM-LM and LA) display mainly subsolidus stage crystallization as shown by their textural characteristics (regular and irregular vein-type perthites), as well as the Si-Al distribution and solid solution compositions.

Pegmatites El Jaralon IV-class are associated with La Pedriza alkaline biotitic leucogranite. The feldspars observed in the pegmatites and pockets show characteristics of hydrothermal stage as indicated by patch perthite textures, Al-Si distribution and low degree of solid solution.

Both types of body pegmatites are fundamentally differentiated by the vapour-fluid hydrothermal stage in the IV-class pegmatites.

Alkali feldspars chemical-structural characteristics are homogenized by the vapour-fluid phase: well ordered and pure feldspars with patch perthite textures are formed; the biotites are transformed into chlorites; Ca and Fe are dissolved into a fluid phase. On the other hand, pockets mineralogy (quartz, stilbite, hematite, opal and fluorite) are deposited from CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y F rich solutions below °C 500.

**Key words:** Pegmatite granitics, alkali feldspars, order-disorder, solid solution, perthites.

**Resumen:** La pegmatita de Los Rancajales-Colmenar Viejo (asociada a los granitoide peraluminicos de tipo S de aureola regional de Los Remedios), es de clase II, y sus feldespatos alcalinos (OR, IM-LM y LA) presentan principalmente desarrollo de la etapa subsolidus de cristalización, en base a los caracteres texturales (perthitas en venas regulares e irregulares), grado de ordenamiento Si-Al y composición de las soluciones sólidas.

Los feldespatos alcalinos de la pegmatita de clase IV de El Jaralón (asociada al leucogranito biotítico alcalino de La Pedriza), tanto de la roca como de las cavidades hidrotermales presentan características de la etapa hidrotermal, evidenciados a través de las texturas (perthitas parche), del grado de ordenamiento Si-Al (LM y LA) y del bajo grado de solución sólida.

La diferencia fundamental entre ambos tipos de roca es la existencia de una fase hidrotermal bifásica (vapor-fluido) en la pegmatita de clase IV, que produce diversos fenómenos; por un lado la fase vapor da lugar a la homogeneización de los caracteres químico-estructurales de los feldespatos alcalinos de la roca y genera feldespatos muy ordenados y muy puros en textura de tipo perthitas parche, transforma biotita a clorita y produce un reajuste químico en el que el Ca y el Fe pasan a la fase fluida; y por otro, la fase fluida rica en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y F da lugar a la mineralogía de las

cavidades hidrotermales (cuarzo, cleavelandita, microclina baja, epidota, clorita, calcita, estilbita, hematites, opalo y fluorita), a temperaturas inferiores a 500°C.

**Palabras clave:** Pegmatitas graníticas, feldespatos alcalinos, solución sólida, orden-desorden, perfitas.

## Introducción y Antecedentes

Los feldespatos alcalinos en pegmatitas, han sido usados como indicadores geoquímicos de mineralizaciones de elementos raros (Trueman y Cerny, 1982; Cerny et al., 1985; Möller y Morteani, 1987) y como indicadores geotermométricos y de los procesos y etapas de cristalización actuantes durante su génesis (Sánchez Muñoz, 1989).

Los criterios usados para el estudio de feldespatos son: el grado de ordenamiento Si-Al (Blasi et al., 1984; Stevenson & Martin, 1986; Cerny & Chapman, 1984; Cerny et al., 1984), las texturas y microestructuras (Fitz Gerald & McLaren, 1982), y la geoquímica de elementos menores (Gerasimovskiy & Zalashkova, 1976); Cerny et al., 1984; Shearer et al., 1985).

El granitoide de Los Remedios está constituido por adamellititas y granodioritas peraluminicas, de dos micas, de tendencia alcalina, sincinemático con F2, y de origen anatéctico mesocrustal (González del Tánago y Bellido, 1981), y corresponde al grupo  $G_0$ , sincolisionales y palingenéticos de Fuster y Villaseca (1987). Sus pegmatitas asociadas, presentan mineralizaciones locales en Be, Nb, Ta, y U, fosfatos (isokita, triplita, wolfeita, fosfosiderita, etc) (Gonzalez del Tánago, 1981, 1985; Marensi y García Guinea, 1984; Sánchez Muñoz et al., (1987, 1989). La cartografía de la zona se presenta en la Figura 1 (Fuster y Villaseca, 1987).

El leucogranito biotítico de La Pedriza ha sido clasificado como perteneciente al grupo  $G_4$ , como granitos calcoalcalinos tardi-postorogénicos (Fuster y Vi-

llaseca, 1987). Presentan pegmatitas mioarolíticas, o bien rellenando fracturas (pegmoaplititas), con mineralogía muy variada (Sánchez Muñoz, 1989).

La distribución espacial y geológica de los cuerpos pegmatíticos, su zoneografía, su mineralogía, texturas y estructuras se describen en Sánchez Muñoz et al. (1987, y 1989), Gonzalez del Tánago (1985).

## Planteamiento y métodos experimentales

Los muestreos se hicieron siguiendo las zoneografías de los cuerpos pegmatíticos. Para ello, previamente, se seleccionaron los cuerpos mas desarrollados de ambos campos pegmatíticos. En el caso de las pegmatitas de los Remedios de clase II (Cerny, 1982), Los Rancajales (Fig. 2) y en las de clase IV (Cerny, 1982), el sector del Jaralón de la Pedriza de Manzanares (Fig. 3) (Sánchez Muñoz et al., 1987).

Los feldespatos alcalinos fueron caracterizados estructuralmente mediante DRX e IR. En DRX (método del polvo), se utilizaron patrones externos de Si metal y  $KBrO_3$ , rodándose las muestras a velocidades de 0.5°/min y 0.25°/min, utilizando un equipo SIEMENS D-501, con monocromador de grafito y controlado por computador DACO-MP V2. Para el cálculo de parámetros de celdilla se usó el programa LSUCRE de Appleman & Evans (1973). El cálculo de parámetros de ordenamiento Si-Al, se ha efectuado en base a Kroll (1971, 1973, 1980), Kroll & Ribbe (1987), el grado de solución sólida, Kroll et al. (1986),  $\Delta$  de Goldsmith & Laves (1954), y  $\Delta 131$  de Mac-

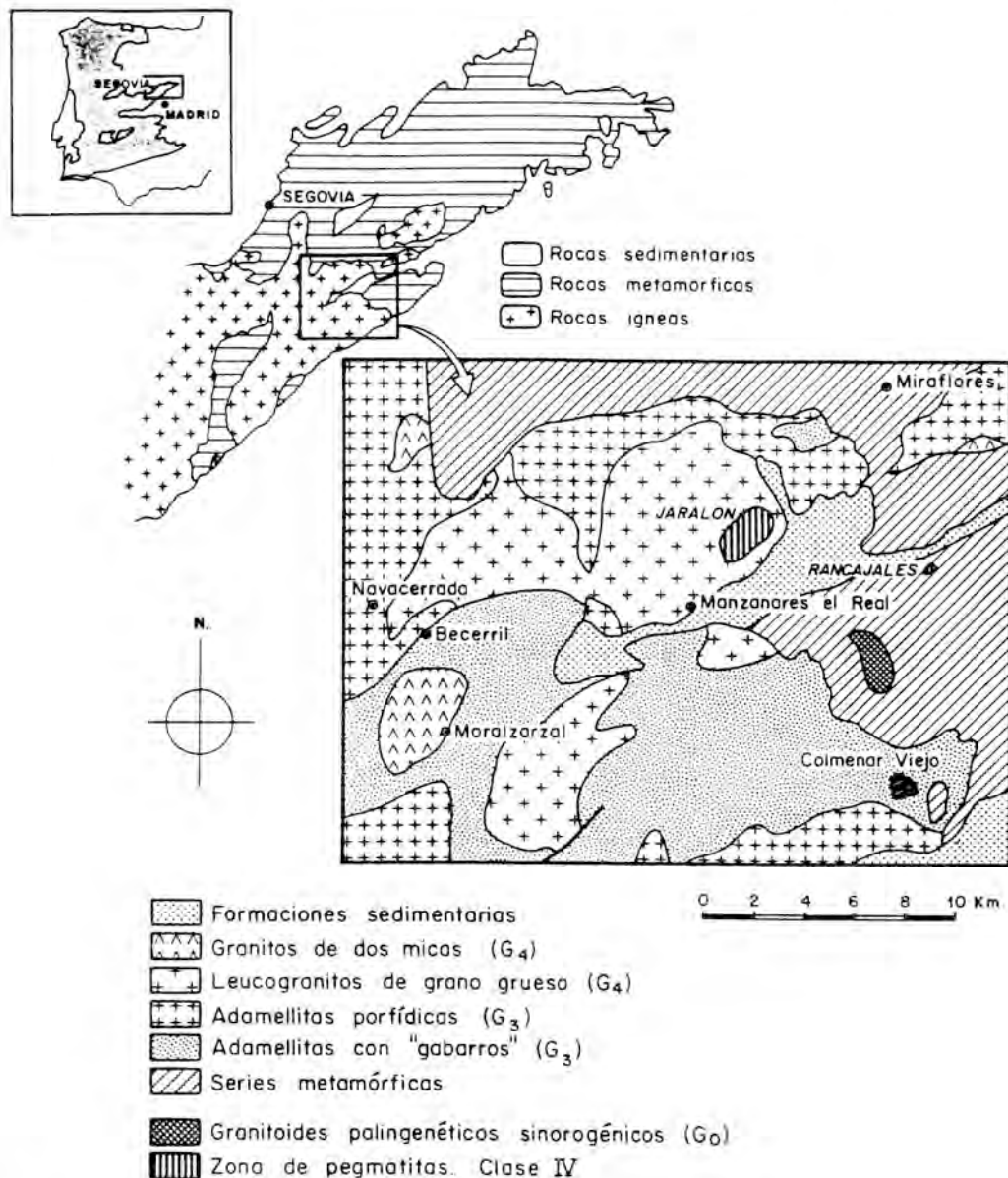


Fig. 1.- Cartografía del area de estudio (Fúster y Villaseca, 1987), mostrando la posición de los cuerpos pegmatíticos muestreados.

Kenzie (1957).

Para confirmar los resultados obtenidos por DRX se utilizó IR, según el método de Martin (1970), en un equipo NICOLET-60 SX, entre 400 y 4000 cm

### Ordenamiento Si-Al y soluciones sólidas en feldespatos alcalinos

Con objeto de conocer las características estructurales de los feldespatos, se usó DRX para el cálculo de los paráme-

tros de celdilla (tablas 1 y 2), más tarde, se calcularon los parámetros estructurales del grado de ordenamiento y solución

sólida (tablas 3 y 4). Otros parámetros estudiados se muestran a nivel comparativo, en la tabla 5.

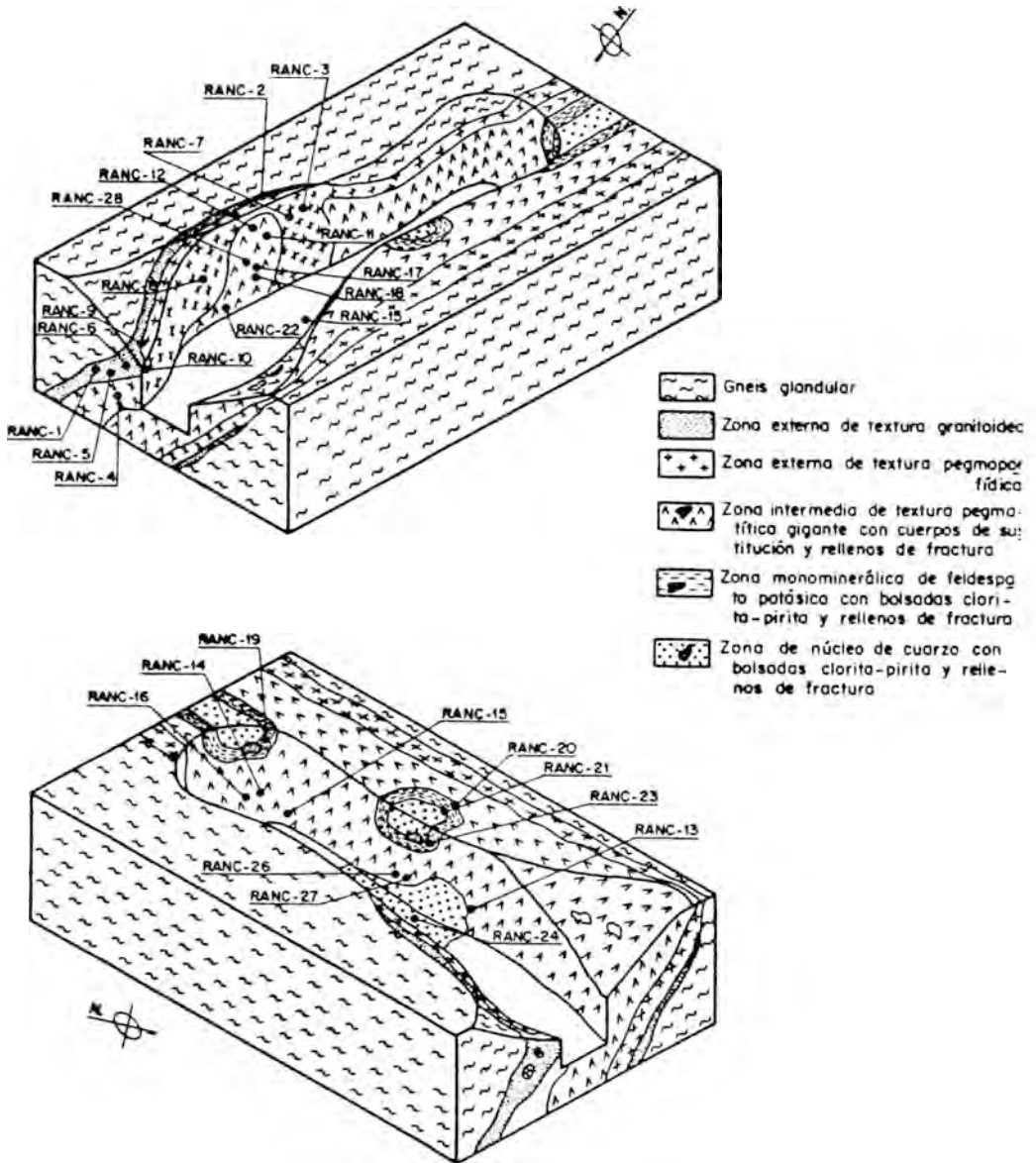
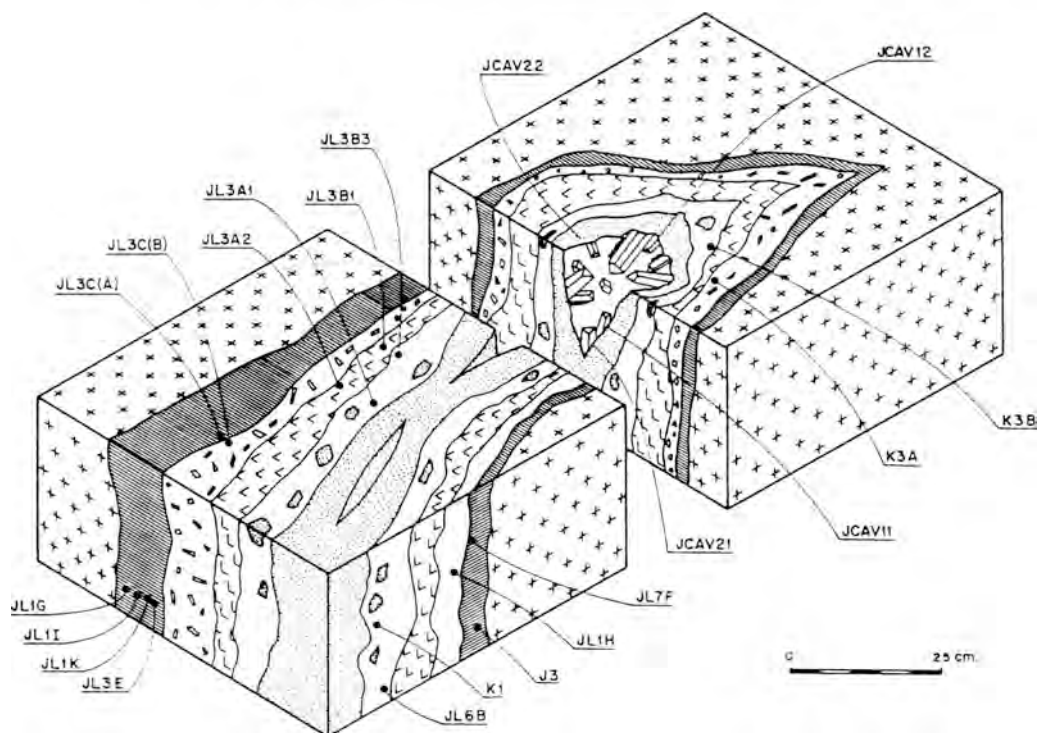


Fig. 2.- Esquema de la pegmatita de Los Rancajales y del muestreo realizado, (Sánchez Muñoz et al., 1987).



LEYENDA

- Leucogranito
- Zona cuarzo-microclina baja. Albita baja-(clorita). Textura gráfica (Zona 1)
- Zona cuarzo-albita baja (Microclina baja, clorita). Textura gráfica (Zona 2a)
- Zona cuarzo-albita baja. Textura gráfica (Zona 2b)
- Zona microclina baja-albita baja a borde (Zona 3a) y albita baja en la parte interna (Zona 3b)
- Núcleo de cuarzo
- Cavidad Drusa con "cristales" ("Zona" 4)

Fig. 3.- Esquema de la pegmatita de El Jaralón, y del muestreo realizado, (Sánchez Muñoz, 1989).

Utilizando los criterios de clasificación de feldespatos alcalinos de Ribbe (1983, 1984), ambos cuerpos difieren en el número de especies, de tal forma que en Los Rancajales aparecen: sanidina, ortosa, microclina intermedia (cerca al término microclina baja) y albita baja, mientras que en El Jaralón tan solo aparecen los terminos más ordenados, esto es, albita baja y microclina baja, tabla 5.

En Los Rancajales, aparecen feldespatos potásicos monoclinicos no ordenados (restos de la historia de alta temperatura del cuerpo, o estadio magmático de los definidos por Parsons y Brown 1984) y feldespatos potásicos triclinicos no totalmente ordenados, con macla en enrejado, y con texturas de perititas en venas regulares e irregulares, (Figura 4), que implica la transformación polimórfica a 500 °C aproximadamente (transición

monoclínico-triclínico, Brown y Parsons 1989), la formación de pertitas, características del estadio postmagmático o subsólidos (Parsons & Brown, 1984).

Los feldespatos potásicos representantes del estadio hidrotermal rellenan fracturas (IM), tienen menor grado de orde-

namiento que los pertenecientes al propio cuerpo, carecen de texturas de exsolución y de macla en enrejado.

Sin embargo, en El Jaralón, todos los feldespatos, tanto los que pertenecen a cuerpos como los que se encuentran en cavidades hidrotermales, tienen grado de

TABLA 1. - PARAMETROS DE CELDILLA DE FELDESPATOS DE LOS RANCAJALES

ZONAS EXTERNA I Y II E INTERMEDIA I							
MUESTRA	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\Gamma$	V
RANC-3	8. 55(1)	12. 94(1)	7. 206(6)	90. 21(25)	115. 85(11)	88. 50(23)	717(1)
RANC-4	8. 56(2)	12. 93(1)	7. 188(8)	90. 48(18)	115. 45(15)	88. 01(20)	718(1)
RANC-5	8. 56(1)	12. 95(1)	7. 208(7)	90. 50(16)	115. 88(13)	87. 93(13)	719(1)
RANC-6	8. 55(1)	13. 03(2)	7. 164(9)	90. 00(0)	115. 80(1)	90. 00(0)	719(1)
RANC-7	8. 558(7)	13. 05(1)	7. 209(4)	90. 00(0)	115. 96(5)	90. 00(0)	716(1)
RANC-8	8. 56(1)	12. 98(1)	7. 202(7)	90. 63(13)	115. 93(10)	87. 91(15)	719(1)
RANC-9	8. 55(1)	12. 95(1)	7. 184(11)	90. 33(13)	115. 83(10)	88. 01(15)	715(1)
RANC-10	8. 549(9)	12. 92(1)	7. 187(5)	90. 65(8)	115. 85(6)	87. 81(8)	714. 2(7)
RANC-11	8. 58(1)	13. 01(1)	7. 206(8)	90. 46(20)	115. 90(11)	88. 40(16)	723(1)
RANC-11b	8. 56(1)	12. 96(1)	7. 206(8)	90. 48(13)	116. 01(10)	87. 93(15)	718(1)
RANC-12	8. 57(1)	12. 97(1)	7. 183(6)	90. 00(0)	115. 98(10)	90. 00(0)	717(1)
ZONA INTERMEDIA II							
MUESTRA	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\Gamma$	V
RANC-12b	8. 147(5)	12. 816(8)	7. 153(3)	94. 10(6)	116. 60(3)	87. 83(6)	666. 2(4)
RANC-13	8. 154(9)	12. 77(1)	7. 162(6)	94. 13(13)	116. 61(6)	87. 85(10)	665. 5(9)
RANC-14	8. 160(8)	12. 81(1)	7. 159(5)	94. 08(11)	116. 60(5)	87. 85(11)	667. 4(7)
RANC-15	8. 129(4)	12. 769(4)	7. 146(3)	94. 25(3)	116. 55(1)	87. 86(5)	661. 6(3)
RANC-16	8. 140(1)	12. 80(1)	7. 162(8)	94. 18(13)	116. 61(8)	87. 80(15)	666(1)
RANC-17	8. 135(6)	12. 779(7)	7. 153(4)	94. 30(8)	116. 51(5)	87. 78(8)	664. 6(6)
RANC-18	8. 143(3)	12. 808(6)	7. 164(3)	94. 13(5)	116. 60(3)	87. 90(5)	666. 3(3)
RANC-19	8. 138(7)	12. 807(6)	7. 157(3)	94. 15(6)	116. 51(3)	87. 65(6)	665. 6(5)
RANC-20	8. 140(7)	12. 82(1)	7. 168(5)	94. 20(10)	116. 65(5)	87. 83(10)	666. 9(6)
RANC-21	8. 128(7)	12. 771(8)	7. 128(5)	94. 28(8)	116. 41(5)	87. 91(10)	660. 9(6)
RANC-22	8. 122(5)	12. 758(8)	7. 124(4)	94. 30(8)	116. 48(5)	87. 86(8)	659. 1(5)
NUCLEO Y FRACTURAS DEL NUCLEO (CS-RF)							
MUESTRA	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\Gamma$	V
RANC-24	8. 591(8)	12. 96(1)	7. 225(5)	90. 70(18)	116. 25(6)	88. 18(18)	721. 3(8)
RANC-24b	8. 131(4)	12. 791(4)	7. 140(2)	94. 21(3)	116. 48(1)	87. 86(5)	662. 8(3)
RANC-25	8. 15(1)	12. 78(1)	7. 14(1)	94. 05(21)	116. 55(15)	87. 96(16)	664(1)
RANC-25b	8. 146(5)	12. 803(5)	7. 149(3)	94. 15(5)	116. 55(3)	87. 93(5)	665. 2(4)
RANC-26	8. 121(6)	12. 755(7)	7. 129(4)	94. 20(6)	116. 50(5)	87. 81(5)	659. 0(5)
RANC-27	8. 591(7)	12. 97(1)	7. 211(4)	90. 10(11)	115. 96(6)	88. 73(13)	722. 7(8)

ordenamiento extremo, textura de perlitas parche, características de alteración hidrotermal según Parsons (1978), Brown & Parsons (1989). Estas características, junto al alto grado de pureza de estos feldespatos son típicas del estadio hidrotermal o deutérico de cristalización

(Parsons & Brown, 1984).

La ausencia de macla en enrejado en los feldespatos de las cavidades hidrotermales, junto con el alto grado de ordenamiento, implica la cristalización directa con estructura triclinica, en un medio acuoso (Blasi et al., 1984), a temperatu-

TABLA 2. -PARAMETROS DE CELDILLA DE FELDESPATOS DE EL JARALON

Z1: Zona cuarzo - microclina baja - albita baja

MUESTRA	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\Gamma$	V
J3(LM)	8.59(4)	12.98(2)	7.20(1)	90.76(16)	115.71(23)	87.50(20)	723(3)
JL1G(LA)	8.14(2)	12.75(1)	7.134(7)	94.05(18)	116.61(10)	88.10(18)	660(1)
JL1K(LM)	8.61(1)	12.97(1)	7.201(5)	90.70(16)	115.66(10)	87.71(11)	726(1)
JL1K(LA)	8.14(2)	12.77(2)	7.13(4)	94.68(26)	116.31(38)	87.68(38)	663(1)
JL7F(LA)	8.18(2)	12.78(1)	7.148(8)	93.95(28)	116.71(13)	88.10(33)	666(1)
JL1H(LA)	8.19(2)	12.80(1)	7.157(7)	94.13(15)	116.65(10)	88.03(18)	669(1)
JL3E(LA)	8.14(1)	12.76(1)	7.151(8)	94.16(21)	116.73(13)	87.78(23)	662(1)
JL3CA(LM)	8.60(1)	12.969(8)	7.220(4)	90.65(8)	115.85(6)	87.73(6)	724.6(9)
JL3CA(LA)	8.13(1)	12.79(1)	7.15(3)	94.31(26)	116.58(28)	87.55(18)	664(2)

Z2a: Zona cuarzo - albita baja (microc. baja): JL3C(B)

Z2b: Zona cuarzo - albita baja: JL3A2 y JL3B1

Z3a: Zona microclina baja - albita baja: JL3B3 y JL6B

MUESTRA	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\Gamma$	V
JL3CB(LA)	8.14(1)	12.74(1)	7.148(7)	94.11(10)	116.61(8)	87.88(10)	661(1)
JL3A2(LA)	8.131(8)	12.786(9)	7.160(9)	94.23(8)	116.58(6)	87.63(8)	663.9(2)
JL3B1(LA)	8.15(1)	12.79(1)	7.162(9)	94.26(11)	116.55(10)	87.63(11)	666(1)
JL3B3(LM)	8.62(2)	12.94(1)	7.197(7)	90.75(58)	115.91(16)	87.78(65)	721(2)
JL3B3(LA)	8.132(6)	12.763(9)	7.147(7)	94.21(8)	116.58(5)	87.80(6)	661.5(6)
JL6B(LM)	8.604(7)	12.94(1)	7.211(4)	90.63(11)	116.23(6)	87.70(8)	719.7(7)

Z3b: Zona albita baja: JL3A1 y K1

Z4a: Relleno de cavidades (drusas): JCAV11, JCAV12 y JCAV21

Z4b: Nucleos micro. baja - alb. baja - cuarzo - mosc.: K8, K9 y K13

MUESTRA	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\Gamma$	V
JL3A1(LA)	8.137(6)	12.773(6)	7.149(7)	94.18(6)	116.56(5)	87.76(6)	662.8(5)
K1(LA)	8.143(5)	12.776(6)	7.151(3)	94.18(5)	116.56(3)	87.80(5)	663.6(4)
JCAV11(LM)	8.55(1)	12.97(1)	7.214(8)	90.66(15)	115.81(8)	87.61(11)	720(1)
JCAV12(LM)	8.58(1)	12.99(1)	7.233(6)	90.56(10)	115.90(8)	87.70(10)	725.2(9)
JCAV21(LM)	8.55(1)	12.96(1)	7.200(7)	90.55(11)	115.90(8)	87.75(10)	717.9(9)
K8(LM)	8.574(5)	12.92(8)	7.201(4)	90.58(6)	116.18(5)	87.80(6)	715.3(6)
K9(LM)	8.57(1)	12.95(2)	7.212(9)	90.68(20)	115.98(13)	87.43(5)	719(1)
K13(LM)	8.589(7)	12.961(9)	7.215(5)	90.48(20)	116.05(10)	87.75(10)	721.0(8)

TAJLA 1. - PARAMETROS DE FELDSPATOS TRICLINICOS DE LOS RANCAJALES:  
METODO DE KROLL (1971, 1973, 1980)  
METODO DE KROLL, et al. (1986)\*

ZONAS EXTERNA I y II E INTERMEDIA I

MUESTRA	E11	A11	t10	t1m	t12	nOr*
RANC-3	0.977	0.635	0.806	0.171	0.023	0.846
RANC-4	1.039	0.844	0.941	0.097	-0.038	0.874
RANC-5	1.006	0.880	0.943	0.063	-0.006	0.901
RANC-8	0.912	0.889	0.900	0.011	0.089	0.901
RANC-9	0.920	0.839	0.880	0.040	0.080	0.798
RANC-10	1.004	0.922	0.963	0.041	-0.004	0.779
RANC-11	0.851	0.686	0.769	0.082	0.149	1.016
RANC-11B	0.949	0.878	0.913	0.035	0.052	0.874

ZONA INTERMEDIA II

MUESTRA	E11	A11	t10	t1m	t12	nOr*
RANC-12B	0.925	0.936	0.930	-0.005	0.075	0.044
RANC-13	1.039	0.930	0.984	0.054	-0.036	0.034
RANC-14	0.947	0.925	0.936	0.011	0.053	0.060
RANC-15	0.992	0.937	0.964	0.028	0.000	-0.023
RANC-16	0.988	0.947	0.957	0.020	0.013	0.041
RANC-17	1.031	0.958	0.995	0.036	-0.031	0.021
RANC-18	0.955	0.908	0.932	0.023	0.045	0.045
RANC-19	0.971	1.006	0.988	-0.017	0.029	0.035
RANC-20	0.944	0.933	0.938	0.005	0.057	0.053
RANC-21	0.968	0.920	0.943	0.023	0.034	-0.033
RANC-22	0.979	0.944	0.951	0.017	0.022	-0.061

NUCLEO Y FRACTURAS DEL NUCLEO (CS-RF)

MUESTRA	E11	A11	t10	t1m	t12	nOr*
RANC-24	0.955	0.776	0.867	0.088	0.045	0.965
RANC-24B	0.948	0.923	0.941	0.007	0.052	-0.005
RANC-25	0.967	0.892	0.930	0.037	0.033	0.013
RANC-25B	0.935	0.900	0.917	0.017	0.066	0.030
RANC-26	0.992	0.963	0.978	0.014	0.008	-0.063
RANC-27	0.930	0.945	0.738	0.193	0.069	1.007

TAJLA 4. - PARAMETROS DE FELDSPATOS DE EL JARALON  
METODO DE KROLL (1971, 1973, 1980)  
METODO DE KROLL, et al. (1986)\*

Z1) Zona cuarzo - microclina baja - albita baja

MUESTRA	E11	A11	t10	t1m	t12	nOr*
J3(LM)	0.974	1.071	1.022	-0.049	0.027	1.01(10)
JL1G(LA)	1.005	0.852	0.928	0.076	-0.004	-0.04(2)
JL1E(LM)	1.030	0.990	1.010	0.020	-0.030	1.11(4)
JL1E(LA)	1.023	1.002	1.012	0.010	-0.022	0.00(2)
JL7F(LA)	0.946	0.832	0.889	0.057	0.054	0.04(2)
JL1H(LA)	0.949	0.851	0.900	0.049	0.051	0.08(2)
JL3E(LA)	1.020	0.957	0.994	0.026	-0.020	-0.02(2)
JL3CA(LM)	1.020	0.977	0.999	0.021	-0.020	1.06(3)
JL3CA(LA)	1.012	1.050	1.031	-0.019	-0.012	0.01(2)

Z2a: Zona cuarzo - albita baja (microc. baja): JL3C(B)

Z2b: Zona cuarzo - albita baja: JL3A2 y JL3B1

Z3a: Zona microclina baja - albita baja: JL3B3 y JL3B

MUESTRA	E11	A11	t10	t1m	t12	nOr*
JL3CB(LA)	1.048	0.932	0.990	0.058	-0.048	-0.03(2)
JL3A2(LA)	1.011	1.019	1.015	-0.004	-0.011	0.01(1)
JL3B1(LA)	1.015	1.015	1.015	0.000	-0.015	0.04(2)
JL3B3(LM)	0.970	0.951	0.961	0.009	0.030	0.06(6)
JL3B3(LA)	1.009	0.959	0.984	0.025	-0.009	-0.02(1)
JL3B(LM)	0.979	0.983	0.981	-0.002	0.021	0.02(2)

Z3b: Zona albita baja: JL3A1 y K1

Z4a: Relleno de cavidades (drusas): JCAV11, JCAV12 y JCAV21

Z4b: Nucleos micro. baja - alb. baja - cuarzo - mosc.: K5, K9 y K13

MUESTRA	E11	A11	t10	t1m	t12	nOr*
JL3A1(LA)	1.003	0.971	0.987	0.016	-0.003	0.00(1)
K1(LA)	0.998	0.956	0.977	0.213	-0.190	0.01(1)
JCAV11(LM)	1.005	1.018	1.011	-0.006	-0.005	0.93(2)
JCAV12(LM)	1.010	0.989	0.999	0.010	-0.009	1.08(3)
JCAV21(LM)	0.975	0.953	0.964	0.011	0.025	0.07(3)
K8(LM)	0.982	0.928	0.955	0.027	0.016	0.80(2)
K9(LM)	1.014	1.094	1.054	-0.040	-0.014	0.90(2)
K13(LM)	0.975	0.961	0.960	0.007	0.025	0.96(3)

TAJLA 5. - MINERALOGIA DE FELDSPATOS ALCALINOS

Caracter	LOS RANCAJALES			EL JARALON	
Especies	OR, IM, LA y (LM)			LA y LM	
Texturas de exsolución	Pertitas en venas regulares e irregulares			Pertitas en parche Mesopertitas	
Estruct.	$\Delta$	$\Delta_{roca} = 0.84,$ $\Delta_{cs-rf} = 0.70,$	$\sigma_n = 0.05$ $\sigma_n = 0.04$	$\Delta_{roca} = 0.85,$ $\Delta_{cav} = 0.88,$	$\sigma_n = 0.12$ $\sigma_n = 0.04$
	$\Delta 131$	$\Delta 131_{roca} = 1.147,$ $\Delta 131_{cs-rf} = 1.139,$	$\sigma_n = 0.037$ $\sigma_n = 0.034$	$\Delta 131_{roca} = 1.110,$	$\sigma_n = 0.014$
Comp.	nOr	$nOr_{roca} = 0.89,$ $nOr_{cs-rf} = 0.98,$	$\sigma_n = 0.08$ $\sigma_n = 0.02$	$nOr_{roca} = 0.96,$ $nOr_{cav} = 0.96,$	$\sigma_n = 0.09$ $\sigma_n = 0.08$
	FNa	$nOr_{roca} = 0.02,$ $nOr_{cs-rf} = 0.00,$	$\sigma_n = 0.04$ $\sigma_n = 0.03$	$nOr_{roca} = 0.00,$	$\sigma_n = 0.03$
Orden	$t_{10}$	$t_{10_{roca}} = 0.89,$ $t_{10_{cs-rf}} = 0.80,$	$\sigma_n = 0.06$ $\sigma_n = 0.06$	$t_{10_{roca}} = 0.99,$ $t_{10_{cav}} = 0.99,$	$\sigma_n = 0.03$ $\sigma_n = 0.02$
	FNa	$t_{10_{roca}} = 0.96,$ $t_{10_{cs-rf}} = 0.94,$	$\sigma_n = 0.02$ $\sigma_n = 0.02$	$t_{10_{roca}} = 0.97,$	$\sigma_n = 0.04$

\*sin tener en cuenta los feldspatos monoclinicos



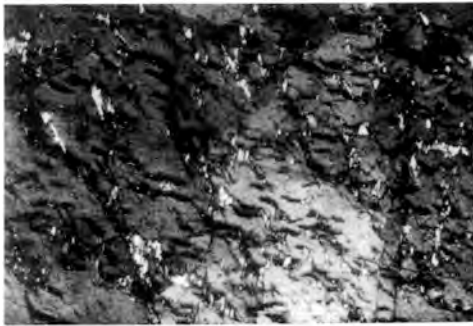


Figura 4.- Feldespato potásico con perthita en venas irregulares de la zona externa II, de Los Rancajales. NC x 10.

ras inferiores a 500°C, estando en consonancia con los datos de inclusiones fluidas para otras pegmatitas miarolíticas, (London, 1986b).

En el diagrama  $\Sigma t_1$  - nOr, Figs. 5a y 5b, se aprecian las dos poblaciones de feldespatos pertenecientes a ambos tipos de pegmatitas, presentándose como poblaciones separadas, con cierto solape, y que corresponden a los diferentes estadios de cristalización.

El alto grado de ordenamiento ha sido confirmado por IR, utilizando el diagrama de Hafner & Laves (1957) (Fig 6) en el que también se proyectan con objeto comparativo otros feldespatos recogidos de la bibliografía (Lehtinen, 1974; Cerny & Chapman, 1984, 1986).

**Texturas gráficas**

Las texturas gráficas en Los Rancajales son del tipo apográfico en la matriz de la zona externa II, y gráfico en los fenocristales de la misma zona (tabla 6). En ambos casos parecen proceder de la cristalización simultánea de ambos minerales.

Las texturas gráficas de El Jaralón, se desarrollan en las zonas 1 y 2 (tabla 7), tienen orientación óptica uniforme y

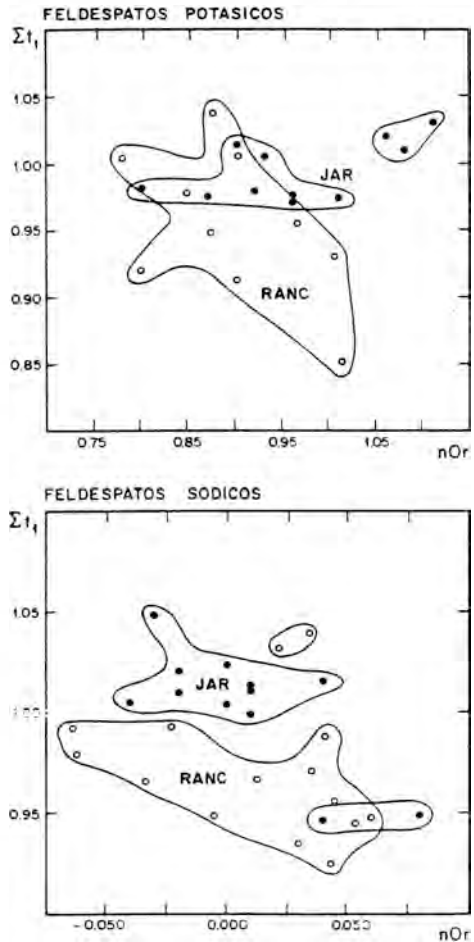


Fig. 5.- Diagrama binario  $\Sigma t_1$  (tr[110]-tr[1-10] - nOr). Símbolos: circunferencias - Los Rancajales, círculos - El Jaralón.

a.-Feldespatos potásicos b.-Feldespatos sódicos

cortan los contactos intercristalinos. En función de las morfologías observadas, se pueden establecer tres estadios de crecimiento cristalino.

a.- Nucleación y crecimiento de formas esqueléticas, con máximo desarrollo según el eje c, esto es, es la dirección principal de crecimiento cristalino, dando lugar a morfologías vermiformes y cristales huecos, (Figura 7).

b.- Desarrollo de formas dendríticas,

crystalización según el eje a, en el vermes antes formado, ocupando el cristal hueco (Figuras 7 y 8).

c.- Formación de morfologías tabulares, por ocupación total del cristal hueco (Figura 7).

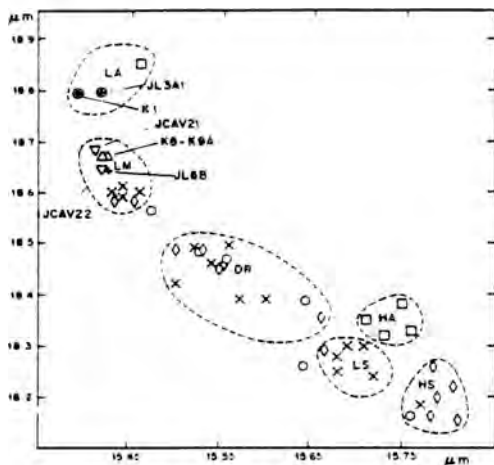


Fig. 6.- Diagrama de Hafner & Laves (1957). Símbolos: cuadrados-feldespatos sódicos; aspás-feldespatos potásicos de Lehtinen (1974). Circunferencias-adularias en venas hidrotermales de Cerny & Chapman (1984). Rombos-adularias pegmatíticas de Cerny & Chapman (1986). Los contornos de las especies están basados en Cerny & Chapman (1986).

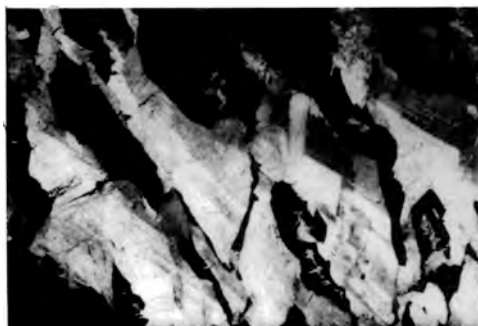


Figura 7.- Feldespato sódico con textura gráfica de cuarzo esquelético, de la zona 2 de El Jaralón, mostrando la evolución morfológica. NC x 10.

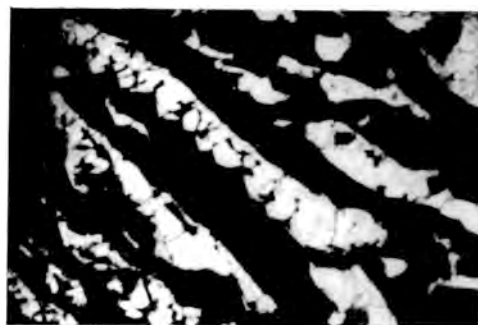


Figura 8.- Feldespato potásico con textura gráfica de cuarzo dendrítico, con gran desarrollo del eje c, y menor del eje a. El Jaralón. NC x 10.

Tabla 6 - MINERALOGÍA Y TEXTURAS DE LOS RANCAJUEZ

UNIDAD O ZONA	TEXTURA	MINERALOGÍA
Zona externa I	Granada	Q + Hm (m) + Plag + FK + Turm
Zona externa II	Pegmatítica	*Fosforita + Q + FK
	Gráfica Aporfítica	*Mauriz: Q + FK + Hs
Zona intermedia I	Pegm Gigante	FK + FNa + Bfilito + Topacio + Q
Zona intermedia II	Pegm Gigante	FNa + Berilo + Topacio + Q
Núcleo	Pegm Gigante	Q
Hell Fractura		Hs + FK + FNa + Bt
Cuerpos de sust.		Cita + Cit + Py

Tabla 7.- MINERALOGÍA Y TEXTURAS DE EL JARALÓN

UNIDAD O ZONA	TEXTURA	MINERALOGÍA
Zona 1	Granada	Q + Bt (cita) + FNa + FK
Zona 2	Metas. Gráficoide	Q + FNa (FK + Bt-Cita)
	Metas. Gráficoide	Q + FNa
Zona 3	Pegm Gigante	FK + FNa
Núcleo	Pegm Gigante	FNa
Zona 4	Cristales	Q
(cavidades drusas o pockets)		Ep + Cita + Calc + Q Estilbita + Homatites Fluorita + Opalo

Este tipo de texturas se ha observado tanto en feldespatos potásicos como en feldespatos sódicos, o en el contacto entre ambos, así como a diferentes escalas en el tamaño de los cristales (Figura 9).

Estas morfologías encontradas en los cristales de cuarzo han sido reproducidas experimentalmente por cristalización simultánea de ambos minerales a partir de un fundido (Swanson & Fenn, 1986), directamente relacionadas con la temperatura de subenfriamiento.

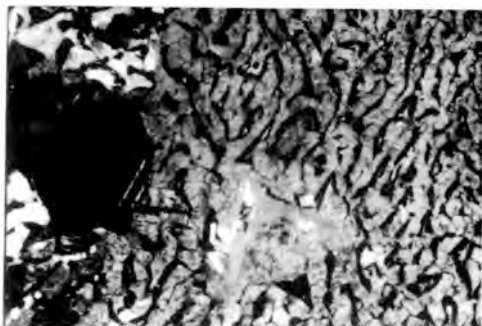


Figura 9.- Dos generaciones de textura gráfica con distinto tamaño, la mayor sobreimpuesta a la menor. El Jaralón. NC x 10.

Usando tan solo criterios texturales, las texturas estudiadas pertenecen a otro grupo de teorías que explican las texturas gráficas por sustituciones metasomáticas (Yang Taiming et al., 1986), aunque las morfologías observadas son muy similares a las producidas experimentalmente.

La zona 3 carece de cuarzo en textura gráfica, pero sí se encuentra en forma de grandes cristales, cercanos a su núcleo.

### Génesis de los feldespatos pegmatíticos de Los Rancajales

El cuerpo de Los Rancajales presenta diferenciación y zonación mineralógica. Este cuerpo procede de un fundido de composición granítica, diferenciándose en fundidos ricos en volátiles y elementos raros. El fundido original (granitoides de Los Remedios) se generó por ultrametamorfismo, probablemente de ortogneises (Gonzalez del Tánago y Bellido, 1981; Sanchez Muñoz, 1989).

La presencia de feldespatos monoclinicos indica una temperatura de cristalización para las zonas externas del orden de los 610 °C (Gonzalez del Tánago y Bellido, 1981). El resto de los feldespa-

tos potásicos, con ordenamiento intermedio a alto, en general entre 0.85 y 1.00 para  $\Sigma t_1$ , indican temperaturas mínimas de formación de 500 °C para las zonas externas y zona intermedia I, con ordenamiento en el estadio subsólidos.

Desde el punto de vista textural y mineralógico de feldespatos, el estadio mejor representado es el postmagmático ó subsólidos. En él, se producen las exsoluciones, el engrosamiento de estas, y su posterior transformación morfológica (rotación de interfases), esto es, hasta 400 °C aproximadamente (Parsons & Brown 1984). A esta temperatura se congela el proceso, tanto de ordenamiento como textural, es decir, la formación de perititas en vena irregulares.

La etapa hidrotermal, tan generalizada en El Jaralón, no se desarrolla en gran medida en estos cuerpos y desde el punto de vista de los feldespatos, cristalizan albitas de muy alto grado de ordenamiento (cleavelandita), y feldespatos potásicos de orden intermedio, carentes de macla M o en enrejado y de texturas de exsolución, debido probablemente a la cinética y medio de cristalización, más que a la temperatura.

### Génesis de los feldespatos pegmatíticos de La Pedriza

En las pegmatitas de La Pedriza se distinguen dos etapas claras en su formación, una etapa ígnea y una hidrotermal, cuyo tránsito viene marcado por la formación de las cavidades hidrotermales.

Inicialmente se parte de un fundido de composición granítica rico en volátiles ( $H_2O$ , F,  $CO_2$ ), puesto de manifiesto por la mineralogía hidrotermal (clorita, estilbita, calcita, fluorita, etc).

Los trabajos en sistemas experimentales enriquecidos en F y  $CO_2$ , demuestran que el mínimo granítico disminuye de temperatura a medida que aumenta la concentración de estos (630°C para 4%

F), junto con un desplazamiento del contenido mineralógico del eutéctico en el sistema Q-Ab-Or hacia el vértice Ab, esto es, una mayor proporción en albita (Manning, 1981), este último fenómeno ha sido observado intrazonalmente en El Jaralón.

En la fase magmática de cristalización se formarán las zonas cuarzo-feldespáticas, y por lo tanto los feldespatos inicialmente formados a tales temperaturas deberían tener estructura monoclinica.

La transición magmático-hidrotermal lleva consigo la desaparición del fundido residual y la exsolución de una fase fluida rica en H<sub>2</sub>O, probablemente bifásica, que producirá, por un lado, la transformación de la roca ya cristalizada (fase vapor), y por otro la precipitación de la mineralogía de las cavidades hidrotermales (fase líquida), en relación al modelo de Jahns & Burnham (1969). La ausencia de boro (turmalina) en estas rocas, invalida la utilización del modelo de London (1986a,b) en este caso específico.

La temperatura inicial del proceso de formación de drusas debe ser inferior a los 500 °C, dada la ausencia de macla en enrejado de los feldespatos potásicos de las cavidades y el alto grado de ordenamiento ( $t_{10} \approx 1.00$ ) (Blasi et al., 1984).

La pureza de los feldespatos, con bajos contenidos de solución sólida, tanto en el cuerpo como en los hidrotermales, la transformación a pertitas parche, la alteración de biotitas a cloritas y la disolución posterior de éstas, se atribuye a la fase vapor hidrotermal exsuelta del fluido acuoso, que homogeneiza los caracteres químicos y estructurales de los feldespatos alcalinos. Este papel de fluidos ya ha sido asignado en otras rocas (Parson 1978).

Resumiendo, en el estadio magmático cristalizó un feldespato potásico monoclinico homogéneo y otro sódico tri-

clínico, a temperaturas entre 550 y 650 °C; más tarde en la etapa postmagmática se produce la exsolución de feldespatos y un ordenamiento subsólidos de la red. Con el inicio del estadio hidrotermal se transforma la mineralogía pegmatítica y cristalizan los minerales de las cavidades hidrotermales.

## Conclusiones

1.- El cuerpo pegmatítico de Los Rancajales, presenta procesos de diferenciación y fraccionamiento, evidenciados a través del amplio rango de variación del ordenamiento Si-Al y del grado de solución sólida directamente relacionados con el descenso de la temperatura y la cinética de cristalización, y su historia postmagmática.

2.- El grado de ordenamiento (muy alto) y el de solución sólida (muy bajo) en El Jaralón son homogéneos, por lo que no reflejan procesos de diferenciación, debido a la acción de los fluidos hidrotermales ricos en F y CO<sub>2</sub> que incrementan y homogeneizan los rasgos químico-estructurales de los feldespatos primarios, dando lugar a microclinas bajas ( $t_{10} \approx 1.00$ ) y pertitas parche, y albita baja. Además, la fase vapor hidrotermal lixivia el Ca y el Fe de la roca que pasa a la fase fluida acuosa hidrotermal que precipita dando lugar a las cavidades hidrotermales.

3.- De acuerdo con los caracteres de los feldespatos en las dos áreas estudiadas, respecto a los tres estadios de formación (magmático, postmagmático e hidrotermal) se puede decir que:

En Los Rancajales, se observan relictos del estadio magmático transformados por el estadio postmagmático ó subsólidos (ampliamente reflejado), mientras que el estadio hidrotermal ó deutérico aparece pobremente representado.

En el El Jaralón, el estadio hidroter-

mal transforma los minerales, prácticamente en su totalidad, dejando tan solo restos del estadio postmagmático ó subsólidos.

4.- Los afloramientos estudiados muestran que los feldespatos alcalinos son minerales que reflejan la historia térmica de cuerpos pegmatíticos individuales, pudiendo cuantificar los procesos de cristalización actuantes a través de sus rasgos químico-estructurales, calculables mediante parámetros de celdilla y matemáticos y a través de estudios texturales (exsoluciones, intercrecimientos, reemplazamientos y alteraciones), así como permiten diferenciar cuerpos pegmatíticos pertenecientes a diferentes ambientes geodinámicos.

## Referencias

- Appleman, D.E. & Evans, J. (1983): H.T. Job 9214 U.S. Geol. Surv. Computer Contrib. 20. 67 pp.(NTIS, Doc PB 2-16188).
- Blasi, A., Brajkovic, A., De Pol Blasi, C., Foord, E.E., Martin, R.F. y Zanazzi, P.F. (1984): Structure refinement and genetic aspect of a microcline overgrowth on amazonite from Pikes Peak batholith, Colorado, U.S.A.. *Bull. Mineral.* 107, 411-422.
- Brown, W.L. & Parsons, I. (1989): Alkali feldspars: ordering rates, phase transformations and behaviour diagrams for igneous rocks. *Mineral. Mag.* 53, 25-42.
- Cerny, P. (1982): Anatomy and Classification of granitic pegmatites. In *Granitic Pegmatites in Science and Industry*. P. Cerny ed.. *Mineral. Assoc. Can., Short-Course Handbook* 8,1-39.
- Cerny, P. & Chapman, R. (1984): Paragenesis, chemistry and structural state of adularia from granitic pegmatites. *Bull. Mineral.* 107, 369-384.
- Cerny, P. & Chapman, R. (1986): Adularia from hydrothermal vein deposits: extremes in structural state. *Can. Mineral.* 24, 717-728.
- Cerny, P. & Burt, D.M. (1984): Paragenesis, crystallochemical characteristics, and Geochemical evolution of Micas in Granite Pegmatites. In *Micas. Mineral. Soc. Amer., Rev. Mineral.* 13, 257-298.
- Cerny, P.; Smith, J.V.; Mason, R.A. Delaney, J.S: (1984). Geochemistry and petrology of feldspar crystallization in Vezna pegmatite, Czechoslovakia. *Can. Mineral.* 22, 631-651.
- Cerny, P., Meintzer, R.E., Anderson, A.J. (1985): Extreme fractionation in rare-element granitic pegmatites: selected examples of data and mechanisms. *Can. Mineral.* 23, 381-421.
- Fitz Gerald, J.D. & McLaren, A.C. (1982): The microstructure of microcline from some granitic rocks and pegmatites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 80, 219-229.
- Fuster, J.M. & Villaseca, C. (1987): El complejo plutónico hercínico tardi-hercínico del Sistema Central Español. Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico. Bea et al. Ed., *Ed. Rueda, Madrid* 27-35.
- Gerasimovskiy, V.V. & Zalashkova, N.Y. (1976): Geochemical features of potash feldspar from rare metal granites. *Geo.Intern.*, 138-142.
- Goldsmith, J.R. & Laves F. (1954): Potassium feldspars structurally intermediate between microcline and sanidine. *Geochem. Cosmochim. Acta* 6, 100-118.
- Gonzalez del Tanago, J. (1985): Las pegmatitas graníticas de San Pedro (Sistema Central Español). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía* 8, 207-217.
- Gonzalez del Tanago, J. & Bellido, F. (1981): Estudio de los granitoides de dos micas de Los Remedios y las pegmatitas asociadas del Macizo de San Pedro (Madrid). *Cuad. Geol. Ibérica* 7, 295-308.
- Hafner, S. & Laves, F. (1957): Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption II.- Variation de Lage und Intensitat einiger Absorptionen von Feldespaten. Zur struktur von Orthoclas un Adular. *Z. Kris.* 109, 204-225.
- Jahns, R.H. & Burnham, C.W. (1969): Experimental study of pegmatite genesis. I.A. model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites. *Econ. Geol.* 64, 843-864.
- Kroll, H. (1971): Determination of Al, Si distribution in alkali feldspars from X-ray powder data. *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 2, 91-94.
- Kroll, H. (1973): Estimation of the Al,Si distri-

- bution of feldspars from the lattice translation  $tr[110]$  and  $tr[1-10]$ . I Alkali feldspars. *Contrib. Mineral. Petrol.* 39, 141-156.
- Kroll, H. (1980): Estimation of the Al,Si distribution of alkali feldspars from lattice translations  $tr[110]$  and  $tr[1-10]$ . Revised diagrams. *N. Jb. Miner. Mh.* 1, 31-36.
- Kroll, H. & Ribbe, P.H. (1987): Determining (Al, Si) distribution and strain in alkali feldspars using lattice parameters and diffraction-peak positions: A review. *Am. Mineral.* 72, 491-506.
- Kroll, H., Schmiemann, I., Von Colln, G. (1986): Feldspar solid solutions. *Am. Mineral.* 71, 1-16.
- Lehtinen, M. (1974): Degree of Al/Si order in potassium feldspars. A combination of X-ray and infrared data. *Contr. Mineral. Petrol.* 47, 223-230.
- London, D. (1986a): Magmatic-hydrothermal transition in the Tanco rare-element pegmatite: Evidence from fluid inclusions and phase-equilibrium experiments. *Am. Mineral.* 71, 376-395.
- London, D. (1986b): Formation of turmaline-rich gem pockets in miarolitic pegmatites. *Am. Mineral* 71, 396-405.
- Mackenzie, W.S. (1957): The crystalline modification of  $NaAlSi_3O_8$ . *Am. J. Sci.* 255, 481-516.
- Manning, D.A.C. (1981): The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1Kb. *Contrib. Mineral. Petrol.* 76, 206-215.
- Martin, R.F. (1970): Cell parameters and infrared absorption of synthetic high to low albites. *Contrib. Mineral. Petrol.* 26, 62-74.
- Marensi de Moura, O.J. & Garcia Guinea, J. (1984): Pegmatitas españolas con berilo y otras similares de Minas Geraes (Brasil) *Bol. Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* 24, 87-94
- Möller, P. & Morteani, G. (1987): Geochemical exploration guide for tantalum pegmatites. *Econ. Geol.* 82, 1888-1897.
- Parsons, J. (1978): Feldspars and fluids in cooling plutons. *Mineral. Mag.* 42,1-18.
- Parsons, I. & Brown, W.L. (1984): Feldspars and the thermal history of igneous rocks. In *Feldspars and Feldepathoids.* (William L. Brown Ed.). *NATO ASI Sc* 137, 317-372.
- Ribbe, P. (1983): Chemistry, structure and nomenclature of Feldspars. In *Feldspars Mineralogy*, 2nd edition (P.H. Ribbe, Ed.), *Mineral. Soc. Amer., Rev.* 2, 1-19.
- Ribbe, P. (1984): Average structures of alkali and plagioclase feldspars: systematics and applications. In *Feldspars and Feldspatoids.* (Ed. William L. Brown). *NATO ASI Sc* 137, 1-49.
- Sanchez Muñoz, L.; Fernandez Herman, M.; Garcia Guinea, J., (1987): Pegmatitas de Colmenar Viejo y de su entorno mas próximo. *Est. Geol. Sobre Colmenar Viejo. Mon. Com. Madr.*, (en prensa).
- Sanchez Muñoz, L., (1989): Feldespatos pegmatíticos: las pegmatitas de La Pedriza (clase IV) y de Los Remedios (clase II), Colmenar Viejo - Manzanares El Real (madrid). *Tesis de Licenciatura*, Universidad Complutense de Madrid, 235p. (inedito).
- Shearer, C.K.; Papike, J.J.; Laul, J.C. (1985): Chemistry of potassium feldspars from three zoned pegmatites, Black Hills, South Dakota: Implications concerning pegmatite evolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 663-673.
- Stevenson, R.K. & Martin, R.F. (1986): Implications of the presence of amazonite in the Broken Hill and Geco metamorphosed sulfide deposits. *Can. Mineral.* 24, 729-745.
- Swanson, S.E. & Fenn, P.M. (1986): Quartz crystallization in igneous rocks. *Am. Mineral.* 71, 331-342.
- Trueman, D. L. & Černý, P. (1982): Exploration for rare element granitic pegmatites. In *Granitic Pegmatites in Science and Industry.* P. Černý Ed. *Mineral. Assoc. Can., Short-Course Handbook* 8, 463-491.
- Yang Taiming, Yuanlai, C., Dong, B. (1986): Textural studies of two different types of granites in Fujian, China, with particular reference to Xingluokeng and Kuiqi gPranites. In *The Crust The Significance of Granites Gneisses in the Lithosphere.* *Board. Ed. Theophrastus Publications S.A.*, Athens 1985.,267-296.

## Características y distribución de los fosfatos de las pegmatitas graníticas de la península del Cap de Creus (Pirineo oriental catalán)

Mercè CORBELLA I CORDOMÍ, Joan-Carles MELGAREJO I DRAPER

Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. c/Martí i Franquès, s/n. 08028 Barcelona.

**Abstract:** A regional zoning on the pegmatite field of Cap de Creus (NE Spain) has been observed. In relation to the mineralogy and internal structure of pegmatites, four types have been defined. The distribution of phosphate minerals among them remarks this zoning.

Type I are barren pegmatites or pegmatites with graphical texture. They are hosted in high metamorphic grade pelites (sillimanite- Kfeldspar) in the northern area. Their only phosphate mineral is apatite. The others types appear in pelites of medium metamorphic grade (cordierite-andalucite). Type II are transitional pegmatites. They contain abundant nodules of Fe-Mn-Mg- primary phosphates and a characteristic paragenesis of metasomatic and secondary phosphates. Type III pegmatites, or microcline-albite pegmatites, are more differentiated. They also contain some Li- primary phosphates, some Be metasomatic and hydrothermal phosphates besides some secondary ones. On the more external zone are found type IV pegmatites (or albite-muscovite pegmatites). There occur a few Li- primary phosphates which show a widespread replacement by other Li or Be, Na or Al- phosphates.

On a regional scale, an increase on the Mn/Mn+Mg+Fe ratio has been observed for some phosphate species, from type II pegmatites toward type IV ones.

The role of  $(\text{PO}_4)^{3-}$  has been noticeable during generating processes in this pegmatite field, as it controls not only the stability of Al-silicate minerals but also the distribution of some elements: Al, Li, Mn, Zn, Be, Ti.

**Key words:** Pegmatite field, mineral zoning, Fe-Mn-Mg-Li-Be phosphates, Pyrenees.

**Resumen:** El campo pegmatítico del Cap de Creus presenta una distribución zonal de 4 tipologías pegmatíticas definidas en función de su mineralogía y estructura interna. La distribución de las especies de fosfatos responde asimismo a este modelo zonal. I) Zona de pegmatitas microclínicas estériles, de textura gráfica y conteniendo sólo apatito como fosfato primario. Estan emplazadas en metapelitas de la zona de sillimanita-feldespato potásico. Las demás zonas o tipos de pegmatitas se encuentran en metapelitas de grado medio (zona de cordierita-andalucita). II) Zona de pegmatitas transicionales con nódulos de fosfatos primarios de Fe-Mn-Mg, y una abundante paragénesis de fosfatos metasomáticos y secundarios. III) Zona de pegmatitas microclínico-albíticas, más diferenciadas, conteniendo algunos fosfatos primarios de Li, metasomáticos e hidrotermales de Be y secundarios de Fe-Mn. IV) Zona de pegmatitas albítico-moscovíticas, en la zona más externa (grado metamórfico medio), con fosfatos primarios de Li reemplazados por otros de Li o Be, Na o Al.

A escala de distrito pegmatítico, para diversas especies de fosfatos se aprecia un enriquecimiento en la relación  $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}+\text{Mg})$  hacia las zonas más externas.

El papel del  $(\text{PO}_4)^{3-}$  durante el proceso generador de las pegmatitas ha sido puesto de manifiesto en este

campo pegmatítico como controlador no sólo de la estabilidad de silicatos aluminicos sino de la distribución de algunos elementos: Al, Li, Mn, Zn, Be y Ti.

**Palabras clave:** Campo pegmatítico, zonación mineral, fosfatos Fe-Mn-Mg-Li-Be, Pirineos.

## 1. Introducción

Las pegmatitas graníticas se caracterizan por presentar variadas paragénesis minerales. De ellas, tal vez la de los minerales fosfatados sea aquella de la que se dispone menos información. Este trabajo, tomando como ejemplo el campo pegmatítico del Cap de Creus, pretende aportar datos sobre la distribución y evolución de paragénesis de fosfatos en un campo pegmatítico zonado. A tal fin, se ha realizado un muestreo exhaustivo de las rocas pegmatíticas, estudiándose su mineralogía mediante microscopía óptica de luz transmitida y reflejada, difracción de rayos X, SEM-EDS, microsonda electrónica y microsonda iónica.

## 2. Contexto geológico

La Península del Cap de Creus, al NE de Girona, está constituida por los materiales hercínicos más orientales de la Cordillera Pirenaica: en esencia una potente serie atribuida al Cambro-Ordovícico, que en el sector SW de la península es intruida por granitoides (macizos de Roses y Roda).

El conjunto ha sido sometido a una deformación hercínica en la que se reconocen dos fases principales. En el episodio intercinemático el metamorfismo regional que afecta la serie alcanza su máxima intensidad, aumentando ésta hacia el N, desde la zona de la clorita-moscovita hasta la migmatítica, con isogradas de dirección NW-SE (Carreras, 1973 y 1975). Durante este episodio se emplazan diversos cuerpos de granitoides de reducidas dimensiones (Carreras et al., 1975). Un último episodio deformativo, en condiciones menos plásticas, conlleva el desarrollo de zonas de cizalla según bandas anastomosadas de dirección NW-SE (Carreras, 1974). Las pegmatitas se emplazan desde finales de la primera fase hasta sincrónicamente a la última (Carreras, 1973 y Corbella, 1990).

## 3. Tipología y mineralogía de las pegmatitas

El campo pegmatítico abarca una extensión de unos 18 km<sup>2</sup>. En esta superficie afloran unas centenas de diques de dimensiones muy variables, predominando los de longitud hectométrica y anchura métrica. En este campo han sido descubiertas recientemente mineralizaciones de Sn-Be-Ta-Nb (Melgarejo et al., en prensa) y de fosfatos de Li (Corbella & Melgarejo, 1989), lo que permite su clasificación en el subtipo de pegmatitas con Be-Nb-Ta dentro de las pegmatitas de elementos raros de Cerny (1982). El campo pegmatítico presenta una distribución zonal en lo que atañe a sus características mineralógicas y texturales, zonality que está directamente relacionada con el grado metamórfico. Así, de N a S pueden diferenciarse los siguientes tipos (fig. 1):

a) pegmatitas de textura granuda gruesa y gráfica, compuestas de cuarzo, feldespato potásico y albita, con mica subordinada (generalmente moscovita a la que con frecuencia acompaña biotita). Otros accesorios muy comunes son almandino, turmalina negra (chorlita), sillimanita y cordierita. Son pegmatitas estériles, siendo la magnetita el mineral opaco habitual, aunque en ocasiones aparecen muy escasamente ilmenorrutilo y columbita. El único fosfato presente es el apatito, en cristales de grano muy fino.

b) pegmatitas transicionales, cuyas bandas aplíticas son reemplazadas por cuerpos lenticulares de grano grueso con microclina, cuarzo, albita, turmalina, moscovita, andalucita (parcialmente desestabilizada a sillimanita) y ocasionalmente cordierita. Pueden contener mineralización de Nb-Ta-W-U y algunos fosfatos de la asociación Fe-Mn-Mg-Ca.

c) pegmatitas microclínico-albíticas zonadas internamente, con núcleo cuarzo-albítico y mineralización de Nb-Ta-U-Be y



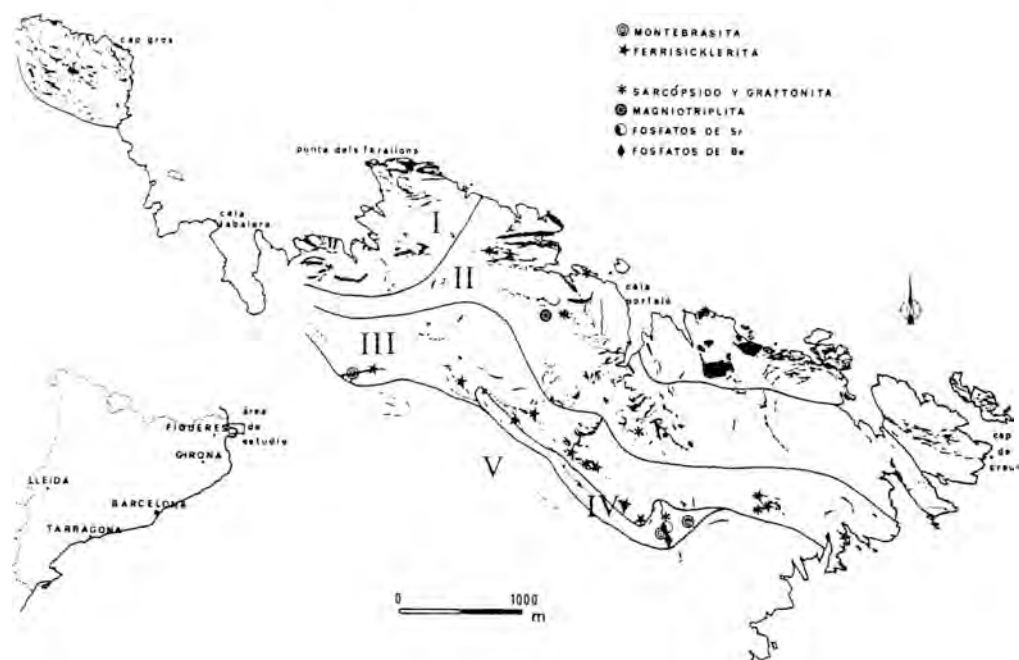


Figura 1:

Distribución de los tipos de pegmatitas en la península del Cap de Creus y asociaciones fosfatadas correspondientes (cartografía modificada a partir de Carreras et al., 1975): I) pegmatitas gráficas, estériles; II) pegmatitas transicionales, con fosfatos primarios de la asociación Fe-Mn-Mg-Ca; III) pegmatitas microclínico-albíticas zonadas, con fosfatos de Fe-Mn-Li-Be; IV) pegmatitas moscovítico-albíticas, con fosfatos de Li-Al-Mn-Be; V) Filones de cuarzo, estériles.

fosfatos de Li. Accesoriamente aparecen diseminaciones o vetas de arsenopirita con bismuto nativo, bismutinita, telururos de Bi y oro nativo.

d) pegmatitas esencialmente moscovítico-albíticas, con mineralización de Sn-Ta-Be. Son muy frecuentes las bandas de reemplazamiento de cuarzo y moscovita con fosfatos de Li-Al-Be-Sr.

e) filones de cuarzo estériles.

Las pegmatitas del primer tipo se encuentran en áreas de metamorfismo de grado alto, localmente asociadas a migmatitas. Los otros tipos se encuentran en zonas de grado medio pero siempre en asociación a esquistos con cordierita y andalucita.

A grandes rasgos, esta zonación concuerda con las descritas por otros autores para campos pegmatíticos de elementos

raros (Nedumov, 1964; Varlamoff, 1973) aunque algunos de los tipos descritos por estos autores no están claramente definidos en el campo pegmatítico del Cap de Creus. No obstante, según Cerny (1982) es difícil encontrar una zonación completa como las descritas en un mismo distrito. Por otra parte, y de forma simultánea a la zonación mineralógica y de estructura interna, existe un cambio en la longitud/grosor de los cuerpos pegmatíticos, que aumenta desde la primera zona a la última, hecho que concuerda con los campos descritos por Solodov (1971).

#### 4. Distribución de los fosfatos en las pegmatitas de tipo II (transicionales)

Estas pegmatitas se caracterizan por pre-

sentar una débil estructuración interna. Los fosfatos (esencialmente férrico-manganesicos, más o menos alterados) se encuentran en las vetas de grano grueso, compuestas de moscovita en placas centimétricas en los bordes y cuarzo con feldespatos alcalinos en el centro.

### a) Fosfatos primarios

Se trata especialmente de fosfatos de los grupos *grastonita-beusita* ( $\text{Fe}^{+2}, \text{Mn}, \text{Ca}$ )<sub>3</sub>( $\text{PO}_4$ )<sub>2</sub>, *magniotriplita-triplita* ( $\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Mn}, \text{Ca}$ )<sub>2</sub>( $\text{PO}_4$ )<sub>2</sub>(F, OH), *triploidita-wolfeita* ( $\text{Mn}, \text{Fe}^{+2}$ )<sub>2</sub> $\text{PO}_4\text{OH}$  y *wyllieita*  $\text{Na}_2\text{Fe}^{+2}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ . Los primeros aparecen

Tabla 1: análisis químicos (% en peso) mediante microsonda electrónica (analista M. Barrandon) de fosfatos de las pegmatitas de tipo II (transicionales) y fórmulas estructurales correspondientes calculadas en base a ( $\text{PO}_4$ )<sub>4</sub>.

	lazulita	escorzalita	grastonita	sarcópsido	magnio-triplita	wolfeita	arrojadita	fillowita	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.23	31.59	0.00	0.00	0.00	0.00	2.32	0.00	
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.01	2.92	0.03	0.03	0.00	
FeO	6.49	17.23	30.37	43.16	26.92	44.88	25.12	26.68	
MgO	9.04	1.55	1.10	5.03	11.16	3.97	4.09	4.33	
ZnO	0.00	0.00	n.d.	n.d.	n.d.	0.57	0.70	0.00	
MnO	0.00	0.09	17.35	9.49	8.67	13.07	11.60	14.59	
CaO	0.00	0.00	8.82	0.01	0.13	0.00	3.43	4.78	
SrO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.86	0.00	
(Li <sub>2</sub> O)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	2.21	0.06	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45.86	44.27	41.68	42.00	36.85	33.13	40.54	43.03	
SiO <sub>2</sub>	0.16	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	
F	0.00	0.00	0.00	0.00	4.83	0.00	0.00	0.00	
(H <sub>2</sub> O)	5.85	5.62	n.d.	n.d.	2.26	4.21	0.87	n.d.	
TOTAL O=F	100.63	100.36	99.34	99.70	101.77 - 2.03	99.86	96.77	99.22	
TOTAL	100.63	100.36	99.34	99.70	99.74	99.86	96.77	99.22	
Al <sup>+3</sup>	2.01	2.01	1.99	1.99	0.00	0.00	0.96	0.96	0.00
Ti <sup>+4</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Fe <sup>+2</sup>	0.28	0.77	1.44	2.03	0.72	1.34	7.34	3.67	0.00
Mg <sup>+2</sup>	0.69	0.12	0.89	0.09	0.42	0.21	2.13	13.10	6.77
Zn <sup>+2</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.18	0.00	0.00
(Li <sup>+1</sup> )	-	0.97	-	2.90	2.90	1.95	1.96	-	-
Mn <sup>+2</sup>	0.00	0.00	0.83	0.45	0.24	0.40	3.44	2.04	0.00
Ca <sup>+2</sup>	0.00	0.00	0.54	0.00	0.00	0.00	1.29	1.29	0.84
Sr <sup>+2</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na <sup>+2</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.97	3.97	1.84
K <sup>+</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.99	0.99	0.01
P <sup>+5</sup>	1.99	2.00	2.00	2.00	2.00	1.00	1.00	12.00	12.00
Si <sup>+4</sup>	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
F <sup>-</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00
(OH) <sup>-</sup>	2.00	2.00	2.00	2.00	0.51	1.00	1.00	2.00	2.00

### Lámina 1:

1) Willyeita (W) en corona entre cuarzo y silicatos aluminicos de grano fino (moscovita, albita) y asociación reequilibrada de sarcópsido (S), grastonita (G) y fillowita (F). Nícoles cruzados.

2) Reemplazamiento de una primera generación de sarcópsido (S<sub>1</sub>) por grastonita (G) con láminas de sarcópsido de segunda generación (S<sub>2</sub>). Nícoles cruzados.

3) Reemplazamiento de un gran cristal de sarcópsido (S) con extinción homogénea y maclas polisintéticas por vetas de grastonita (G) y de fillowita (F). Nótese el reequilibrio posterior de la asociación. Nícoles cruzados.

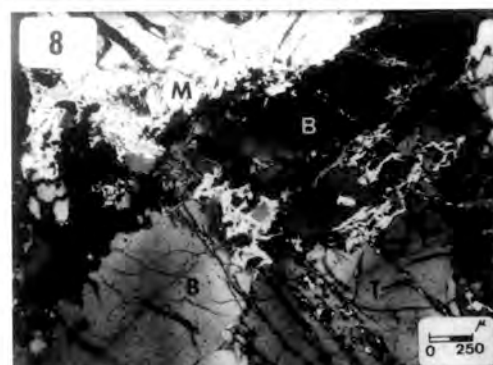
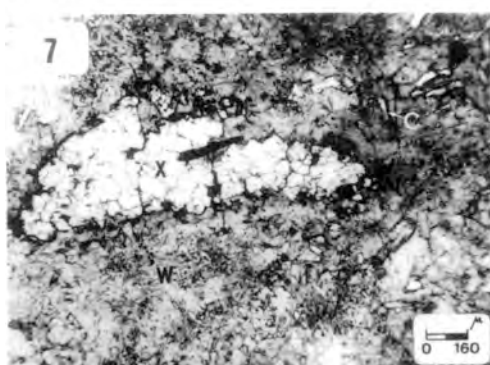
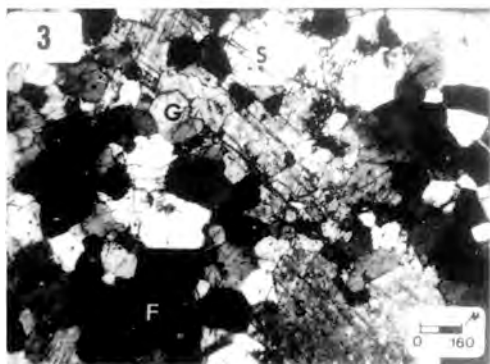
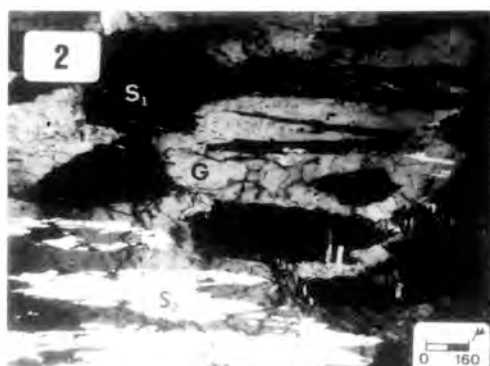
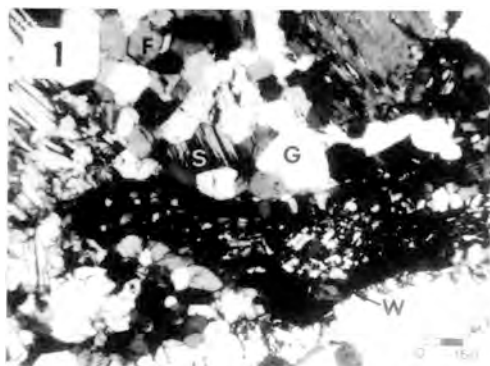
4) Reemplazamiento de cristales de ferrisicklerita (Fs) por heterosita con diferente estado de oxidación (H<sub>1</sub> y H<sub>2</sub>). Nícoles cruzados.

5) Crandallita rica en Sr (Sr) en cristales aciculares dispuestos en agregados radiales, en posición intersticial entre cristales de cuarzo (Q) y albita (A). Nícoles cruzados.

6) Grandes cristales de montebrasita (M) reemplazando cristales de albita (A). Nícoles cruzados.

7) Fase X (X) y crisoberilo (C) reemplazados por wyllieita (W). Nícoles cruzados.

8) Cristales de berilita (B) con extinción ondulante reemplazados por trolleita (T) y montebrasita (M). Nícoles cruzados.



del grupo según Moore & Ito, 1978), cirilovita  $\text{NaFe}^{+3}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , lipscombite  $(\text{Fe}^{+2}, \text{Mn})\text{Fe}^{+3}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$  y mitridatita  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{+3}(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Como producto final de alteración se forman óxidos e hidróxidos de Fe y Mn. Finalmente, algunas pegmatitas presentan finas películas de autunnita  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{-}12\text{H}_2\text{O}$  como producto de desestabilización de uraninita.

### 5. Fosfatos de las pegmatitas de tipo III (microclínico-albíticas)

Estas pegmatitas presentan una paragénesis característica de fosfatos con Li-Fe-Mn-(Be). Por otra parte, los fosfatos pueden llegar a ser muy abundantes. Los análisis de algunos fosfatos representativos de este tipo de pegmatitas se hallan en la tabla 2.

#### a) Fosfatos primarios

Se disponen en casi todas las zonas en que se estructuran internamente estas pegmatitas. Se trata de cuerpos centimétricos de aspecto nodular, a menudo muy alterados superficialmente. Los más abundantes son ferrisicklerita,  $\text{Li}_x\text{Mn}^{+2}\text{Fe}^{+3}\text{PO}_4$  y montebrasita  $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{OH})_x$ .

La montebrasita es una fase frecuente en las pegmatitas más evolucionadas, asociada a los núcleos de cuarzo-moscovita-albita en forma de cristales hipidiomórficos, a menudo de tamaño decimétrico. Presenta un aspecto externo muy similar al de la albita, de la que se diferencia al microscopio por su mayor birrefringencia así como por su frecuente alteración fisural a otros fosfatos.

La ferrisicklerita es el fosfato primario más común en estas pegmatitas, en las que se presenta ya sea en las bandas cuarzo-moscovíticas, en los núcleos de grano grueso o en vetas de cuarzo tardías. La ferrisicklerita ha sido interpretada a menudo como el producto de lixiviación hidrotermal de Li en minerales del grupo de la trífilita (Fontan et al., 1976). Sin embargo, en las pegmatitas del Cap de Creus no se ha encontrado en ningún caso trífilita relicta. Por otra parte, la ferrisicklerita fue obtenida experimentalmente como fase primaria a partir de fundidos aluminosilicatados hidratados (Shigley & Brown, 1986), por lo cual creemos que

puede admitirse la posibilidad de una cristalización directa de ferrisicklerita.

La heterosita,  $(\text{Fe}^{+3}\text{Mn}^{+3})\text{PO}_4$  pseudomorfo a menudo casi totalmente la ferrisicklerita (lám. 1-4). Una primera aureola de heterosita presenta colores de pleocroísmo muy fuerte de violeta a rojo, mientras que en sectores más externos presenta colores de pleocroísmo rojos. Cada una de estas zonas se encuentra en continuidad óptica con los núcleos de ferrisicklerita. Asimismo, los análisis mediante microsonda electrónica de ambas zonas (tabla 2) proporcionan relaciones comparables de Fe/Mn, por lo que puede deducirse que el cambio de coloración responde a cambios en el estado de oxidación de estos elementos. La pseudomorfosis de fosfatos de Li por heterosita ha sido clásicamente interpretada como el producto de una lixiviación de Li acompañada por variaciones en el estado de valencia del Fe y del Mn. Esta interpretación puede ser reforzada por las observaciones al respecto del pleocroísmo y a la detección, mediante microsonda iónica, de trazas de Li en las heterositas próximas a los núcleos de ferrisicklerita (Corbella & Melgarejo, 1989).

Análogamente a las pegmatitas transicionales, no son raros fosfatos de la asociación Fe-Mn-Mg-Ca, como sarcósido y graftonita.

#### b) Fosfatos metasomáticos.

La etapa metasomática es comparable a la que se registra en las pegmatitas transicionales, si bien aquí está mejor desarrollada en conexión con la mayor importancia de los fenómenos de albitización. El mineral característico es la alluaudita  $(\text{Na}, \text{Ca})\text{MnFe}^{+3}(\text{PO}_4)_3$ , cuyas composiciones encajan estrictamente con la definición de este término por Moore & Ito (1979). La fórmula estructural de la alluaudita cuyo análisis químico se detalla en la tabla 2 puede desglosarse, acorde a los criterios estructurales definidos por los autores citados como:

$$(\text{Na}_{0.54}\text{K}_{0.03}\text{*}_{3.43})_{4.00}(\text{Mn}^{+2}_{0.58}\text{Ca}_{0.50}\text{Sr}_{0.01}\text{Na}_{2.91})_{4.00}(\text{Mn}^{+2})_{4.00}(\text{Fe}^{+3}_{6.34}\text{Mg}_{0.62}\text{Fe}^{+2}_{0.81}\text{Mn}^{+2}_{0.24})_{8.00}(\text{PO}_4)_{12}$$

donde \* representa posiciones vacantes de la estructura.

Es asimismo frecuente la pseudomorfo-

sis de fosfatos de Li por fluorapatito (tabla 2). El apatito aparece también en vetas que cortan a los fosfatos primarios, a menudo en asociación a brasilianita  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ .

En algunas pegmatitas los cristales de berilo se encuentran pseudomorfizados total o parcialmente por hurlbutita  $\text{CaBe}_2(\text{PO}_4)_2$ . Esta observación concuerda con las observaciones de Burt & London (1982), quienes apuntan la inestabilidad del berilo frente a soluciones alcalinas o fluoradas conteniendo fósforo.

c) *Fosfatos hidrotermales*

Bajo esta denominación Moore (1982) se refiere a fases que se depositan a partir de soluciones hidrotermales en fisuras de la pegmatita. No son particularmente abundantes en este grupo de pegmatitas. Entre ellos pueden citarse berlinita  $\text{AlPO}_4$ , berilonita  $\text{NaBePO}_4$ , crandallita rica en Sr  $(\text{Ca,Sr})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (lám. 1-5) y brasilianita  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ .

d) *Fosfatos secundarios*

Aparecen en vetas tardías en relación a la deformación, rellenas por crecimientos fibroso-radiales de apatito (pobre en F) al que siguen crecimientos de fases análogas a las descritas para esta etapa en las pegmatitas transicionales. No obstante, dada la mayor proporción de fosfatos primarios en las pegmatitas microclínico-albíticas, los procesos de alteración han generado vistosas costras de coloraciones verdosas (esencialmente mitridatita) que facilitan el reconocimiento de este tipo de pegmatitas en el campo.

**6-Fosfatos de las pegmatitas de tipo IV (moscovítico-albíticas)**

En las pegmatitas más evolucionadas la mineralización fosfatada se encuentra desarrollada preferentemente en vetas de fosfatos hidrotermales más que como cristales primarios.

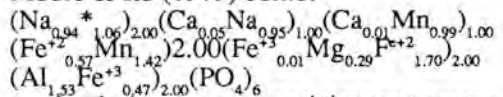
a) *Fosfatos primarios*

El más abundante en este tipo de pegmatitas es la montebrasita  $(\text{Li,Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH,F})$ , que se presenta en cristales de tamaño centimétrico asociados a albita (lám. 1-6). Otras fases menos frecuentes son sarcópsido y grafitonita. Hay

que destacar diferencias composicionales importantes entre estos fosfatos y los correspondientes que aparecen en las pegmatitas transicionales (tabla 3). Los sarcópsidos de estas pegmatitas más evolucionadas no contienen apenas magnesio, lo cual se compensa con ser mucho más ricos en Mn que sus homólogos de las pegmatitas transicionales y microclínico-albíticas. Este incremento en la proporción de Mn también se refleja en la composición de los minerales de la serie grafitonita-beusita (tabla 3 y fig. 2). Mientras que en las pegmatitas menos evolucionadas los análisis químicos revelan composiciones próximas al extremo grafitonita, en las pegmatitas más evolucionadas su composición oscila alrededor de términos intermedios de la serie.

b) *Fosfatos metasomáticos*

Queda englobada en este capítulo una mineralización fisural o intersticial pseudomórfica de las fases anteriores. Comprende minerales ricos en Al: escorzalita  $(\text{Fe}^{+2},\text{Mg})\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2$  reemplazando óxidos de Al, moscovita y turmalina negra (chorlita). El conjunto es a su vez reemplazado por wyllieita  $\text{Na}_2\text{Fe}^{+2}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$  (lám. 1.7). La fórmula estructural de esta fase ha sido calculada mediante los criterios de Moore & Ito (1979) como:



donde \* representa posiciones vacantes de la estructura.

El carácter peralumínico y pobre en  $\text{SiO}_2$  de esta etapa pegmatítica queda manifiesto por la presencia de óxidos aluminicos. Una asociación parecida de minerales peralumínicos ha sido descrita por Pesquera et al. (1986) en el Macizo de Cinco Villas (Pirineos Vascos).

A esta etapa pertenece también la cristalización de una fase X afín a la lipscombite  $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$  (Gheith, 1953) por sus características ópticas y rango composicional, pero con muy elevados contenidos en Mn. En efecto, la fórmula estructural obtenida en base a  $2(\text{PO}_4)$ :  $(\text{Mn}^{+2}_{0.92})_1(\text{Fe}^{+3}_{1.08} \text{Mn}^{+3}_{0.92})_1(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$  presupone la presencia de cantidades significativas de  $\text{Mn}^{+3}$  en la estructura. No obstante,

Tabla 3: análisis químicos (% en peso) mediante microsonda electrónica (analista M. Barrandon) de fosfatos de las pegmatitas de tipo IV (moscovítico-albílicas) y fórmulas estructurales correspondientes calculadas en base a  $(\text{PO}_4)_x$ . (\*) fórmula estructural de la willieita en el texto.

	graftonita	sarcopsido	escorzalita	willieita*	Fase -X	Fluorapatito	Trolleita	Childrenita		
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.00	0.00	31.64	8.19	0.00	0.33	45.69	23.69		
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.00	0.00	0.00	0.00	4.04	21.77	0.00	0.11		
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0.00	0.00	0.00	0.00	18.36	0.00	0.19	0.00		
$\text{TiO}_2$	0.00	0.00	0.00	0.01	0.08	0.00	0.01	0.00		
$\text{FeO}$	27.89	39.67	17.34	17.18	0.00	0.04	0.00	14.30		
$\text{MgO}$	0.07	0.33	1.83	1.22	0.00	0.00	0.00	0.15		
$\text{ZnO}$	0.23	0.28	0.00	n.d.	n.d.	0.00	0.03	0.00		
$\text{MnO}$	25.43	18.37	0.56	18.07	17.91	0.06	0.00	8.25		
$\text{CaO}$	4.67	0.00	0.00	0.38	1.53	54.76	0.00	4.90		
$\text{SrO}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
$\text{Na}_2\text{O}$ ( $\text{Li}_2\text{O}$ )	0.00	0.00	0.00	6.15	0.04	0.02	0.00	0.00		
$\text{K}_2\text{O}$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
$\text{P}_2\text{O}_5$	40.12	40.51	43.08	44.81	35.86	41.37	47.63	31.69		
$\text{F}$	0.00	0.00	0.00	0.00	1.18	4.16	0.00	0.00		
$\text{Cl}$ ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00		
	n.d.	n.d.	5.47	n.d.	4.55	n.d.	6.05	16.11		
TOTAL O= F, Cl	98.41	99.16	99.92	100.05	101.28 - 0.50	101.11 - 1.78	99.71	99.09		
TOTAL	98.41	99.16	99.92	100.05	100.78	99.33	99.71	99.09		
$\text{Al}^{+3}$	0.00	0.00	2.04	2.04	1.53	0.00	0.03	4.01	1.04	1.04
$\text{Fe}^{+3}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	1.08	0.00	0.01	4.03	0.00
$\text{Ti}^{+3}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{Mn}^{+2}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.92	0.00	0.01	0.00	0.00
$\text{Fe}^{+2}$	1.37	1.93	0.79	2.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00
$\text{Mg}^{+2}$	0.01	0.03	0.15	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
$\text{Zn}^{+2}$	0.01	0.01	0.00	0.97	0.00	0.00	5.06	0.00	0.00	0.92
(Li) <sup>+</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{Mn}^{+2}$	1.27	2.96	0.91	2.88	0.03	2.42	1.00	1.11	0.00	0.26
$\text{Ca}^{+2}$	0.30	0.00	0.00	0.00	0.07	0.11	5.03	0.00	0.00	0.20
$\text{Sr}^{+2}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{Na}^{+}$	0.00	0.00	0.00	1.89	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{K}^{+}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{P}^{+5}$	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	6.00	2.00	2.00	3.00	3.00
$\text{F}^{-}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	1.13	0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{Cl}^{-}$ (OH) <sup>-</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.00	1.15	0.00	0.00	2.00
	-	-	-	-	1.75	-	3.00	3.00	2.00	2.00

los términos más ricos en Mn descritos hasta hoy (manganolipscombitas, según Lindberg, 1962) sólo contienen  $\text{Mn}^{+2}$  como sustitución de  $\text{Fe}^{+2}$ . Así pues, aunque parece tratarse de una nueva especie, el pequeño tamaño de las partículas, su asociación íntima con el resto de los fosfatos y su escasa cantidad ha imposibilitado hasta ahora la obtención de información estructural.

#### c) Fosfatos hidrotermales

Las pegmatitas de tipo 4 son las que presentan más desarrollada la etapa pegmatítica hidrotermal. El mineral más abundante es la berlinita  $\text{AlPO}_4$ , que aparece en abundantes vetas de anchura centimétrica, orleadas de escorzalita, y que cortan toda la anchura de la pegmatita. La berlinita, a su vez, es reemplazada por una mineralización fisural con Al-Li-Be comprendiendo una segunda generación de willieita, trolleita

$\text{Al}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$ , brasilianita  $\text{NaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$ , hurlbutita  $\text{CaBe}_2(\text{PO}_4)_2$ , herderita  $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{Be}(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{OH})$ , varias generaciones de montebrasita  $(\text{Li}, \text{Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{OH}, \text{F})$  (lám. 1-8) y apatito. Una asociación muy parecida ha sido descrita por London & Burt (1982) en las pegmatitas ricas en Li de White Picacho District, Arizona.

En conjunto, esta paragénesis se halla afectada por recristalización bajo deformación, con texturas análogas a las observadas en fosfatos primarios o metasomáticos.

#### d) Fosfatos secundarios

La fase más común, habida cuenta de la abundancia de fosfatos aluminicos, pertenece al grupo de la variscita  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hallándose dispuesta en vetas inframilimétricas que siguen los bordes de grano de los fosfatos anteriores o los transectan. Más ra-

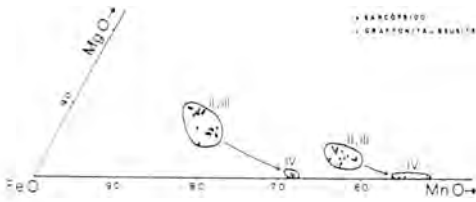


Figura 2:

Evolución de la composición química (% en peso) de sarcópsidos y miembros del grupo grafontita-beusita desde pegmatitas de los grupos II y III hasta las del grupo IV. Nótese el progresivo aumento en el contenido en MnO concordante con la disminución de MgO.

ramente se desarrollan fosfatos secundarios de Fe y Mn a costa principalmente de sarcópsido y grafontita. Es notoria, aunque rara, la presencia de cristales idiomórficos de childrenita rica en Ca, cuyos contenidos en este elemento son mucho más elevados que los citados por Fransolet (1980). Esta childrenita es pseudomorfizada a su vez por otra rica en Mn, y el conjunto es parcialmente reemplazado por crecimientos fibroso-radiales de apatito. Ninguno de estas fosfatos secundarios se halla afectado por procesos de deformación.

## 7-Discusión

Del estudio del conjunto de las paragénesis minerales presentes en las pegmatitas del Cap de Creus (Corbella, 1990) se deduce que se trata de un campo pegmatítico zonado de elementos raros, peraluminico y relativamente rico en fósforo. Este elevado contenido en  $(\text{PO}_4)^{3-}$  ha desempeñado un papel importante en cada uno de los distintos estadios pegmatíticos, al controlar determinados cationes (principalmente Fe, Mn, Al, Na, Ca y Be), papel que se acentúa dada la relativa pobreza en otros volátiles (muy especialmente F). Recuérdese a este respecto que a la ausencia de especies típicamente fluoradas (como fluorita, topacio, etc.) se une la escasa presencia de F en especies minerales que podrían admitirlo en su es-

tructura (fosfatos del grupo de la triplita, ambigionita, etc.).

Las pegmatitas transicionales presentan una asociación fosfatada con Fe-Mg-Mn-Ti (fig. 3). Las relaciones texturales entre estos fosfatos primarios y asociaciones minerales anteriores revelan que cantidades significativas de  $(\text{PO}_4)^{3-}$  en el magma pueden actuar como desestabilizadores no sólo de silicatos aluminicos primarios sino también óxidos, como gahnita o ilmenorrutilo. Wise & Loh (1976) han demostrado experimentalmente, por otra parte, que fluidos conteniendo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  convierten fácilmente aluminosilicatos a fosfatos con aluminio, dependiendo el grado de conversión solamente del volumen de fosfato introducido. Por lo tanto, las relaciones entre fosfatos y óxidos observadas en el campo pegmatítico del Cap de Creus sugieren que la abundancia de P en el magma influye en la separación geoquímica entre Ti-Nb-Ta al fijarse el primer elemento en la cristalización de los fosfatos primarios, con el consiguiente empobrecimiento de los fluidos residuales en este elemento. Por otra parte, el reemplazamiento de las fases aluminicas también conlleva incorporación de Al y Zn en los fluidos residuales.

Las pegmatitas microclínico-albíticas representan un primer estadio en la cristalización de fosfatos con elementos incompatibles (fig. 3). No obstante estos fosfatos se encuentran ampliamente desestabilizados, con lixiviación de Li en episodios aún tempranos, por lo que este elemento pasa a las soluciones residuales en conjunción con el Be, producto de desestabilización de silicatos. Por otra parte, la ausencia de silicatos de Li (espodumena o lepidolita) en las pegmatitas del área es congruente con una elevada actividad de  $(\text{PO}_4)^{3-}$  en los fluidos mineralizantes (London, 1987).

En las pegmatitas albíticas es de destacar la presencia de escorzalita y grafontita manganesífera, indicando que para la misma estructura las pegmatitas más evolucionadas se enriquecen en Mn en relación a Fe y Mg, circunstancia también observada clásicamente en granates (Cerny y Hawthorne, 1982). Por otra parte, las soluciones residuales quedan empobrecidas en  $\text{SiO}_2$  y

Fase mineral		Tipo II	Tipo III	Tipo IV
Asociacion primaria	Wyllieita	X	X	+++ --
	Lazulita	X		
Al-Fe-Mg	Escorzalita	X	X	X +--
	Sarcopsido	X X	X X	X X
Fe-Mn-Mg-(Ca)	Graftonita	XX	X	X
	Idem hidratada (con OH-F)	XX		
Asociacion (Li)-Fe-Mn-(Al)	Magniotriplita	XX		
	Wolfeita	XX		
Asociacion Na-Fe-Mn	Montebrasita		X	XXX --
	Ferrisicklerita		XXX	
	Heterosita		XX	
Asociacion Na-Fe-Mn	Fillowita	++	++	
	Arrojadita	++		
	Alluaudita		++	
	Fase X			+++
Asociacion Be-(Na)-(Ca)	Apatito	++-oooo	+++-oooo	+++--oo
	Berilonita		--	
Asociacion hidrotermal Al-(Na)-(Fe)	Hurlbutita			--
	Herderita		--	--
	Berlinita			--
Asociaciones secundarias Fe-Ca-Mn-Mg	Trolleita			--
	Brasilianita			--
	Crandallita		--	
	Rockbridgeita	oo	oo	
As. sec. U-Ca	Jahnsita	oo	oo	
	Cirilovita	oo		
	Vivianita	oo		
	Mitridatita	oo	oo	
As. sec. Al	Dufrenita		oo	
	Autunnita	oo		
	Variscita			oo
	Childrenita			oo

Figura 3:

Distribución de las asociaciones fosfatadas en los tipos de pegmatitas de la península del Cap de Creus, paragénesis en función de su etapa de cristalización en la pegmatita y secuencia de cristalización. (X): fosfatos primarios; (+) fosfatos metasomáticos; (-) fosfatos hidrotermales; (o) fosfatos secundarios

enriquecidas diferencialmente en  $(PO_4)^{3-}$  y Al-Li-Fe, desarrollándose una variada paragénesis fosfatada que fija definitivamente estos elementos (fig. 3).

De la síntesis de las observaciones anteriores se desprende que el ión fosfato juega un importante papel metalogenético, al controlar la distribución de elementos como Zn, Li, Be y Ti.

Finalmente, algunos fosfatos primarios ricos en Fe están íntimamente asociados a los minerales de Sn-Nb-Ta-U-W. Por lo tanto, las vivas coloraciones de las alteraciones correspondientes a los fosfatos (rockbridgeita, mitridatita, etc) ha sido utilizada con éxito como un criterio de prospección indirecto para los elementos metálicos.

## Agradecimientos

A J. Carreras por suministrarnos datos de la geología del área, en parte inéditos, a C. Ayora y F. Fontan por su revisión del manuscrito, así como a los referees anónimos por su meticuloso trabajo. Este trabajo ha sido parcialmente subvencionado por el Instituto Tecnológico y Geominero de España, y por el proyecto Geo89-0830 de la CICYT.

## Referencias

Burt, D.M., London, D. (1982): Subsolidus equilibria. In "Short course in granitic pegmatites in science and industry", P. Cerny ed. Mineralogi-



- cal Association of Canada Short Course Handbook 8, 329-346
- Carreras, J. (1973): Petrología y análisis estructural de las rocas metamórficas de la zona del cabo de Creus. Tesis doctoral. Departamento de Petrología de la Universidad de Barcelona. Inédito.
- Carreras, J. (1974): Progressive mylonitization in quartzitic and quartz-feldspatic rocks in the shear belts of the Cabo de Creus (E. Pyrenees Spain). M. Sc. unpub. I.C. London. 73 p.
- Carreras, J. (1975): Las deformaciones tardihercínicas en el litoral septentrional de la Península del Cabo de Creus (Prov. de Girona, España) y la génesis de las bandas miloníticas. *Acta Geol. Hisp.* **10**, 141-145.
- Carreras, J., Orta, J.M., San Miguel, A. (1975): El área pegmatítica del litoral norte de la península del Cap de Creus y su contexto metamórfico y estructural. *Pub. Inst. Inv. Geol. Univ. Barcel.* **30**, 11-34
- Cerny, P. (1982): Anatomy and classification of granitic pegmatites. In "Short course in granitic pegmatites in science and industry", P. Cerny ed. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook 8, 1-39.
- Cerny, P. & Hawthorne, F.C. (1982): Selected peraluminous minerals. In "Short course in granitic pegmatites in science and industry", P. Cerny ed. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook 8, 163-186.
- Corbella, M. (1990): Estudi metal·logènètic del camp pegmatític del NE de la península del Cap de Creus. Tesi de licenciatura. Universitat de Barcelona. Inédito.
- Corbella, M. & Melgarejo, J.C. (1989): Fosfatos de Mn-Fe con Li en el área pegmatítica del Cap de Creus (Catalunya): *Geogaceta* **5**, 57-58.
- Fontan, F. (1981): La magniouriplite ferrifère du Massif des Albères (Pyrénées Orientales, France). Une nouvelle variété. *Bull. Minéral.* **104**, 672-676.
- Fontan, F. & Fransolet, A.M. (1986): Les phosphates de Fe et Mn des pegmatites de Valmy, Massif des Albères (Pyrénées Orientales) France. *Bol. Soc. Esp. Min.* **9**, 391-396.
- Fontan, F., Huvelin, P., Orliac, M., Permingeat, F. (1976): La férissicklérite des pegmatites de Sidi Bou Othmane (Jebilet, Maroc) et le groupe des minéraux à structure de triphylite. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallog.* **99**, 274-286.
- Fransolet, A. M. (1977a): Le problème génétique des alluaudites. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallog.* **100**, 348-352.
- Fransolet, A.M. (1977b): Intercroissances et inclusions dans les associations graffonite-sarcopside-triphylite. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallog.* **100**, 198-207.
- Fransolet, A.M. (1980): The eosphorite-childrenite series associated with the Li-Mn-Fe phosphate minerals from the Buranga pegmatite, Rwanda. *Mineral. Mag.* **43**, 1015-1023.
- Geith, M.A. (1953): Lipscombite: a new synthetic "iron lazulite". *Am. Mineral.* **38**, 612-628
- Heinrich, E.W. (1951): Mineralogy of triplite. *Am. Mineral.* **36**, 256-271. Hurlbut, C.S. (1965): Detailed description of sarcopside from East Alstead, New Hampshire. *Am. Mineral.* **50**, 1698-1707.
- Lindberg, M. L. (1962): Manganoan lipscombite from the Sapucaia pegmatite mine, Minas Gerais, Brazil. First occurrence of lipscombite in nature. *Am. Mineral.* **47**, 353-359.
- London, D. (1987): Internal differentiation of rare-element pegmatites: Effects of boron, phosphorus, and fluorine. *Geoch. Cosmoch. Acta* **51**, 403-420
- London, D. & Burt, D.M. (1982): Alteration of spodumene, montebrasite and lithiophilite in pegmatites of the White Picacho District, Arizona. *Am. Mineral.* **67**, 97-113.
- Melgarejo, J.C., Pontacq, J., Targarona, J. (en prensa): Primeros datos sobre mineralización Sn-Nb-Ta-Be en el área pegmatítica del Cap de Creus (Cataluña). *Bol. Geol. Min.*
- Moore, P.B. (1982a): Pegmatite minerals of P (V) and B (III). In "Short course in granitic pegmatites in science and industry", P. Cerny ed. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook 8, 267-291.
- Moore, P.B. (1982b): Crystallochemical aspects of the phosphate minerals. In "Phosphate minerals", J.O. Nriagu & P.B. Moore, ed. Springer-Verlag, 155-170.
- Moore, P.B. & Ito, J. (1978): I. Whiteite, a new species, and a proposed nomenclature for the jahnsite-witcheite complex series. II. New data on xanthoxenite. III. Salmonsite discredited. *Min. Mag.* **42**, 309-323.
- Moore, P.B. & Ito, J. (1979): Alluaudites, wyllieites, arrojadites: crystal chemistry and nomenclature. *Min. Mag.* **43**, 227-235
- Nedumov, I.B. (1964): The process of differentiation of pegmatitic melt and the role of tectonics in the formation of rare-element pegmatites. Int.

- Geol. Congress, New Delhi. 22nd Session Rept. Pt. VI, 116-139.
- Peacor, D.R. (1969): Triphylite-sarcopside-graftonite intergrowths from Custer, South Dakota. *Am. Mineral.* **54**, 969-972.
- Pesquera, A., Fontan, F., Velasco, F. (1986): Occurrence of alluaudite from a peraluminous minerals-bearing pegmatite in Cinco Villas (Basque Pyrenees, Navarra, Spain). *N.Jb.Mineral.Mh.* **2**, 82-88
- Shigley, J.E., Brown, G.E. (1986): Litiophilite formation in granitic pegmatites: A reconnaissance experimental study of phosphate crystallization from hydrous aluminosilicate melts. *Am. Mineral.* **71**, 356-366.
- Solodov, N.A. (1971): Scientific principles of perspective evaluation of rare-element pegmatites. Publishing House Nauka, Moscow. En ruso.
- Varlamoff, N. (1973): Considérations sur les types de pegmatites et sur leurs répartitions spatiales dans ou autour des granites du Centre et de l'Ouest africains. In "Colloque Scientifique International E. Raguin", Masson et cie ed., 145-166.
- Wise, W.S. & Loh, S.E. (1976): Equilibria and origin of minerals in the system  $Al_2O_3$ - $AlPO_4$ - $H_2O$ . *Am. Mineral.* **61**, 409-413

## Estudio mineralógico de la serie Devónica y Carbonífero inferior de Sallent de Gállego (Huesca)

Ignacio SUBIAS PEREZ; Constanza FERNANDEZ-NIETO y José M. GONZALEZ LOPEZ

Cristalografía y Mineralogía. Dpto. Ciencias de la Tierra.  
Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza

**Abstract:** A study has been made of the mineralogy of the Devonian and Carboniferous series in the Pyrenees Axial zone. These materials are made up of alternances of pelitic levels with sandstones, limolites and carbonates.

The mineralogical associations are variable according to lithological changes of the materials. Special attention has been paid to the clastic levels containing quartz, calcite, phyllosilicates and feldspars as main minerals and dolomite, tourmaline, zircon, rutilo, and ores as minor constituents.

White micas and chlorites are the most abundant phyllosilicates and pyrophyllite is only present in some levels from Devonian. Mica and chlorite crystallochemical parameters (basal spacing,  $b_0$ , crystallinity index and polytypes) determined in the fractions below 20, 1 and 0.5  $\mu$  are all convergent. White mica compositions are close to muscovites. Chlorite are intermediate between clinocllore and chamosite compositions.

The global analysis of data, together with evidences of pressure-solution processes between quartz and phyllosilicates, lead to the conclusion that the most probable evolution of these materials corresponds to the anchizone or early metamorphism zone.

**Key words:** Mineralogy, Micas, Chlorites, Anchizone, Devonian, Aragonese Pyrenees

**Resumen:** Se estudia la mineralogía del Devónico y Carbonífero de la Zona Axial Pirenaica (Sallent de Gállego). Los materiales de estas series están básicamente constituidos por alternancias de niveles pelíticos con areniscas, limolitas y carbonatos.

Las asociaciones mineralógicas varían en función de la litología de los materiales. Se ha centrado la atención en los niveles clásticos, en los que se encuentra cuarzo, calcita, filosilicatos y feldspatos como fases más importantes, y dolomita, turmalina, circón, rutilo y minerales opacos como constituyentes accesorios.

Micas blancas y cloritas son los filosilicatos más abundantes, mientras que la pirofilita sólo aparece en algunos niveles del Devónico. Los parámetros cristalocquímicos de estas fases (espaciados basales,  $b_0$ , índices de cristalinidad y politipos) determinados en las fracciones menores de 20, 1 y 0,5  $\mu$ , son todos convergentes. Las micas blancas muestran composiciones próximas a la de moscovita, y las cloritas son de composición intermedia entre clinocllore y chamosita.

Estos datos, junto a las evidencias de procesos de presión-solución entre cuarzo y filosilicatos, permiten concluir que el proceso evolutivo más probable de estos materiales corresponde a la anchizona o zona de metamorfismo incipiente.

**Palabras clave:** Mineralogía, Micas, Cloritas, Anquizona, Devónico, Pirineos Aragoneses

### 1.- Introducción.

El presente trabajo tiene por objeto

aportar datos estratigráficos, mineralógicos y petrológicos de las rocas sedimentarias en las que encajan diferentes tipos

de mineralizaciones, principalmente de Pb-Zn-F, que aparecen en zonas próximas.

El área estudiada se encuentra situada entre la localidad de Lanuza y la frontera con Francia del Portalet; pertenece al Alto Valle del río Gállego, con Sallent de Gállego y Formigal como centros urbanos.

Desde un punto de vista geológico, la

zona se encuentra en la tradicionalmente denominada Zona Axial Pirenaica, formada por materiales paleozoicos. En el área de trabajo estos materiales pertenecen al Devónico y al Carbonífero (fig. 1). A unos 10 km hacia el ESE de la zona estudiada aflora el batolito granítico de Panticosa, que genera fenómenos de metamorfismo de contacto en las rocas devónicas.

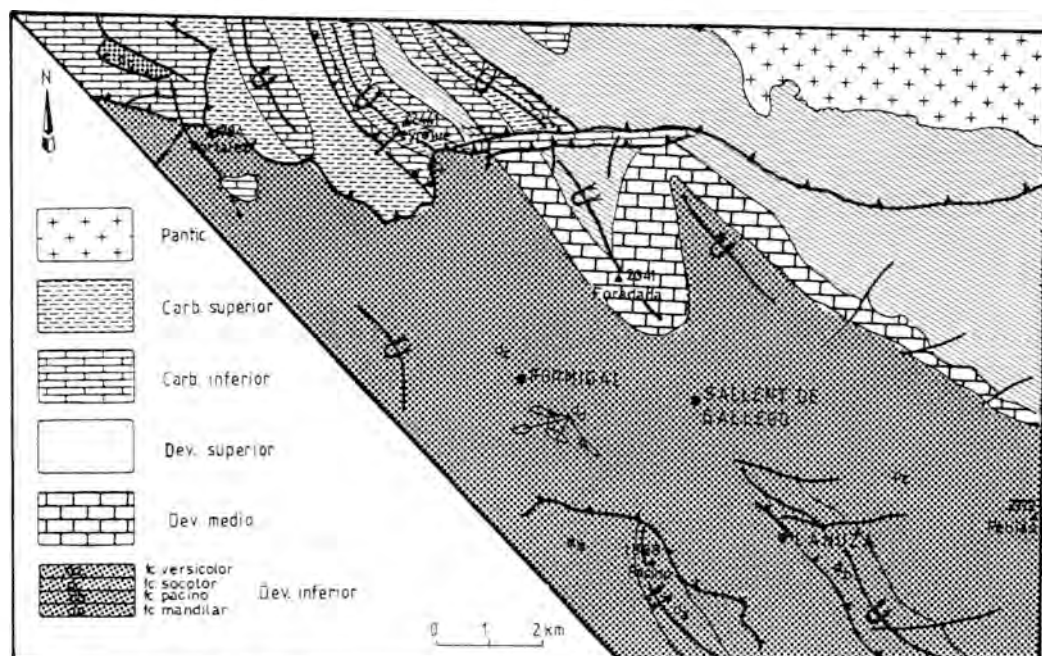


Fig. 1: Mapa geológico (Bixel et al., 1983, modificado)

Estos materiales han sufrido, principalmente, la Orogenia Hercínica, estando el comportamiento tectónico fuertemente influenciado por las diferencias litológicas de la serie. En la Orogenia Hercínica podemos diferenciar tres fases (Wensink, 1962; Valero, 1974; Bixel et al., 1983): la primera de ellas origina pliegues tumbados cuyo eje presenta una dirección N20°E. La segunda es la más importante, puesto que genera los principales accidentes de la zona; está caracte-

rizada por la formación de pliegues cuya dirección axial es N110°E. Por último, se observan cabalgamientos a escala regional muy importantes, que se consideran tardihercínicos. Localmente se puede observar que estas series han sufrido de forma no muy intensa la Orogenia Alpina.

## 2.- Antecedentes bibliográficos

Las primeras referencias bibliográficas

cas sobre la geología de la zona de Sallent de Gállego son las de Bresson (1903) y Dalloni (1910). Ruiz & Madariaga (1941) realizaron un estudio sobre el Carbonífero de España, describiendo los afloramientos del Portalet. Mirouse (1962), en su Tesis Doctoral, aborda el estudio de todos los materiales aflorantes en el valle d'Ossau y el alto valle del Gállego, realizando una cartografía de la zona a escala 1:700.000. Waterlot (1969) describe todos los afloramientos carboníferos del Pirineo. Posteriormente hay una serie de trabajos en los que se estudia desde un punto de vista paleontológico la serie devono-carbonífera con el fin de obtener dataciones exactas de las diversas facies existentes (Perret et al, 1972; Perret, 1974; Joseph et al. 1975 y 1980). Por último cabe citar los trabajos de síntesis geológica de Rios et al. (1983) y de Bixel et al. (1983).

### 3.- Descripción de la serie.

Con el fin de facilitar las conclusiones mineralógicas, se resumen a continuación las características de la serie estratigráfica en la zona de Sallent, en base a datos obtenidos por otros autores para diferentes áreas pirenaicas y a aportaciones propias (Fig. 2).

El **Devónico inferior** comienza con una alternancia de pizarras más o menos calcáreas y de calizas, a veces algo detriticas, que corresponde a la facies Mandilar definida por Valero (1974). Este mismo autor cita la presencia de pigidios de *Odontochile* sp., que indican una edad Devónico inferior. Sobre esta facies se sitúa un tramo calcáreo de aspecto masivo y color negro, que puede presentar una pátina de color amarillo o gris claro, que Valero (op. cit.) denominó facies Pacino. Wensink (1962) atribuye este tramo al Devónico medio y considerándolo equivalente a las facies recifales de esta edad, aunque Valero (op. cit.), Rios

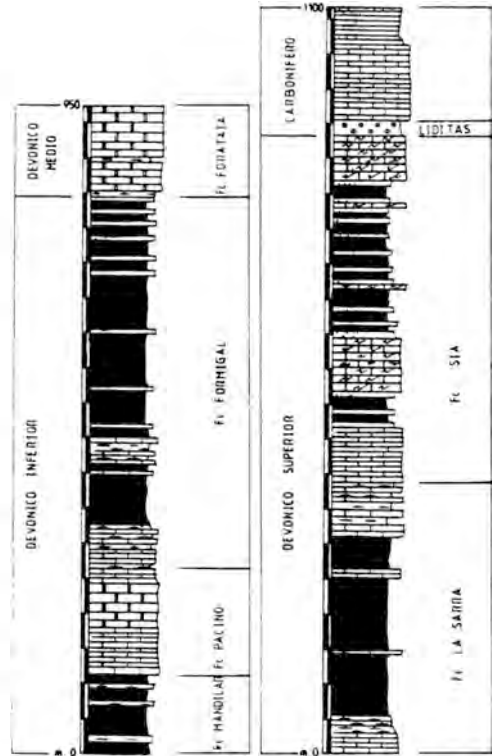


Fig. 2: Serie estratigráfica

et al. (1983) y Bixel et al. (1983) la atribuyen al Emsiense, en base a datos paleontológicos, estratigráficos y regionales. Sobre las facies Pacino aparece un potente tramo pizarroso en el que se pueden observar niveles arenosos y carbonatados, así como otras intercalaciones de aspecto lenticular de calizas margosas versicolores, fácilmente reconocibles por su caracter abigarrado (colores rojos, verdes, amarillos). Su datación no está resuelta totalmente, aunque los datos cronológicos aportados por Bixel et al. (op. cit.) en base a Conodontos, parecen indicar una edad Emsiense para este tramo, al que denominaremos facies Formigal.

El **Devónico medio** aflora principalmente en la Peña Foratata y en los altos de Pondiellos. Presentan un típico carác-

ter recifal y se observa que su continuidad lateral se pierde tanto hacia el E como hacia el W, lo que parece indicar que el aparato recifal no se extendió más. Son calizas de aspecto masivo y de color gris, en las que es frecuente encontrar faunas recifales silicificadas. En este trabajo se le asigna el nombre de facies Foratata.

Sobre el Devónico medio aparece una serie constituida, en su base, por una alternancia de calizas y pizarras, que pasa a un tramo pizarroso-areniscoso intermedio. A techo se encuentran las calizas "griotte", e inmediatamente por encima de éstas aparecen unas calizas con finas intercalaciones silíceas, denominadas por los autores franceses "calcaires rubanés". Estas últimas han sido datadas por Perret et al (1972) como del Frasnense medio. En base al cambio litológico observado, se denomina a todo este tramo facies La Sarra y se considera el inicio del Devónico superior.

A techo de las facies La Sarra se sitúa la sucesión denominada Sia que está constituida por una alternancia de pizarras y areniscas, con pequeñas intercalaciones lenticulares de calizas. La atribución estratigráfica de estos materiales, de composición bastante uniforme y que ocupan una gran extensión, no ha sido establecida de forma definitiva: así, unos autores citan la presencia de fósiles del Frasnense-Famenense, mientras que otros hablan de la aparición de restos vegetales atribuibles al Carbonífero medio. Debido a este hecho, el límite Devónico - Carbonífero no está claramente establecido, por lo que tradicionalmente se ha supuesto como inicio del Carbonífero la presencia de liditas, que implican un cambio brusco en el medio de sedimentación. En la base del **Carbonífero** aparecen las liditas con una distribución y potencia muy irregulares. En concordancia con éstas, se observa un tramo calcáreo con estructura amidalar

e intercalaciones pizarrosas, donde es característica la presencia de crinoideos y goniatítidos, que permiten datarlo como del Viseense (Wensink, op. cit. y Bixel et al., op. cit.). A techo se encuentra una sucesión de pizarras y areniscas, con alguna intercalación carbonatada en la base, datada como del Namuriense por el estudio de los goniatítidos que contiene (Wensink, op. cit. y Bixel et al., op. cit.).

#### 4.- Mineralogía.

La composición mineralógica de las rocas estudiadas se ha determinado por DRX y microscopía de polarización.

##### 4.1.- Difracción de Rayos-X.

Se han analizado sistemáticamente tanto la muestra global como la fracción <20 $\mu$ , extraída tras la eliminación de carbonatos. Los análisis mineralógicos semicuantitativos se han realizado aplicando los factores reflectantes propuestos por Barahona (1974) y Schultz (1964), y los resultados están recogidos en la Tabla 1. La asociación mineralógica está constituida por filosilicatos, cuarzo y carbonatos, como fases mayoritarias, variando sus porcentajes relativos en función de la litología de la muestra, y feldespatos como minoritarios y no siempre presentes. Los filosilicatos son fundamentalmente micas blancas y cloritas, representadas en porcentajes variables prácticamente en todos los niveles, mientras que la pirofilita sólo aparece en un tramo del techo del Devónico inferior en donde llega a constituir el 25% de los minerales laminares de la facies Formigal. También se ha detectado caolinita, como componente minoritario, en los niveles de la facies Foratata. Los carbonatos están representados básicamente por calcita y, únicamente en los niveles del techo del Devónico inferior, se encuentran cantidades minoritarias de dolomita.

TABLA 1: ANALISIS SEMICUANTITATIVO POR DIFRACCION DE RAYOS X.

MUESTRA TOTAL.							FRACCION LIMO.					
EDAD	TRAMO(n°muestras)	Q	Fto	Fls	Cta	Dol	EDAD	TRAMO(n°muestras)	M	Cl	Pir	K
C A R B.	NAMURIENSE(n=6)	37	2	54	7	-	C A R B.	NAMURIENSE(n=6)	78	24	-	-
	WISEENSE(n=8)	14	1	18	67	-		WISEENSE(n=8)	67	33	-	-
	liditas(n=2)	79	1	-	20	-		liditas(n=2)	97	3	-	-
D E V.	Cc. techo(n=5)	4	-	2	94	-	D E V.	Cc. techo(n=5)	11	66	3	-
	F. SIA(n=15)	39	4	52	5	-		F. SIA(n=15)	52	45	3	-
	Cc. LAMIN.(n=5)	6	0	4	90	-		Cc. LAMIN.(n=5)	59	41	-	-
	Cc. GRIOTTE(n=3)	6	0	17	77	-		Cc. GRIOTTE(n=3)	77	23	-	-
	Piz.-Aren.(n=12)	47	2	46	5	-		Piz.-Aren.(n=12)	67	33	-	-
	Cc. base(n=4)	13	1	18	68	-		Cc. base(n=4)	96	4	-	-
D.M.	FORATATA(n=3)	1	-	1	99	-	D E V. I M F.	F. FORMIGAL(n=17)	57	17	25	3
D E V.	F. FORMIGAL(n=17)	46	1	36	3	14		F. VERSICOLOR(n=6)	88	-	12	-
	F. VERSICOLOR(n=6)	19	2	12	63	4		F. PACINO(n=9)	87	11	2	-
	F. PACINO(n=9)	8	-	8	84	-		F. MANDILAR(n=7)	78	22	-	-
I M F.	F. MANDILAR(n=7)	30	2	38	30	-						

Cc: calizas; piz-aren: pizarras y arenas; f: facies; Q: cuarzo; Fto: feldespatos; Fls: filosilicatos; Cta: calcita; Dol: dolomita; M: micas; Cl: cloritas; Pir: pirofilita; K: caolinita

Por otra parte, se ha procedido a la determinación de algunos parámetros cristaloquímicos de interés en los filosilicatos más abundantes, micas blancas y cloritas, tales como espaciados basales,  $b_0$ , politipos e índices de cristalinidad, al objeto de deducir de ellos aproximaciones a sus composiciones químicas y a sus aspectos genéticos. Las condiciones específicas de trabajo se recogen en una publicación previa (Fernandez-Nieto et al. 1985). Estos parámetros se han medido tanto en la fracción  $<20\mu$  como en fracciones menores de 1 y  $0,5\mu$ , con el fin de comprobar las posibles variaciones de las características de estos mine-

rales en función de su tamaño de grano. En las Tablas 2 y 3 se muestran los valores medios de los resultados obtenidos en este estudio para las distintas fracciones, junto a las composiciones químicas deducidas.

Los espaciados basales de las micas han permitido deducir, de una parte el grado de paragonitización, mediante la aplicación de la ecuación de Evans & Guidotti (1966), y de otra, el contenido en Si (Ernst, 1963). La relación  $Na/(Na+K)$  ha resultado ser muy baja en todas las muestras, y del contenido en Si, ajustado a 8 átomos tetraédricos, se obtuvo el Al tetraédrico por diferencia. Los datos in-

TABLA 2: PARAMETROS CRISTALOQUIMICOS DE LAS MICAS Y COMPOSICION QUIMICA DEDUCIDA POR DRX.

EDAD	fracción	b <sub>0</sub>	d <sub>001</sub> (Å)	I.C. (°2θ)	Na/Na+K*	Fe+Mg **	Al(VI) †	Si †	Al(IV) †
C A R B.	<20μ (σ)	9,010 (0,014)	9,988 (0,016)	0,26 (0,07)	0,07	0,25	3,75	6,25	1,75
	<1μ (σ)	9,005 (0,005)	10,010 (0,007)	0,27 (0,03)	0,00	0,32	3,68	6,00	2,00
	<0,5μ (σ)	9,003 (0,003)	10,005 (0,010)	0,28 (0,04)	0,00	0,32	3,68	6,06	1,94
(n=14)									
D E V.	<20μ (σ)	8,992 (0,014)	9,985 (0,019)	0,22 (0,01)	0,01	0,05	3,95	6,29	1,71
	<1μ (σ)	8,998 (0,007)	9,992 (0,01)	0,27 (0,03)	0,05	0,20	3,80	6,21	1,79
	<0,5μ (σ)	8,998 (0,005)	9,997 (0,04)	0,32 (0,05)	0,03	0,20	3,80	6,15	1,85
(n=35)									
D E V.	<20μ (σ)	8,996 (0,009)	9,999 (0,014)	0,29 (0,04)	0,03	0,15	3,85	6,13	1,87
	<1μ (σ)	9,003 (0,007)	10,010 (0,010)	0,30 (0,05)	0,04	0,15	3,85	6,16	1,82
	<0,5μ (σ)	9,003 (0,001)	10,005 (0,04)	0,35 (0,04)	0,00	0,13	3,87	6,05	1,95
(n=33)									

\* Evans & Guidotti (1966); \*\* Guidotti (1984); † Ernst (1963).

dican que estas micas presentan un contenido en Si ligeramente superior a 6 átomos por 22 oxígenos.

Los parámetros  $b_0$  se han medido sobre difractogramas rodados a partir de secciones de las rocas ricas en filosilicatos, cortadas perpendicularmente a los planos de orientación preferente de estos minerales, para favorecer así las reflexiones 060 de las micas y evitar la interferencia de las 331 (Frey et al., 1983). Los valores obtenidos han permitido la deducción del contenido en átomos de Fe+Mg (Guidotti, 1984), o grado de fengitización, que ha resultado bastante bajo en todas las muestras analizadas, por lo que puede decirse que sus composiciones son prácticamente moscovíticas. En

las fracciones menores de 1 y 0,5 micras, el  $b_0$  se ha determinado utilizando portamuestras de carga lateral y silicio metálico como standard interno y los resultados obtenidos son muy similares a los anteriores.

Los politipos de las micas se han deducido a partir de las reflexiones diagnósticas (Bailey, 1984) y siguiendo el método de Velde & Hower (1963), resultando en todas las muestras y en sus correspondientes fracciones siempre dominante el  $2M_1$ . Las medidas de los índices de cristalinidad se han realizado sobre las reflexiones de primer orden, dada la ausencia de asimetría y, por tanto, de posibles interferencias producidas por otras fases. Los resultados ponen



TABLA 3: PARAMETROS CRISTALOQUÍMICOS DE LAS CLORITAS Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEDUCIDA POR DRX.

EDAD	fraccion	aaol (Å)	bo (Å)	I.C. (°2θ)	Fe (T)	Al (T) †	Al (IV) †	Al (VI) †	Mo †	F/FM
C A R B.	<20μ (σ)	14,114 (0,010)	9,296 (0,003)	0,23 (0,02)	2,38	2,90	1,62	1,28	2,34	0,50
	<1μ (σ)	14,108 (0,017)	9,296 (0,005)	0,27 (0,06)	2,32	2,94	1,63	1,31	2,37	0,49
	<0,5μ (σ)	14,108 (0,021)	9,309 (0,002)	0,28 (0,03)	2,67	2,94	1,66	1,28	2,05	0,56
(n=14)										
D E V.	<20μ (σ)	14,106 (0,020)	9,300 (0,011)	0,24 (0,04)	2,43	2,96	1,65	1,31	2,26	0,52
	<1μ (σ)	14,092 (0,025)	9,300 (0,017)	0,26 (0,014)	2,43	3,06	1,70	1,36	2,21	0,52
	<0,5μ (σ)	14,111 (0,009)	9,300 (0,016)	0,34 (0,03)	2,43	2,92	1,63	1,29	2,28	0,52
(n=35)										
D E V. I M P.	<20μ (σ)	14,106 (0,016)	9,292 (0,003)	0,25 (0,02)	2,22	2,96	1,63	1,33	2,45	0,47
	<1μ (σ)	14,102 (0,024)	9,292 (0,004)	0,27 (0,04)	2,22	2,98	1,64	1,34	2,44	0,48
	<0,5μ (σ)	14,103 (0,008)	9,292 (0,004)	0,31 (0,05)	2,22	2,98	1,64	1,34	2,44	0,48
(n=33)										

† Nieto (1983); ‡ Albee (1966)

de manifiesto la buena cristalinidad de estas micas, con valores comprendidos entre 0,22 y 0,29 °2θ para la fracción <20μ, y entre 0,27 y 0,39 °2θ para las fracciones más finas.

Los espaciados basales de las **cloritas** han posibilitado el cálculo de su contenido en Al total, aplicando la ecuación de Albee (1962). Del parámetro  $b_0$ , obtenido a partir de las citadas secciones de rocas perpendiculares a las alineaciones de los filosilicatos, se ha deducido el contenido en Fe (Brindley, 1961), bajo el supuesto de que este elemento representa a todos los átomos pesados. En las fracciones más finas, este parámetro se midió utilizando portamuestras de carga lateral y comparando los difractogramas con los de la fracción limo, observándo-

se un empobrecimiento relativo en cuarzo y una consecuente atenuación de su reflexión  $K\alpha_1$ , a 59,959 °2θ en dichas fracciones finas. Adicionalmente se determinó el contenido en Fe en función de las intensidades relativas de las reflexiones 003, 004 y 005, siguiendo a Nieto & Rodríguez Gallego (1983), pero los valores diferían notablemente de los deducidos a partir del  $b_0$ , por lo que en las Tablas sólo se han reflejado éstos últimos por considerarlos más precisos. Para el resto de la composición química de las cloritas se han adoptado las conclusiones de Nieto & Rodríguez Gallego (op. cit.)

Los resultados indican que las cloritas estudiadas presentan composiciones bastante homogéneas, con espaciados ba-

sales en torno a los  $14,10 \text{ \AA}$  y  $b_0$  alrededor de  $9,29 \text{ \AA}$ , por lo que de acuerdo con los criterios de la AIPEA (Bailey, 1980) se pueden clasificar como cloritas de composición intermedia entre clinocloro y chamosita, ya que sus relaciones F/FM se sitúan en torno a 0,50.

Los politipos se han deducido en base a las reflexiones diagnósticas (Bailey, 1984) y en todos los casos es dominante el I1b. Los valores de los índices de cristalinidad se han medido en la reflexión 003, por ser la que presenta menos solapamiento con otras fases (Nieto, 1983). Los resultados indican que estas cloritas presentan buenas cristalinidades, con índices en torno a los  $0,24 \text{ }^\circ 2\theta$  en la fracción limo y alrededor de 0,26 y 0,30 en las fracciones menores de 1 y  $0,5 \mu$ , respectivamente.

#### 4.2.- Microscopía de polarización.

Se han estudiado láminas delgadas de los diferentes tipos de rocas que constituyen la serie Devónico-Carbonífera, haciendo especial hincapié en las rocas detríticas. En ellas, además de los minerales mayoritarios y minoritarios, ya reflejados en las tablas de resultados de DRX, se han detectado como constituyentes accesorios turmalina, circón, rutilo y minerales opacos.

En las areniscas más groseras de la serie se distingue la presencia de filosilicatos de dos tamaños de grano distintos; en efecto, las micas blancas y las cloritas se encuentran formando parte tanto del esqueleto de la roca, de clara ascendencia detrítica, como constituyendo la mayor parte de la matriz. En esta matriz existen pequeños cristalitos de cuarzo autigénico, con formas alargadas, adaptados a las alineaciones de los minerales arcillosos. Se observa también un escaso cemento calcáreo. El esqueleto de la arenisca está formado fundamentalmente por granos de cuarzo, con feldspatos y filosilicatos (micas y cloritas) minoritarios. En los bordes de los granos

de cuarzo detrítico se aprecian claras evidencias del desarrollo de procesos de presión-solución, entre ellos y minerales de la arcilla. Posiblemente en alguna de estas areniscas, por ejemplo las del Devónico inferior que contienen pirofilita en cantidades notables (detectadas por DRX), se han producido reacciones del tipo caolinita+cuarzo= pirofilita +agua, a partir de la caolinita inicialmente presente en los minerales de la arcilla del sedimento original. Por otra parte, en los alrededores de los escasos minerales opacos, se observan cristales de clorita con colores de interferencia azulados, claramente distintos del resto de las cloritas presentes en la roca. Por su textura, estas rocas corresponderían a la "zona de textura cuarcítica" en la clasificación propuesta por Frey (1987), caracterizada por el progresivo desarrollo de procesos de presión-solución y la transformación de la matriz arcillosa original en mica, clorita y cuarzo, con los filosilicatos orientados a favor de esfuerzos.

Las areniscas de tamaño de grano más fino, prácticamente limolitas, son muy similares a las anteriores, diferenciándose únicamente en el menor tamaño de grano de los cristales que constituyen el esqueleto. En ellas se observan los efectos de los procesos de presión-solución entre cuarzo y minerales de la arcilla; la existencia de dos generaciones de filosilicatos: detríticos, de mayor tamaño, y desarrollados por transformaciones dentro de la matriz; cantidades minoritarias de cloritas con colores de interferencia azules alrededor de los opacos y, finalmente, fracturas rellenas en ocasiones por cristales de cuarzo y en otros casos por carbonatos esparíticos.

Las rocas de menor tamaño de grano, lutítico-pizarrosas, consisten en un agregado de microcristales de filosilicatos y cuarzo autigénico, adaptado generalmente a las alineaciones de minerales lami-

nares, en el que pueden distinguirse cuarzo y filosilicatos detríticos, escasos. En estas rocas se observan bandeados con clara gradación en el tamaño dentro de cada banda.

Por último, las rocas carbonatadas consisten en micritas que, a veces, muestran suturas estilolíticas; rellenos de poros marcados por cristales de carbonato esparfítico, y fracturas rellenas también por esparita. Algunos de estos niveles contienen abundantes fósiles, observándose sus secciones recrystalizadas, mientras que otros son azoicos.

### 5.- Discusión.

La asociación mineralógica, ya reseñada, presenta variaciones relacionadas con la litología de los diferentes niveles de la serie Devónico-Carbonífera. Si centramos la atención en los filosilicatos como minerales más sensibles al grado de diagénesis-metamorfismo, y por tanto indicadores del mismo para estas rocas fundamentalmente clásticas, conviene resaltar los siguientes aspectos:

Las micas muestran un grado de paragonitización tan bajo que en el diagrama de solubilidad moscovita-paragonita (Evans & Guidotti, 1966) se situarían en la zona de menor grado de solución sólida entre las fases citadas, lo que según Guidotti & Sassi (1976) significa que, en ausencia de paragonita (como sucede en las muestras estudiadas), el grado de metamorfismo es poco significativo.

Los valores medios del parámetro  $b_0$  indican, por otra parte, que contienen un escaso componente celadonítico lo que, junto a lo comentado anteriormente, permite deducir que se trata de micas con composición muy próxima a la de moscovita y, de acuerdo con Guidotti & Sassi (op. cit.), estos valores corresponden a micas de presión baja a intermedia.

Además, dada la similitud entre los parámetros de las micas de las diversas fracciones separadas, lo expuesto cabría aplicarlo tanto a las micas detríticas como a las originadas por transformación de fases dioctaédricas 2:1 que, actualmente, forman parte fundamental de la matriz de las areniscas y de las rocas pelíticas.

Los contenidos en Si de estas micas indican una elevada carga tetraédrica, próxima a la unidad, y al proyectarlos en el diagrama de estabilidad para la serie moscovita-celadonita de Velde (1985), serían indicativos de temperaturas entre 200 y 300 °C a bajas presiones. Sus índices de cristalinidad, cuyos valores medios no sobrepasan los 0,3  $^{\circ}2\theta$  en todas las fracciones, corresponderían, según Kübler (1984), a valores propios de la anquizona-epizona.

El predominio del politipo  $2M_1$  en todas las fracciones, es también muy significativo. Es sabido que los filosilicatos 2:1 formados durante la diagénesis, incluyendo las ilitas, presentan composiciones químicas y politipos diferentes a los de las moscovitas metamórficas. Según Kisch (1983), el politipo  $2M_1$  sólo llega a ser dominante en la etapa de "metamorfismo incipiente", en que la composición química se aproxima a la de moscovita.

En cuanto a las cloritas, sus razones F/FM las clasifican como de composición intermedia entre clinocloro y chamosita. Ahora bien, en el estudio microscópico se han detectado cloritas de diversos tamaños de grano y, entre las más pequeñas, algunas muestran colores anómalos de interferencia en tonos azules que corresponderían, según Albee (1962) y Nieto (1983), a cloritas ricas en Fe. Estas variaciones composicionales también se reflejan si se comparan las cloritas de las distintas fracciones, ya que los valores medios de las razones F/FM aumentan ligeramente en las fracciones más finas (especialmente en la serie

carbonífera). Cabría pues suponer que el resto de las cloritas no asociadas a minerales opacos tienen composiciones más magnésicas que éstas, lo que significaría que se encuentran en una etapa avanzada de su evolución, desde composiciones ricas en Fe, a temperaturas bajas, a un aumento progresivo de su contenido en Mg, que llega a ser el catión octaédrico dominante, en las cloritas metamórficas. Por otra parte, sus índices de cristalinidad, que se correlacionan positivamente con los de las micas, y el predominio de los politipos I**ib** en todas las fracciones apoyan la hipótesis de que el desarrollo evolutivo de las cloritas se encuentra en una etapa avanzada. Recordemos, a este respecto, que según Hayes (1970) para la transición del politipo I**b** al I**ib** son necesarias temperaturas del orden de los 150-200°C, si bien Frey (op. cit.) cree que la utilización de este parámetro como geotermómetro es demasiado optimista.

La presencia de pirofilita, en cantidades notables en algunos niveles del Devónico, es otro hecho significativo, posiblemente relacionado con la composición química más aluminica de estos niveles. Para Frey (op. cit.) se trata de un mineral índice de la anquizona o epizona de grado bajo. Kisch (1983) apunta asimismo que al iniciarse el metamorfismo incipiente desaparece toda la caolinita, porque la que no se ha transformado anteriormente en illita y/o clorita, según los cationes disponibles, es reemplazada por pirofilita. Frey estimó que esta reacción dependía de la actividad del agua: para una actividad de 0,7 la reacción se produciría a 270°C y 2-3 kbares de presión, desplazándose hacia mayores temperaturas si aumenta la citada actividad.

En resumen, de todo lo expuesto se pueden obtener una serie de conclusiones globales para la serie devónico-carbonífera estudiada:

a) No se observan diferencias mineralógicas significativas entre los materia-

les del Devónico y del Carbonífero.

b) Los filosilicatos dominantes en todas las fracciones finas son micas y cloritas con presencia de pirofilita en niveles de composición global adecuada.

c) La composición química de las micas de todas las fracciones es convergente hacia términos moscovíticos, y también lo son los politipos, 2M<sub>1</sub>, y los bajos índices de cristalinidad de dichas fracciones.

d) Las cloritas, en general, también muestran uniformidad en las diversas fracciones hacia composiciones intermedias, politipos I**ib** y valores bajos de sus índices de cristalinidad.

e) Se han reconocido texturas desarrolladas por procesos de presión-solución entre los granos de cuarzo detríticos y los minerales de la arcilla.

Estos hechos, considerados en conjunto, apuntan hacia la conclusión general de que el grado de evolución de estas rocas clásticas es el correspondiente a la anquizona o zona de metamorfismo incipiente.

## 6.- Referencias.

- Albee, A.L. (1962): Relationship between the mineral association, chemical composition and physical properties of the chlorites series. *Am. Mineral.*, 48, 1239-1254.
- Bailey, S.W. (1980): Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *Clay Minerals*, 15, 83-95.
- Bailey, S.W. (1984): Structures of layer silicates. in: Brindley, G.W. & Brown, G. (Eds.): *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Min. Soc. London, 1-125.
- Barahona, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada; evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral. Univ. de Granada, 398p.
- Bixel, F., Muller, J., Roger, P. (1983): Carte géologique, pic du midi d'ossau et haut bassin du rio Gallego. Parc National des

- Pyrénées. *Ed. Inst. Géodynamique de Bordeaux III*, 1-54.
- Bresson, A. (1903): Etude sur les formations anciennes des Hautes et des Basses Pyrénées (haute chaîne). *Bull. Serv. Carte Géol. Fr.*, 14, 93, 45-232.
- Brindley, G.W. (1961): Chlorite minerals. in "The X-rays identification and crystal structures of clay minerals. Ch. G. London Mineral. Soc. (ed), 242-296.
- Dalloni, M. (1910): Les Pyrénées d'Aragon. These Doctoral, Univ. Marseille, 446 p.
- Ernst, W.G. (1963): Significance of phengite micas from low-grade schists. *Am. Mineral.*, 48, 1357-1373.
- Evans, B.W. & Guidotti, C.V. (1966): The sillimanite-potash feldspar isograd in western Maine, USA. *Contr. Mineral. Petrol.*, 12, 25-62.
- Fernández-Nieto, C., González López, J.M., González Martínez J. (1985): El grado de metamorfismo de los materiales pelíticos de la zona de Santed (Zaragoza). *Bol. Soc. Española Min.*, 8, 347-358.
- Frey, M., Hunziker, J.C. Jäger, E., Stern, W.B. (1983): Regional distribution of white K-mica polymorphs and their phengite content in the Central Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 83, 185-197.
- Frey, M. (1987): Very low grade metamorphism of clastic sedimentary rocks. in Frey, M.(ed), Low temperature metamorphism, 9-58.
- Guidotti, C. V. & Sassi, F.P. (1976): Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists. *Neues Jb. Min. Abh.*, 127,2, 97-142.
- Guidotti, C. V. (1984): Micas in metamorphic rocks. *Reviews in Mineralogy*, 13, 357-467.
- Guidotti, C. V. & Sassi, F.P. (1986): Classification and correlation of metamorphic facies series by means of muscovite  $b_0$  data from low-grade metapelites. *Neues Jb. Min. Abh.*, 153, 363-380.
- Hayes, J.B. (1970): Polytypism of chlorite in sedimentary rocks. *Clays and Clay Min.*, 18, 285-306.
- Joseph, J. & Tsien H.H. (1975): Calcaires mésodévonien et leur faune de tétracorailliaires en Haute vallée d'Ossau (P.A.), *Bull. Soc. Hist. Nat. Toulouse*, 111 (1-2), 179-203.
- Joseph, J., Brice, D., Mouravieff, A. (1980): Données paléontologiques nouvelles sur le Frasnien des Pyrénées centrales et occidentales: implications paléogéographiques. *Bull. Soc. Hist. Nat.*, 116 (1-2), 16-41.
- Kisch, H.J. (1983): Mineralogy and petrology of burial diagenesis (burial metamorphism) and incipient metamorphism in clastic rocks. in: Larsen, G. & Chilingar, G. V. (eds) Diagenesis in Sediments and sedimentary rocks, 2, 289-493.
- Kübler, B. (1984): Les indicateurs des transformations physiques et chimiques dans la diagenèse, température et calorimétrie. in Lagache, M. (ed) Thermométrie et barométrie géologiques., Soc. Franc. Miner. Crist., 489-596.
- Mirouse, R. (1962): Recherches géologiques dans la partie occidentale de la zone primaire axiale des Pyrénées. *Mém. Serv. Carte Géol.*, 1-451.
- Nieto, F. (1983): Las cloritas de las Cordilleras Béticas. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 249p.
- Nieto, F. & Rodríguez Gallego, M. (1983): Metodología para el estudio de las cloritas en rocas metamórficas. *Rend. Soc. Ita. Min. Petr.*, 38, 1429-1436.
- Perret, M.F., Joseph, J., Mirouse, R., Mouravieff, A. (1972): Un précieux jalon chronostratigraphique dans la Paleozoïque pyrénéenne: la datation dans "calcaires rubanés" du Pic Lauré (Hautes Pyrénées). *C.R. Acad. Sci. Paris, D*, 274, 2439-2442.
- Perret, M.F. (1974): Biostratigraphie par conodontes du Carbonifère inférieur des Pyrénées béarnaises. *C.R. Acad. Sci. Paris, D*, 279, 791-794.
- Ríos, L.M.; Lanaja, L. y Fernández, C. (1983): Contribución a la geología del Paleozoico del valle de Tena, Alto Gállego, provincia de Huesca. *Libro Jubilar J.M. Ríos*, III, 45-59.
- Ruiz, M. & Madariaga, R. (1941): Aportación al estudio de los terrenos Carbonífero y Permiano en España. *Bol. Inst. Geol. Min. Esp.*, LV, 7-91.
- Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre shale. *U.S.*

*Geol. Surv. Prof. Papers*, 391-c, 1-31.

- Valero, J. (1974): Géologie structurale du Paleozoïque du la région de Panticosa, province de Huesca (Espagne). Thèse Doctoral, Univ. Bordeaux III, 1-78.
- Velde, B. & Hower, J. (1963): Petrographical significance of illite polymorphism in Paleozoic sedimentary rocks. *Am. Mineral.*, 48, 1239-1254.
- Velde, B. (1985): Clay minerals: a physico-chemical explanation of their occurrence. *Develops in Sedimentology*, Elsevier, 40, 427p.
- Waterlot, M. (1969): Contribution à l'étude géologique du Carbonifère anté-stéphanien des Pyrénées centrales espagnoles." *Mem. Inst. Geol. Min. Esp.*, LXX, 1-235.
- Wensink, H. (1962): Paleozoic of upper Gallego and Ara valleys, Huesca province, Spanish Pyrenees. *Est. Geol.*, XVIII, 1-74.

## The Eugenia mine (Pb-Zn-Ag), Bellmunt del Priorat (Tarragona, Spain): Fluid geochemistry and mechanisms of formation

*La mina Eugenia (Pb-Zn-Ag), Bellmunt del Priorat (Tarragona, España): geoquímica de los fluidos y mecanismos de formación*

Angels CANALS (1); Esteve CARDELLACH (2) & Carles AYORA (3)

(1) Dpto. de Ciencias de la Tierra. Univ. Zaragoza. 50009 Zaragoza.

(2) Dpt. de Geología. Univ. Autónoma de Barcelona. 08193 Bellaterra.

(3) Dpt. de Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Univ. Barcelona. 08028 Barcelona.

**Abstract:** According to fluid inclusion, stable isotope and mineral equilibria data, as well as to geological evidences, the deposition in veins with carbonatic gangue of the Bellmunt area (Eugenia mine) took place from brines at about 150°C, and pressure of least 1kb. A  $fO_2$  of  $10^{-49\pm 1}$  has been calculated from the  $CO_2/CH_4$  ratio of fluid inclusions, from  $X_{FeS}$  in sphalerite and the composition of chlorites. Under these conditions, changes in pH between 5 to 6.2 (stability of muscovite) may explain the observed isotopic variations in sulphur and carbon of sulphides and carbonates. Variations in pH as well as a small temperature decrease caused the precipitation of most minerals, also explaining the evolution of carbonate composition from ferroan dolomite and ankerite to calcite. The pH decreased to 5 (muscovite-kaolinite equilibrium) during the last stages of vein filling. The difficulty in explaining the transport of Pb and  $H_2S$  together in the same solution, at the indicated pH and T, suggests: a) metals and sulphur were transported in different fluids (hypothesis not supported by the available isotopic and geochemical data), or b) other unknown mechanisms of metall transport took place (a matter of debate among researchers on this type of low temperature deposit).

**Key words:** low temperature veins, mineral stability, fluid inclusion, stable isotopes.

**Resumen:** En los filones de la mina Eugenia (Bellmunt del Priorat), en base a las evidencias geológicas, los datos de inclusiones fluidas, isótopos estables y de equilibrios minerales, se deduce que la fase principal de mineralización se dió a partir de una salmuera a 150°C y a una presión supuesta inferior a 1kb. La fugacidad de oxígeno, de  $10^{-49\pm 1}$ , se ha calculado a partir de la relación  $CO_2/CH_4$  de la fase gaseosa de las inclusiones fluidas, de la  $X_{FeS}$  en la esfalerita y de la composición de las cloritas. En estas condiciones, las variaciones de pH, entre 5 y 6.2 (estabilidad de la muscovita), pueden explicar las variaciones de los isótopos de azufre y carbono encontrados. Las variaciones de pH y pequeños descensos de la temperatura produjeron la mayor parte del relleno filoniano, explicándose así también la evolución de los carbonatos de dolomita ferrosa y anquerita a calcita. El pH descendió a 5 (equilibrio muscovita-caolinita) hacia el final de la deposición mineral. La imposibilidad de transportar el Pb y el  $H_2S$  juntos, tanto en forma de complejos clorurados como sulfurados, a los pH y temperaturas indicadas sugiere o bien una mezcla de fluidos (no evidenciada con los datos obtenidos en este trabajo) o la existencia de otros mecanismos de transporte para los metales (cuestión hoy en debate en este tipo de depositos de baja temperatura).

**Palabras clave:** Filones de baja temperatura, estabilidad mineral, inclusiones fluidas, isótopos estables.

## 1. Introducción

The Bellmunt del Priorat area has been the most important mining district in the northeastern part of the Iberian Peninsula, where more than 40km of addits were opened up to late 1950s in order to mine lead and silver, some reaching more than 500m in depth. The mines are now closed, although some of the dumps have been recently reworked.

The typical mineralizations of the district are veins with a very important vertical dimension, mainly made up of carbonates and galena in upper levels, grading to sphalerite at depth. The Eugenia mine is one of the few where access to addits is still possible, although restricted to depths of no more than 50m.

This type of vein can be related to a set of well known mineralizations found in the Hercynian basement of Europe and N Africa (Jebel Aouam, Pchibrán, Saint Salvy...). They have been classified as "filons de décrochement" by Jebrak (1984) and are all situated in areas of low metamorphic grade in the external zone of the Hercynian orogen. They fill tension gashes or strike-slip faults generated during important late hercynian dextral movements of Permian age. The position of these veins, controlled by the presence of early "discontinuities" (porphyries, competent strata....) gives rise to an important vertical development, with no zonations.

Although some important differences in the genesis and composition of ore forming fluids do exist, among the "filons de décrochement", their deposition mechanisms and physico-chemical constraints can be compared to those of Mississippi Valley type deposits (Hanor, 1979; Sverjensky, 1986).

## 2. Geological setting

The Bellmunt del Priorat area is loca-

ted about 130km SW of Barcelona. The zone is within the Baix Priorat structural domain (Melgarejo, 1987) (Fig. 1) characterized by a detrital series of Carboniferous age that flanks exposing pre-Carboniferous rocks, which outcrop in a NW-SE trending anticline structure.

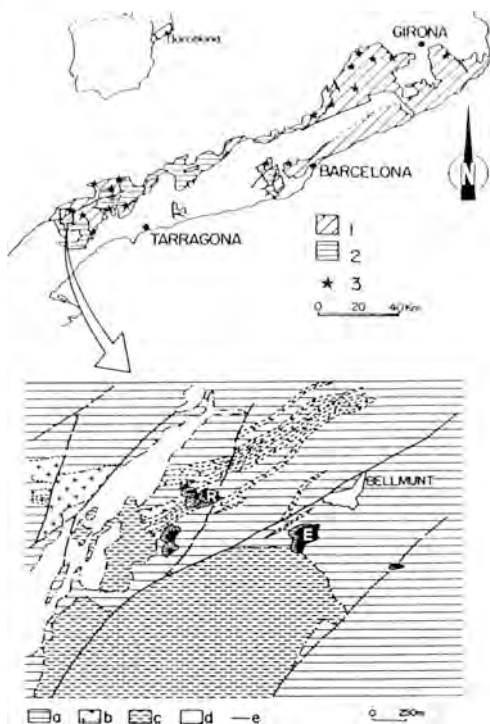


Fig. 1.- Situation and geological setting of Eugenia mine (modified after Melgarejo, 1987). 1: Palaeozoic materials; 2: Triassic materials; 3: F and Ba veins; a: Palaeozoic metasediments; b: granodioritic porphyries.; c: Mesozoic sediments; e: fault; E: Eugenia mine; R: Regia mine.

Situación geográfica y geológica de la mina Eugenia (modificado a partir de Melgarejo, 1987). 1: Materiales paleozoicos; 2: Materiales triásicos; 3: Filones de F y Ba; a: Metasedimentos paleozoicos; b: Pórfidos granodioríticos; c: Sedimentos mesozoicos; e: Falla; E: Mina Eugenia; R: Mina Regia.

These paleozoic metasediments are intruded by late-Hercynian calcalkaline granites, which produced a medium to low



grade contact metamorphic aureole of hectometric size. All of these rocks are cross-cut by a large number of granitic dykes of porphyric texture, dominantly intruded along a SW-NE trend. The development of the dykes is especially important in the Bellmunt area. The mineralized veins intrude either the dykes or the metasediments and are dominantly oriented parallel to the dykes. These hercinian materials were eroded to a peneplane and are now overlain by a transgressive sequence of Triassic red-beds. The geology of the area as well as the structural setting of the mineralization has been recently described by Melgarejo (1987).

### 3. Mineralization

The Eugenia mine consists of a set of veins of centimetric to decimetric size, enclosed essentially within the porphyry dykes but also in the Paleozoic metasediments. When the enclosing rock is a porphyry, it is altered to sericite-chlorite. Analyzed chlorites have a chamositic composition (Table I).

Table I.- Microprobe analyses of chlorites. Analisis mediante microsonda electrónica de las cloritas.

	20	29	30	31	32	33
Fe	24.90	26.64	24.56	25.94	24.64	25.87
Na	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.04	0.05	0.06	0.04	0.00	0.01
Mn	0.26	0.44	0.20	0.43	0.53	0.73
Si	27.57	28.20	27.77	27.43	27.45	27.26
Ca	0.02	0.05	0.16	0.05	0.02	0.00
Mg	16.18	15.86	16.92	16.95	16.67	15.76
Ti	0.21	0.14	0.00	0.18	0.05	0.09
Al	18.98	18.90	19.51	19.55	19.17	19.27
DH	11.49	11.67	11.7	11.59	11.56	11.51

	34	36	37	39	40	42
Fe	26.80	24.14	24.57	25.90	25.72	16.61
Na	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
K	0.02	0.05	0.04	0.01	0.01	0.00
Mn	0.69	0.85	0.94	1.00	1.26	0.53
Si	27.54	28.74	27.49	26.25	27.19	24.05
Ca	0.02	0.10	0.01	0.02	0.10	0.02
Mg	15.15	14.52	12.93	14.78	14.68	10.22
Ti	0.18	0.20	0.04	0.00	0.00	0.13
Al	19.64	21.21	22.65	20.88	21.65	26.65
DH	11.60	11.82	11.62	11.47	11.60	12.45

In the veins of the Eugenia mine, the four formations have been distinguished: early quartz and sphalerite; galena with

carbonaceous gangue (dolomite-ankerite-calcite); quartz, muscovite and kaolinite and a late filling of calcite and marcasite. The paragenetic succession is shown in figure 2.

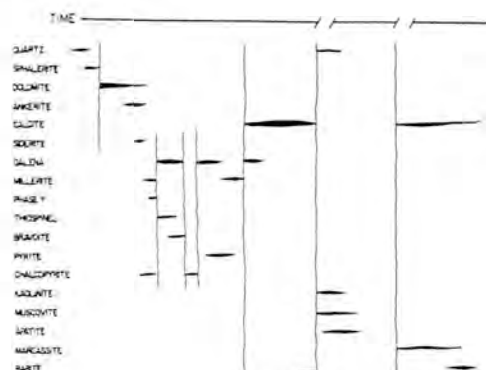


Fig. 2.- Paragenetic sequence of Eugenia mine. Vertical lines separate the different mineralizing events.

Secuencia paragenética de la mina Eugenia. Las líneas verticales separan diferentes episodios mineralizantes.

The quartz-sphalerite formation is quantitatively minor and is composed of a first generation of quartz in comb structure and in some places by a millimetric band of zoned sphalerite. The zonation in sphalerite is due to variations in Cd content (Canals, 1989). This association is locally brecciated. Brecciation is earlier than the main vein filling, as shown by its symmetrical placement by younger carbonate.

The carbonate formation is the most abundant and is composed of large zoned crystals of dolomite and ankerite, and sparry calcite. Galena is associated with this formation and has been the target of mining. Sulphides formed after the dolomite-ankerite association but before the calcite. A projection of the chemical analyses of the carbonates can be seen in

Fig 3. The first stage of mineralization is represented by Fe-Mn rich dolomites, evolving to ankeritic compositions with time. Galena and later calcite were deposited immediately after ankerite, with no evidence of dissolution of the latter.

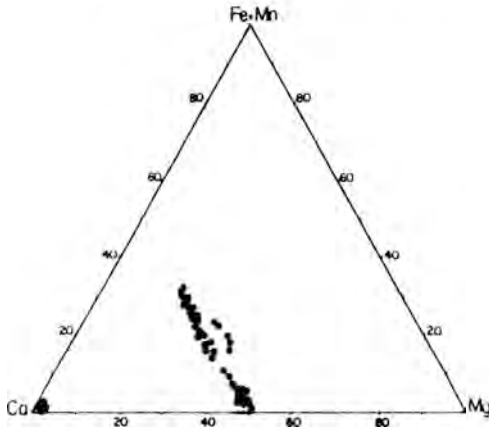


Fig. 3.- Analyses of carbonates from Eugenia mine.

Análisis de los carbonatos de la mina Eugenia.

Millerite, thiospinel (siegenite), bravoite, pyrite, chalcopryrite, marcassite and a phase that has been named Y and of  $Ni_2S_2Sb_3$  composition are found together with galena. Zonation in bravoite corresponds to minor variations in the S/As and Fe/Ni ratios (Canals, 1989). This stage of mineralization also takes place as a breccia where ankerite fragments are coated by thin alternating layers of calcite and ferroan dolomite. The breccia is cemented by sparry calcite.

The very late quartz-muscovite-kaolinite formation is poorly developed in the Eugenia mine veins although in other places such as Regia mine, kaolinite crystals can reach up to 3mm in size. Veins of this formation in Eugenia mine, are millimetric to centrimetric in size, clearly crosscutting and replacing the

previous formations.

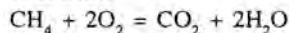
Intravein karsts fill cavities developed on the other associations. Textures studied under the microscope are comparable to the "cone-in-cone". The crystallization of carbonate fibers replace the surrounding sediment giving the appearance of cross-bedding or false flow structures.

## Deposition conditions

### 4.1 Fluid inclusion study

The studied fluid inclusions are primary or pseudosecondary according to Roedder's (1984) criteria. They are geometric inclusions, equidimensional and situated along growth bands in crystals of dolomite and ankerite.

Because these inclusions present a rough surface and are of small size (5 to 10 $\mu$ m), phase changes at low temperatures are difficult to observe. The few observations made on ice melting indicate salinities close to 15% wt. NaCl eq. Use of the Raman microprobe has identified  $CO_2$  and  $CH_4$  in lesser amounts than those required for  $CO_2 + CH_4$  to become separate phases. From the  $CO_2/CH_4$  ratio of the gaseous phase (close to 88/12) we calculated the oxygen activity at the time of ankerite precipitation, according to the reaction:



where K of the reaction at 150°C is 98.80 (Helgeson et al. 1976).  $\log fO_2$  is equal to -49.1, very similar to the obtained values from  $X_{FeS}$  in sphalerite and from chlorite composition.

Homogenization temperatures are presented in figure 4. The mean of 43 measurements corresponds to a temperature of 115°C and extreme values are between 91 and 134°C. According to the isochores extrapolated from Potter & Brown (1977), and considering a column between 1000 and 2000m of sediment above the mineralizations, the real tem-

peratures of formation of the deposit range between 145 and 170°C. Temperatures and salinities of the mineralizing fluids are similar to those described in other areas of the Hecynian domain of Europe and N Africa, as well as to MVT fluids (Behr et al., 1987; Jebrak, 1984; Barton, 1981).

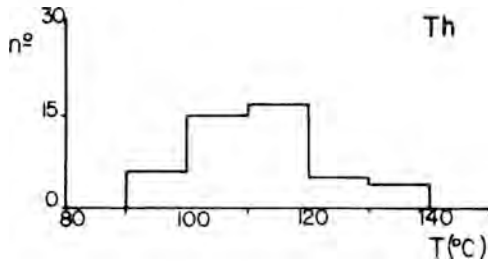


Fig 4.- Homogenization temperatures of fluid inclusions in dolomites and ankerites.

Temperaturas de homogenización de las inclusiones fluidas en dolomitas y ankeritas.

#### 4.2 Mineralogical data

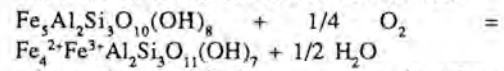
Oxygen fugacity can be calculated from the iron content in sphalerite. As the FeS molar fraction in sphalerite is between 0.01 and 0.02 and FeS activity coefficient at 150°C is 2.3 (Scott & Barnes, 1971), the activity of the iron sulphide will range between 0.023 and 0.046. Within the stability field of pyrite and H<sub>2</sub>S, the logfO<sub>2</sub> compatible with these values is between -48.3 and 48.9 according to the reaction:

$$\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 = \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

(logK at 150°C=28.77, Robie et al. 1978, assuming the H<sub>2</sub>S activity equal to 0.001).

LogfO<sub>2</sub> during wall rock alteration has also been calculated from chlorite composition, based on the six component solid solution model of Walshe (1986), modified by Soler & Ayora (in press). Oxygen activity of the fluid in equi-

brium with chlorite can be obtained from the reaction between the components with Fe in different oxidation states:



where the equilibrium constant is taken from Walshe (1986) and the activity of H<sub>2</sub>O is considered to be equal to 1. Because the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>+Fe<sup>2+</sup> ratio is unknown, we take a value of 0.2 according to the average value given by Soler & Ayora (in press). The highest expected variations in this ratio are on the order of 0.05, which can produce variations of one unit in logfO<sub>2</sub>. Taking into account this variation in the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>3+</sup>+Fe<sup>2+</sup> ratio, logfO<sub>2</sub> deduced from 12 analyses of chlorite ranges from -50.5 to -48.8, slightly lower than that calculated for the sphalerite deposition.

#### 4.3. Stable isotopes

##### 4.3.1.1. Carbonates: Analytical procedure and results

Samples were finely ground and reacted with 100% phosphoric acid at 25°C (McCrea, 1950). The liberated CO<sub>2</sub> was analyzed for both carbon and oxygen isotope composition on a Finnigan Matt 251 mass spectrometer. Isotope results are reported conventionally as the variation per mil relative to the PDB standard for carbon and to the SMOW for oxygen. Analytical precision is ±0.1 per mil for both elements.

Eleven samples of carbonate (3 dolomites and 8 calcites) from two veins of Eugenia mine (BE-160 and BE-217) have been analyzed. A sketch of hand specimens is shown in Fig 5. (a,b). Sample BE-160 contains dolomite-ankerite and calcite as well as the youngest calcite with textures of clearly karstic origin that fill cavities of decimetric size. The paragenetic succession is 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 and 8. Sample BE-217 is a vein 3 to 5cm thick with dolomite (217-1dol) and cal-

cite (217-2cc). Sulphide mineralization took place between the dolomitic and carbonatic phases.

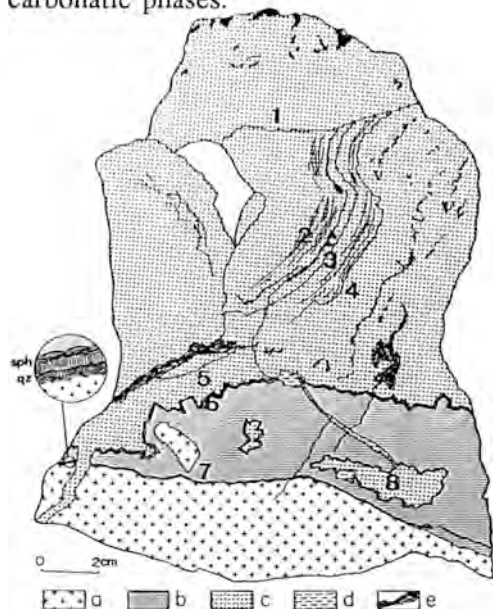


Fig 5a.- Sketch of BE-160 sample showing the position of analyzed carbonates and sulphides. a: porphyry; b: dolomite and ankerite; c: late calcite; d: galena; e: marcassite; sph: sphalerite; qz: quartz.

Esquema de la muestra BE-160 indicando la situación de los sulfuros y carbonatos analizados. a: pórfido; b: dolomita y anquerita; c: calcita tardía; d: galena; e: marcassita; sph: esfalerita; qz: cuarzo.

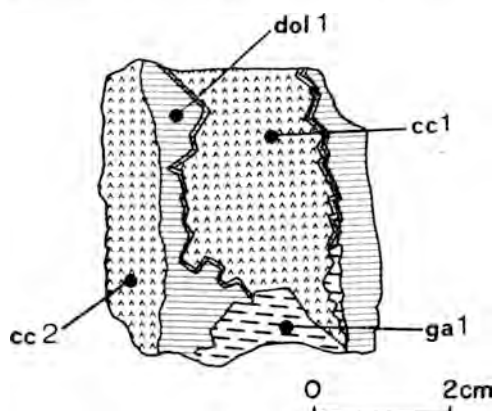


Fig. 5b.- Sketch of BE-217 sample. Symbols are the same as for fig. 5a.

Esquema de la muestra BE-217. Los símbolos coinciden con los de la figura 5a.

Analytical results of carbon and oxygen stable isotopes are presented in Table II. Calculated  $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ap})}$  and  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  in equilibrium with calcite and/or dolomite are also shown, assuming a temperature of deposition of  $150^\circ\text{C}$  and isotopic equilibrium between the carbon species in solution and the precipitating carbonates. In Fig 6 (a and b), the variations in  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  according to the depositional sequence are represented. It can be observed that for sample 217, variations in  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  are parallel, whereas in sample 160 they are not. In Fig 7, analyzed samples are represented in a  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  diagram. Mineralized carbonates are the most  $^{18}\text{O}$  depleted. Observed  $\delta^{13}\text{C}$  variations are less than 1 per mil whereas variations for  $\delta^{18}\text{O}$  are up to 4 per mil.

Table II.-  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of carbonates and fluid at  $150^\circ\text{C}$ , presented as per mil deviation respecto to PDB (carbon) and SMOW (oxygen) standards. Fluids values calculated from equations of: Bottinga (1968) (1); Shepard & Schwarcz (1970) (2); O'Neil et al., (1969) (3) and Northrop & Clayton (1966) (4). cc: calcite; dol: dolomite.

Valores de la  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  de los carbonatos y del fluido a  $150^\circ\text{C}$  representados como desviaciones en tanto por mil respecto a los estándares PDB (carbono) y SMOW (oxígeno). Los valores del fluido han sido calculados a partir de las ecuaciones de Bottinga (1968) (1); Shepard & Schwarcz (1970) (2); O'Neil et al., (1969) (3) y Northrop & Clayton (1966) (4). cc: calcita; dol: dolomita.

SAMPLE	$\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{dol}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{fluid}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$
BE-217.2 cc	-5.6	-7.1(1)	18.3	5.7(3)
BE-217.1 cc	-5.6	-7.1(1)	18.5	5.9(3)
BE-160.3 cc	-5.3		20.2	
BE-160.4 cc	-5.2		20.4	
BE-160.8 cc	-6.0		21.1	
BE-160.2 cc	-5.7		21.2	
BE-160.1 cc	-6.1		20.0	
BE-160.5 cc	-5.7		22.7	
BE-160.7 dol	-5.3	-7.9(1, 2)	19.2	2.8(4)
BE-160.6 dol	-5.5	-8.1(1, 2)	19.3	2.9(4)
BE-217.1 dol	-5.4	-8.0(1, 2)	19.7	3.3(4)

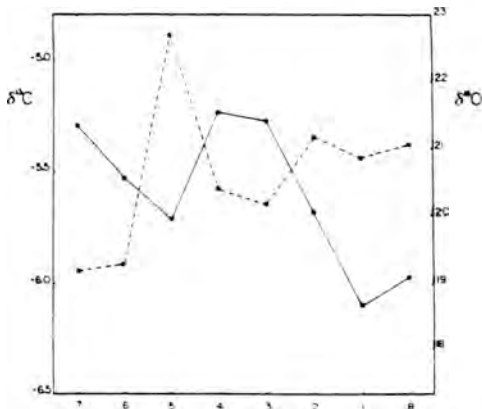


Fig. 6a.- Carbon and oxygen stable isotope data from carbonates of sample BE-160. Results are presented as per mil deviations respect to PDB (carbon), broken line, and SMOW (oxygen), solid line, standards.

Datos de los isótopos de oxígeno y carbono de los carbonatos de la muestra BE-160. Los resultados se dan como desviaciones en tanto por mil respecto a los estándares PDB (carbono) línea a trazos, y SMOW, línea continua, (oxígeno).

#### 4.3.1.2. Interpretation of results

The  $\delta^{13}\text{C}$  value of a mineral depends on the  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ , pH,  $f\text{O}_2$ , T and ionic strength of the fluid (Ohmoto, 1972). Changes in pH and T also constrain the carbon species in solution ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ). At T less than  $200^\circ\text{C}$  and pH from slightly acidic to neutral, the dominant species in solution is  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (Helgeson, 1969, Ohmoto, 1986, Anderson & Garven, 1987). According to our previously discussed data, mineralizing fluids evolved from low to basic pH and with a deposition temperature of about  $150^\circ\text{C}$ , the dominant carbon species in the fluid was  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . The  $\delta^{13}\text{C}$  of  $\text{CO}_2$  can be calculated from the  $\delta^{13}\text{C}$  of a coexisting mineral knowing the fractionation factors between the mineral and  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ap})$  ( $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2$ ) which is in turn function of temperature (Ohmoto, 1986). Calculated  $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3(\text{ap})}$  of the fluid is shown in Table II. Carbonate mineral- $\text{H}_2\text{CO}_3$  fractionation factors have been taken from Bottinga (1968).

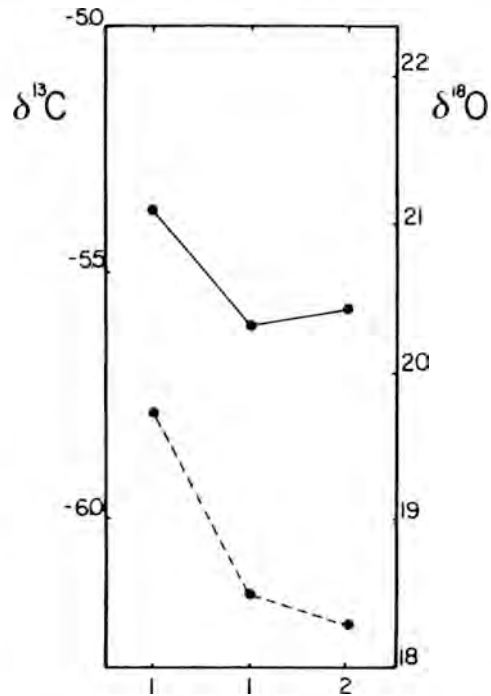


Fig. 6b.- Carbon and oxygen stable isotope data from carbonates of sample BE-217. Results and symbols are presented as in figure 6a.

Datos de los isótopos de oxígeno y carbono de los carbonatos de la muestra BE-217. Los resultados y los símbolos se presentan del mismo modo que en la figura 6a.



Fig. 7.-  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  variations in analyzed carbonates. *black dots*: calcite; *stars*: dolomite  
Variaciones de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en los carbonatos analizados. *círculos*: calcita; *estrellas*: dolomita.

Changes in deposition temperature have a certain effect on the carbon isotopic composition of carbonates. The maximum observed variations during mineralizing stage are up to 0.3 per mil. A decrease of about 30°C can cause a variation in the isotopic composition of the precipitating carbonates of about 0.9 per mil, assuming a initial T of 150°C. Thus, a decrease smaller than 30°C could explain the observed variations in the isotopic composition of the carbon species in solution. Changes in pH and  $fO_2$  have a very important effect on the  $\delta^{13}C$  of precipitating carbonates. At 150°C an increase in pH at constant  $fO_2$  can shift the isotopic composition of precipitating carbonates to heavier values; in contrast, at constant pH, variations in  $fO_2$  could give heavier or lighter  $\delta^{13}C$  values depending whether the change is towards more reducing or more oxidizing conditions (Ohmoto, 1972). Observed  $\delta^{13}C_{H_2CO_3(ap)}$  variations (-8.1 to -7.1 per mil) can also be explained by a small increase in pH at a constant  $\log fO_2$  of -48, value fixed from  $X_{FeS}$  in sphalerite (Fig 8). This hypothesis is consistent with other geochemical evidence: mineralizing fluid was originally acidic, giving rise to a sericitic alteration of wall rocks and evolved to higher pH, precipitating dolomite and calcite. Consequently, small changes in pH at constant  $fO_2$ , together with a small decrease in temperature can account for the observed  $\delta^{13}C$  variations.

Using the isotopic fractionation equation between calcite and water of O'Neil et al. (1969) and dolomite-water of Northrop & Clayton (1966), we have calculated the  $\delta^{18}O$  of the water in equilibrium with the precipitating carbonates at 150°C. Obtained values are in Table II.  $\delta^{18}O_{H_2O}$  range from +2.8 to +5.8 per mil during the mineralizing stage.

The  $\delta^{18}O$  of carbonates depends on the isotopic composition of the water of the fluid and the temperature of deposi-

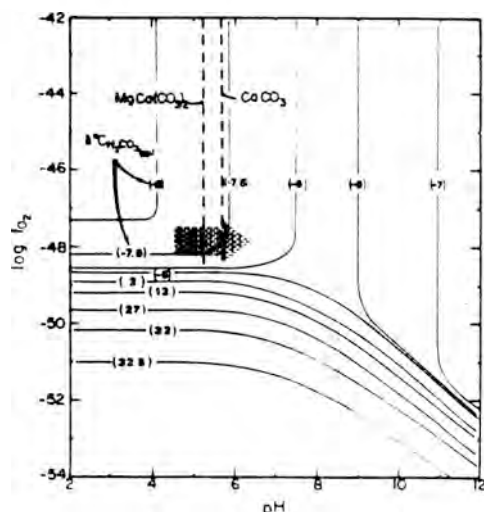


Fig. 8.- Variations in  $\delta^{13}C_{H_2CO_3(ap)}$  as function of pH and  $fO_2$ , assuming a  $T=150^\circ C$  and  $\Sigma C=0.01m$  (modified after Ohmoto, 1972). The arrow shows the evolution of the fluid during the main stage of mineralization.

Variaciones en  $\delta^{13}C_{H_2CO_3(ap)}$  en función del pH y la  $fO_2$ , suponiendo una  $T=150^\circ C$  y  $\Sigma C=0.01m$  (modificado a partir de Ohmoto, 1972). La flecha indica la evolución del fluido durante el estadio principal de mineralización.

tion. The change in  $\delta^{18}O$  of analyzed carbonates can be explained by a decrease in temperature of the fluid from dolomite to calcite precipitation at constant  $\delta^{18}O_{H_2O}$  or, alternatively, from a mixing process of two isotopically distinct fluids at a constant temperature. As data from fluid inclusions in calcite are not available, the latter hypothesis cannot be tested.

Late calcite, found in karst fillings together with marcassite show heavier  $\delta^{18}O$  and lighter  $\delta^{13}C$  values than carbonates related to mineralization. Textures, as well as isotopic data, indicate that these calcites are formed through a dissolution-precipitation process in which pre-existing vein carbonates from waters of surficial origin which carry additional organic derived carbon. The process took place at low temperature.

#### 4.3.2.1. Sulphides: Analyzed samples and results

Analyses of sulphur isotopes were performed on 5 sulphide minerals from mineralized veins: 3 galenas, 1 millerite and 1 marcassite. Paragenetic position of these minerals can be seen in figure 2. The sulphides were oxidized to sulphur dioxide using the cupric oxide combustion method at 1000°C. Evolved SO<sub>2</sub> was analyzed using a Nuclide 6-inch 60-degree ratio mass spectrometer. Sulphur isotope data are presented in terms of per mil deviation ( $\delta^{34}\text{S}\%$ ) relative to CDT standard in Table III. The standard error of each analysis is less than  $\pm 0.1$  per mil. Results show a variation in  $\delta^{34}\text{S}$  from 1 per mil in galena to -24 per mil in marcassite.

Table III.  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulphides and H<sub>2</sub>S at 150°C, respect to CDT standard. Isotopic H<sub>2</sub>S values of the fluid have been calculated from equations of Ohmoto (1972) (1) and Ohmoto & Rye (1979) (2). ga: galena; mil: millerite; mc: marcassite.

Composición isotópica del azufre de los sulfuros y del H<sub>2</sub>S del fluido a 150°C, respecto al estandar CDT. Los valores isotópicos del H<sub>2</sub>S del fluido han sido calculados a partir de las ecuaciones de Ohmoto (1972) (1) y Ohmoto & Rye (1979) (2). ga: galena; mil: millerite; mc: marcassite.

SAMPLE	$\delta^{34}\text{S}_{\text{min}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$
BE-217.1 ga	-4.8	+0.3(1)
BE-217.2 ga	-3.5	+1.6(1)
BE-160 ga	-4.6	+0.5(1)
EU-30 mill	-5.7	-6.1(2)
BE-160 mc	-24.5	

#### 4.3.2.2. Interpretation of results

Taking a temperature of deposition of 150°C, we calculated the  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  of the fluid in equilibrium with the sulphides, from the fractionation equations compiled by Ohmoto & Rye (1979). Results are shown in Table III. Assuming a

unique sulphur source, a variation in  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  between +0.3 to -6.1 per mil is observed.

Similarly to carbon, changes in T, pH and/or  $f\text{O}_2$  may change the  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  of the fluid (Ohmoto, 1972). Because a drop in temperature of <50°C (as discussed previously) would only cause shifts in  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  up to 1 per mil, it is likely that other variables ( $f\text{O}_2$ , pH) will have a more important effect on the isotopic composition of the sulphides.

In a  $f\text{O}_2$ -pH diagram with  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  contours, at 150°C and  $f\text{O}_2 = -48$  (pyrite stability field) it is seen that an increase of one unit in pH (5.5 to 6.5) produces a variation in  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  towards lighter values (Fig 9). Accordingly, it is reasona-

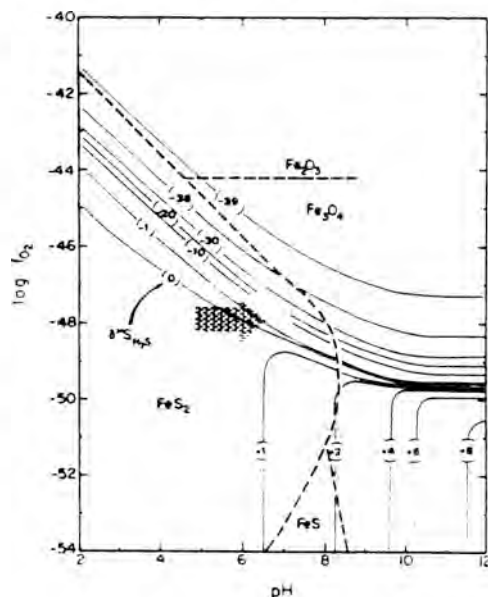


Fig. 9.- Variation in  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  as function of pH and  $f\text{O}_2$ .  $T=150^\circ\text{C}$ ,  $\Sigma\text{S}=0.001\text{m}$  and  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}=0$  per mil (adapted from Ohmoto, 1972). The arrow shows the evolution of the fluid during the main stage of mineralization.

Variación en  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  en función del pH y la  $f\text{O}_2$ .  $T=150^\circ\text{C}$ ,  $\Sigma\text{S}=0.001\text{m}$  y  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}=0$  per mil (adaptación a partir de Ohmoto, 1972). La flecha indica la evolución del fluido durante el estadio principal de mineralización.

ble to assume that changes in pH caused the  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  shifts, similar to the carbon. However a problem arises in the calculation of the  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  of the fluid. Within the pyrite stability field and at  $T < 500^\circ\text{C}$ :

$$\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} + \frac{R}{1+R} \cdot \frac{\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}}{\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}}$$

where R is the molar  $\text{SO}_4$  to  $\text{H}_2\text{S}$  ratio (Ohmoto, 1986). Since the  $f\text{O}_2$  values of R are very low ( $< 10^{-5}$ ), the value of  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  will be close to 0.3 per mil; also, assuming a  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  near 0.3 per mil, the increase of 2 log units in pH gives a shift in  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  from 0.3 to -6%, which is consistent with the calculated changes in  $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ , pH and  $\delta^{13}\text{C}$  in carbonates (Fig 8). The probable value around 0 per mil may indicate a sulphur source of magmatic origin, derived directly from a magma or from leaching magmatic sulphides.

$\delta^{34}\text{S}$  value of marcassite (-24 per mil) corresponds to a typical value of a sulphide of bacteriogenic origin. Taking into account that marcassite is found coexisting with late carbonates which show textures similar to those "cone in cone", the bacteriogenic origin of marcassite sulphur seems reasonable.

#### 4.3.3. Origin and evolution of the fluids

The  $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ ,  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  of a fluid indicate the origin of the carbon and sulphur source. These data, together with  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  of the solution are crucial for understanding the origin and evolution of the mineralizing fluids. From our data, we can deduce that the mineralizing fluid originally had an isotopic composition as follows:

$$\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2} = -8.1\text{‰}; \quad \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} = 0.3\text{‰} \quad \text{and} \quad \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 2.8\text{‰}.$$

Mineralizing solutions may acquire carbon ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  and  $\text{HCO}_3^-$ ) from dissolution of carbonate rocks, among other processes. In this case, and if equilibrium is not established between

aqueous species and carbonate minerals,  $\delta^{13}\text{C}$  values of  $\Sigma\text{CO}_2$  derived from carbonate rocks will be between -8 and +4 per mil (Ohmoto, 1986). Lighter values can be achieved when organic matter rich levels are leached. However, values as low as -7 per mil are undistinguishable from magmatic carbon, and thus, most values found in Eugenia mine carbonates are not diagnostic of a unique origin. However, the lighter values (-8.1 per mil) seem to indicate a probable crustal component in the carbon isotopic composition.

$\delta^{18}\text{O}$  values are indicative of the origin of the water. In this case a  $\delta^{18}\text{O} = 2.8$  per mil clearly indicates an exchanged water of surficial origin (meteoric, connate or seawater). Isotopically light water can become heavier through isotopic exchange with rocks. Also an increase in salinity of the fluid can cause an increase in the  $\delta^{18}\text{O}$  of the solution (Sheppard, 1986). Magmatic water is clearly excluded in the mineralizing process at Eugenia mine.

$\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  values close to 0 per mil may indicate either a magmatic source or sulphur acquired through leaching sulphides of magmatic origin. The absence of magmatism contemporaneous with the mineralization, and the water isotopic composition of the fluid seem to support leaching magmatic sulphides.

From isotopic data we can conclude that mineralizing fluids of surficial origin that leached the metasediments and intrusive rocks, acquiring sulphur and metals, were channelized through major fracture systems where the sulphide-carbonate association precipitated, mainly due to pH and temperature decrease. Both changes are consistent with the observed isotopic variations in carbonates and sulphides as well as with other geochemical evidence (alteration and dolomite to calcite precipitation).



### 5. Ore transport: a discussion

Sulphide deposition is caused by changes in the parameters controlling the solubility of metals: the salinity of the fluids, temperature, pH,  $fO_2$ ,.... In many cases, all these may have been parameters controlling the same deposit. However, in Bellmunt and during the main mineralizing phase (galena-ankerite-calcite) it seems that the destabilization of metal complexes is caused by changes in pH and probably a decrease in temperature, from 150 to 120°C.

From our geochemical data it is possible to calculate the amount of metal (Pb or Zn) that could be transported in a  $H_2S$  containing solution. Knowing the molality of the solution, and its pH, T,  $fO_2$ ,  $a_{S_2}$  and  $a_{CO_2}$  we can calculate the galena solubility from the Seward's (1984) data on metal complexes equilibria, using the procedure described by Henley (1984). At a neutral pH (5.8 for a 3 m solution with 50% NaCl and 50%  $CaCl_2$  at 150°C), the amount of dissolved Pb in equilibrium with galena is 0.3ppb a quantity much below the reasonable estimated limit to form a deposit. The appropriate pH value for a solution to transport at least 1ppm of lead (Honor, 1979) to form a deposit is 4.05; at these conditions dolomite is unstable and any previously precipitated would dissolve (Fig. 10). Textures indicating dolomite dissolution have not been observed, rather the dolomite-galena contact is neat, indicating more basic conditions of deposition. Moreover, with a pH close to 4, kaolinite is the stable silicate phase, whereas alteration at Eugenia mine is dominated by muscovite indicating again, a more basic fluid.

Similar calculations with sphalerite yield the same results. At neutral pH, only up to 26.2ppb of Zn can be in solution in equilibrium with sphalerite. Again, for the solution to be able to

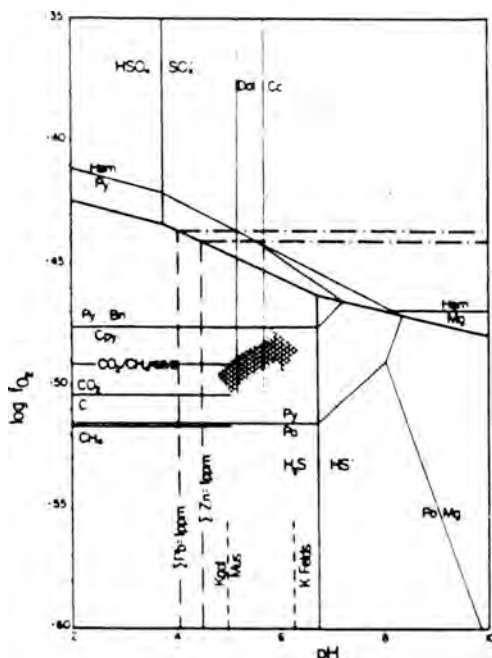


Fig. 10.- pH- $\log fO_2$  diagram with the mineral stability fields at 150°C,  $\Sigma S=0.001m$ ,  $\Sigma C=0.01m$  and  $a_{K^+}=0.03$ . The arrow shows the evolution of the fluid during the main stage of mineralization.

Diagrama pH- $\log fO_2$  con los campos de estabilidad mineral a 150°C,  $\Sigma S=0.001m$ ,  $\Sigma C=0.01m$  y  $a_{K^+}=0.03$ . La flecha indica la evolución del fluido durante el estadio principal de mineralización.

transport 1ppm of Zn, pH should be around 4.5 and dolomite would dissolve. At these conditions, if metal transport is made by means of chloride complexes and sulphur exists as  $H_2S$  in the solution, flow of enormous amounts of fluid during an unreasonable period of time, would be necessary.

If transport of metals is made as sulphide complexes, the amount of Pb and Zn in solution would be even smaller:  $10^{-27}$  and 0.6 ppb respectively, at neutral pH.

Although no isotopic evidence is available, thermodynamic data on solubility and transport of metals could be explained by means of a fluid mixing model.

This would require a  $H_2S$  bearing solution and a metal carrying fluid of different origin, that mixed at the depositional site. Evidence on the mixing of fluids has not been found, although since just the upper two levels of the mine are accessible, we lack systematic sampling. However, this problem is common in many low temperature deposits and it remains unsolved (Barton, 1981).

## 6. Conclusions

From the obtained data several conclusions can be drawn:

1.- Veins of galena-carbonate (dolomite-ankerite-calcite) composition are enclosed in fractures affecting porphyry dykes and metasediments. Igneous rocks are altered to a sericite-chlorite association.

2.- Mineral deposition took place at fluid conditions of  $\log fO_2$  between -48 and -50;  $T=150^\circ C$ ; salinity of 15% wt. NaCl eq.; pH between 5 and 6.2 and at a maximum estimated pressure of 1 Kb.

3.- Isotopic composition of the fluids are:  $\delta^{18}O_{H_2O} = 2.5$  per mil,  $\delta^{34}S_{\Sigma S} = 0.3$  per mil and  $\delta^{13}C_{CO_2} = -8$  per mil, suggesting that mineralizing fluids were brines of evolved meteoric water origin that leached the igneous and metasedimentary rocks, taking carbon, sulphur and metals. Minerals were deposited in highly fractured zones. Late stages (calcite-marcassite) were dominated by meteoric waters that partially dissolved the preexisting vein carbonates. During this stage a bacteriogenic activity was present, as shown by the isotopic composition of marcassite ( $\delta^{34}S = -24$  per mil).

4.- Variations in the isotopic compositions of carbonates and sulphides are compatible with a pH shift from 5 to 6.2 as shown by the dolomite-calcite succession within the muscovite stability field.

5.- Metal transport under the above conditions, as chloride complexes, is not

very efficient (0.3 ppb of Pb and 26.2 ppb of Zn). Metals could only be efficiently transported at  $pH < 4$ , which would cause the dissolution of the previously deposited dolomite, but dolomite textures do not indicate dissolution. Two facts could explain this apparent contradiction: a) metals and sulphur were transported in different fluids or, b) other unknown mechanisms of metal transport took place. The first hypothesis is not supported by the available isotopic and geochemical data. The second is a matter of debate among researchers on this type of low temperature deposits.

6.- This type of low temperature mineralization, enclosed in Hercynian metasediments and igneous rocks are similar to those described in other areas of Europe and N Africa. In these places, they are of Permian age (Jebrak, 1984) and are situated in the external zones of the Hercynian orogen. Eugenia mine veins, postdate the carboniferous metasediments and do not crosscut the overlying lower Triassic red-beds. Consequently, the age of mineralization could also be Permian.

## Acknowledgments

We wish to thank Danny M. Rye from the Department of Geology and Geophysics of Yale University for allowing us to use his stable isotope laboratory. His comments and suggestions on the manuscript were also very helpful. Raman microprobe analyses were performed by Claire Beny at the CNRS in Orleans.

Part of this work was carried out during a stay at Yale University of one of us (E.C.) financed through a Ministerio de Educación y Ciencia grant.

## References

- Anderson, G.M. & Garven, G. (1987): Sulfate-Sulfate-Carbonate associations in Mississippi

- Valley-type lead-zinc deposits., *Econ. Geol.*, 82, 482-488.
- Barton, P.B.J. (1981): Physical chemical conditions in ore deposition., *In*, Rickard, D.T. & Wickman, F.E. (eds): "Chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures". Pergamon, 509-526.
- Behr, H.J.; Horn, E.E.; Frenzel-Beyme, K. & Reutel, Ch. (1987): Fluid inclusion characteristics of the variscan and postvariscan mineralizing fluids in the Federal Republic of Germany., *Chem. Geol.*, 61, 273-285.
- Bottinga, Y. (1968): Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide water., *J. Phys. Chem.*, 72, 800-808.
- Canals, A. (1989): Contribucio a la genesi dels filons de baixa temperatura dels Catalanids., Tesis doc., Univ. Barcelona (Unpublished).
- Hanor, I.S. (1979): The sedimentary genesis of hydrothermal fluids., *In*, Barnes, H.L. (ed): "Geochemistry of hydrothermal ore deposits", 2nd ed. John Wiley and sons, 137-168.
- Helgeson, H.C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures., *Am. Jour. Sci.*, 267, 729-804.
- Helgeson, H.C.; Delany, J.M.; Nesbitt, H.W. & Bird, D.K. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals., *Am. Jour. Sci.*, 278A, 1-221.
- Henley, R.W. (1984): Metals in hydrothermal fluids., *In*, Robertson, J.M. (ed): "Fluid mineral equilibria in hydrothermal systems", *Rev. in Econ. Geol.*, 1, 115-128.
- Jebrak, M. (1984): Contribution à l'histoire naturelle des filons (F-Ba) du domaine varisque français marroccain. Essai de caractérisation structurale et géochimie des filons en extension et en décrochement., *Documents du BRGM*, 99.
- McCrea, J.M. (1950): On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale., *Jour. Chem. Phys.*, 18, 849-857.
- Melgarejo, J.C. (1987): Estudi geològic i metallogenètic del Paleozoic del sud de les Serralades Costaneres Catalanes., Tesis doc., Univ. Barcelona. (Unpublished).
- Northrop, D.A. & Clayton, R.N. (1966): Oxygen isotope fractionations in systems containing dolomite., *Jour. Geol.*, 74, 174-196.
- Ohmoto, H. (1972): Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits., *Econ. Geol.*, 67, 551-578.
- Ohmoto, H. (1986): Stable isotope geochemistry of ore deposits., *In*, Valley, J.M. et al., (eds): "Stable isotopes in high temperature geological processes", *Rev. Mineral.*, 16, 491-556.
- Ohmoto, H. & Rye, R.O. (1979): Isotopes of sulfur and carbon., *In*, Barnes, H.L. (ed): "Geochemistry of hydrothermal ore deposits", 2nd ed. John Wiley and sons, 509-567.
- O'Neil, J.R.; Clayton, R.N. & Mayeda, T.K. (1969): Oxygen isotope fractionations in divalent metal carbonates., *Jour. Chem. Phys.*, 51, 554-557.
- Potter, R.W. & Brown, D.L. (1977): The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 500°C at pressures up to 2000 bars based on regression of available data in literature., *Bull. U.S. Geol. Surv.*, 1421-c, 36p.
- Robie, R.A.; Hemingway, B.S. & Fisher, J.R. (1978): Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298.15°K an 1 bar (10 pascals) pressure and higher temperatures., *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1452, 456p.
- Roedder, E. (1984): Fluid inclusions., *Rev. Mineral.*, 12. *In*, Ribbe, P.H. (Ed). Mineral. Soc. America.
- Scott, S.D. & Barnes, H.L. (1971): Sphalerite geothermometry and geobarometry., *Econ. Geol.*, 66, 653-699.
- Seward, T.M. (1984): The formation of the lead (II) chloride complexes to 300°C: A spectrophotometric study., *Geochem. Cosmochim. Acta*, 48, 121-134.
- Sheppard, S.M.F. (1986): Characterization and isotopic variations in natural waters., *In*, Valley, J.M. et al., (eds): "Stable isotopes in high temperature geological processes", *Rev. Mineral.*, 16, 165-181.
- Sheppard, S.M.F. & Schwarcz, H.P. (1970): Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between metamorphic calcite and dolomite., *Contr. Mineral. petrol.*, 26, 161-198.
- Soler, A. & Ayora, C. (in press): Gold-bearing arsenopyrite bodies in skarns from Alt Urgell, Central Pyrenees, Spain., *In*, Augustithis, S.S. (ed): "Skarns their genesis and me-

tallogeny".

Sverjensky, D.A. (1986): Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits., *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 14, 177-199.

Walshe, J.D. (1986): A six component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal systems., *Econ. Geol.*, 81, 681-703.

## Peculiaridades de las mineralizaciones de la mina San Juan (Los Jarales, Carratraca) en el contexto de los depósitos de Cr-Ni de los mazizos ultramáficos Bético-Rifeños

Fernando GERVILLA (1); Purificación FENOLL HACH-ALI (1); José TORRES RUIZ (1) Y Marc LEBLANC (2)

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Instituto Andaluz de Geología Mediterránea (C.S.I.C.-Univ. Granada). Avda. Fuentenueva s/n. 18002 Granada. España.

(2) Centre Geologique et Geophysique. USTL. Place Eugene Bataillon. 34060 Montpellier cedex. Francia.

### Abstract

The San Juan Mine is enclosed in highly tectonized and serpentized peridotites which show mineralogical features corresponding to the Ariegite subfacies of the spinel-lherzolite facies.

The main mineral association include chromite, Ni-arsenides, cordierite and minor pyroxene, and displays the following mineralogical and textural features : a) there is clinopyroxene instead of orthopyroxene; b) high arsenide/chromite ratio with a high relative proportion of maucherite; c) highest Au and Platinum-Group elements contents; d) cordierite is plastically deformed and it is associated with plagioclase and phlogopite which show granoblastic and poikylitic textures with inclusions of cordierite and/or chromite; e) the chromite occurs as polygonal aggregates (sometimes made up of corroded grains) or as isolated skeletal crystals; the latter show a higher Cr content and a positive correlation between their  $Cr/R^{3+}$  and the Na content of the coexisting plagioclase. Note that these features are partly different from the other Cr-Ni mineralizations in the Serrania de Ronda.

The deformational mechanism mixed the former chromite-Ni arsenide ores with the residual liquids leading to a plagioclase crystallization either on the previous mineral assemblage or as late discordant veins fillings. These aluminous liquids partly dissolved the chromite crystals and the new Cr-bearing liquid gave rise to a later crystallization of the skeletal chromites coeval with plagioclase.

**Key words:** chromite, Ni-arsenide ores, ultramafic rocks, Cordillera Bética, Rif.

**Resumen.** La mina San Juan está enclavada en peridotitas muy tectonizadas y serpentizadas, correspondientes a facies de Lertzolitas con espinela (subfacies Ariegita).

La asociación mineral, constituida por cromita-arseniuros de Ni-cordierita-(piroxeno), presenta las siguientes características mineralógicas y texturales, las cuales son parcialmente diferentes del resto de las mineralizaciones de Cr-Ni de la serranía de Ronda: a) presencia de clinopiroxeno en lugar de ortopiroxeno; b) alta razón de arseniuros/cromita, con elevada proporción de maucherita; c) elevados contenidos en Au y elementos del grupo del platino; d) la cordierita está deformada plasti-

camente y aparece asociada a plagioclasa y flogopita, las cuales muestran texturas granoblásticas y poikiliticas con inclusiones de cordierita y/o cromita; e) la cromita se presenta como agregados poligonales más o menos corroídos, o como cristales esqueléticos, mostrando estos últimos mayor porcentaje de Cr y una correlación positiva entre Cr/R<sup>3+</sup> y el contenido en Na de la plagioclasa.

El mecanismo de deformación puso en contacto la mineralización ya existente con los líquidos residuales, de forma que la plagioclasa cristalizó: bien sobrepuesta a la asociación mineral previa, o bien en venas tardías discordantes con la foliación generada. Estos líquidos aluminicos disolvieron parte de la cromita y el Cr incorporado al líquido precipitó más tarde en presencia de plagioclasa dando lugar a las cromitas esqueléticas.

**Palabras clave:** cromita, arseniuros-Ni, rocas ultramáficas, cordillera Bética, Rif.

## Introducción

En los macizos de rocas ultramáficas que afloran en la región de la Serranía de Ronda (Cordillera Bética occidental, Sur de España) y en el Rif (Norte de Marruecos) existe un conjunto de mineralizaciones magmáticas en las que se han diferenciado tres tipos principales: (1) mineralizaciones de cromita (tipo Cr), (2) mineralizaciones de cromita-arseniuros de níquel (tipo Cr-Ni), y (3) Mineralizaciones de sulfuros de Fe-Ni-Cu con grafito (tipo S-G) (Gervilla et al., 1988; Gervilla y Leblanc, 1990).

Aunque actualmente no existe ninguna explotación en activo, destacan, por su importancia histórica, las minas de níquel del distrito de Los Jarales, situados en el macizo de Carratraca, al sur del pueblo del mismo nombre (Orueta, 1917). En este distrito, la mina San Juan es quizá la más importante. En ella se ha observado una asociación mineral con unas características texturales peculiares que la diferencian del conjunto de las otras mineralizaciones de Cr-Ni, y que, por otra parte, aportan valiosos datos para comprender la génesis de las mismas. En este trabajo se pretende poner de manifiesto las citadas peculiaridades y discutir su papel en la interpretación genética de las mineralizaciones Cr-Ni betico-ribeñas.

## Contexto geológico

En la Cordillera Bética Occidental, las

peridotitas encajan dentro del Dominio Cortical de Alborán (Balanyá y García-Dueñas, 1987, 1988), en materiales pertenecientes al Complejo Alpujarride, y constituyen la base de una unidad tectónica (Manto de Los Reales) (Navarro-Vila y Tubía, 1983) integrada, además, por una secuencia metapelítica que muestra un grado metamórfico creciente hacia el contacto con las rocas ultramáficas (Loomis, 1972; Torres-Roldán, 1981; Tubía, 1988).

El macizo de Carratraca es el más septentrional de los existentes en la región y aflora, junto a las metapelitas del manto de Los Reales, en una semiventana tectónica bajo los materiales de "flysh" que constituyen el complejo de Alozaina (Soto y Gervilla, 1990). En este macizo, y siguiendo el esquema de diferenciación de facies de las lertzolitas del macizo de Ronda propuesto por Obata (1980), se han identificado facies de lertzolitas con granate y de lertzolitas con espinela (subfacies Ariegita y Seiland), ordenadas en este sentido desde el contacto con los materiales metapelíticos suprayacentes hasta los afloramientos de peridotitas estructuralmente más bajas. En estos últimos se reconocen facies de transición entre las lertzolitas con espinela y las lertzolitas con plagioclasa.

La mina de San Juan se localiza al norte del distrito minero de Los Jarales (Fig. 1), en una zona fuertemente tectonizada y serpentinizada, junto al contacto con los sedimentos detríticos del Complejo de Alozaina. En este área las

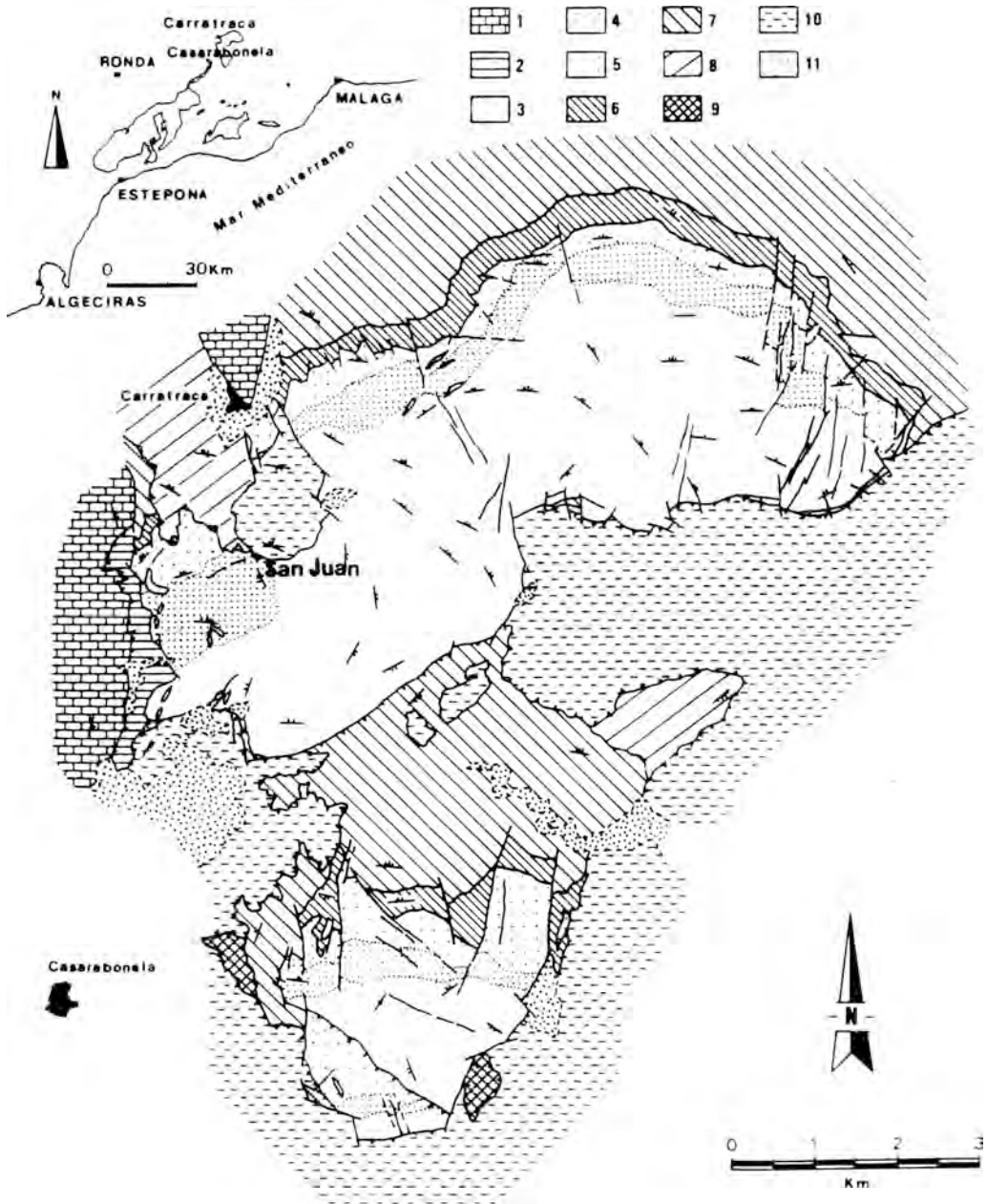


Figura 1.- Situación geológica de la mina San Juan en relación con los macizos ultramáficos de Carratraca y La Robla (según Soto y Gervilla, 1990):  
 1) Dorsal; 2) manto de Ojén-Guadaiza (Unidad de Blanca); 3) lertzolitas con espinela (subfacies Seiland); 4) lertzolitas con espinela (subfacies Ariegita); 5) lertzolitas con granate; 6) kinzigitas; 7) gneises y migmatitas; 8) micaesquistos-filitas; 9) complejo Maláguide; 10) complejo de Alosaina; 11) Mioceno superior y Plio-Cuaternario.

peridotitas están bastante serpentinizadas, si bien se suelen reconocer las características mineralógicas y texturales de las subfacies Ariegita de las lertzolitas con espinela.

### Morfología de la mineralización

La observación directa de la mineralización no ha sido posible ya que la Mina de San Juan se encuentra actualmente inundada. Los datos que se conocen sobre su estructura y la morfología de los cuerpos minerales provienen de la comunicación oral de antiguos mineros del pueblo de Carratraca y de la documentación aportada por Alvarez de Linares (1851) (en Orueta, 1917). Según estas fuentes, la mina estaba estructurada en tres plantas a las que se accedía mediante un pozo de unos 90 metros. La mineralización de cromita-arseniuros de níquel se presenta en forma de nódulos subsféricos incluidos en cuerpos lenticulares arrosariados que se alinean en dirección SW-NE.

Esta orientación coincide con la que presentan los contactos entre las facies minerales de las lertzolitas (Fig. 1), y permite suponer que la mineralización se dispone de forma concordante respecto a la foliación de las rocas encajantes. Sin embargo, en diversas muestras de mano se observa que la mineralización se encuentra plegada isoclinalmente y las rocas encajantes están muy fracturadas y serpentinizadas.

### Asociación mineral

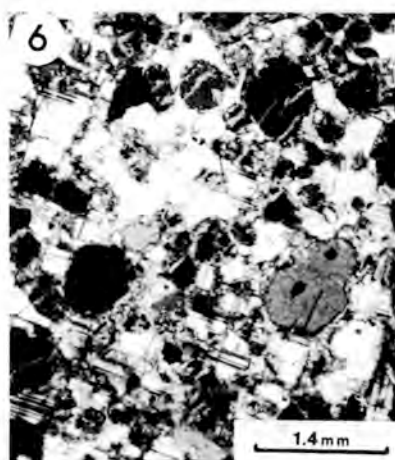
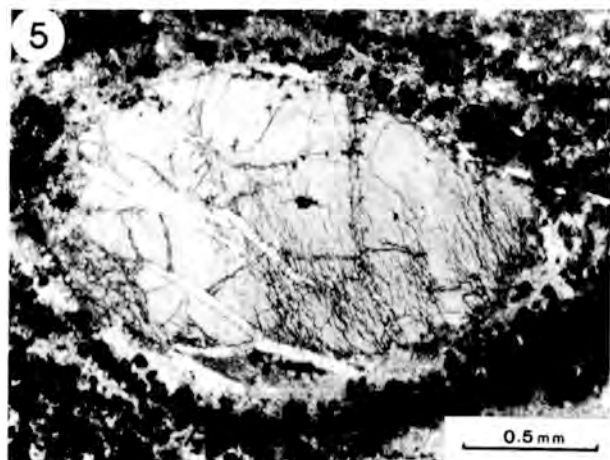
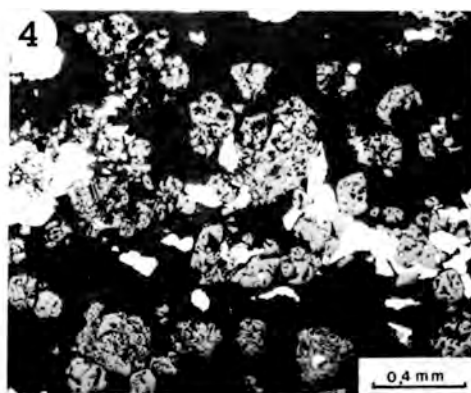
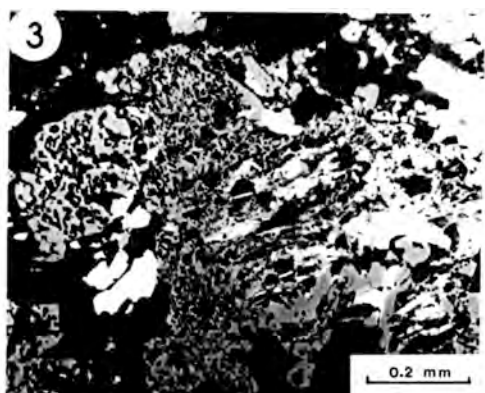
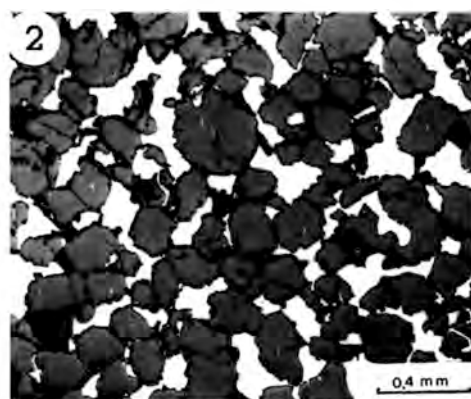
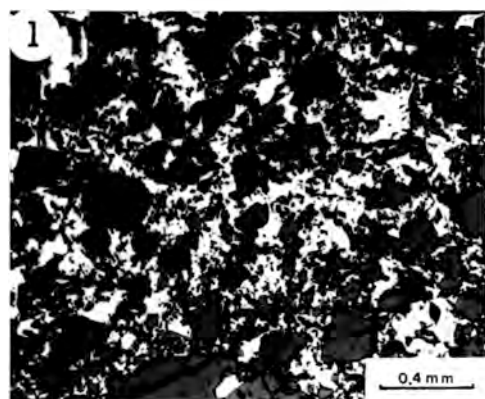
Los minerales más importantes de la asociación encontrada en la Mina San Juan son cromita, niquelina y maucherita. En menores proporciones aparecen también rutilo, westerveldita, pirrotina, pentlandita, calcopirita, cubanita, ilmenita, millerita, pirita y oro nativo. La ganga está constituida por cordierita, plagiocla-

sa y flogopita, con trazas de clorita, mica blanca, apatito, circón y turmalina. Localmente la ganga puede estar formada también por clinopiroxeno, anfíbol y cloritas.

El patrón textural más frecuente en las zonas masivas de menas está constituido por un mosaico de cristales poligonales de cromita (de 0.2 a 0.3 mm de tamaño) con los arseniuros de níquel rellenando los espacios intergranulares (la relación volumétrica arseniuros/cromita suele ser superior a 0.2). Los óxidos de titanio aparecen bien como finas lamelas ( $< 5 \mu$  de grosor) de exsolución en la cromita, o bien como cristales intergranulares. Los agregados de cromita a menudo se encuentran fracturados según unas direcciones preferentes (fracturas de "pull apart"; Oen, 1973), las cuales suelen estar rellenas de arseniuros de níquel y/o silicatos de alteración (especialmente clorita). En determinados casos, una mayor intensidad en la deformación da lugar a texturas cataclásticas en la cromita. Así mismo, este mineral puede presentar bordes corroídos y huellas de disolución. No obstante, el rasgo más característico de la cromita en la mina San Juan es la presencia de grandes cristales esqueléticos (hasta 1 mm) con numerosas inclusiones de plagioclasa, flogopita, niquelina y/o maucherita. Las cromitas esqueléticas se presentan a menudo como inclusiones en cristales de flogopita con textura poikilítica, aunque normalmente se disponen en los contactos entre cordierita y venas tardías de plagioclasa. Texturalmente existen pasos graduales entre las cromitas poligonales a las esqueléticas. (Fotos 1 a 6).

La niquelina y la maucherita son los arseniuros de níquel más abundantes. La niquelina representa entre el 70 y el 80% del volumen total de arseniuros mientras que la maucherita representa alrededor del 25%. La niquelina exhibe puntualmente lamelas de exsolución polifásicas





FOTOS: 1) Cromita cataclástica dentro de niquelina. 2) Cristales de cromita corroídos. 3 y 4) Cromitas esqueléticas asociadas a plagioclasa y flogopita. 5) Porfiroblasto de cordierita deformado plásticamente; se observan fracturas de "pull apart" y otras más gruesas, posteriores y discordantes. 6) Plagioclasa con textura poikilitica con inclusiones de cordierita que preservan fracturas de "pull apart".

de sulfuros (pirrotina, pentlandita, calcopirita y/o cubanita), que sugieren que dicho mineral se formó a una temperatura anormalmente elevada, tal y como señalan Oen et al (1971) y Gervilla y Leblanc (1990). La niquelina se encuentra recristalizada estaticamente, lo que oblitera signos anteriores de deformación, y removilizada rellenando fracturas de "pull apart" en la cromita. La maucherita se encuentra bien aislada como transformación de la niquelina, o bien como cristales intercrecidos con westerfeldita, dispuestos en los bordes de fracturas tardías y se forma concomitantemente con los procesos de serpentinización de la roca de caja. Los contactos entre niquelina y maucherita son lugares preferenciales para la localización de granos de oro nativo, el cual se encuentra en solución sólida en la niquelina y es expulsado de la red durante el proceso de transformación a maucherita.

En relación con los minerales de la ganga, la cordierita es la fase más abundante y muestra unas características texturales netamente distintas del resto de los minerales primarios (plagioclasa, flogopita, apatito, circón y turmalina). Suele presentarse como porfiroblastos (> 1mm) más o menos rodeados de cromita y niquelina (cordieritas ocluidas de Oen, 1973). Sin embargo, este esquema textural se encuentra modificado en zonas con intensa deformación, en donde los cristales de cordierita exhiben formas lenticulares imbricadas con numerosas fracturas perpendiculares a la dirección de máximo alargamiento. La dirección de fracturación coincide con la de las fracturas de "pull apart" de las cromitas adyacentes. Estos rasgos texturales indican un régimen de deformación plástica, con un comportamiento rígido de la cordierita en la que se origina un estiramiento mineral paralelo a la foliación generada y la formación de fracturas de "pull apart" perpendiculares.

La plagioclasa y la flogopita, por el contrario, nunca muestran signos de deformación. Suelen cristalizar superpuestas a la asociación cromita-niquelina-cordierita o bien en relación con filoncillos de escala milimétrica discordantes a la foliación. En la charnela de pliegues isoclinales se ha observado la cristalización de grandes cristales de plagioclasa con textura poikilítica, que engloban granos de cromita y cordierita con fracturas de "pull apart", junto a cristales poikilíticos de flogopita con inclusiones de cromitas esqueléticas. Los filoncillos suelen ser de plagioclasa con granos subredondeados a subidiomorfos de apatito y circón, y cristallitos intergranulares dispersos de turmalina; la flogopita suele cristalizar en los bordes de los mismos asociada con y/o incluyendo cristales esqueléticos de cromita.

Como un caso excepcional, las menas de cromita y niquelina están asociadas a clinopiroxeno. Este mineral se presenta como granos suredondados de tamaño milimétrico parcialmente alterados a anfíbol y clorita.

### Quimismo

La composición de las distintas fases que constituyen la mineralización (Tablas I a III) pone de manifiesto que entre los minerales de las menas, la cromita presenta unos márgenes composicionales muy amplios, con contenidos en Zn y V inusualmente elevados (Tabla I). Las variaciones en la composición química de la cromita dependen del mineral de la ganga al que se encuentre asociada. Así, (Fig. 2) las cromitas asociadas a clinopiroxeno muestran unas relaciones  $XMg (=Mg/\Sigma R^{2+})$  y  $YCr (=Cr/\Sigma R^{3+})$  mayores que las cromitas poligonales asociadas a cordierita, y estas a su vez, muestran una mayor relación  $XMg$  y menor  $YCr$  que las cromitas esqueléticas formadas con plagioclasa y flogopita. Dentro de este

Tabla I.- Composición química de las cromitas.

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
MgO	6.77	7.00	7.13	7.07	7.15	7.19	7.80	8.43	8.14	8.21	8.06
FeO	26.26	25.03	24.68	24.98	25.03	24.90	24.31	23.67	23.83	23.71	24.07
ZnO	0.67	0.74	0.85	0.57	0.98	1.00	0.44	0.41	0.53	0.41	0.60
MnO	0.26	0.42	0.28	0.30	0.33	0.36	0.21	0.23	0.21	0.31	0.27
TiO <sub>2</sub>	0.29	0.15	0.40	0.39	0.37	0.29	0.32	0.25	0.22	0.36	0.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37	--	--	--	--	--	1.01	0.85	0.54	0.64	1.32
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.39	1.46	1.50	1.56	1.53	1.41	1.08	1.06	1.06	1.11	1.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.99	28.97	28.42	28.40	28.54	28.59	25.40	28.65	28.48	27.30	25.87
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.42	38.73	38.40	38.85	38.85	38.28	41.23	37.89	37.84	39.11	40.74
	102.42	102.50	101.64	102.13	102.78	102.02	101.80	101.44	100.89	101.15	102.41
Cationes por 32 Oxigenos											
Mg	2.47	2.54	2.61	2.57	2.59	2.62	2.88	3.07	2.98	3.01	2.95
Fe <sup>++</sup>	5.39	5.09	5.07	5.11	5.09	5.10	5.03	4.83	4.90	4.88	4.94
Zn	0.12	0.13	0.15	0.10	0.18	0.18	0.08	0.07	0.09	0.07	0.11
Mn	0.05	0.09	0.06	0.06	0.07	0.07	0.04	0.05	0.05	0.06	0.05
Ti	0.05	0.03	0.07	0.07	0.07	0.05	0.06	0.04	0.04	0.06	0.06
Fe <sup>+++</sup>	0.07	--	--	--	--	--	0.19	0.15	0.10	0.12	0.24
V	0.27	0.28	0.29	0.31	0.29	0.28	0.21	0.21	0.21	0.22	0.22
Al	8.09	8.31	8.22	8.18	8.18	8.25	7.41	8.24	8.25	7.93	7.49
Cr	7.46	7.46	7.45	7.51	7.47	7.41	8.07	7.31	7.36	7.62	7.91
	23.97	23.93	23.92	23.91	23.94	23.96	23.97	23.97	23.98	23.97	23.97

	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16	C-17	C-18	C-19	C-20	C-21	C-22
MgO	7.43	6.77	8.02	8.04	7.91	7.07	5.32	5.05	5.00	4.82	7.25
FeO	25.14	25.25	23.92	24.04	23.92	25.09	27.38	28.75	23.34	28.65	24.95
ZnO	0.41	0.50	0.44	0.52	0.68	0.35	0.40	0.80	0.70	0.86	1.29
MnO	0.28	0.36	0.27	0.16	0.30	0.27	0.53	0.20	0.23	0.27	0.20
TiO <sub>2</sub>	0.30	0.30	0.34	0.36	0.34	0.26	0.28	0.28	0.17	0.31	1.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	--	--	--	0.43	0.22	--	1.99	1.48	2.30	--
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.12	1.07	1.06	1.06	1.07	1.04	0.97	1.33	1.41	1.53	1.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27.51	24.56	28.14	27.74	27.64	26.33	25.35	33.52	34.01	32.66	36.12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.30	41.96	38.72	39.03	38.17	39.85	40.34	27.38	26.58	27.29	27.10
	101.89	100.77	100.93	100.94	100.47	100.47	100.78	99.29	97.93	98.68	99.61
Cationes por 32 Oxigenos											
Mg	2.72	2.55	2.94	2.95	2.92	2.64	2.01	1.87	1.88	1.81	2.61
Fe <sup>++</sup>	5.17	5.33	4.92	4.96	4.96	5.26	5.81	5.99	5.96	6.03	5.04
Zn	0.07	0.09	0.08	0.09	0.12	0.06	0.07	0.15	0.13	0.16	0.23
Mn	0.06	0.08	0.05	0.03	0.06	0.06	0.11	0.04	0.05	0.06	0.04
Ti	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.03	0.06	0.20
Fe <sup>+++</sup>	0.07	--	--	--	0.08	0.04	--	0.37	0.28	0.43	--
V	0.22	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.20	0.26	0.28	0.31	0.31
Al	7.97	7.30	8.16	8.06	8.08	7.78	7.64	9.85	10.09	9.70	10.29
Cr	7.64	8.37	7.54	7.61	7.49	7.89	8.09	5.40	5.29	5.43	5.18
	23.97	23.98	23.36	23.97	23.98	23.99	23.98	23.98	23.99	23.99	23.90

Tabla I.- (Continuación)

	C-23	C-24	C-25	C-26	C-27	C-28	C-29	C-30	C-31	C-32	C-33
MgO	6.92	7.32	7.11	7.24	6.34	6.91	6.81	5.31	6.63	6.89	2.97
FeO	25.64	25.78	25.56	25.20	26.32	26.64	26.12	27.62	25.67	26.51	30.43
ZnO	1.15	1.35	1.50	1.26	1.09	0.56	0.79	0.71	0.75	0.62	0.29
MnO	0.32	0.20	0.23	0.38	0.23	0.18	0.24	0.33	0.24	0.26	0.28
TiO <sub>2</sub>	0.19	0.28	0.33	0.16	0.07	0.28	0.16	0.22	0.22	0.36	0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	0.45	-	0.82	0.42	0.03	0.03	0.05	-	-	2.35
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.52	1.46	1.43	1.35	1.43	1.50	1.51	1.55	1.30	0.98	1.76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.03	34.06	36.78	33.63	32.50	33.51	34.57	27.69	33.24	32.83	18.92
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.95	29.94	26.68	29.89	30.96	31.71	29.28	37.00	32.02	32.48	45.16
	99.85	100.75	99.63	99.93	99.35	101.53	99.65	100.48	100.06	100.94	102.48

Cationes por 32 oxigenos

Mg	2.53	2.61	2.57	2.64	2.34	2.48	2.48	1.99	2.42	2.50	1.16
Fe <sup>++</sup>	5.27	5.23	5.17	5.16	5.46	5.38	5.34	5.82	5.25	5.40	6.64
Zn	0.21	0.24	0.27	0.23	0.20	0.10	0.14	0.13	0.13	0.11	0.05
Mn	0.06	0.04	0.05	0.08	0.05	0.04	0.05	0.07	0.05	0.05	0.06
Ti	0.03	0.05	0.06	0.03	0.01	0.05	0.03	0.04	0.04	0.06	0.03
Fe <sup>+++</sup>	0.02	0.08	0.00	0.15	0.08	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.46
V	0.30	0.28	0.28	0.26	0.28	0.29	0.30	0.31	0.25	0.19	0.37
Al	9.56	9.74	10.49	9.69	9.51	9.53	9.95	8.23	9.59	9.42	5.82
Cr	6.01	5.74	5.11	5.78	6.07	6.05	5.66	7.38	6.20	6.25	9.32
	23.99	24.01	24.00	24.02	24.00	23.93	23.95	23.98	23.93	23.98	23.91

	C-34	C-35	C-36	C-37	C-38	C-39	C-40	C-41	C-42	C-43	C-44
MgO	2.64	5.69	2.61	5.29	2.28	4.53	2.51	2.80	7.31	7.58	6.91
FeO	30.70	25.98	28.77	26.95	28.72	27.67	28.86	28.76	24.58	24.83	24.71
ZnO	0.30	0.81	0.90	1.08	1.08	1.01	0.97	0.63	1.15	1.14	4.36
MnO	0.41	0.31	0.50	0.31	0.49	0.34	0.54	0.47	0.37	0.31	0.40
TiO <sub>2</sub>	0.11	0.27	0.07	0.10	0.09	0.11	0.10	0.07	0.18	0.08	0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.13	7.81	1.95	1.53	1.61	1.17	1.74	2.05	-	0.40	0.00
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.81	1.55	1.25	1.04	1.04	1.06	1.01	1.06	1.64	1.53	1.59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.86	25.40	15.06	26.15	11.32	22.70	13.14	15.27	32.41	33.94	31.77
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.26	30.76	36.82	36.82	51.64	40.77	50.03	47.44	32.64	30.59	32.81
	103.22	102.27	98.30	99.29	98.27	99.25	98.90	98.54	100.28	100.42	99.70

Cationes por 32 Oxigenos

Mg	1.03	2.08	1.08	2.02	0.96	1.77	1.04	1.15	2.66	2.74	2.54
Fe <sup>++</sup>	6.74	5.33	6.67	5.79	6.69	6.04	6.72	6.63	5.02	5.04	5.10
Zn	0.06	0.15	0.18	0.20	0.22	0.19	0.20	0.13	0.21	0.20	0.25
Mn	0.09	0.06	0.12	0.07	0.12	0.07	0.13	0.11	0.08	0.07	0.08
Ti	0.02	0.05	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	0.01	0.03
Fe <sup>+++</sup>	0.62	1.44	0.41	0.29	0.34	0.23	0.36	0.42	0.00	0.07	0.00
V	0.38	0.30	0.28	0.21	0.23	0.22	0.23	0.23	0.32	0.30	0.31
Al	5.21	7.34	4.92	7.92	3.77	7.01	4.31	4.96	9.34	9.70	9.25
Cr	9.81	5.96	10.34	7.48	11.55	8.43	11.01	10.34	6.31	5.87	6.41
	23.96	23.71	24.01	24.00	23.90	24.00	24.02	23.98	23.97	24.00	23.97

Tabla I. (Continuación)

	C-45	C-46	C-47	C-48	C-49	C-50	C-51	C-52	C-53	C-54	C-55
MgO	5.69	4.11	3.22	3.90	3.84	5.76	7.65	4.34	6.53	7.84	7.77
FeO	26.02	27.88	29.27	28.12	27.07	26.46	24.11	27.50	25.08	24.40	24.27
ZnO	0.85	0.77	0.73	0.56	0.91	0.81	1.02	0.77	0.94	0.96	1.21
MnO	0.36	0.32	0.38	0.40	0.30	0.35	0.39	0.36	0.41	0.57	0.46
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.16	0.15	0.14	0.01	0.11	0.01	0.04	0.05	0.17	0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	0.16	0.13	1.38	--	0.04	--	0.47	--	--	--
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.73	1.19	0.92	1.27	1.90	1.77	1.45	2.01	1.82	1.69	1.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.58	19.24	18.07	18.53	15.76	25.53	34.44	18.05	28.56	33.59	33.80
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.80	45.68	42.27	45.55	49.73	39.94	30.11	47.80	36.94	31.70	31.56
	99.70	99.51	100.13	99.85	99.53	100.77	99.18	101.35	100.33	100.92	100.67
Cationes por 32 Oxigenos											
Mg	2.18	1.63	1.28	1.54	1.55	2.17	2.78	1.69	2.43	2.82	2.80
Fe <sup>++</sup>	5.58	6.20	6.55	6.26	6.12	5.60	4.92	6.03	5.23	4.93	4.91
Zn	0.16	0.15	0.14	0.11	0.18	0.15	0.18	0.15	0.17	0.17	0.22
Mn	0.08	0.07	0.09	0.09	0.07	0.07	0.08	0.08	0.09	0.11	0.09
Ti	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03
Fe <sup>+++</sup>	0.12	0.03	0.02	0.28	0.00	0.01	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00
V	0.35	0.25	0.20	0.27	0.41	0.36	0.28	0.42	0.36	0.33	0.28
Al	7.43	6.03	5.70	5.82	5.02	7.61	9.91	5.58	8.39	9.55	9.63
Cr	8.07	9.61	10.00	9.59	10.62	7.99	5.81	9.91	7.28	6.05	6.03
	23.98	24.00	24.01	23.99	23.98	23.98	23.97	23.96	23.96	23.98	23.99

último grupo, existe una perfecta correlación entre el valor de la relación YCr en las cromitas y el contenido en sodio de la plagioclasa coexistente (Fig. 3). Otra característica correlacionable con el aumento de la relación YCr hacia las cromitas esqueléticas es el descenso en sus porcentajes de TiO<sub>2</sub> y, sobre todo, ZnO.

El resto de las menas muestran composiciones poco significativas. La niquelina y la maucherita contienen pequeños porcentajes de S, la westerveldita presenta contenidos variables de Fe y Ni (tabla II), y el oro nativo contiene porcentajes de Cu próximos al 1% en peso y trazas de Ag (Gervilla et al., 1990).

En la ganga, la cordierita es esencialmente magnésica (Mg/Mg+Fe=0,86-0,90); la flogopita contiene Ti, Cr y Na, y la plagioclasa presenta una composición muy variable (entre An82 y An11)

(tabla III) que, como se ha citado anteriormente, está en relación directa con el valor de la relación YCr de la cromita coexistente.

Por lo que respecta al contenido en metales nobles (oro y elementos del grupo del platino: EGP) de la mineralización se observa que en la mina San Juan, los valores son significativamente elevados (Leblanc y Gervilla, 1988). Un valor medio puede estimarse considerando los resultados obtenidos sobre dos muestras representativas del tipo de mineralización más frecuente (75% de cromita y 25% de arseniuros de Ni). Estas muestras presentan unos contenidos similares en elementos del grupo del platino ( $\Sigma$ EGP=1,67 ppm), donde la suma de Pt+Pd está próxima a 1 ppm. El contenido en oro es mucho más elevado y difiere un poco en ambas muestras (15 y 9.2 ppm).

Tabla II.- Composición química de los arseniuros de Ni.

	N-1	N-2	M-1	M-2	M-3	W-1	W-2
As	55.92	55.11	48.63	48.10	47.39	54.91	55.36
S	0.19	0.23	0.02	0.04	0.08	0.16	0.37
Ni	42.44	43.44	49.66	51.22	51.47	22.12	40.83
Fe	0.10	0.06	0.14	0.18	0.05	22.77	3.85
Co	0.38	0.38	0.28	0.35	0.38	-	0.32
	99.03	99.22	98.73	99.89	99.37	99.96	98.73

N: Niquelina; M: Maucherita; W: Westerveldita

Tabla III.- Composición química de las plagioclasas.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total	Ab	An
P-1	59.42	24.08	5.47	8.29	0.05	97.31	73.04	26.64
P-2	63.17	21.82	2.48	10.03	0.05	97.55	97.74	11.97
P-3	61.65	23.31	4.27	8.66	0.05	97.94	76.36	21.35
P-4	58.72	24.26	5.46	8.11	0.09	96.64	72.47	26.98
P-5	56.90	27.46	8.68	6.49	0.04	99.57	57.36	42.42
P-6	57.54	26.97	8.29	6.84	0.10	99.74	59.52	39.89
P-7	55.45	28.29	9.61	6.29	0.08	99.72	53.97	45.56
P-8	54.55	28.30	10.00	6.08	0.05	98.98	52.23	47.47
P-9	50.74	31.93	13.80	3.74	0.07	100.28	32.76	66.87
P-10	47.43	34.59	17.05	1.35	0.06	101.08	17.10	82.57
P-11	48.32	34.63	16.34	2.06	0.09	101.44	18.46	81.02
P-12	58.26	28.00	8.92	6.27	0.07	101.52	55.79	43.83
P-13	48.58	33.59	15.60	2.78	0.02	100.57	24.34	75.55
P-14	47.99	33.66	16.14	2.29	-	100.08	20.44	79.56

### Comparación con otras mineralizaciones de Cr-Ni.

En trabajos previos (Gervilla et al., 1988; Gervilla y Leblanc, 1990) se ha puesto de manifiesto que los diferentes tipos de mineralizaciones existentes en los macizos ultramáficos betico-rifeños se distribuyen espacialmente de acuerdo con las facies minerales de las lertzolitas. Las mineralizaciones de Cr-Ni encajan exclusivamente en facies de lertzolitas con espinela y de lertzolitas con granate, y su composición mineralógica evoluciona desde una paragénesis que incluye cromita y ortopiroxeno con escasos porcentajes de arseniuros de níquel, en las mineralizaciones encajadas en lertzolitas con espinela (subfacies Seiland), hasta otras más complejas con cromita, ortopi-

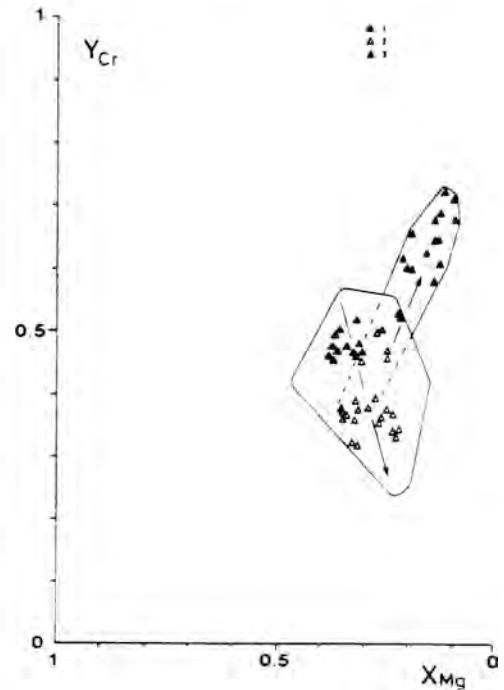


Figura 2.- Proyección sobre un diagrama  $Y_{Cr}-X_{Mg}$  de la composición química de las cromitas de la mina San Juan. La envolvente representa el campo composicional de las cromitas del conjunto de las mineralizaciones tipo Cr-Ni de la Serranía de Ronda. Las flechas indican tendencias composicionales.

1) cromitas asociadas a clinopiroxeno; 2) cromitas asociadas a cordierita; 3) cromitas esqueletales.

roxeno, cordierita y abundantes arseniuros de níquel en las encajadas en las subfacies Ariegita y en las lertzolitas con granate. Esta tendencia se encuentra puntualmente interrumpida en la mina San Juan, ya que la asociación mineral incluye clinopiroxeno en lugar de ortopiroxeno. Este hecho es explicado por Oen (1973) considerando que debió existir una mayor disponibilidad de CaO en el líquido original y apoya su hipótesis con la presencia de plagioclasa en la asociación. Sin embargo, la plagioclasa no es un mineral exclusivo de San Juan ya que

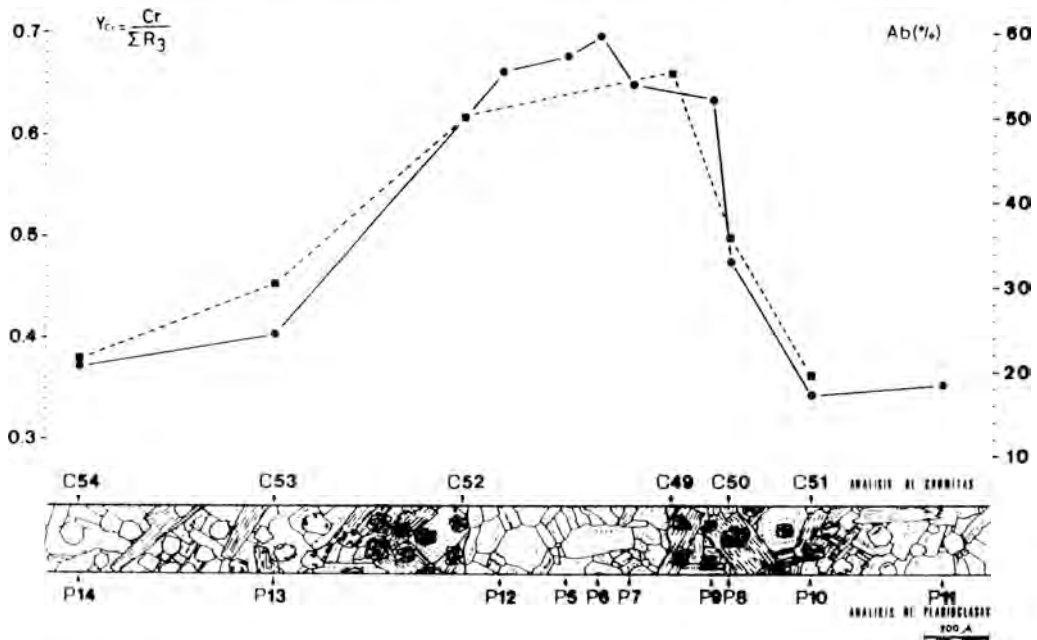


Figura 3.- Variaciones composicionales de la cromita y la plagioclasa coexistentes en la mina San Juan, a escala de muestra de mano (RO-28). Los números de análisis (C- y P-) se corresponden con el orden utilizado en las tablas I y III respectivamente. Símbolos: cuadrado=cromita, círculo=plagioclasa.

se ha encontrado también en La Gallega (Macizo de Ojén) y en Tafart (Macizo de Beni Bousera), aunque con características texturales netamente diferentes: en la Gallega se presenta en forma de diques de plagioclasita con menores proporciones de cordierita, flogopita, apatito y circón, adyacentes a los filones de mineralización; en Tafart se ha observado como grandes cristales poikilíticos con inclusiones de cromita, la cual presenta unos bordes de grano fuertemente corroídos. De estas observaciones se deduce que tanto en San Juan como en Tafart, la plagioclasa cristaliza sobreimpuesta a una paragénesis ya existente; en la Gallega, sin embargo, los tres tipos de rocas (ortopiroxenitas, cordieritas y plagioclasitas) cristalizan por separado, aunque se pueden observar transiciones entre las mismas: presencia de cristales de ortopiroxeno en cordieritas (Hernandez-Pacheco, 1967) y de fenocristales subidio-

morfos a redondeados de cordierita en plagioclasitas.

Las características texturales y mineralógicas, junto al carácter transicional entre los diferentes tipos de rocas sugiere que dichas rocas se han originado mediante un proceso de cristalización fraccionada en el cual las ortopiroxenitas representan los primeros acumulados y las plagioclasitas se forman a partir de los líquidos más residuales. Estos líquidos residuales se irían enriqueciendo en alkalis, en agua y en los elementos más incompatibles tales como Sr, Hf y elementos de las tierras raras ligeras (resultados preliminares confirman esta evolución y apoyan una génesis de las ortopiroxenitas, cordieritas y plagioclasitas mediante cristalización fraccionada). En La Gallega el proceso se desarrolló con extracción continua del líquido residual mientras que en San Juan el líquido rico en plagioclasa no llegó a segregarse.

Además, como se ha citado anteriormente, la deformación tectónica en la mina San Juan afecta exclusivamente a la asociación cordierita-cromita-arseniuros de Ni?, mientras que la cristalización de plagioclasa y flogopita es claramente postdeformacional. Este hecho permite suponer que tras la formación de las menas se instauró un régimen que no permitió la migración del líquido residual sino que, por el contrario, lo mantuvo en contacto con las paragénesis ya formadas, en unas condiciones fisicoquímicas muy alejadas de las de equilibrio. El resultado principal fué la disolución de parte de la cromita original, y la cristalización de una segunda generación de cromita (esqueletal) en equilibrio con la nueva asociación (plagioclasa + flogopita).

Las variaciones en la composición química de las cromitas confirman las observaciones precedentes. Desde las mineralizaciones enclavadas en lerzolititas con espinela (subfacies Seiland) a las enclavadas en las lerzolititas con granate, las cromitas se enriquecen progresivamente en Al y Fe (disminuyen las relaciones YCr y XMg). Esta es la evolución composicional típica de las cromitas de complejos estratiformes y es la que cabría esperar en cromitas formadas por cristalización fraccionada de líquidos máficos, siempre y cuando la plagioclasa no intervenga en dicha fraccionación. Si durante la misma tiene lugar la cristalización de plagioclasa, el  $Al_2O_3$  es extraído del medio, enriqueciendo la cromita en  $Cr_2O_3$  (Henderson, 1975; Irvine, 1976). En la mina San Juan, por tanto, mientras las cromitas poligonales presentan una variación en su composición química congruente con la evolución general de las mineralizaciones de Cr-Ni, las cromitas esqueléticas reflejan un proceso de cristalización fraccionada en equilibrio con la plagioclasa y la flogopita (Fig. 2).

Otra inflexión en la tendencia de va-

riación composicional de las mineralizaciones viene definido por la elevada proporción de arseniuros de níquel en la asociación de mina San Juan. Si exceptuamos este indicio, el contenido medio en arseniuros de níquel crece constantemente desde las mineralizaciones de Cr encajadas en lerzolititas con plagioclasa ( $NiAs < 2\%$ ) a las de Cr-Ni encajadas en lerzolititas con granate ( $NiAs \approx 20\%$ ). En San Juan, sin embargo, el porcentaje medio está en torno a 25-30% de NiAs. Esta característica tiene dos consecuencias inmediatas:

- 1) aumenta el porcentaje en ZnO de las cromitas,
- 2) aumenta el contenido en metales nobles.

Ambos parámetros presentan una correlación positiva con el contenido de arseniuros de níquel (Leblanc y Gervilla, 1988; Gervilla y Leblanc, 1990).

Para el primero no se conoce aún una explicación definitiva ya que la asociación de cromita a arseniuros de níquel es exclusiva de las mineralizaciones betico-rifeñas, aunque está de acuerdo con el hecho de que siempre que se han descrito cromitas con Zn ha sido en asociaciones ricas en sulfuros (Groves et al., 1976; Ewers et al., 1976; Parkinen and Reino, 1985). Por otro lado, el descenso en los porcentajes de ZnO en las cromitas esqueléticas indicaría que las mismas cristalizaron en presencia de una escasa cantidad de líquido arseniado y permitiría suponer que, al menos parte de los arseniuros de níquel estaban ya cristalizados.

Para el segundo, sin embargo, se ha comprobado analíticamente que los elementos del grupo del platino (especialmente Ru, Rh, Pt y Pd) se concentran en los arseniuros de níquel (Leblanc y Gervilla, 1988; Leblanc et al., 1989) y, puesto que no se han observado minerales discretos de tales elementos, es razonable pensar que los mismos se encuen-



tran en solución sólida en la red de los arseniuros. Para el caso del oro, la situación es análoga; sin embargo, este elemento está concentrado en una proporción diez veces superior a la de los EGP y, en determinadas ocasiones (alteración de la niquelina), se exsuelve de la red de los arseniuros dando granos discretos (Gervilla et al., 1990). En el conjunto de las mineralizaciones betico-rifeñas, los metales nobles muestran una fuerte afinidad hacia las fases arseniadas de forma que se concentran en las mineralizaciones de Cr-Ni dejando fuertemente empobrecidas las mineralizaciones de sulfuros más tardías (Leblanc et al., 1990; Gervilla y Leblanc, 1990; Gervilla et al., 1990).

### Consideraciones finales

Las mineralizaciones de Cr-Ni de los macizos ultramáficos betico-rifeños se han interpretado como el resultado de un complejo proceso de cristalización fraccionada de unos líquidos magmáticos básicos (probablemente picríticos) en condiciones de presión moderada a baja. Este proceso tuvo lugar durante la migración de tales líquidos desde las zonas más internas del cuerpo ultramáfico hasta las más externas (Gervilla et al., 1988; Leblanc et al., 1989; Gervilla y Leblanc, 1990). Las características composicionales de la mineralización de San Juan se integran perfectamente en el contexto de evolución general, si bien la existencia de clinopiroxeno en lugar de ortopiroxeno así como la elevada proporción de arseniuros de níquel y con ellas de oro y EGP, sugiere únicamente una heterogeneidad puntual en la composición del líquido original.

La existencia de un episodio de deformación plástica en la mineralización sí revela aspectos de interés para la interpretación genética de las mineralizaciones de Cr-Ni durante la evolución de las rocas ultramáficas en el manto supe-

rior hasta su emplazamiento en la corteza. Las primeras mineralizaciones en formarse (pequeños pods de cromita) lo hacen en unas condiciones correspondientes al manto superior ( $P \geq 10$  kb y  $T = 1100-1200^\circ\text{C}$ ). El resto de las mineralizaciones de Cr y Cr-Ni presentan paragénesis que reflejan condiciones de presión decrecientes ( a temperatura más o menos constante) desde los 10 kb hasta valores inferiores a 7-8 kb (límite superior de estabilidad de la cordierita magnésica; Schreyer, 1985). Así, las últimas mineralizaciones en formarse cristalizan a unas presiones que coinciden con las estimadas por Tubía y Cuevas (1986) para el emplazamiento cortical de las rocas ultramáficas. La cronología relativa entre ambos acontecimientos hay que buscarla en el efecto que, sobre las peridotitas, produce el proceso de emplazamiento. Este tuvo lugar mediante un proceso de cizalla dúctil de escala intralitosférica que genera, en las peridotitas próximas a la superficie de cizalla, una foliación milonítica y una lineación de estiramiento  $P^*$ . Si consideramos que en la mineralización de San Juan se observan texturas evidentes de deformación plástica y pliegues isoclinales análogos a los existentes en las peridotitas próximas al contacto basal, se puede estimar que dicha mineralización se formó con anterioridad al emplazamiento cortical de las rocas ultramáficas y fué afectada por la deformación generada durante dicho emplazamiento. Esta hipótesis conlleva dos consideraciones importantes: 1) teniendo en cuenta que Tubía y Cuevas (1986) establecen una presión de 7 kb para el estadio de metamorfismo dinámico más importante durante el emplazamiento de las peridotitas, las mineralizaciones más tardías, aquellas que contienen cordierita, se han formado en condiciones de presión muy próximas al límite de estabilidad de dicho mineral (7-8 kb) y en consecuencia localiza la

génesis de las mineralizaciones de Cr-Ni durante los episodios más tardíos de la evolución de las rocas ultramáficas en el manto superior; 2) puesto que la deformación asociada al emplazamiento afecta solo a una delgada lámina en la base de las peridotitas, el espesor de rocas ultramáficas en la zona de mina San Juan no debe ser muy elevado (razonablemente en torno a 200m).

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido subvencionado por el Proyecto PB87-0274 de la CICYT y el Grupo de Investigación Nº 4028 de la Junta de Andalucía.

### Referencias

- Balanya, J.C. y García-Dueñas, V. (1987). Les directions structurales dans le Domine d'Alborán du part et d'autre du Detroit de Gibraltar. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 304 (II), nº 15, 929-933.
- Balanya, J.C. y García Dueñas, V. (1988). El cabalgamiento cortical de Gibraltar y la tectónica de Béticas y Rif. *Simposio Cinturones Orogénicos, II Congr. Geol. España*. 35-44.
- Ewers, W.E.; Graham, J.; Hudson, D.R. y Rolls, J.M. (1976). Crystallization of chromite from Nickel Iron Sulphide Melts. *Contrib. Miner. Petrol.* 54, 61-64.
- Gervilla, F. y Leblanc, M. (1990). Magmatic ores in high-temperature alpine-type lherzolite massifs (Serranía de Ronda, Spain, and Beni Bousera, Morocco). *Econ. Geol.* 85 112-132.
- Gervilla, F.; Leblanc, M. y Torres-Ruiz, J. (1988). Relaciones entre la zonalidad petrológica y metalogénica de los macizos lherzoliticos de las cadenas alpinas del Mediterraneo occidental (Cordillera Betico-rifeña y Kabylias). *Estudios Geol.* 44. 375-383.
- Gervilla, F.; Leblanc, M y Torres-Ruiz, J. (1990). Gold in magmatic ores from lherzolite massifs (Serranía de Ronda, Spain, and Beni Bousera, Morocco). *Mineral. Deposita* (en prensa).
- Groves, D.; Barret, F.M.; Binns, R.A. y McQueen, K.G. (1976). Spinel phases associated with metamorphosed volcanic type Iron-nickel ores from western Australia. *Econ. Geol.* 72, 1224-1244.
- Henderson, P. (1975). Reaction trends shown by chrome-spinels of the Thum layered intrusion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1035-1044.
- Hernandez-Pacheco, A. (1967). Estudio petrográfico y geoquímico del macizo ultramáfico de Ojén (Málaga). *Estudios Geol.* XXIII (1-2). 85-143.
- Irvine, T.N. (1976). Chromite crystallization in the Join  $Mg_2SiO_4$ - $CaMgSi_2O_6$ - $CaAl_2Si_2O_8$ - $MgCr_2O_4$ - $SiO_2$ . *Carnegie Inst. Wash. Yearb.* 76. 465-472.
- Leblanc, M. y Gervilla, F. (1988). Platinum Group Elements and Au distribution in Ni arsenide-chromite veins from the Rifo-Betic lherzolite massifs (Morocco, Spain). In: *Geoplatinum 87*. Eds. Prichard et al. *Elsevier Applied Science*. 181-198.
- Leblanc, M.; Gervilla, F. y Jedwab, J. (1990). Noble metals segregation and fractionation in magmatic ores from Ronda and Beni Bousera lherzolite massifs (Spain, Morocco). *Mineralogy & Petrology* vol 42 (1-4). 71-86.
- Loomis, T.P. (1972). Contact metamorphism of pelitic rock by the Ronda ultramafic intrusion, Southern Spain. *Geol. Soc. Am. Bull.* 83. 2449-2474.
- Navarro-Vila, F. y Tubia, J.M. (1983). Essai d'une nouvelle differentiation des Nappes Alpujarrides dans le Secteur occidental des Cordilleres Betique (Andalousie, Espagne). *C.R. Acad. Sc. Paris*. 296 (II), 111-114.
- Obata, M. (1980). The Ronda peridotite: Garnet-, Spinel-, and Plagioclase-Lherzolite Facies and the P-T Trajectories of a High-Temperature mantle intrusion. *J. Petrol.* 21 (3). 533-572.
- Oen, I.S. (1973). A peculiar type of Cr-Ni-mineralization; Cordierite-Chromite-Niccolite Ores of Málaga, Spain, and their Possible Origin by liquid Unmixing. *Econ. Geol.* 68. 831-842.
- Oen, I.S.; Burke, E.A.J.; Kieft, C. y Westerhof, A.B. (1971). Ni-Arsenides, Ni-rich loellingite and (Fe-Co)-rich gersdorffite in Cr-Ni ores from Málaga province, Spain. *N. Jb. Miner. Abh.* 115-2. 123-139.

- Orueta, D. (1917) Estudio geológico y petrográfico de la Serranía de Ronda. *Memorias del IGME*. 28. 577p.
- Parkkinen, J. y Reino, J. (1985). Nickel occurrences of the outokumpu type at Vuonos. *Geological Survey of Finland, Bulletin*. 333. 178-188.
- Schreyer, W. (1985). Experimental studies on cation substitutions and fluid incorporation in cordierite. *Bull. Mineral.* 108 (3-4). 273-291.
- Soto, J.I. y Gervilla, F. (1990). Los macizos ultramáficos de Sierra de Las Aguas y Sierra de La Robla como una ventana extensional (Béticas Occidentales). *Geogaceta*. 8. (en prensa).
- Torres -Roldán, R.L. (1981). Plurifacial Metamorphic evolution of the Sierra Bermeja peridotite Aureole (Southern Spain). *Estudios Geol.* 37. 115-133.
- Tubia, J.M. y Cuevas, J. (1986). High-temperature emplacement of Los Reales peridotite nappe (Betic Cordillera, Spain). *J. Struct. Geol.* (8(3/4). 473-482.
- Tubia, J.M. (1985). Sucesiones metamórficas asociadas a rocas ultramáficas en los Alpujarrides Occidentales (Cordilleras Béticas, Málaga). *Tesis Univ. País Vasco*, 300p.



## Mineralizaciones Fosfático-Baríticas (+ sulfuros) en litofacies carbonáticas condensadas devónicas del Sarrabus (SE de la isla de Cerdeña, Italia)

Domingo GIMENO (1), Carlo MARINI (2) y Giovanni SISTU (3).

(1) Depto. Geoquímica, Petrología, y Prospección Geológica, Univ. Barcelona.

(2) Dipto. Scienze della Terra, Univ. Cagliari, V. Trentino 51, Cagliari

(3) Centro Study Geominerari e Mineralurgici del CNR. Piazza d'Armi, Cagliari.

**Abstract:** There are some carbonatic lenses interbedded in the upper levels of siliciclastic Palaeozoic materials of Sardinia island (Italy). In the Sarrabus region (SE Sardinia) these carbonatic lenses show condensed and reduced facies (nodular gray limestones, "griotte" facies, etc.) and range from Upper Silurian to Upper Devonian ages. These limestones were deposited on palaeohorsts of the basin and contain phosphatic (with barite and minor sulfides) mineralizations. The sedimentological and petrographical study of the limestones and the phosphatic mineralizations gives evidences of a sedimentary-early diagenetic origin for the last ones. Phosphatic mineralizations are uneconomic, but their study can helped to prospect similar mineral deposits of Upper Paleozoic age in Sardinia.

**Keywords:** Sardinia, Devonian, limestone, griotte, early diagenesis, phosphate.

**Resumen:** El tramo superior de la sucesión siliciclástica paleozoica de la isla de Cerdeña contiene numerosas intercalaciones carbonáticas. En la región del Sarrabus (SE de Cerdeña) estas intercalaciones presentan edades variables entre el Silúrico Superior y el Devónico Superior. Se trata en gran medida de calizas en facies condensadas y reducidas (calizas grises nodulosas, facies griotte, etc.) depositadas en altos estructurales de la cuenca. Estas calizas contienen mineralizaciones fosfático-baríticas y, en menor medida, de sulfuros. El estudio sedimentológico y petrográfico de las calizas y las mineralizaciones permite afirmar que en el caso de los fosfatos se trata de cementaciones e impregnaciones sedimentarias y/o diagenéticas precoces, relacionadas con etapas de ralentización de la sedimentación. Estas mineralizaciones no tienen interés económico, pero su estudio sirve como guía de prospección de los fosfatos formados durante el Paleozoico Superior en el contexto del Mediterráneo Noroccidental, al tiempo que constituyen una novedad en la metalogía sarda.

**Palabras clave:** Cerdeña, Devónico, caliza, griotte, diagénesis precoz, fosfato.

### 1.- Introducción. Situación geográfica y geológica.

En la región del Sarrabus (SE de la isla de Cerdeña, Italia) aflora una importante sucesión siliciclástica paleozoica, con importantes intercalaciones volcáni-

cas ácidas (domos, coladas, etc.) y en menor medida básicas (Calvino 1963, 1965). Esta sucesión siliciclástica fue depositada en una plataforma marina somera, compartimentada en el detalle en pequeños horsts y grabens por la existencia de dos familias de fracturas sinse-

dimentarias de direcciones aproximadas NW-SE y E-W. Estas fracturas han condicionado igualmente el emplazamiento de los magmas (Sistu 1985; Gimeno 1985, 1989).

El techo de la sucesión siliciclástica contiene algunas intercalaciones carbonáticas. En el sector de Pala Manna (Sarrabus Centrooccidental, véase la fig. 1) los lentejones carbonáticos reposan sobre una sucesión siliciclástica silúrica de granulometría fina, con abundantes deslizamientos intraformacionales. Esta sucesión siliciclástica contiene además numerosos cuerpos lenticulares de liditas, depósitos de debris-flow con abundantes clastos riolíticos, lentejones de areniscas e importantes acúmulos de brechas de intraclastos. Sobre estos materiales (vertiente norte de Pala Manna) existe igualmente una importante acumulación turbidítica.

Este depósito turbidítico es fosilizado por una colada lávica totalmente espilitizada, que ocupa un nivel estratigráfico aproximadamente equivalente al de las calizas; sin embargo no existe ninguna relación directa entre éstas y las espilitas. Todo este conjunto de materiales está recubierto por una sucesión siliciclástica de granulometría más gruesa (Unidad Detritica Superior del Sarrabus, Gimeno 1989) en la que predominan las areniscas. Esta unidad contiene restos de fauna bentónica (fragmentos de trilobites, braquiópodos, huellas de habitación de macroorganismos) y representa el tránsito hacia un medio deposicional ligeramente más profundo y mejor oxigenado que el de los materiales precedentes.

Las calizas ocupan una posición paleogeográfica precisa dentro de la cuenca, en el techo de un microhorst, al igual que los depósitos que las preceden (horst respecto a la microcuenca rellena de turbiditas individualizada al sur) y los que las recubren (Unidad Detritica Superior).

(Gimeno 1985, 1989; Sistu 1985).

## 2.- Las intercalaciones carbonáticas de Pala Manna (Sarrabus Centrooccidental).

### 2.1.- Características generales

La existencia de intercalaciones carbonáticas en el techo de la secuencia siliciclástica paleozoica del Sarrabus en el sector de Pala Manna es conocida desde antiguo (Traverso, 1890; Teichmüller, 1931; etc.). En realidad se trata de pequeños lentejones de poco más de una decena de metros de espesor, pero muy significativos ya que inmediatamente al norte (región del Gerrei) las potencias crecen, alcanzando magnitudes del orden del centenar de metros, con litofacies semejantes.

La edad de las intercalaciones carbonáticas de Pala Manna es muy bien conocida. Teichmüller (1931) señaló la existencia del Silúrico Superior mediante el estudio de las faunas de orthocerátidos, y Barca et al. (1986) con un estudio sistemático de conodontos la han confirmado en los niveles inferiores, señalando además la coexistencia de formas del Devónico Inferior y Superior en el tramo superior. Estos autores señalan que al parecer la aparición de formas del Devónico Inferior está relacionada con su presencia en el seno de clastos ("parabrecha") removilizados. En base a esta interpretación subdividen el lentejón calcáreo de Pala Manna en dos partes: una inferior depositada durante el Silúrico Superior, y una superior de edad Devónico Superior, lo que implicaría (op.cit., p. 307) la existencia de un importante episodio erosional desarrollado durante el Devónico medio.

### 2.2.- Características sedimentológicas.

Una primera aproximación al afloramiento de Pala Manna permite reconocer que se trata de calizas pelágicas, en el

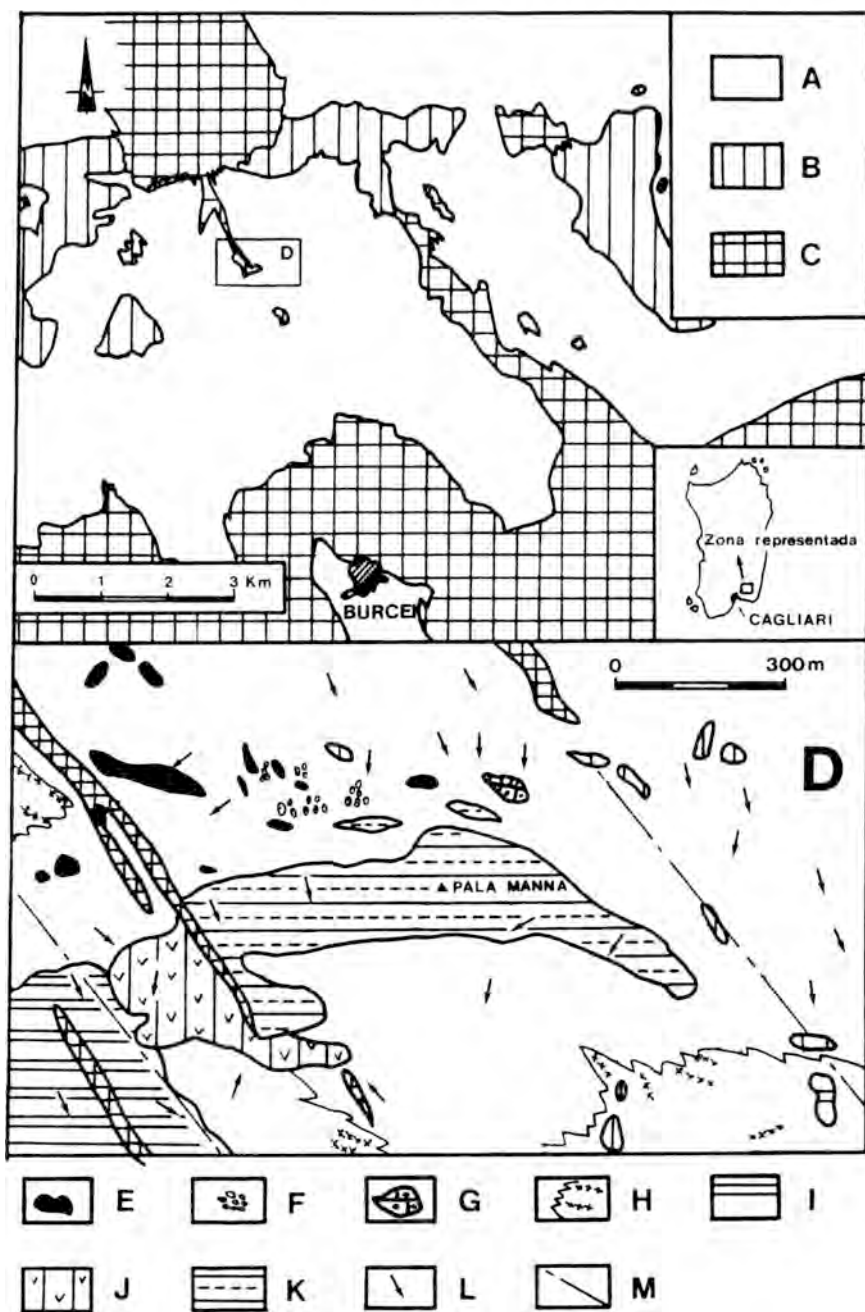


Fig. 1.- Situación de las mineralizaciones de Pala Manna (Sarrabus Centrooccidental). Leyenda: A/ Materiales siliciclásticos indiferenciados del Paleozoico Superior. B/ Domas y coladas ácidas. C/ Granitoides tardihercínicos. D/ Detalle del sector de Pala Manna. E/ Liditas. F/ Conglomerados. G/ Calizas en facies condensadas y reducidas, portadoras de la mineralización. H/ Facies de tránsito a las turbiditas. I/ Turbiditas. J/ Espilitas. K/ Unidad Detrítica Superior. L/ Buzamientos y sentidos de paleoaporte. M/ Fracturas sinsedimentarias.

seno de las cuales existen diferentes evidencias de la existencia de discontinuidades estratigráficas.

El tramo inferior del afloramiento está constituido por calizas grises masivas, en paquetes muy homogéneos de unos 40-80 cm. de potencia. En el interior de estos paquetes se puede reconocer localmente la existencia de ligeras discontinuidades paralelas a la estratificación, atribuibles a interrupciones de orden menor de la sedimentación, así como una laminación pobremente desarrollada en algunos sectores. En esta caliza gris más o menos masiva resalta la existencia de fragmentos de macroorganismos (principalmente pelmatozoos y secciones de orthoceras) por su color blanco intenso que destaca sobre la matriz micrítica gris.

En algunas zonas los macroorganismos aparecen selectivamente concentrados. En otros sectores la caliza masiva muestra una creciente presencia de óxidos de Fe en forma de nivelillos o acumulaciones laminares de color rojizo-marrónáceo. La coalescencia y el incremento de grosor de estos niveles subparalelos a la estratificación hacen que algunos sectores de la roca tengan un aspecto de caliza nodular, no muy marcado.

La superficie superior de los niveles más gruesos es frecuentemente irregular, pseudokárstica, con acúmulos de brechas calcáreas en una matriz micrítica ligeramente más oscura. En el techo de las calizas el rasgo más evidente es la existencia de discontinuidades con morfología accidentada, profundamente irregular, con frecuentes cavidades verticales rellenas de clastos de caliza y matriz siltítico-lutítica de color verde oscuro y negro. Estas cavidades tienen morfología a "grosso modo" tabular subvertical y pueden ser calificadas como diques neptúnicos.

Los diques neptúnicos tienen dimensiones que oscilan entre unos milímetros

y varios decímetros de anchura, y varios metros de trazado vertical, no están restringidos al techo de los lentejones carbonáticos, y tienen conexiones laterales con estructuras análogas de carácter subhorizontal, que pueden ser denominadas grietas laminares ("sheet cracks", en la nomenclatura de Tucker, 1974). Las dimensiones de las grietas laminares son análogas a las de los diques neptúnicos, e incluso mayores en el caso de la dimensión mayor horizontal.

El relleno de los diques neptúnicos y grietas laminares corresponde a una brecha poligénica en la que los clastos con frecuencia son extremadamente proximales, pudiéndose localizar (en especial en el caso de los angulosos) con una buena aproximación el sector de la roca de caja de que proceden; a esta escala del clasto no cabe duda de que han existido fenómenos de desprendimiento y caída antigraavitativa de fragmentos de caliza en cavidades abiertas. Los bordes de contacto entre los clastos y la matriz que los contiene son en general muy netos, indicando con claridad que la caliza estaba perfectamente litificada en el momento de su desprendimiento. La matriz lutítico-siltítica es fundamentalmente detrítica, conteniendo filosilicatos, cuarzo, fango micrítico e incluso localmente sulfuros aparentemente detríticos. Localmente, no obstante, puede distinguirse la existencia de parches atribuibles a minerales de neoformación, tales como calcita, cloritas, colofana, baritina, sulfuros, etc.

En la parte superior del afloramiento se observa la existencia de brechas de grandes bloques de caliza, discordantes respecto a las calizas infrayacentes con matriz laminada oscura, y localmente fosilizados por niveles continuos de caliza masiva gris. En conjunto pueden ser interpretados como el producto de desmoronamiento gravitativo de niveles de caliza (brechas de colapso). Esta inter-



pretación puede explicar la inexistencia de los materiales correspondientes al Devónico inferior y medio en la caliza gris masiva del paquete basal, ya que éstos estarían principalmente incorporados en forma de brechas residuales.

### 2.3.- Características petrográficas de las calizas.

Los resultados de nuestro estudio petrográfico coinciden plenamente con el trabajo de Barca et al. (1986), por lo que se refiere al predominio de wackestones-packstones (figs. 2, 3 y 4).



Fig. n. 2.- Wackestone en el que resaltan grandes placas monocristalinas de calcita correspondientes a fragmentos de pelmatozoos muy bien preservados. Lámina delgada, luz paralela.

En los pelmatozoos o crinozoos, el estado de preservación de los fragmentos existentes es aceptable, debido a que al parecer los fragmentos han sufrido poco transporte, lo que ha evitado su intensa abrasión y ha permitido la conservación de algunos detalles ornamentales delicados en los fragmentos esqueléticos (véase las figs. 5 y 6). No hemos podido reconocer la existencia de formas preservadas en posición de vida, pero sí hemos podido hallar algunos fragmentos con las placas columnares del pedúnculo aún articuladas, lo que unido a la ausencia de abrasión notable en las placas aisladas hace pensar en que se trata de

bioclastos más o menos desintegrados in situ. Dentro de esta hipótesis interpretativa, la existencia de wackstones-packstones casi exclusivamente constituidos por diferentes tipos de placas de pelmatozoos (véase fig. 2) sugiere que pudiera tratarse de organismos sésiles especialmente abundantes en el medio de formación y acumulación del fango micrítico.



Fig. n. 3.- Wackestone-packstone en el que resaltan fragmentos de moluscos, briozoos, placas columnares de crinozoos, etc. Lámina delgada, luz paralela.

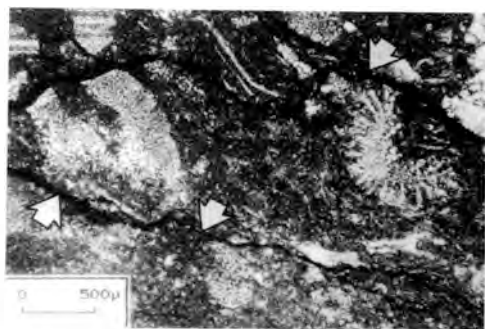


Fig. n. 4.- Detalle de la disolución de fragmentos esqueléticos y micrita durante el desarrollo de superficies estilolíticas (flechas). Lámina delgada, luz paralela.

Los orthocerátidos existentes en la caliza presentan en líneas generales un

buen estado de conservación, que llega a ser en algunos casos excelente. Estos fósiles se conservan en general enteros y sin haber sufrido compactación notable,

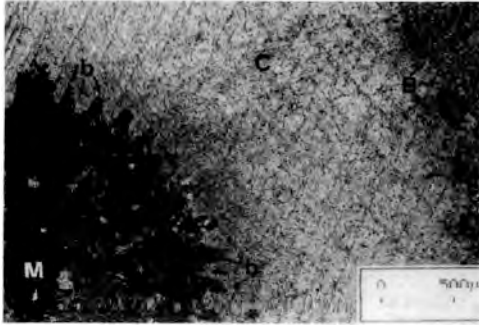


Fig. n. 5.- Fragmento de placa columnar de un crinoide, constituido por una placa de calcita monocristalina, e inmerso en una matriz micrítica en la que resaltan otros bioclastos. C: crinoide. M: micrita. B: borde externo de la placa. b: borde interno de la placa. Lámina delgada, luz paralela.

incluso en formas mayores que llegan a tener 3-5 cm de diámetro. Estos fósiles aparecen sólo parcialmente rellenos de fango micrítico (conteniendo en ocasiones otros fragmentos esqueléticos reconocibles), mientras que el resto de la cavidad ha sufrido una cementación calcítica de tipo esparítico hasta su total obliteración (véase la fig. 6). El resultado de esta secuencia de relleno es la preservación de las cavidades internas, y en particular de la cámara de habitación, así como la formación de estructuras de tipo geopetal muy vistosas. Las paredes de las cámaras internas se han conservado en numerosos casos, y parecen estar constituidas por una microestructura prismática, más o menos recristalizada (fig. 6).

La pared externa del fragmocono aparece claramente constituida por dos capas, una interna con microestructura

prismática, y una externa atribuible a una microestructura de tipo nacarado (fig. 6).

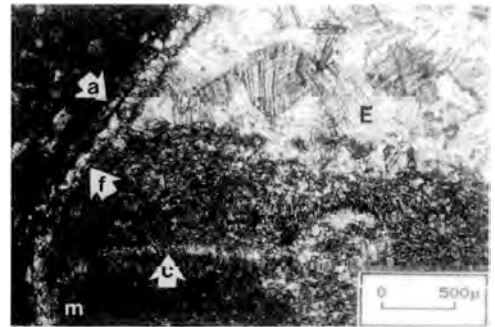


Fig. n. 6. Orthoceras inmerso en una matriz micrítica. Nótese la existencia de un relleno micrítico en el interior del orthoceras ("m") y de relleno de cemento esparítico de calcita ("E"), así como la existencia de una clara estructura de relleno de tipo geopetal. A destacar el aceptable estado de preservación de la concha del orthoceras, en el que se distinguen tanto las paredes de las cavidades internas ("c") como la pared del fragmocono ("F"), y la concha más externa, que presumiblemente era aragonítica. Lámina delgada, luz paralela.

Esta última se ha preservado completamente sólo en algunos casos, mostrando en otros claras evidencias de disolución (y localmente indicios de descascarillado y/o actividad de tipo "boring"). Esta microestructura muestra una substitución preferencial por sulfuros (actualmente más o menos oxidados), principalmente por pirita, según algunas laminillas de la microestructura. La substitución preferencial de algunas laminillas de la capa externa del fragmocono por sulfuros es fácilmente correlacionable con la existencia de materia orgánica en una microestructura nacarada, ya que ésta pudo crear microambientes reductores durante la diagénesis precoz del sedimento.

Las microestructuras de tipo nacarado están constituidas por alternancias de finas laminillas de aragonito y substan-

cias de origen orgánico (Majewske, 1969). Existe un acuerdo general en considerar que los fragmoconos de los cefalópodos paleozoicos estaban total o parcialmente constituidos por aragonito (Schlager, 1974; Bandel 1974, etc.), motivo por el que generalmente únicamente se conservan moldes internos de estos organismos. La óptima preservación de los fragmoconos, y en especial de la capa más externa, son argumentos a favor de una litificación precoz del fango micrítico en condiciones propias de un enterramiento muy somero con la consiguiente estabilización de las microestructuras constituidas por aragonito. En nuestro ejemplo podemos ligar la aceptable preservación microestructural a la ausencia de compactación como resultado de una cementación precoz de las finas partículas carbonatadas del fango micrítico.

Fragmentos esqueléticos atribuibles a briozoos son relativamente poco abundantes en el sedimento y aparecen siempre en niveles más o menos ricos en fragmentos de pelmatozoos. Otros fragmentos esqueléticos que aparecen asociados a los anteriores corresponden a gasterópodos; son bastante escasos y suelen contener estructuras de tipo geopetal.

Existen además toda una serie de fragmentos de sección laminar delgada que hemos atribuido a moluscos nektónicos o nektoplanctónicos, y que quizás también correspondan en algunos casos a entomozoos. Algunos de ellos están constituidos por microestructuras prismáticas originariamente calcíticas. Otros fragmentos, por el contrario, parecen estar formados por una microestructura nacarada, en general mal preservada y recristalizada a calcita (microesparita). En algunas muestras estos fragmentos esqueléticos están sistemáticamente substituidos por baritina (que en ocasiones pseudomorfiza toscamente la microestructura nacarada), mientras que los frag-

mentos inequívocamente calcíticos (por ej., los de pelmatozoos) están perfectamente preservados sin ningún tipo de sustitución. Algunos de los fragmentos esqueléticos substituidos por baritina proceden probablemente del descascarillado de la capa externa aragonítica del fragmocono de los orthoceras, mientras que otros corresponden inequívocamente a los organismos nektoplanctónicos antes citados.

En el caso de la micrita, la textura reconocida con el microscopio electrónico es francamente porosa y de carácter primario. Esto confirma que en general el fango micrítico ha sufrido una escasa compactación.

### **3.- Mineralizaciones fosfáticas asociadas a las calizas y a la matriz de las brechas.**

La presencia de mineralizaciones fosfáticas de tipo colofana en litofacies carbonáticas es considerada como un indicador paleoambiental. En la intercalación carbonática de Pala Manna hemos podido distinguir por lo menos dos tipos de mineralizaciones fosfáticas, que se caracterizan por presentar macroscópicamente un aspecto masivo y homogéneo y un color negro intenso (fig. 7), o más localmente marrón oscuro.

El primer tipo de mineralizaciones fosfáticas consiste en substituciones del sedimento por colofana. Así, podemos hallar microorganismos esféricos (probablemente radiolarios) totalmente substituidos por colofana, flotando en una matriz micrítica carbonática y coexistiendo con microorganismos morfológicamente idénticos no substituidos; y el caso inverso, es decir, fragmentos de dimensiones centimétricas del fango micrítico substituidos totalmente por colofana mientras que los microorganismos esféricos presentan una composición calcítica (microesparita) o silíceo (fig. 8). Todas

estas observaciones petrográficas sobre las características composicionales han sido confirmadas plenamente mediante un estudio de las muestras con el microscopio electrónico con un microanalizador incorporado.



Fig. 7.- Detalle de la presencia de fosfoclastos negros (flechas) en una matriz de color verde oscuro que también contiene clastos de caliza y abundantes sulfuros (principalmente pirita).

La composición de estas microesferas atribuibles a radiolarios es originariamente silíceas o silico-fosfatadas (pero en tal caso está constituido por apatito en vez de colofana). La existencia de microesferas calcíticas sugiere un primer episodio de calcificación de los microorganismos, durante su diagénesis en el seno del fango micrítico, previo a la posterior fosfatización (en forma de colofana) del microorganismo.

Por el contrario, la presencia de los esqueletos de microorganismos (substituidos o no) en el seno de la colofana, y el hecho de que ésta no muestre una estructura concéntrica o zonada puede corresponder tanto a una substitución diagénica (que sería lo que probablemente sucedió en el caso de los parches fosfáticos en el seno del fango micrítico) como a una precipitación más o menos directa del fosfato durante la sedimentación.

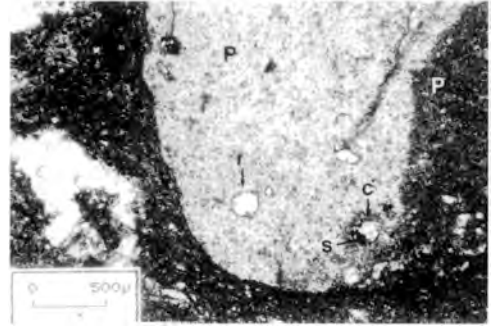


Fig. n. 8.- Clasto fosfático constituido de colofana ("P") inmerso en matriz micrítica que ha preservado en su interior fragmentos esqueléticos atribuibles a radiolarios, tanto silíceos ("r") como calcíticos ("c"). Nótese la existencia de un precipitado de sulfuros ("s") en el interior de la teca calcítica. Lámina delgada, luz paralela.

El segundo tipo de mineralización consiste en una cementación fosfática constituida por colofana y desarrollada exclusivamente sobre partes de fragmentos esqueléticos macroscópicos. Un ejemplo de esto queda recogido en la fig. 9, en la que se observa que mientras la pared externa del fragmocono de un orthoceras presenta mineralogía carbonática, el interior del fósil está fosfatizado.

Bandel (1974) ha señalado en litofacies semejantes que la existencia de mineralizaciones fosfáticas tapizando únicamente una cara de los fragmentos esqueléticos mayores es un claro indicio en favor de la precipitación directa del fosfato en la interfase agua/sedimento, mientras que la existencia de nódulos fosfáticos concéntricos con un fragmento esquelético como punto inicial central de crecimiento es un claro indicio de remobilización diagénica de P a partir de la litofacies carbonática rica en él. En el ejemplo concreto que comentamos debió producirse una cementación precoz del sedimento, mientras el fragmento esquelético permaneció en superficie y en con-

secuencia, la mitad superior del fragmento esquelético quedo expuesta en la interfase agua/sedimento, sufriendo un proceso de fosfatización. Por lo que se refiere al empleo de un fragmento esquelético como núcleo de la cementación fosfática, este tipo de mineralización es similar al caso de fosfatización de un microorganismo esférico en el seno de un fango micrítico comentado en el caso anterior.

La existencia (e incluso en ocasiones la abundancia) de clastos fosfáticos en el seno de la matriz que rellena los diques neptúnicos (fig. 7) da testimonio de que el proceso de fosfatización es al menos parcialmente anterior al proceso de desarrollo y relleno de dichas cavidades. Sin embargo, la presencia de parches de cementación fosfática (colofana) en el seno de la matriz de dichas brechas indica que la fosfatización prosiguió durante un periodo prolongado de tiempo.

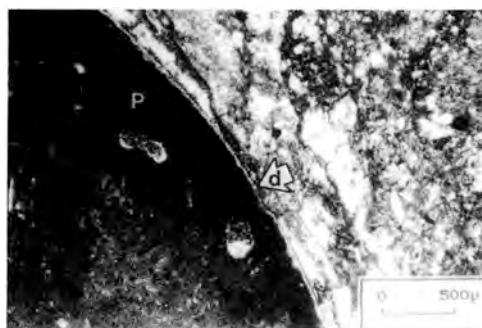


Fig. n. 9.- Orthoceras fosfatizado (P) que conserva su fragmocono sin fosfatizar. Nótese la desaparición de parte del fragmocono ("d") previa al enterramiento del clasto (para explicación véase el texto). Lámina delgada, luz paralela.

#### 4.- Otras mineralizaciones relacionadas con la diagénesis del sedimento carbonático.

Además de la mineralización fosfática,

han sido señaladas otras mineralizaciones relacionadas con la diagénesis de las calizas. Existen mineralizaciones de sulfuros sustituyendo y/o constituyendo crecimientos epitaxiales sobre los fragmentos esqueléticos, carbonatos reemplazados por baritina (en el cuerpo masivo de caliza y en los clastos), y baritina crecida en el seno de la matriz de las brechas. La existencia de mineralizaciones de baritina ya fue señalada por Barca et al. (1986) quienes le atribuyen un carácter de nivel estratiforme y sugieren que podría ser interpretado como un episodio evaporítico limitado.

La baritina no sólo aparece sustituyendo los fragmentos esqueléticos. En ocasiones los cristales de baritina que pseudomorfizan la estructura nacarada han crecido más allá del límite del fragmento esquelético, en continuidad óptica con los cristales de baritina existentes en éste, sustituyendo inequívocamente el sedimento ya consolidado.

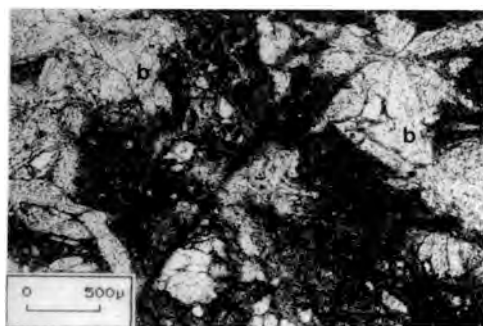


Fig. n. 10.- Agregados macrocristalinos de baritina ("b") crecidos en el seno de una matriz micrítica. Nótese la existencia de agregados en estrella o roseta (ángulo superior dcha.). Lámina delgada, luz paralela.

El carácter tardío de esta baritina, post-cementación del fango micrítico, queda claramente puesto de evidencia por: a/ la existencia de baritina en frac-

turillas de espesor milimétrico de origen diagenético; b/ la presencia de baritina en forma de parches irregulares en el seno de la micrita; y c/ la existencia de agregados fibroso-radiales esféricos y en forma de estrella (fig. 10), tanto en las calizas micríticas como en la matriz (y en los clastos) de relleno de los diques neptúnicos. Estos agregados tienen un origen diagenético tardío y son relativamente frecuentes en facies pelágicas condensadas (véase por ej. Scholle et al. 1983).

La presencia de baritina no está pues restringida a un nivel determinado de la roca, ni aparece pseudomorfizando a posibles productos evaporíticos preexistentes; por el contrario, se trata de un producto diagenético relativamente tardío (por lo que se refiere a la secuencia petrográficamente registrada). Sin embargo, la existencia de baritina: a/ en las calizas b/ en los clastos carbonáticos que rellenan los diques neptúnicos c/ sustituyendo a la matriz en éstos, hace que al igual que en el caso de los fosfatos pensemos que se produzca precipitación de sulfato de bario durante un periodo prolongado de tiempo.

El proceso generador de estas mineralizaciones estaría directamente relacionado con el largo proceso diagenético-sedimentario generador de las calizas condensadas con diques neptúnicos, y sería consecuentemente un proceso desarrollado en un medio subacuático; y por lo que se refiere a la génesis de baritina durante la diagénesis, en el seno de un paquete de sedimentos muy superficial, o directamente aflorante sobre el fondo marino.

Por otra parte, hay que resaltar que la distribución y el tipo de mineralizaciones de baritina presentes excluye, incluso en el caso de los agregados fibroso-radiales esféricos, las características propias de los nódulos de baritina diage-

néticos tardíos desarrollados en medio subaéreo, tales como concentración preferencial en un determinado estrato, desarrollo de nódulos zonados o compuestos, septarización, etc. (véase al respecto Pailleret, 1983).

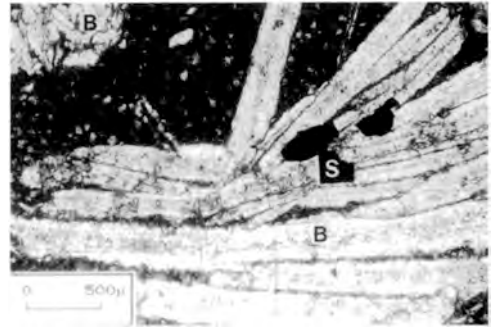


Fig. n. 11.- Agregados macrocristalinos de baritina ("B") acompañados de sulfuros ("S") crecidos en el seno de la matriz lutítico-carbonatada (véase explicación en el texto). Lámina delgada, luz paralela.

La presencia de sulfuros está relacionada principalmente con la existencia de los parches de baritina en la matriz micrítica. Los sulfuros presentan cristales idiomorfos y aparecen en el seno de la baritina (o localmente de la calcita) que los engloba (fig. 11). Los sulfuros son mucho más infrecuentes que la baritina y en general se trata de pirita, aunque también hemos hallado galena y calcopirita, y trazas de la presencia de Zn. Ya hemos indicado precedentemente que los sulfuros también aparecen sustituyendo localmente a los fragmentos esqueléticos, y también podemos señalar que localmente han sido hallados asociados a baritina y calcita en las fracturillas de origen diagenético, tanto en la caliza gris masiva como en los clastos de caliza de las brechas.

En este último caso se observa que los sulfuros, la baritina y la calcita han

cristalizado más o menos simultáneamente. En el caso de los parches de baritina, los sulfuros suelen aparecer englobados por baritina, pero tanto la baritina como los sulfuros presentan cristales idiomorfos y no existen evidencias de corrosión. Por lo tanto, se puede aceptar que también en este caso se trate de una cocrystalización.

## 5.- Conclusiones.

Las intercalaciones carbonáticas de Pala Manna pueden ser interpretadas como el producto de sedimentación pelágica, entendiéndose por tal (Vera 1984) a la sedimentación en mar abierto, independientemente de la profundidad, pero excluyendo siempre los arrecifes y facies asociadas. Por lo tanto, los depósitos pelágicos se caracterizan por una lejanía a las costas del continente y una escasa velocidad de sedimentación. Algunos autores han citado reiteradamente la existencia de fragmentos esqueléticos de organismos exclusivamente planctónicos como una característica de las calizas pelágicas, pero ha sido demostrado que algunas de las facies pelágicas más características contienen notables cantidades de fragmentos esqueléticos correspondientes a organismos bentónicos (Tucker, 1974).

Las características petrográficas permiten concretar algo más. En primer lugar, las calizas grises que hemos estudiado se caracterizan por una aceptable conservación de los fragmentos esqueléticos carbonáticos, observada no únicamente en el caso de las placas inequívocamente calcíticas de los pelmatozoos sino también en aquellos fragmentos esqueléticos presumiblemente aragoníticos originariamente (fragmoconos de los orthoceras) que se han preservado, con muy escaso desarrollo de los fenómenos de subsolución de las conchas, aunque eso sí con mineralogía actualmente cal-

cítica. Esto indica por una parte que la cementación fue necesariamente muy precoz, y que el depósito se formó no sólo por encima del nivel de CCD, sino incluso por encima del nivel de compensación del aragonito. Es bien conocido que en el Devónico ambos niveles debían ser bastante más someros que en la actualidad, lo que nos permite concluir que el depósito de las calizas grises se formó en medio pelágico y a una profundidad necesariamente escasa, quizás del orden de 50-150 m.

Por lo que se refiere a la diagénesis del sedimento, los datos disponibles están también a favor de una litificación precoz (existencia de superficies de discontinuidad, hardgrounds y fosfatizaciones, diques neptúnicos y grietas laminares subhorizontales, ausencia de compactación en los fósiles, buena preservación de éstos, etc.) y son propios de las calizas pelágicas (Vera 1984, etc.).

La formación de hardgrounds con mineralizaciones fosfáticas es considerada como la evidencia de un proceso de ralentización de la sedimentación y condensación de facies (Bandel, 1974; Krajewski, 1984, etc.). La génesis de hardgrounds en calizas pelágicas mediante procesos de cementación precoz, inicialmente desarrollada en parches que tienden a unirse por coalescencia, mientras parte del sedimento superficial puede ser eliminado mecánicamente o mediante procesos de subsolución ha sido descrito en detalle por muchos autores (véase diferentes referencias y revisiones del modelo genético en Scholle et al., 1983).

El resultado final de este proceso es la formación de una morfología pseudo-kárstica en la caliza. Por lo que se refiere al desarrollo de diques neptúnicos y grietas laminares subhorizontales puede ser producido por muchos procesos: fracturación por inestabilidad de los sedimentos litificados en un talud sedimentario,

bioturbación, desecación, karstificación, fracturación de origen tectónico, etc. (Tucker, 1974; etc.).

La información disponible respecto a la ubicación paleogeográfica de la intercalación carbonática de Pala Manna confirma parcialmente las conclusiones precedentes.

En resumen, la totalidad de los datos disponibles indican que las mineralizaciones de fosfatos, sulfuros y baritina presentan una estrecha asociación espacial con los procesos de sedimentación carbonática ralentizada y carente de aportes detríticos alóctonos. Es razonable pensar que en presencia de metalotectos adecuados (horsts aislados, sedimentación carbonática, etc.) se hayan producido mineralizaciones semejantes en otros sectores dentro de este mismo contexto regional. Por lo que se refiere a la asociación temporal de las mineralizaciones con los citados procesos sedimentarios, también parece existir con la matización de que entendemos el proceso de mineralización no como puntual sino prolongado en el tiempo (quizás incluso a lo largo de todo el Devónico), y que en el caso de la baritina (a diferencia del de los fosfatos) no existen argumentos para suponer una precipitación directa en la interfase agua/sedimento, sino un crecimiento puramente diagenético.

La existencia de mineralizaciones fosfáticas exclusivamente sedimentario-diagenéticas constituye una novedad en la metalogía del Paleozoico Superior sardo, aunque no sea sorprendente ya que se conocen numerosos indicios análogos en el Mediterráneo Noroccidental (Pirineo Nororiental, Cadenas Costeras Catalanas, etc.). La mineralización fosfática carece de interés económico, aunque es interesante como guía de prospección local ya que en el sector situado inmediatamente al norte (Gerrei) se conocen importantes acumulaciones carbonáticas

de igual edad y características. La mineralización de baritina y sulfuros es meramente anecdótica y se limita a acompañar a la fosfática.

### Agradecimientos.

Durante la realización del trabajo uno de los autores (D.G.) ha disfrutado de becas de la CIRIT de la Generalitat de Cataluña y del Gobierno Italiano (en Cagliari) y del plan FPI del Ministerio de Educación y Ciencia (en Barcelona); además el trabajo también se ha beneficiado de un "contributo parziale del M.P.I. italiano" (C.M.). El trabajo ha sido realizado en Istituto di Giacimenti Minerari y en el Dipartimento di Scienze della Terra de la Università di Cagliari y en el Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica de la Universitat de Barcelona.

Nuestro reconocimiento a todas estas Instituciones, y a todas las personas que en ellas han colaborado en su realización.

### Referencias

- Bandel, K. (1974): Deep-water limestones from the Devonian-Carboniferous of the Carnic Alps, Austria. *Spec. Publ. int. Ass. Sediment.* **1**, 93-115.
- Barca, S.; Gnoli, M.; Olivieri, R. y Serpagli, E. (1986): New stratigraphic data and evidence of lower and upper Devonian based on conodonts in Sarrabus area (Southeastern Sardinia). *Riv. It. Paleont. Strat.* **92**, 299-320.
- Calvino, F. (1963): Foglio 227: Muravera. *Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000*. Servizio Geologico d'Italia e regione Autonoma della Sardegna. Roma.
- Calvino, F. (1965): Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000. Foglio 227: Muravera. Servizio Geologico d'Italia e Regione Autonoma della Sardegna, Roma, 60 p.
- Gimeno, D. (1985): Un modelo en el Paleozoico sardo y su aplicación a la investigación geológica y minera en Cataluña. *Rev. Inv. Geol.* **41**, 5-15.



- Gimeno, D. (1989): Estudio geológico y metalogénico de los materiales de la cuenca paleozoica de la región del Sarrabus (SE de la isla de Cerdeña, Italia). Aplicación de los modelos elaborados en la prospección de recursos minerales en el ámbito del Mediterráneo Noroccidental. Tesis Doctoral inéd., Univ. de Barcelona, 937 p.
- Krajewski, K.P. (1984): Early diagenetic phosphate cements in the Albian condensed glauconitic limestone of the Tatra Mountains, Western Carpathians. *Sedimentology* **31**, 443-470.
- Majewske, J.P. (1969): Recognition of invertebrate fossil fragments in rocks and thin sections. in: J. Curillier y H.M.E. Schurmann (eds.) *Inter.Sed.Petrog.series. XIII*, 101 p.
- Pailleret, P. (1983): Les nodules baritiques de l'Albien du Sud-est de la France: un exemple de concentrations minerales en relation avec l'évolution diagenétique du sediment. Thèse IIIème. Cycle, Univ. Claude-Bernard-Lyon 1, 236 p.
- Schlager, W. (1974): Preservation of cephalopod skeletons and carbonate dissolution on ancient tethyan sea floors. *Spec. Publs.int.Ass.Sediment.* **1**, 49-70.
- Scholle, P.A. Arthur, M.A. & Ekdale, A.A. (1983): Pelagic environment. In: P.A. Scholle, D.G. Bebout y C.H. Moore (eds.) *Carbonate depositional environments. A.A.P.G. Memoir* **33**, 620-691.
- Sistu, G. (1985): Geologia e mineralizzazioni del settore Serra S'Illixi-Rocca Aricelli (Sarrabus Occidentale), Tesi di Laurea inéd., Univ. Cagliari, 124 p.
- Teichmüller, R. (1931): Zur Geologie des Tyrrhenisgebietes im südlichen Sardinien. *Abh.Ges.Wiss.Göttingen.Math.Phys.Kl.* **3** (5), 1-94.
- Traverso, S. (1890): Note sulla geologia e sui giacimenti argentiferi del Sarrabus (Sardegna). Francesco Casanova Editore, Torino. 57 p.+ 1 mapa geol. 1:50.000.
- Tucker, M.E. (1974): Sedimentology of Palaeozoic pelagic limestones: the Devonian Griotte (Southern France) and Cephalopodenkalk (Germany). in: K.J. Hsü y H.C. Jenkyns (eds.), *Spec. Publs. int. Ass.Sediment.* **1**, 71-92.
- Vera, J.A. (1984): Discontinuidades estratigráficas en materiales pelágicos: caracterización, génesis e interpretación. *SGE, I Congreso Español de Geología*, **1**, 109-122.



## Génesis de rocas epiclasticas a partir de la erosión de domos ácidos submarinos. Un ejemplo del Paleozoico del Sarrabus (SE de la isla de Cerdeña, Italia)

Domingo GIMENO TORRENTE

Depto. de Geoquímica, Petrología y Prospección Geológica, Fac. de Geología, Univ. de Barcelona, Zona Universitaria. 08028-BARCELONA.

**Abstract:** A description of some outcrops of Palaeozoic acid volcanic domes from Sardinia island (Italy, Western Mediterranean) and related proximal epiclastic sandstones shows the generation of the last ones from rhyolithic micropillow facies (top of emergent domes, within a subaqueous environment). The main genetic process recorded is microhyaloclastization, selectively developed over quartz phenocrysts. Microhyaloclastic processes lead to an intermediate or total fragmentation of quartz crystals (rhyolithic micropillows) and epiclastic sandstones contain the same non-mature angular quartz clasts, in good agreement with the syngenetic (referred to acid domes) and proximal (unreworked) character of these vulcano-sedimentary deposits. Consequently, a new process (not related to explosive acid volcanism) of crystal-tuffs genesis is explained.

**Keywords:** Sardinia, Palaeozoic, acid domes, micropillows, hyaloclastites, epiclastic sandstones.

**Resumen:** Se ilustra con ejemplos del Paleozoico del Sarrabus (SE de la isla de Cerdeña) la existencia de procesos de generación de areniscas epiclásticas a partir de hialoclastización de magmas ácidos en medio subacuático (litofacies riolíticas con micropillows). La microhialoclastización actúa selectivamente sobre los cristales idiomórficos de cuarzo, conduciendo a su total fragmentación. Las características petrográficas de los cristales de cuarzo de los márgenes de los domos y de las areniscas epiclásticas son comparables, y éstas tienen un carácter proximal y singenético respecto a los domos emergentes sobre el fondo marino.

**Palabras clave:** Cerdeña, Paleozoico, domos ácidos, micropillows, hialoclastitas, areniscas epiclásticas.

### 1. Introducción

La existencia de procesos hialoclásticos debidos a la interacción entre magmas ácidos con el medio acuático es bien conocida desde el trabajo de Pichler (1965) en la isla de Ponza. Sin embargo, los procesos descritos por este autor se desarrollaron principalmente en una macroescala, y no existen estudios petrográ-

ficos análogos. La existencia de vulcanismo ácido subacuático no explosivo ha sido sin duda importante en el pasado, y la interacción entre los magmas ácidos y el agua es una posible fuente de cristaltobas y, en sentido amplio, areniscas epiclásticas.

El presente trabajo muestra el proceso de generación de areniscas epiclásticas a expensas de domos ácidos emer-

gentes sobre un fondo marino, mediante el estudio petrográfico comparado de las litofacies del techo del domo (en concreto, de la litofacies con micropillows riolíticos) y de las areniscas epiclásticas, y resalta el carácter proximal (respecto a los domos emergentes) de los depósitos de areniscas epiclásticas. Estos cuerpos de areniscas epiclásticas tienen un claro significado paleogeográfico y son de gran utilidad tanto en la reconstrucción de la paleogeografía de la cuenca como en el desarrollo de los estudios de paleovolcanismo (localización de los domos emergentes).

Hay que resaltar que en numerosas regiones, y en particular en el Paleozoico de Europa Occidental existen numerosos depósitos sedimentarios análogos de "cristal-tobas" emplazadas en sucesiones enteramente subacuáticas que no corresponden necesariamente a volcanismo ácido explosivo. La correcta delimitación de las rocas epiclásticas proximales y de los domos subaflorantes tiene también una directa aplicación en geología económica, ya que estos últimos son metalotectos potenciales, en especial de metales preciosos (caso del Sarrabus para la Ag).

## 2. Situación geográfica y geológica de los ejemplos escogidos.

La región del Sarrabus (SE de la isla Cerdeña, Italia) ofrece un extenso afloramiento de materiales siliciclásticos paleozoicos de cerca de un millar de metros de potencia, con frecuentes intercalaciones volcánicas y epiclásticas, y en menor medida carbonáticas. Por lo que se refiere al volcanismo, predomina ampliamente el ácido sobre el básico, y aparece intercalado en diferentes niveles de la secuencia siliciclástica. Esta sucesión de materiales abarca desde el Ordovícico medio-superior al Devónico Superior (Calvino 1961, 1963, 1965; Barca

et al. 1986), y probablemente también parte del Carbonífero Inferior. Los ejemplos estudiados en este trabajo corresponden al sector centro-occidental del Sarrabus (fig.1.).

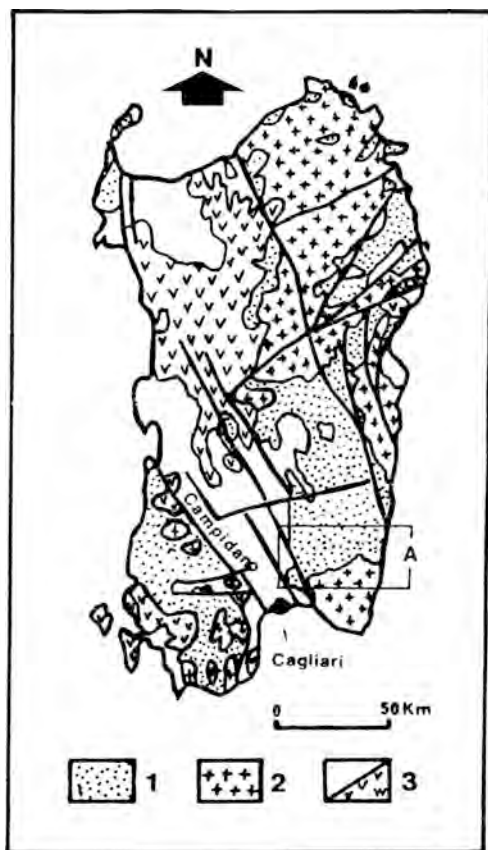


Fig. 1.- Situación del sector estudiado en el SE de la isla de Cerdeña.

En este sector coexisten grandes domos ácidos parcialmente erosionados en medio subacuático y fosilizados por los materiales siliciclásticos del Ordovícico Superior-Silúrico inferior (sectores de Punta Serpeddi-Monte Tronu-Brunco Mauru Lecca) con criptodomas emplazados en condiciones muy someras en los citados materiales siliciclásticos. Este hecho, además de evidenciar la prosecu-

ción del magmatismo ácido en el tiempo, permite estudiar las litofacies generadas por la interacción magma-sedimento desarrolladas durante un emplazamiento muy somero de los magmas, con láminas de sedimento de (a lo sumo) unas pocas decenas de metros de potencia. Existen igualmente diferentes coladas de riolitas y riocacitas efusivas, bien diferenciadas textural y petrográficamente de las litofacies presentes en los domos.

En el Sarrabus la sucesión siliciclástica paleozoica se ha depositado enteramente en condiciones submarinas, tal como queda evidenciado por la existencia de numerosos niveles fosilíferos (con faunas de braquiópodos, graptolites, orthoceras y radiolarios) y por sus características sedimentológicas (Gimeno 1985, 1989). Todo el proceso de sedimentación de la cuenca, y el emplazamiento de los domos ácidos ha sido controlado por la existencia de dos familias de fracturas de zócalo (E-W y NW-SE, respectivamente), reiteradamente manifestadas en la superficie en forma de fracturas sinsedimentarias de juego variable (principalmente distensivo) en función de la evolución geotectónica de la microplaca sarda durante el Paleozoico.

### 3. Rocas epiclásticas.

#### 3.1.- Características generales.

Un tipo particular de rocas siliciclásticas de especial interés en el Paleozoico del Sarrabus es el constituido por las rocas epiclásticas de granulometría gruesa. Estas rocas epiclásticas de granulometría gruesa son fácilmente identificables en el seno de la secuencia siliciclástica y la cartografía detallada demuestra que marcan muy bien cronológica y espacialmente la existencia de volcanismo activo sinsedimentario. Podemos distinguir dos tipos principales de rocas epiclásticas: los conglomerados, constituidos por fragmentos redondeados y

alterados hidrotermalmente de facies ácidas muy vítreas, y las areniscas epiclásticas. En este trabajo nos restringiremos a la descripción de las areniscas epiclásticas, que constituyen las intercalaciones epiclásticas volumétricamente más importantes.

#### 3.2.- Control paleogeográfico.

La asociación espacial entre los clastos de rocas volcánicas y el área fuente es muy marcada, tal como ha sido representado en la fig. 2, correspondiente al Sarrabus Central y Occidental, donde estas intercalaciones han podido ser estudiadas con mayor detalle. En dicha figura las intercalaciones epiclásticas aparecen sistemáticamente adosadas a los grandes domos ácidos que han podido ser reconocidos en la cuenca o en sus inmediaciones, excepto en el caso de los afloramientos del sector situado al oeste de Serra Milleddu (Sarrabus Centrooccidental). En este sector existen numerosos afloramientos de diques y pequeños stocks ácidos no representables en la escala cartográfica escogida, motivo por el que se puede considerar que los depósitos epiclásticos de este sector se han generado de un modo análogo al anterior.

Podemos concluir por lo tanto que en líneas generales las intercalaciones epiclásticas son extraordinariamente proximales respecto a sus áreas fuente; éstas se pueden reconocer perfectamente tanto por la disposición geográfica de los depósitos epiclásticos como por los sentidos de paleoportes reconocidos en los sedimentos (Gimeno 1989).

#### 3.3.- Características sedimentológicas.

Las areniscas epiclásticas constituyen depósitos discontinuos inmersos en el seno de los materiales siliciclásticos de la cuenca paleozoica, y aparecen intercalados en numerosos niveles dentro de la columna litoestratigráfica del Sarrabus.

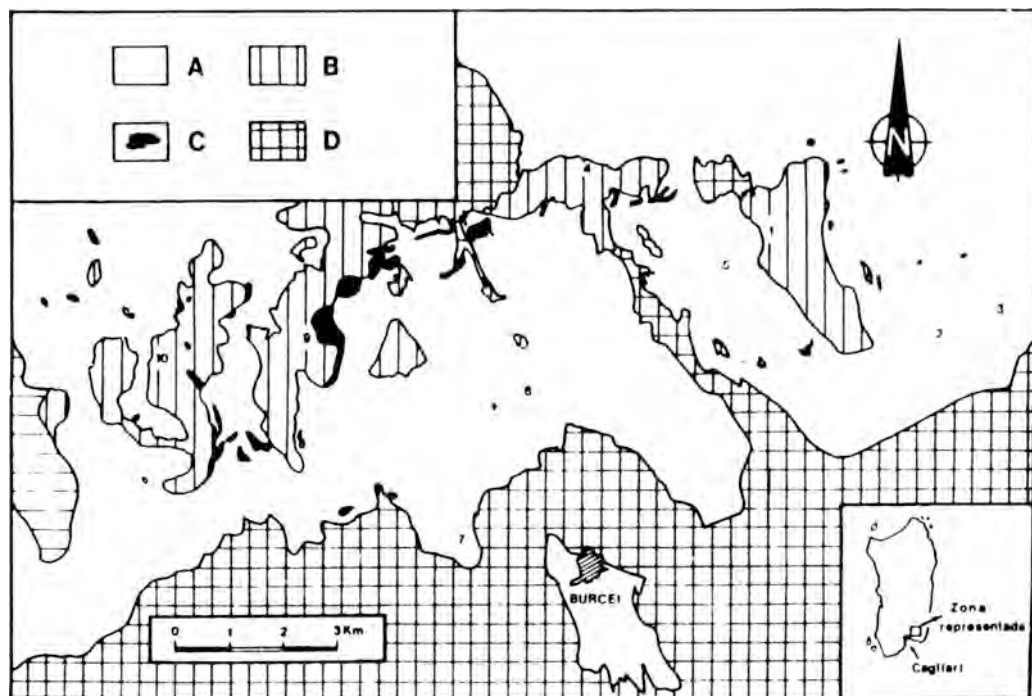


Fig. 2.- Distribución de los principales afloramientos de rocas epiclásticas en el Sarrabus Central y Occidental. Nótese la directa relación espacial con los domos exógenos.

Leyenda: A/ Materiales de la plataforma siliciclástica paleozoica. B/ Domos ácidos y rocas volcánicas asociadas. C/ Rocas epiclásticas (conglomerados y areniscas de grano grueso. D/ Granitoides tardotectónicos hercínicos.

Localidades: 1/ Rocca Arriceli. 2/ Bruncu Moddizzi. 3/ Confluencia de los ríos Minderrì-Ollastu. 4/ Bruncu Adamu. 5/ Serra 's Carradoris. 6/ Serra Milleddu. 7/ Genna Manuga. 8/ Punta Serpeddì. 9/ Bruncu Mauru Lecca. 10/ Monte Tronu.

La entidad de los depósitos de areniscas epiclásticas es muy variable, oscilando entre unas hiladas de potencia centimétrica y continuidad métrica inmersas en el seno de las rocas siliciclásticas finas, y paquetes de más de un centenar de metros de potencia y más de un Km de extensión lateral. Hay que matizar que en este último caso la extensión de los depósitos paralelamente a la dirección de aporte no suele sobrepasar los 500 m en el mejor de los casos, y que la dimensión máxima corresponde a la zona de contacto con los domos ácidos que suministran el material epiclástico (véase fig. 2).

En consecuencia, la dimensión máxima de los depósitos es perpendicular al sentido de aporte de los materiales.

La morfología de los cuerpos más consistentes de estas areniscas epiclásticas muestra claramente un acuñaamiento importante, con una rápida reducción del orden de 5 o más veces de la potencia total desde el sector más distal respecto a los domos ácidos hasta el más próximo a éstos. Esta reducción de potencia es patente tanto a la escala global del afloramiento como, dentro de éste, considerando los niveles individualmente (véase fig. 3), y ha de ser necesariamente inter-

pretado como el reflejo de un paleorrelieve volcánico marcado.



Fig. 3.- Importante acumulación de areniscas epiclásticas en la vertiente este de Bruncu Mauru Lecca (Sarrabus Occidental). Nótese el gradual acuñamiento de izquierda a derecha de la fotografía, al aproximarse al domo ácido del que proceden los materiales epiclásticos.

El depósito está estructurado macroscópicamente en paquetes subparalelos de potencia variable entre unos 3-4 m y varias decenas de m; en las inmediaciones del contacto con los domos ácidos estos niveles son evidentemente de más difícil distinción y de menor potencia; hay que destacar que en general no han podido distinguirse fracturas lístricas y deslizamientos sinsedimentarios, al contrario que en el caso de las rocas siliciclásticas asociadas.

Los niveles muestran una estructura interna que puede variar entre un carácter inequívocamente masivo a una clara estratificación cruzada curva de escala decimétrica-métrica, en ocasiones muy resaltada por la concentración de minerales pesados de color oscuro en algunas de las láminas (la estratificación cruzada parece ser más frecuente en los sectores de los cuerpos sedimentarios menos potentes y más próximos a los domos ácidos).

El depósito muestra un color claro, y

está constituido en buena medida por granos de cuarzo de apariencia redondeada, al menos macroscópicamente, de 2-6 mm de diámetro, y en líneas generales está bien cementado por una pasta de fondo igualmente clara. Normalmente se puede distinguir a simple vista los granos de cuarzo individuales, separados por la citada pasta, y localmente puede observarse la existencia de porosidad original entre los citados clastos, con cavidades de dimensiones milimétricas a lo sumo. En conjunto, la roca tiene una apariencia de microconglomerado, o de arenisca blancuzca de grano grueso, en algunos casos bastante similar a litofacies del tipo "cuarcita armoricana" del Macizo Ibérico.

En algunos raros casos esta arenisca de grano grueso contiene algunos clastos subangulosos-subredondeados de dimensiones mayores, llegando hasta los 10-20 cm de dimensiones máximas. Estos clastos mayores aparecen aislados en medio del microconglomerado y están constituidos por cuarzo lácteo macrocristalino de claro origen hidrotermal. Suelen aparecer en las proximidades de zonas en las que tanto los domos ácidos como los materiales siliciclásticos acompañantes contienen abundantes filones de cuarzo (por ej., en los afloramientos de la vertiente norte de Riu Tana Margiani, Sarrabus Noroccidental). Este hecho ha de interpretarse como una confirmación adicional de la existencia de alteración hidrotermal y silicificación sincrónica al emplazamiento de los domos ácidos.

Podemos resaltar que la reconstrucción paleogeográfica de la cuenca (Gimeno 1989) muestra que la importancia de los depósitos (potencia, continuidad, etc.) está directamente condicionada por la distribución de los domos ácidos aflorantes, e indirectamente por la tectónica activa sinsedimentaria (ya que los domos sufren la influencia de ésta). Los depósitos más consistentes están

relacionados directamente con una importante actividad de las fracturas sinse-dimentarias (y sincrónicas con el volca-nismo) mientras que las hiladas discontí-nuas, difícilmente distinguibles en el seno de los materiales siliciclásticos aparecen en aquellos sectores en los que apenas afloraron (y discontinuamente) los domos ácidos sobre el fondo marino, lo que provocó que el aporte de materiales epiclásticos fuera mínimo.

Para concluir este apartado podemos concluir que a diferencia de las facies epiclásticas conglomeráticas, se trata de depósitos caracterizados por presentar una cierta estructura (niveles bien estratificados, existencia de laminación, etc.) y con una moderada clasificación, por lo menos macroscópicamente; estas caracte-rísticas apuntan hacia un retrabajamiento, más o menos importante según los casos, en el medio sedimentario, retraba-jamiento que prácticamente no existió en las facies conglomeráticas, atribuibles a depósitos originados por mecanismos del tipo debris-flow.

### 3.4.- Características petrográficas.

Desde el punto de vista petrográfico existen notables diferencias entre las rocas epiclásticas. La diferencia más notable es la amplia variación en el conte-nido en matriz arcillosa, que hace que se encuentren todos los términos entre las grauwackas ricas en matriz y las arenis-cas (véase figs. 4, 5, 6 y 7). Por lo que se refiere a estas últimas, pueden ser clasificadas (empleando la clasificación de Folk, 1974) en general como subar-cosas y arcosas líticas, aunque también hemos hallado cuarzoarenitas y litarenit-as feldespáticas. En las grauwackas predomina ampliamente el cuarzo (cuar-zowackas), y a continuación los feldes-patos potásicos, siendo mucho menos abundantes los fragmentos riolíticos (grauwackas feldespáticas).

Las grauwackas se caracterizan en la

mayor parte de los casos por una gran abundancia de matriz microcristalina, aunque ya se ha indicado que prácticamen-te se pueden reconocer todos los térmi-nos hasta las areniscas. Por lo que concierne a los clastos, el predominio del cuarzo es absoluto; en general se trata de fragmentos de cuarzo monocristalino. La clasificación es muy pobre, tanto por la abundancia de la matriz como por la exis-tencia de una marcada heterometría de los clastos, con dos poblaciones de cuar-zo claramente diferenciadas. La predom-inante está constituida por fragmentos pequeños de morfología más o menos elongada, y en general muy angulosos (figs. 4, 5 y 6); en líneas generales, tanto los fragmentos líticos como el resto de los clastos presentes en la roca presentan dimensiones análogas a las de esta po-blación de cuarzos. Los clastos de cuar-zo de tamaño mayor son mucho más

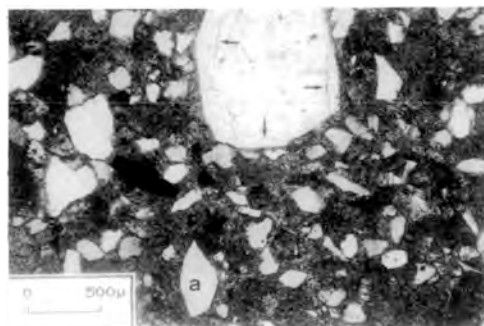


Fig. 4.- Grauwacka en la que destaca la presencia de fragmentos monocristalinos angu-losos de cristales de cuarzo (por ej., "a"). Nóte-se la existencia de fracturas en los sectores periféricos del clasto de mayores dimensiones (flechas) que sugieren que la existencia de fenómenos de "descascarillado" ha contribuido a producir el carácter subredondeado-subangu-losos de los clastos de mayores dimensiones, y que estos clastos pueden ser en parte el origen de los clastos angulosos más pequeños. A resal-tar también la abundancia de la matriz arcillo-sa. Lámina delgada, muestra, luz paralela.



escasos y en general muestran unos bordes más o menos redondeados (figs. 4 y 6).

El carácter extremadamente anguloso de los fragmentos de cristales de cuarzo de tamaño menor indica que el transporte y elaboración de estos clastos han sido mínimos. Un carácter morfológico muy destacable de estos clastos es que no tan sólo presentan bordes muy angulosos, sino que en muchos de ellos coexisten superficies cóncavas y convexas (véase por ej. la fig. 4), y que incluso en muchos casos una cara cóncava del clasto y otra convexa convergen para crear un ángulo especialmente afilado.

En algunos casos los fragmentos de tamaño mayor están fracturados, tanto en sus márgenes (véase la fig. 4) como afectando las fracturas a todo el cristal (fig. 6). En este último caso es frecuente que exista una mínima separación entre los diferentes fragmentos del cristal, separación que actualmente está ocupada por la matriz criptocristalina. Observando con atención los cristales de dimensiones más reducidas se puede hallar también localmente dos o más fragmentos angulosos separados por matriz que presentan la misma orientación óptica y que presentan bordes angulosos complementarios que encajan perfectamente (fig. 5). Este hecho sugiere que la génesis de los fragmentos menores de cuarzo puede haberse producido por fracturación de los mayores, o cuanto menos por "descascarillado" de los fragmentos mayores, que podrían corresponder a los fenocristales de cuarzo de la roca volcánica de composición riolítica de procedencia.

Los fragmentos líticos presentes en la roca en general pueden ser clasificados como chert microcristalino, y tienen una morfología más o menos redondeada o subangular. De todos modos, en general los bordes de los clastos están pobremente definidos y puede ser bastante difícil distinguirlos de la matriz criptocristali-

na, que es muy similar desde un punto de vista petrográfico si hacemos abstracción de la mayor presencia de filosilicatos. En general, no existe ningún tipo de

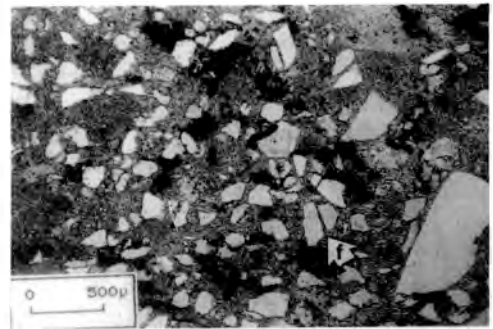


Fig. 5.- Cuarzowacka, en cuya matriz resalta la existencia de concentraciones de óxidos (tonos más oscuros). Nótese la existencia de algunos clastos de pequeñas dimensiones reconstruibles a partir de sus fragmentos angulosos (flecha con la "F"). Lámina delgada, luz paralela.

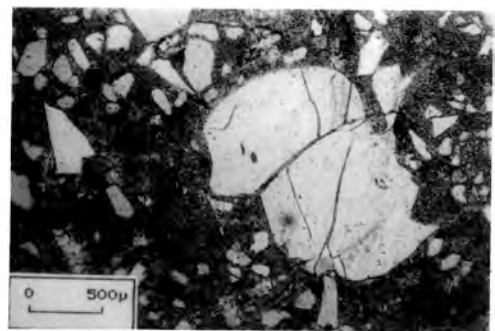


Fig. 6.- Grauwacka en la que destaca un fragmento de cuarzo de dimensiones mucho mayores a las del resto, que presenta diferentes fracturas que los subdividen en fragmentos angulosos. Las cavidades existentes entre los diferentes fragmentos están ocupadas por la matriz arcillosa de la pasta de fondo. Este fragmento posiblemente procede de un fenocristal de cuarzo de las riolitas de los márgenes del domo ácido situado en las inmediaciones del episodio epiclastico. Lámina delgada, luz paralela.

pátina o corrosión en la superficie del clasto, a diferencia de lo que se observa en los escasos clastos de feldespato potásico (bastante alterados). En algunos casos, estos fragmentos líticos están constituidos por fragmentos de cristales (cuarzo o, más raramente, feldespato potásico) además de la matriz de cuarzo microcristalino, hecho que permite reconocer la procedencia de los fragmentos clasificados inicialmente como chert e identificarlos correctamente como la matriz felsítica más o menos desvitrificada de las rocas riolíticas que constituyen los márgenes de los domos y diques ácidos adyacentes a los depósitos epiclásicos. Esta identificación está avalada por otra parte por el hecho de que los cherts bandeados presentes en la cuenca presentan características petrográficas bastante diferentes (Gimeno 1989). Además de estos fragmentos líticos se pueden distinguir en las grauwackas cantidades menores de feldespato potásico y de minerales opacos.

Por lo que se refiere a las areniscas pobres en matriz arcillosa, ya ha sido señalada la relativa abundancia de fragmentos de chert (felsita riolítica), fragmentos líticos constituidos por dos o más fenocristales (en general, cuarzo y feldespatos, con una mesostasa criptocristalina constituida por cuarzo y filosilicatos) y feldespatos. Entre estos últimos destaca la presencia junto al feldespato potásico (en general perfitico) de plagioclasa; otros minerales a señalar son la mica detrítica (en general moscovita, hay también biotitas muy alteradas) y apatito, zircón, etc. como accesorios. Los clastos de las areniscas muestran una selección moderada o francamente buena, por lo que se refiere al tamaño, y un carácter en general subangular que llega a pasar a subredondeado; ambos factores, unidos a la disminución en la matriz arcillosa criptocristalina indican una mayor elaboración de los clastos.

Los fragmentos de feldespato, y en especial los de plagioclasa, aparecen muy alterados. Esta alteración afecta tanto a la superficie exterior del cristal, con la existencia de corrosiones de moderada (en general baja) profundización, y depósito de un precipitado opaco (véase fig. 7) como a su interior, donde fenómenos análogos de alteración y corrosión se han desarrollado también selectivamente siguiendo los planos de exfoliación de los cristales; los cuarzos y los fragmentos de chert no muestran la existencia de corrosiones análogas.

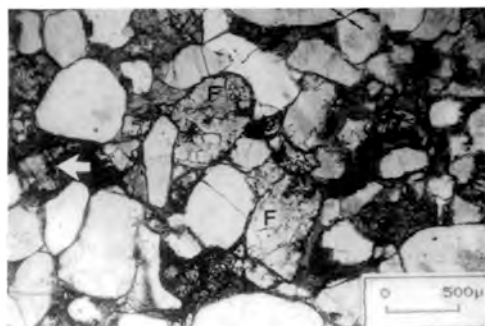


Fig. 7.- Arcosa lítica. Nótese la naturaleza "clast supported" de la textura, la abundancia de feldespatos ("F"), principalmente plagioclasas muy alteradas, y la existencia de corrosiones y depósitos de óxidos en las superficies de los feldespatos (flechas blancas). Los clastos de cuarzo presentan unos contactos mútuos poco interpenetrados, con ligeras disoluciones y génesis de superficies de contacto planas (véase por ej. las flechas negras, en el sector superior dcha.), lo que indica que la compactación del depósito ha sido escasa. Lámina delgada, luz paralela.

La textura es de tipo "clast supported", y el contenido de matriz es muy bajo; las cavidades intergranulares han sido cubiertas en buena medida por cementos de diferentes composiciones. La compactación del depósito ha sido

moderada o más bien baja, y este hecho queda demostrado por la escasa o nula interpenetración de los fragmentos de cuarzo. En los contactos entre los granos de cuarzo ha existido una moderada disolución de éstos que ha conducido a la formación de pequeñas superficies planas entre los clastos (véase la fig. 7). La sílice disuelta ha precipitado en las inmediaciones de su punto de disolución previo, en general en forma de un primer depósito de cemento microcristalino de cuarzo de tipo rim, y a continuación en forma de un cemento macrocristalino de cuarzo muy limpio, sin ningún tipo de turbidez, que normalmente oblitera toda la cavidad interparticular.

Junto a este cemento silíceo coexisten (sin que pueda distinguirse una especial secuencia paragenética) la existencia de filosilicatos de neoformación (moscovita, cloritas, etc.), así como más localmente la existencia de carbonatos, en general ankerita de carácter poiquilítico, ocupando todos ellos espacio interparticular. En las proximidades de fracturas activas durante la sedimentación y el emplazamiento de los domos es también muy frecuente la existencia de una intensa silicificación de las areniscas epiclásticas, de claro carácter epigenético, que llega a obliterar totalmente la textura original enmascarando las características originales de la roca.

#### 4.- Fragmentación de los fenocristales durante la interacción de magmas ácidos y sedimentos inconsolidados. Génesis de hialoclastitas en la escala microscópica.

##### 4.1.- Descriptiva general.

Los sectores superiores de los domos y diques ácidos presentan una amplia gama de litofacies producto de la interacción magma-agua: peperitas macro- y microglobulares, peperitas con expulsión selectiva de los cristales del magma hacia

el sedimento exterior, interdigitaciones lobuladas de magma en el seno de los sedimentos, litofacies con micropillows ácidos (sensu Kokelaar 1982), etc. (Gimeno 1988, 1989).

La litofacies con micropillows aparece en el tramo superior de domos parcialmente erosionados en medio subacuático, o bien en aquellos casos en los que una delgada lámina de sedimentos (a lo sumo de unos pocos metros de espesor) inconsolidados embebidos en agua preservó al magma de un contacto directo con el agua. Esta litofacies consta de un tránsito gradual desde una riolita bastante masiva y predominantemente vítrea a una superficie lobulada constituida por el apilamiento de cuerpos centimétricos densamente empaquetados con morfología de elipsoide. En el tramo más externo entre estos micropillows pueden hallarse bolsadas milimétricas con material sedimentario siliciclástico incorporado, junto con fragmentos de cristales de cuarzo aparentemente procedentes del magma (véase la fig. 8).



Fig. 8.- Litofacies riolítica con micropillows, desarrollada en un tramo de techo de un domo ácido. Localidad: sector norte de Monte Tronu, Sarrabus Occidental.

##### 4.2.- Evidencias petrográficas.

Una de las observaciones petrográfi-

cas más interesantes realizadas durante el estudio de la litofacies con micropillows es la secuencia de formación de fracturas en los cristales idiomórficos de cuarzo-B hasta llegar a su total fragmentación y, en algunos casos, disgregación (secuencia de figs. de 9 a 13). Estas fracturas, aunque no son exclusivas de los cristales de cuarzo, se desarrollan selectivamente en éstos y sólo en ellos han sido reconocidas como fracturas curvas. La existencia de éstas fracturas en los cuarzos se explica en función del rápido enfriamiento a que fueron sometidos los cristales y de la típica fractura concoidal de este mineral.

La forma más fácil de describir este proceso particular de hialoclastización desarrollado en el seno del magma es ofrecer una sucesión de imágenes con diferentes estadios del proceso. Los cristales de cuarzo idiomorfo aparecen aislados en el seno de una mesostasa originariamente vítrea, actualmente micro- o cryptocristalina, en general felsítica. En los casos en los que el proceso se halla en desarrollo incipiente lo que tenemos es un cristal idiomorfo subdividido en sectores de diferente tamaño, mediante fracturas rectilíneas y/o curvas (gráf. 9). La existencia de estas fracturas curvas hace que existan fragmentos con caras cóncavas y convexas a un tiempo. La separación entre unos fragmentos y otros es mínima, y a lo sumo se puede distinguir la existencia de una separación cryptocristalina silíceo o sericítica.

Por el contrario, otros cristales muestran una separación algo mayor entre los diferentes fragmentos (gráfs. 10 y 11). El espacio entre unos y otros fragmentos está ocupado por un producto microcristalino, de tamaño de grano mayor que la mesostasa desvitrificada, y con una composición prevalentemente silíceo, aunque pueden existir otros productos como óxidos de Fe. Con todo, aún se puede reconstruir la morfología del antiguo cris-

tal idiomórfico si, haciendo abstracción de la existencia de las separaciones microcristalinas, aproximáramos los diferentes fragmentos del antiguo cristal y lo reconstruyéramos como un rompecabezas. Podemos interpretar este tipo de textura en los fragmentos como el producto de la fracturación por enfriamiento violento del cristal, y subsecuente separación de los fragmentos por un flujo muy limitado de la totalidad del material, mesostasa vítrea y fragmentos del cristal. A destacar que el enfriamiento del vídrio de la mesostasa debió ser rápido, y que normalmente no aparecen asociadas estructuras de desvitrificación como esferulitos y axiolitas. Las texturas de tipo perlítico, en general muy pobremente representadas en todos los productos ácidos estudiados, sí que suelen aparecer asociadas a los cuarzos fracturados en los micropillows.

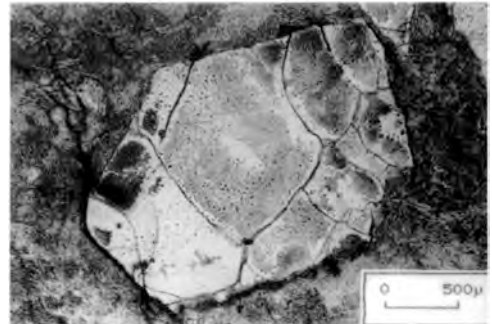


Fig. 9.- Cristal idiomorfo de cuarzo mostrando el desarrollo incipiente de fracturación curva de origen hialoclastico. Litofacies riolitica con micropillows. Lámina delgada, luz paralela.

En otros casos podemos hallar cristales de morfología irregular, con eventual coexistencia de superficies cóncavas y convexas, aislados en el seno de la mesostasa y subdivididos internamente en



Fig. 10.- Cristal análogo al de la fig. 9, con los fragmentos algo más separados y las cavidades entre los fragmentos rellenos por la mesostasa vítrea. Lámina delgada, nícoles cruzados.



Fig. 11.- Cristal de cuarzo fragmentado y subdividido en otros, de bordes bastante angulosos e irregulares. Aún resulta posible recomponer la antigua morfología del cristal, aparentemente de carácter idiomorfo. La pasta de fondo existente entre los diferentes fragmentos es microcristalina, de un tamaño ligeramente mayor al de la mesostasa, y suele ser más sericitica que ésta y/o contener pátinas y/o cristales de óxidos de Fe. Lámina delgada, luz paralela.

diferentes fragmentos por fracturas similares a las anteriormente descritas (figs. 12 a 13). Este tipo de cristales pueden ser interpretados como cristales idiomorfos "descascarillados", y las fracturas internas como producidas análogamente

a las anteriores, independientemente de que se hayan manifestado con anterioridad o no al citado "descascarillado".

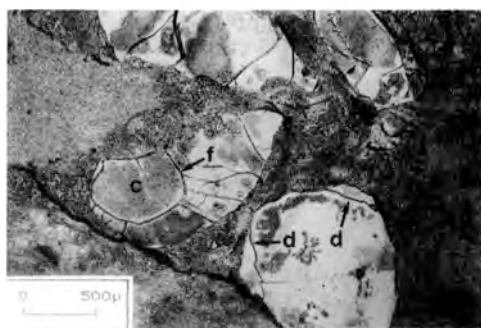


Fig. 12.- Cristales anhedrales de cuarzo en una mesostasa microcristalina cuarzo-sericitica. En el sector sup. izdo. aparece un fragmento totalmente sericitizado atribuible a un antiguo feldespato. Los cristales de cuarzo aparecen intensamente afectados por fracturas, tanto curvas como rectilíneas. Nótese como el desarrollo de éstas fracturas ha conducido tanto al "descascarillado" de algunos cristales, que actualmente aparecen totalmente redondeados ("d"), como a la génesis directa de clastos redondeados de tamaño menor ("c"). Las fracturas aparecen rellenas por una película intersticial cuarzo-sericitica de tamaño de grano algo mayor que la mesostasa ("f"). Lámina delgada, luz paralela.

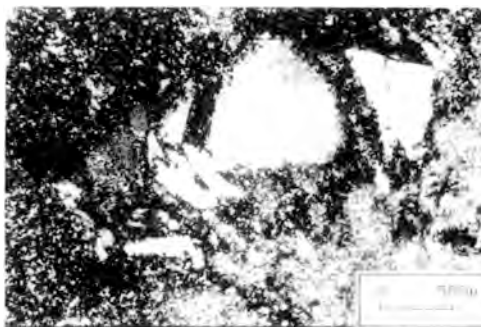


Fig. 13.- Acumulación de fragmentos de cuarzo, aparentemente correspondientes a un antiguo fenocristal totalmente disgregado. Lámina delgada, luz paralela.

Texturas análogas a las aquí expuestas fueron ya descritas por Busatti (1892, 1894) en sus trabajos sobre los pórfidos del sector de Miniera Tuviois (Sarrabus Centrooccidental), aunque este autor no las interpretó como producto de enfriamiento rápido del magma por contacto con agua o con sedimentos embebidos en ella. De hecho, no está de más el matizar que etimológicamente el término microhialoclastización aplicado a la fracturación de los cristales de cuarzo es poco correcto, ya que lo que se fractura no es material vítreo sino cristales idiomorfos de cuarzo- $\beta$ .

## 5.- Conclusiones

### 5.1.- Características macroscópicas y paleogeografía.

La composición de las rocas epiclásticas estudiadas indica que el área fuente de éstas era un vulcanismo ácido bien desarrollado. La presencia de fragmentos de rocas básicas en los sedimentos siliciclásticos de la región del Sarrabus es muy escasa y está muy restringida arealmente. Estos fragmentos de rocas básicas corresponden a basaltos alcalinos (Gimeno 1989).

Por lo que se refiere a las epiclastitas ácidas, el carácter proximal de los depósitos y la existencia de diferentes niveles en el seno de la secuencia siliciclástica (con análogas características) asociadas a diferentes episodios volcánicos sugiere de entrada una simultaneidad entre el vulcanismo (pluriepisódico) y la génesis de estas rocas. De haberse producido estos depósitos como consecuencia de la denudación intensa "a posteriori" de un relieve volcánico (por ej., en medio continental) lo lógico sería hallar estos depósitos con una gran continuidad y tapizando importantes extensiones de terreno, con lo que frecuentemente apa-

recerían en lugares bastante distales respecto a las presumibles áreas fuentes.

### 5.2.- Aportación de la petrografía al conocimiento de la génesis de las areniscas epiclásticas.

Por lo que se refiere a los términos clasificables como grauwackas, es evidente que se trata de un depósito muy proximal con respecto a los domos ácidos de los que procede. Desde el punto de vista composicional, parece claro que se trata de una roca epiclástica derivada de una roca volcánica ácida, de composición riolítica o riódacítica; ésta es principalmente la composición de los sectores más externos (y consecuentemente, los más fácilmente erosionables) de los domos ácidos adyacentes a estos depósitos epiclásticos. La singularidad petrográfica más reseñable es la presencia de los fragmentos de cuarzo muy angulosos.

Por lo que se refiere a las areniscas pobres en matriz arcillosa, parecen presentar una mayor madurez textural y una mejor clasificación, pero por el contrario su madurez mineralógica parecería menor que en el caso de las grauwackas (en especial, por la mayor abundancia de feldespatos). No es descabellado pensar que podría tratarse de un equivalente del depósito anterior más elaborado, tal como ya se indicó implícitamente en Gimeno & Onnis (1987), en especial si consideramos que existen tránsitos graduales entre uno y otro tipo de depósitos. Sin embargo esta interpretación no explica porqué aumenta proporcionalmente la cantidad de feldespatos respecto al cuarzo, ni tampoco ofrece una justificación a porqué el tamaño medio de los clastos es mayor a la población granulométrica más abundante en las grauwackas.

Una interpretación más acorde a la totalidad de datos disponibles en la actualidad indica que las areniscas podrían ser el depósito epiclástico producido a

expensas de la erosión de los términos más internos del domo (de composición dacítico-andesítica y textura porfídica rica en fenocristales cuando no claramente holocristalina; Gimeno 1989), una vez que los más externos y ácidos, hubieran sido ya erosionados. La erosión de las facies porfídicas ricas en fenocristales de feldespato y cuarzo podría proporcionar un depósito relativamente proximal pero mucho más pobre en matriz y más rico en fragmentos granulométricamente mayores (constituídos fundamentalmente por los fenocristales de plagioclasa, cuarzo, etc.). Esta interpretación explicaría además la tendencia observada en algunos afloramientos a un tránsito desde grauwackas en la base del depósito epiclástico a areniscas en el tramo de techo. En conclusión, la diferencia petrográfica observada podría reflejar con bastante fidelidad una gradual variación no tanto del área fuente como del material disponible en ella para ser erosionado.

En cualquier caso, la distancia recorrida por el material detrítico desde su punto de origen (en el centro del domo) hasta su punto de depósito fue con toda probabilidad algo mayor que en el caso de las grauwackas, hecho que puede contribuir en parte a una mayor selección del depósito y a la eliminación de parte de la eventual componente arcillosa.

### 5.3.- Conclusiones finales.

La petrografía de las litofacies riolíticas con micropillows esporádicamente preservadas en los tramos de techo de los domos erosionados en medio subacuático, muestra una evolución de fragmentación en los cristales de cuarzo, hasta obtener productos comparables a los clastos presentes en las areniscas epiclásticas. Esta fragmentación es atribuible a procesos de microhialoclastización.

La existencia de fenocristales parcialmente fracturados (análogos a los de las

litofacies con micropillows) y los fragmentos angulosos de cristales de cuarzo confirman el carácter proximal y la escasa elaboración de los productos epiclásticos, ya deducida de la cartografía y de la sedimentología de los productos epiclásticos.

En conjunto, todos estos criterios permiten concluir que los depósitos epiclásticos del Paleozoico del Sarrabus no se han producido como consecuencia de una denudación tardía de domos ácidos, sino simultáneamente al emplazamiento de éstos, como consecuencia del desarrollo de procesos hialoclasticos y sin el desarrollo de un volcanismo ácido explosivo, y que análogas interpretaciones pueden ser realizadas en otros depósitos semejantes del Paleozoico de Europa Occidental.

### Agradecimientos.

Durante la realización del trabajo el autor ha disfrutado de becas de la CIRIT de la Generalitat de Cataluña y del Gobierno Italiano (en Cagliari) y del plan FPI del Ministerio de Educación y Ciencia (en Barcelona); el trabajo fue realizado en el Istituto di Giacimenti Minerari de la Facoltà de Ingegneria de la Università di Cagliari y en el Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica de la Universitat de Barcelona. Mi reconocimiento a todas estas Instituciones, y a todas las personas que en ellas me han ayudado a su realización. Gracias en especial al Prof.C.Marini y al Dr.G.Sistu, por su colaboración en muchas fases de la realización del estudio.

### Referencias

- Barca, S.; Gnoli, M.; Olivieri, R. y Serpagli, E. (1986): New stratigraphic data and evidence of lower and upper Devonian based on cono-

- donts in Sarrabus area (Southeastern Sardinia). *Riv.It. Paleont.Strat.* **92**, 299-320.
- Busatti, L. (1892): I porfidi della miniera de Tuviois nel Sarrabus (Sardegna). *Atti Soc.Toscana di Sci.Nat., Memorie.* **XII**, 162-180.
- Busatti, L. (1894): Determinazione petrografica di alcune rocce del Sarrabus (Sardegna). *Atti Soc.Toscana di Sc.Nat., Memorie.* **XIII**, 9-19.
- Calvino, F., (1961): Lineamenti strutturali del Sarrabus-Gerrei (Sardegna Sud-orientale). *Boll.Serv.Geol.d'It.*, **81**, 486-556.
- Calvino, F. (1963): Foglio 227: Muravera. *Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000.* Servizio Geologico d'Italia e regione Autonoma della Sardegna. Roma.
- Calvino, F. (1965): Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100.000. Foglio 227: Muravera. Servizio Geologico d'Italia e Regione Autonoma della Sardegna, Roma, 60 p.
- Folk, R.L. (1974): *Petrology of Sedimentary Rocks.* Hemphills, Austin, Texas, 170 p.
- Gimeno, D. (1985): Un modelo en el Paleozoico sardo y su aplicación a la investigación geológica y minera en Cataluña. *Rev.Inv. Geol.* **41**, 5-15.
- Gimeno, D. (1988): Interacción entre magmas de composición ácida y sedimentos siliciclásticos parcialmente silicificados en medio subacuático: litofacies resultantes. in: SGE. II Congreso Geológico de España (Granada 27/VI/1988-1-VII/1988) Simposios. 405-413.
- Gimeno, D. (1989): Estudio geológico y metalogénico de los materiales de la cuenca paleozoica de la región del Sarrabus (SE de la isla de Cerdeña, Italia). Aplicación de los modelos elaborados en la prospección de recursos minerales en el ámbito del Mediterráneo Noroccidental. Tesis Doctoral inéd., Univ. de Barcelona, 937 p.
- Gimeno, D. & Onnis, G.: Procesos de asimilación de bioclastos (y su preservación) por parte de materiales piroclásticos en medio subacuático: dos ejemplos y un modelo genético. *Acta Geol.Hisp.* **21-22 (2)**, 569-575.
- Kokelaa, R.B.P. (1982).- Fluidization of wet sediments during the emplacement of various igneous bodies. *J.geol.Soc.London*, **139**, 21-33.
- Pichler, H. (1965): Acid hyaloclastites. *Bull.Volcanol.* **28**, 293-310.



## Significado del magmatismo cretácico de la cordillera occidental de Colombia (Andes Septentrionales, NW Sudamérica)

Abdelmalek, FKIHECH

Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada.

**Abstract:** The presence in the western Cordillera of the Andes Mountains in Colombia, of Cretaceous basic and/or ultrabasic magmatism with tholeiitic affinities, indicates significant differences with respect to other zones in the mountain chain. The results of a petrographic study show that three groups of magmatic rocks occur in all tectonic units: gabbros, dolerites and basalt flows with pillow structures. The three rock types belong to a single magmatic series that has been dismembered into three tectonic units. The magmatic series is tholeiite T-type MORB and formed in a mid-ocean ridge or well-developed back-arc basin environment.

**Key words:** Toleiites, Transitional-MORB, Cretaceous, Western Cordillera, Colombia.

**Resumen:** La existencia de un magmatismo básico (y/o ultrabásico) de edad cretácica con afinidad toleítica confiere al sector septentrional Andino una cierta originalidad en relación con otros sectores de esta cadena. Los resultados del estudio petrográfico muestran tres conjuntos de rocas que se repiten en todas las unidades tectónicas: gabros, doleritas y coladas basálticas con estructuras almohadilladas. Los tres litotipos pertenecen a la misma serie magmática que ha sido desmembrada en tres unidades tectónicas. La serie magmática es toleítica de tipo T-MORB y ha sido generada en una dorsal medio-oceánica o en una cuenca marginal muy desarrollada.

**Palabras clave:** Toleitas, MORB-transicional, Cretáceo, Cordillera Occidental, Colombia.

### Introducción y encuadre geológico

Este trabajo forma parte de un estudio más amplio de la zona, desarrollado en el Laboratorio de petrología (Univ. Nancy I, Francia) sobre muestras recogidas por el Prof. A. Desmet, y presenta los resultados obtenidos del estudio petrográfico y geoquímico de las rocas ígneas básicas que afloran en la transversal Buenaventura-Buga de la Cordillera Occidental de Colombia (Fig.1).

La transversal de Buenaventura-Buga (alrededor de 25 Km) está situada en los Andes (s.l.) septentrionales, en la parte

central de la Cordillera Occidental de Colombia (NW de Sudamérica). Bourgois et al. (1982) han distinguido tres unidades estructurales de Oeste a Este: la Unidad del Río Dagua, la Unidad del Río Calima y la Unidad de la Ventana de Loboguerrero. Este conjunto estructural está constituido por una serie volcanosedimentaria marina con intercalaciones de rocas ígneas básicas e intermedias cuya edad (calculada gracias a la fauna de foraminíferos existente), está comprendida entre 120 y 80 m.a.

Desde el punto de vista estructural, la unidad superior del paquete de mantos es la de Río Calima. En ella se han

desarrollado pliegues de estilo isoclinal con esquistosidad asociada y con metamorfismo de grado bajo. La Unidad de la Ventana de Loboguerrero consiste en un gran pliegue tumbado vergente hacia el SE. Dado que esta dirección es la misma de la esquistosidad de la unidad superior y del cizallamiento, que se encuentra en la inferior, se supone que la

translación de los mantos ha debido ser hacia el SE (Bourgois et al., 1982).

La existencia de un magmatismo básico (y/o ultrabásico) con afinidad toleítica y de edad cretácica confiere al sector septentrional de los Andes (colombianos y ecuatorianos) una cierta originalidad con respecto al resto de la cadena Andina.

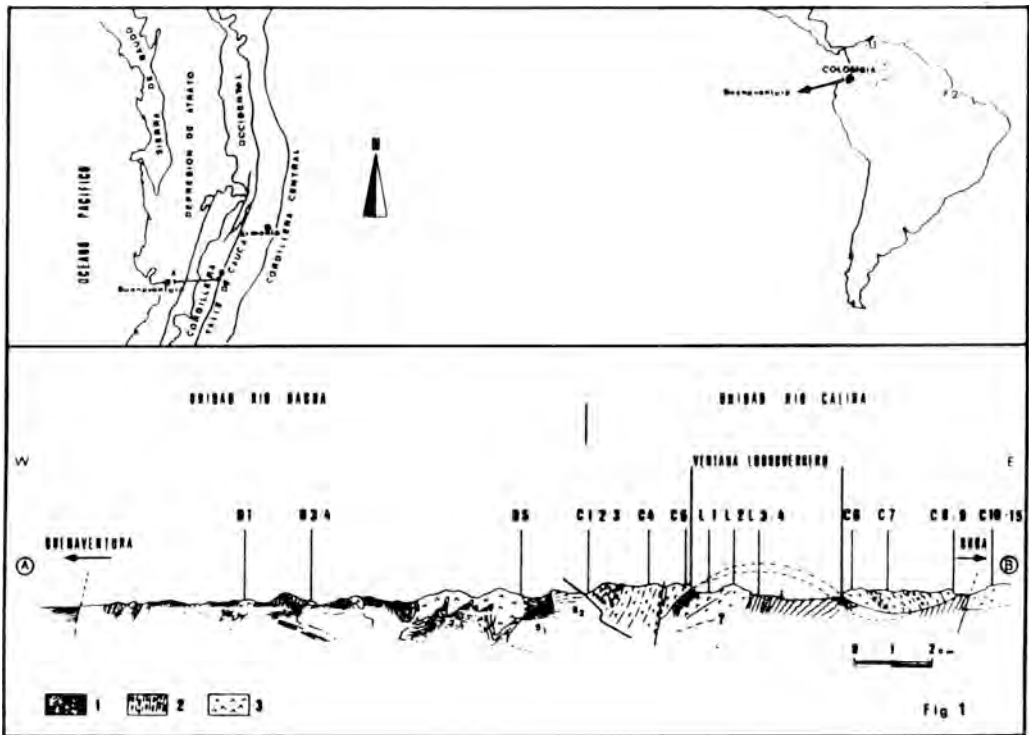


Fig.1. Localización de muestras en el Corte geológico Buenaventura-Buga (modificado de Bourgois & al. 1982). (1): Cobertura volcano-sedimentaria. (2): Basaltos en pillow-lavas. (3): Acumulados gabroídicos y basaltos o doleritas. Los números de las muestras son los mismos que los de las tablas 1 y 2.

## Petrografía

Las características generales de cada una de las facies ígneas en las diferentes unidades tectónicas están esquematizadas en la tabla 1. en los párrafos siguientes sólo se indicarán las características geológicas y petrográficas de mayor relevancia.

## Unidad del Rio Dagua

Está constituida por un sustrato de rocas básicas microgranudas localmente afectadas por un metamorfismo de facies de los esquistos verdes. Las facies ígneas predominantes son los gabros con texturas cumúlíticas o doleríticas. No se han encontrado rocas volcánicas. La co-

Tabla 1. Facies ígneas de las unidades tectónicas.

	Gabros y Microgabros	Doleritas	Basaltos en Pillow-Lavas
Unidad de Rio Dagua	Tex. cumulítica y dolerítica Augita-Plg-Opacos	faltan	
Unidad de Rio Calima	Tex. Cumulítica ± transformada Augita-Andesina- Opacos	Tex. Intrgranular u Ofítica Cpx- Andesina- Opacos	Tex. Microlítica Vacuolar Augita-Andesina Opacos
Unidad de Loboguerrero	Tex. Ortocumulados Augita-Anfib- Andesina-Opacos	Tex. Intergranular y Gráfica Augita-Andesina- Opacos	Tex. Microlítica Vacuolar Augita-Andesina- Opacos

bertera sedimentaria, también ligeramente metamorfizada, está constituida por esquistos silíceos y metacherts con niveles de rocas carbonáticas.

Las rocas ígneas afloran en bancos potentes interestratificados con la serie sedimentaria y, en el caso concreto de los microgabros doleríticos, entre los niveles de cherts y, particularmente, en las charnelas de los pliegues mayores. Sus texturas varían desde cumulíticas a ofíticas de grano fino. Es de destacar la transformación de la plagioclasa a una fase microcristalina isótropa que se supone precursora de hidrogrosularita, lo que indicaría un inicio de rodingitización del gabro (Honnorez, 1975).

#### *Unidad del Rio Calima*

Es el principal constituyente de la Cordillera Occidental de Colombia. La serie de rocas ígneas está representada por gabros cumulíticos, lavas masivas y lavas basálticas almohadilladas. Adicionalmente se encuentra un pequeño complejo filoniano de composición rica en sílice. La cobertera sedimentaria está reducida a niveles de cherts.

Los gabros son de tipo acumulado semejantes a los descritos anteriormente mientras que las doleritas, masivas y en niveles bastantepotentes, están asociadas a las coladas de basaltos almohadillados. Presentan texturas granudas de grano muy fino con evidencias locales de enfriamiento rápido.

Los basaltos almohadillados ("pillow-lavas") son rocas de textura microlítica, porfídica y vesicular. El paso del centro al borde de la "pillow-lava" significa un aumento del tamaño y cantidad de vesículas y esferulitos.

El complejo filoniano atraviesa el macizo básico y está constituido por variedades muy transformadas de basaltos, microdoleritas y filones ácidos, encajantes esencialmente en los gabros con textura foliada.

#### *Unidad de la Ventana de Loboguerrero*

Pertenece un nivel estructural idéntico al de la unidad de Rio Dagua y está afectada por el metamorfismo de facies de esquistos verdes.

La Unidad está representada esencial-

mente por rocas plutónicas básicas (gabros doleríticos) en la base; sobre ellas alternan coladas basálticas masivas y "pillow lavas" con extensas series sedimentarias coexistentes con tufitas, "cherts", grauvacas, turbiditas y "flyschs". En el techo de la secuencia se encuentran a veces bancos carbonáticos (Bourgeois y al, 1982). Esta cobertera sedimentaria es característica de una cuenca marina bastante profunda cercana a relieves importantes.

### *Conclusiones Petrográficas*

El estudio petrográfico de las unidades definidas no ha revelado ninguna diferencia importante entre ellas, a pesar de que algunos términos magmáticos pueden faltar o estar muy reducidos. Tal es el caso, por ejemplo, de los basaltos en pillow lavas ausentes en la cobertera volcánico-sedimentaria de la unidad de Rio Dagua. Como norma general, se encuentran tres facies magmáticas principales: los gabros cumúlfiticos, las doleritas y los basaltos en pillow lavas.

La cobertera volcánico-sedimentaria muy rica en sílice, está constituida por alternancias de esquistos silíceos negros, metacherts y niveles cuarfcítico-turbidíticos con tufitas. En el techo se pueden encontrar algunos niveles carbonáticos (Bourgeois et al. 1982).

El paleoambiente geográfico es típicamente marino, bastante profundo y próximo a relieves importantes, relieves que podrían corresponder bien a aparatos volcánicos marinos emergidos, o a un sistema de fosas y rellanos sobre una posible dorsal oceánica.

Las rocas estudiadas están afectadas de transformaciones secundarias incompletas en condiciones de baja temperatura: albitización, cloritización, uralitización, y principio de rodingitización. Son además muy frecuentes las pequeñas venas de minerales típicos de baja tem-

peratura (cuarzo, calcita, clorita, epidota). Eso refleja una actividad hidrotermal marina intensa. El grado de metamorfismo hidrotermal que afecta al conjunto de rocas magmáticas de las tres unidades estructurales es, al menos, el de la facies de los esquistos verdes.

### **Geoquímica**

#### *Comportamiento de elementos mayoritarios y en trazas*

##### *1-Variaciones de elementos mayoritarios. (Tabla.2)*

El contenido en sílice es generalmente poco variable (48% a 52%) dentro del conjunto de la serie magmática de las tres unidades.

Los alcalinos son muy sensibles a los procesos de alteración, por lo que muestran un fuerte enriquecimiento en  $\text{Na}_2\text{O}$  con respecto al valor medio (2%) y puede llegar a más de 4% en los términos más albitizados (doleritas y basaltos). En cuanto al  $\text{K}_2\text{O}$ , generalmente muy bajo, con un mínimo de 0.02%, puede crecer hasta 1.5%. Estas variaciones ponen en evidencia un fenómeno de espilitización provocado por el hidrotermalismo oceánico.

El contenido en  $\text{CaO}$  es ligeramente variable, con una media de 10%. Dentro de las lavas, un lixiviado de calcio por la circulación hidrotermal ha disminuido este contenido al 7%. No obstante, puede aumentar hasta 14.5% en las rocas calcitizadas, ricas en epidota cálcica producida por la alteración de la plagioclasa, o bien en aquellas ricas en leucoxeno debido a la alteración de la titanomagnetita.

El contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oscila globalmente entre el 15-16% en los acumulados gabroídicos y el 13% en las lavas doleríticas y las pillow-lavas. El diagrama  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -FeO/MgO (Fig.2a) muestra una correlación negativa como resultado de la acumulación temprana y significa-

Tabla 2. Composición química de roca total. Mayoritarios y trazas.

	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	L-1	L-2
SiO <sub>2</sub>	46.72	45.41	47.26	49.02	47.87	48.30	49.19	49.74	47.40	48.58	47.15	47.54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.27	14.73	14.56	14.54	13.92	12.47	12.63	12.18	13.86	13.75	15.03	14.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.42	11.03	11.71	9.71	11.72	15.02	14.73	14.71	11.80	12.59	10.24	10.87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.12	.12	.12	.10	.12	.19	.19	.18	.11	.12	.09	.11
TiO <sub>2</sub>	1.15	1.22	1.30	1.11	1.31	1.96	1.86	1.83	.95	1.19	.87	.98
CaO	11.07	11.36	9.32	11.76	12.93	8.96	7.31	8.25	11.54	8.87	12.49	9.92
MgO	8.08	9.32	8.59	7.78	7.03	6.22	6.12	6.03	8.84	7.31	8.23	9.00
MnO	.20	.19	.20	.18	.20	.22	.22	.21	.19	.20	.18	.19
K <sub>2</sub> O	.28	.02	1.37	.29	.19	.03	.20	.05	.36	.91	.30	.48
Na <sub>2</sub> O	2.25	2.65	1.69	2.19	1.70	3.86	4.21	4.13	1.94	3.54	2.31	3.11
P.F.	3.15	3.81	3.80	3.35	3.04	3.03	3.18	2.54	2.89	2.83	3.04	3.23
Tot.	99.71	99.86	99.92	100.03	100.03	100.26	99.84	99.85	99.88	99.89	99.93	99.93
Nb	7	5	8	6	7	12	11	10	5	6	4	4
Zr	62	64	70	56	66	111	101	101	46	50	37	40
Y	24	22	26	20	25	38	36	36	20	22	17	20
Sr	369	120	161	451	264	31	81	51	121	119	137	131
Rb	13	8	32	6	11	16	13	13	14	17	15	11
Ra	511	87	3978	512	250	118	275	126	84	219	139	141
Ni	99	142	111	102	100	82	81	70	169	100	146	69
Cr	189	343	228	206	137	86	13	79	337	81	418	21
V	263	256	277	206	275	392	389	391	290	290	235	265
Zn	92	89	86	75	88	145	123	114	117	117	63	63
Cu	138	136	134	132	148	134	137	127	226	226	120	218

	L-3	L-4	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15
SiO <sub>2</sub>	44.07	47.30	49.18	48.14	49.13	50.09	66.43	52.79	50.32	68.07	50.83	51.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.58	12.62	12.49	13.05	13.03	13.34	12.47	12.68	13.02	12.35	13.17	13.06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.26	15.07	13.98	14.00	12.75	12.75	10.24	15.29	13.83	5.58	12.82	12.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.22	.18	.14	.13	.11	.11	.17	.15	.12	.08	.12	.11
TiO <sub>2</sub>	2.27	1.94	1.54	1.16	1.10	1.18	.66	.98	1.15	.61	1.16	1.11
CaO	7.18	9.00	13.86	10.03	11.56	10.06	5.51	8.68	11.12	11.16	11.40	10.61
MgO	6.94	5.43	5.02	8.59	7.60	7.25	.49	4.86	7.07	.28	7.30	6.79
MnO	.22	.22	.20	.21	.20	.20	.17	.21	.21	.10	.19	.19
K <sub>2</sub> O	.02	.02	.02	.27	.04	.07	.14	.18	.07		.09	.09
Na <sub>2</sub> O	3.43	4.41	.31	1.93	2.19	3.03	2.79	3.13	1.94	.51	2.11	2.11
P.F.	5.04	3.68	3.26	2.34	2.75	1.85	.89	.92	1.01	1.29	1.91	1.91
Tot.	99.23	99.87	99.98	99.85	99.82	99.93	99.96	99.87	99.86	100.03	99.88	99.88
Nb	13	11	9	7	6	7	4	7	6	4	7	7
Zr	132	105	78	59	54	60	31	61	38	36	48	57
Y	44	37	29	25	23	23	17	29	21	17	25	24
Sr	43	29	195	109	106	100	126	114	85	267	77	81
Rb	14	12	13	14	13	11	8	16	14	3	12	12
Ra	<50	<50	<50	85	57	104	78	99	<50	<50	<50	71
Ni	78	76	84	188	109	97	24	34	95	18	99	108
Cr	87	89	66	220	183	174	10	19	72	9	163	147
V	417	392	355	295	289	306	<10	299	393	<10	329	307
Zn	176	146	113	139	93	93	51	56	80	34	77	105
Cu	171	142	177	186	155	157	<10	<10	172	<10	141	166

tiva de la plagioclasa.

El contenido en Mg es moderado con una media de 8%, valor habitual de las series básicas, y disminuye en función del I.F (FeO/MgO) desde los acumulados gábróidicos (10%) hasta las lavas basálticas (5%). Esta disminución es debida al fraccionamiento de clinopiroxeno bastante magnésico.

El enriquecimiento en FeO, en fun-

ción del índice de fraccionamiento (I.F), es muy claro desde el 9 al 17% (Fig.3a), así como el de TiO<sub>2</sub> del 1% al 2.5%. Esto se explica por una cristalización, cada vez más abundante, de los minerales titanomagnéticos en líquido residual y las lavas más diferenciadas. Tales comportamientos son característicos de una probable serie toleítica comparable a las ofiolitas "Corse" mientras que la serie

cumulítica de las "ofiolitas" colombianas difiere de ellas por su carácter satu-

rado comparable al de "Troodos".

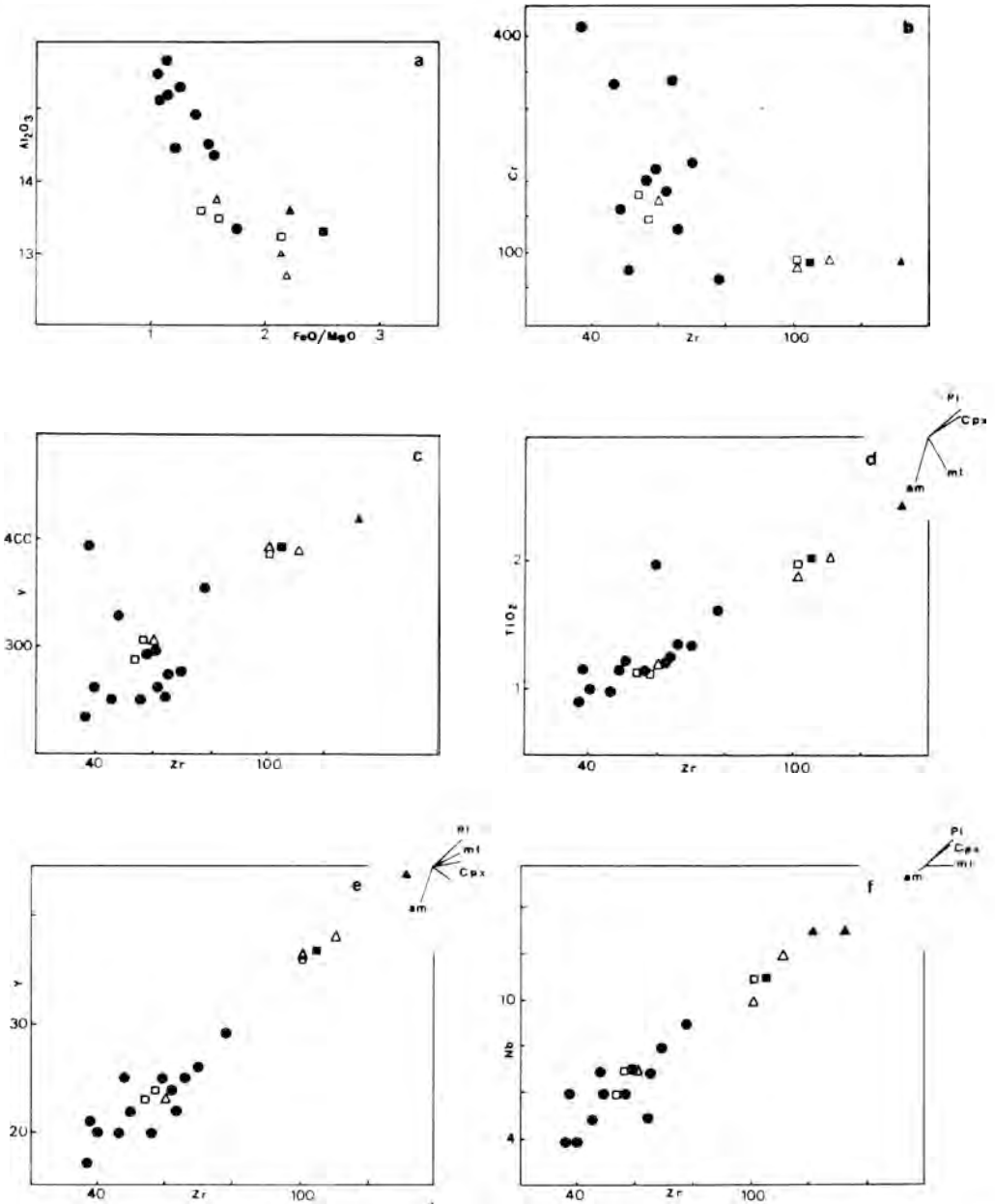


Fig.2. Diagramas de variación de elementos mayoritarios y en trazas. a:  $Al_2O_3$  en función de  $FeO/MgO$ . b y c: variación de Cr y V en función del índice de fraccionamiento (Zr). d, e y f: variación de Ti, Y e Nb en función de Zr. Los vectores minerales se han localizado según Pearce & Norry(1979). (am): anfíbol, (cpx): clinopiroxeno, (mt): titanomagnetita, (Pl): plagioclasa. (•)Acumulados gabroídicos.(□, Δ)Doleritas y basaltos de la unidad Rio Calima. (■, ▲)Doleritas y basaltos de la unidad Loboguerrero,

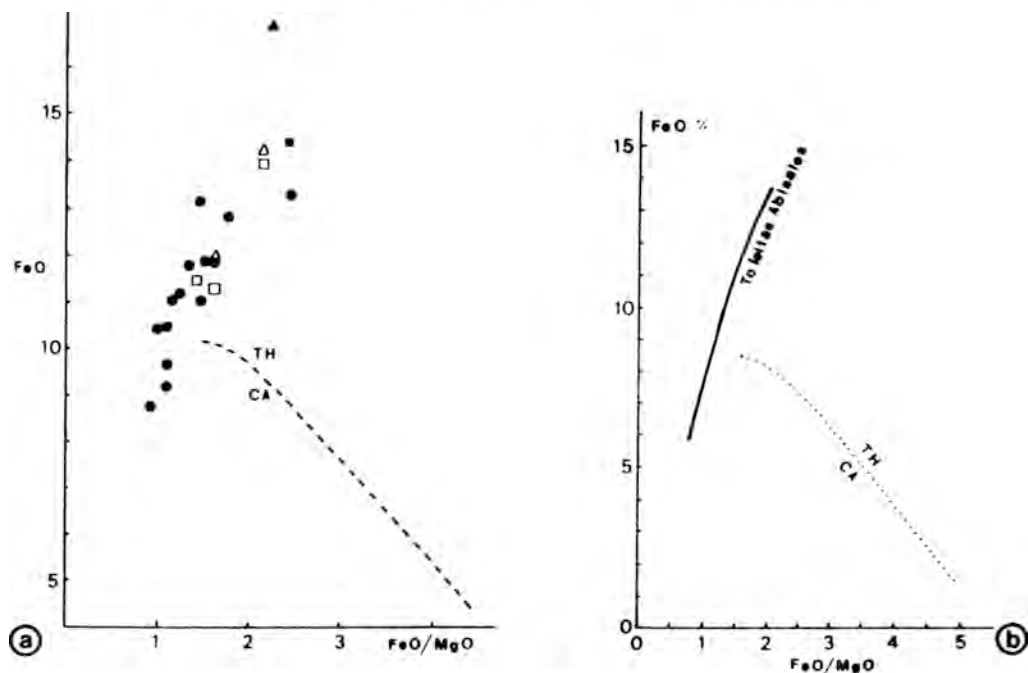


Fig.3. Diagramas FeO - FeO/MgO: (a) muestras de la cordillera occidental colombiana; (b) según Miyashiro (1973). Los símbolos son los mismo que en la fig.2. TH) toleíticas, CA) calcoalcalinas

### 2-Variaciones de elementos en trazas:(Tabla.2)

El Ba está muy concentrado, oscilando de 25 ppm a 512 ppm en los acumulados y de 25 ppm a 275 ppm en las lavas basálticas ; el contenido en Rb es bastante elevado, entre 8 y 17 ppm en general, pero puede llegar hasta 32 ppm (D-3). Estas variaciones pueden ser debidas a una circulación hidrtermal a nivel de la corteza oceánica.

El Cr, como elemento compatible, muestra una correlación negativa con el Zr, como elemento incompatible, en un ambiente básico (Fig.2b). La disminución del Cr se explica por el fraccionamiento y acumulación dentro del clinopiroxeno en los acumulados.

El comportamiento de los elementos incompatibles  $TiO_2$  y V en función del Zr, como medida del índice de fraccio-

namiento, (Fig.2c), muestra buenas correlaciones positivas. El aumento de dichos elementos incompatibles en el líquido residual durante las últimas etapas de la cristalización fraccionada es evidente por la concentración de estos últimos en las lavas basálticas.

La evolución de la serie básica estudiada está controlada fundamentalmente por la cristalización fraccionada del clinopiroxeno y de la plagioclasa (Fig.2c y 2d). También es posible deducir, por la dirección lineal y no desviada de esta serie (Fig.2d), que la titanomagnetita no se ha fraccionado en los acumulados gabroídicos.

En conclusión, el comportamiento de los elementos móviles pone de manifiesto una alteración de baja temperatura probablemente relacionada con un metamorfismo de fondo oceánico. La cristalización de la titanomagnetita, al final de la

Tabla 3. Análisis de clinopiroxenos por microsonda electrónica.

Muestra Cristal	G-5						D-5		L-1
	1	2	3	4	5	6	1	2	1
SiO <sub>2</sub>	40.56	50.50	51.46	48.33	50.60	51.06	51.37	49.72	52.26
TiO <sub>2</sub>	.26	.48	.44	.37	.39	.39	.38	.83	.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.66	1.27	1.84	5.19	2.02	2.14	2.57	2.27	2.64
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.00	.00	.00	.00	.04	.10	.28	.00	.04
FeO	15.30	17.60	9.92	13.83	7.35	8.22	6.07	14.75	5.96
MnO	.74	.45	.29	.27	.17	.01	.21	.20	.05
MgO	10.68	12.08	15.59	15.80	16.20	15.84	17.03	12.46	17.29
CaO	19.56	16.86	18.68	15.48	19.80	19.55	19.52	18.24	20.36
Na <sub>2</sub> O	.24	.20	.19	.18	.17	.25	.14	.30	.21
Tot.	98.02	99.52	98.41	99.46	96.74	97.55	97.57	98.85	99.11
FeO cal.	12.26	16.35	8.95	8.84	5.54	6.94	5.47	12.89	4.81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cal.	3.38	1.39	1.07	5.55	2.01	1.43	.67	2.07	1.27
Nuevo Tot.	98.36	99.66	98.52	100.02	96.94	97.69	97.64	99.06	99.24

## Fórmula estructural sobre la base de 6 oxígenos y de 4 cationes

Si	1.892	1.945	1.939	1.806	1.922	1.929	1.925	1.907	1.924
Al IV	.108	.055	.061	.194	.078	.071	.075	.093	.076
Al VI	.014	.003	.021	.034	.012	.024	.038	.010	.038
Cr	.000	.000	.000	.000	.001	.003	.008	.000	.001
Ti	.008	.014	.012	.010	.011	.011	.011	.024	.008
Fe <sup>3+</sup>	.096	.039	.030	.152	.057	.040	.019	.058	.035
Fe <sup>2+</sup>	.403	.528	.283	.280	.177	.220	.172	.415	.149
Mn	.024	.015	.009	.009	.005	.000	.007	.009	.002
MgO	.620	.692	.876	.880	.917	.892	.951	.712	.949
Ca	.817	.695	.754	.620	.806	.791	.784	.750	.803
Na	.018	.015	.014	.013	.013	.018	.010	.022	.015
Wo. (Ca)	41.67	35.31	36.65	31.96	41.00	40.72	40.57	38.56	41.47
En. (Mg)	31.64	35.18	44.86	45.34	46.74	45.89	49.23	36.64	48.98
Fs. (Fe <sup>2+</sup> )	26.69	29.51	16.49	22.71	12.18	13.38	10.19	24.81	9.55

Muestra Cristal	L-1							L-4	
	2	3	4	5	6	7	8	1	Z
SiO <sub>2</sub>	51.00	51.22	52.10	52.40	52.34	52.31	52.21	50.12	50.48
TiO <sub>2</sub>	.04	.63	.42	.40	.30	.29	.42	.60	.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.52	1.83	2.00	1.90	2.63	2.22	2.07	3.62	2.40
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.00	.00	.00	.00	.14	.66	.10	.00	.00
FeO	9.33	8.25	7.04	7.43	6.24	5.14	7.49	13.29	13.49
MnO	.47	.25	.25	.26	.14	.16	.22	.51	.33
MgO	13.31	16.64	16.81	16.93	17.13	17.12	16.16	13.68	14.94
CaO	21.19	19.70	19.82	19.75	20.24	20.53	20.10	17.74	15.55
NaO	.32	.20	.16	.19	.16	.16	.18	.55	.29
Tot.	98.98	98.72	98.60	99.26	99.32	98.59	98.95	100.11	98.13
FeO cal.	8.33	5.68	6.29	6.22	5.48	5.09	7.16	10.09	12.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cal.	1.78	2.85	.84	1.35	.84	.05	.36	3.55	1.07
Nuevo Tot.	99.16	99.07	98.60	99.39	99.40	98.60	98.99	100.47	98.24

## Fórmula estructural sobre la base de 6 oxígenos y de 4 cationes

Si	1.924	1.910	1.939	1.937	1.927	1.939	1.943	1.875	1.924
Al IV	.076	.080	.061	.063	.073	.061	.057	.125	.076
Al VI	.010	.000	.027	.020	.041	.036	.034	.035	.032
Cr	.000	.000	.000	.000	.004	.019	.003	.000	.000
Ti	.024	.016	.012	.011	.008	.008	.012	.017	.019
Fe <sup>3+</sup>	.049	.079	.023	.037	.023	.001	.010	.097	.030
Fe <sup>2+</sup>	.264	.170	.196	.193	.169	.158	.223	.318	.400
Mn	.015	.008	.008	.008	.004	.005	.007	.016	.011
Mg	.746	.925	.932	.933	.940	.946	.896	.763	.849
Ca	.857	.787	.790	.782	.798	.815	.802	.711	.635
Na	.023	.014	.012	.014	.011	.011	.013	.040	.021
Wo. (Ca)	44.31	39.01	40.54	40.06	41.27	42.35	41.36	37.31	33.00
En. (Mg)	38.71	46.77	47.82	47.76	48.58	49.12	46.25	40.02	44.10
Fs. (Fe <sup>2+</sup> )	16.98	13.41	11.64	12.18	10.16	8.54	12.39	22.67	22.90



diferenciación, además de la ausencia del ortopiroxeno, podrían ser indicativos de una baja fugacidad del oxígeno en las etapas iniciales de la cristalización magmática (Osborn, 1962; Green, 1969; Kushiro, 1972). Esto confirmaría el carácter toleítico de la serie magmática estudiada.

El comportamiento de elementos mayoritarios ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y trazas ( $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}$ ), relativamente inmóviles, es típico de la evolución de una serie toleítica por cristalización fraccionada de la plagioclasa y del clinopiroxeno.

### 3- Significado petrogenético.

#### a) Afinidad del magmatismo.

La afinidad subcalina de la serie estudiada, considerada como una serie magmática única desmembrada en tres unidades tectónicas, está sugerida por la composición del clinopiroxeno (Tabla.3). Por otra parte, cualquiera de los diagramas de correlación basados en elementos mayores indica para estas rocas un fraccionamiento típico de las series toleíticas (Fig.3). El enriquecimiento en  $\text{FeO}$  (del 9% al 17%), concomitante con la disminución del contenido en  $\text{MgO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es evidente, aunque este último óxido está concentrado en las fases finales de la cristalización, lo que es un carácter típico de la diferenciación toleítica. La correlación negativa con una pendiente  $> 1$  en el diagrama (Fig.3a) indica un aumento del índice de fraccionamiento ( $\text{FeO}/\text{MgO}$ ) de 1 a 2.5, valor comparable al de las toleitas abisales (Fig.3b).

#### b) Ensayo de caracterización geodinámica y petrogénesis:

El carácter anorogénico de la serie magmática estudiada se puede poner de manifiesto, aunque con ciertas reservas (Bebien, 1980), sobre la base del conte-

nido en  $\text{TiO}_2$ -  $\text{FeO}/\text{MgO}$  (Miyashiro, 1973).

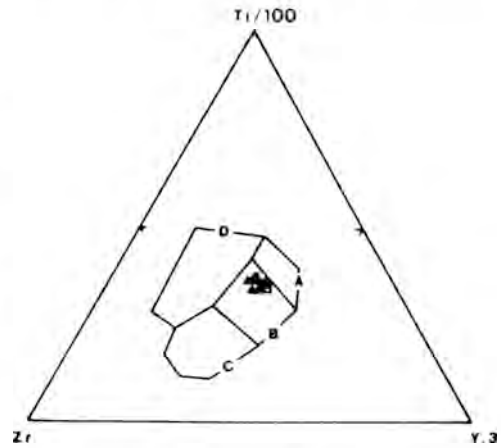


Fig.4. Diagrama Ti-Y-Zr (Pearce & Cann, 1973). Basalto intraplaca (WFB) dentro del campo D. Basalto de suelo oceánico (OFB) dentro de B. Toleitas ligeramente potásicas de arco (LKT) dentro de A y B. Basaltos calco-alcalinos dentro de C y B. Símbolos idem fig.2.

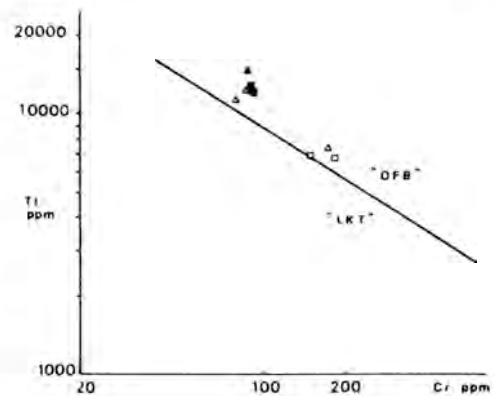


Fig.5. Diagrama Ti-Cr (Pearce, 1975). Símbolos (idem fig.2).

Adicionalmente, sus contenidos en determinados elementos en trazas ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Cr}$ ) indica una clara afinidad con los basaltos de suelos oceánicos "OFB" sin ninguna influencia de Arco (Fig.4 a Fig.6). Todos estos permiten concluir que

el conjunto magmático corresponde a un material francamente oceánico producido en un contexto geológico de tipo dorsal oceánica o en paleocuenca marginal en estado de expansión muy avanzado.

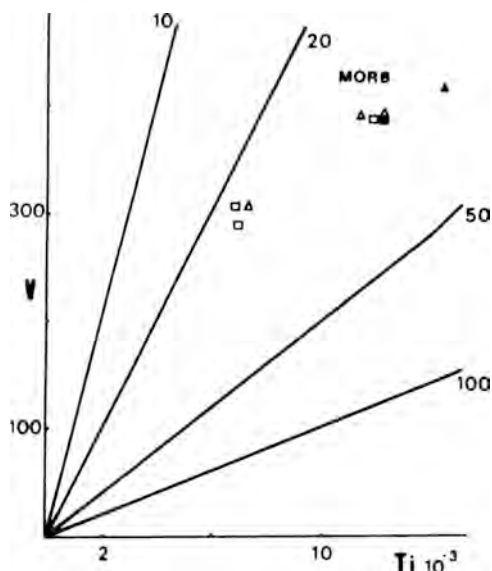


Fig. 6. Diagrama V-Ti (Shervais, 1982). Símbolos (idem fig. 2).

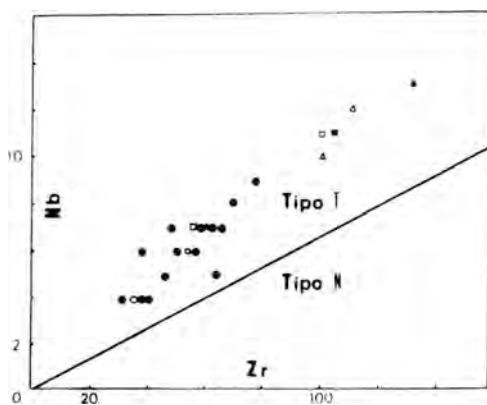


Fig. 7. Diagrama Nb-Zr (Le Roex & al 1985). (Tipo-T) MORB Transicional. (Tipo-N) MORB normalmente empobrecido. Símbolos (idem fig. 2).

El hecho de que en las series colombianas, el magmatismo oceánico sea de tipo MORB transicional o "T-MORB" (Fig. 7), permite interpretarlas como resultado de la mezcla entre un magma mantélico normalmente empobrecido o tipo-N y un magma enriquecido de tipo "plumas" o tipo-P, (Le Roex et al. 1985).

## Conclusiones

El conjunto de las rocas magmáticas del corte Buenaventura-Buga de la cordillera occidental de Colombia constituye una serie magmática uniforme subalcalina. El tratamiento de los análisis químicos de esta serie de rocas demuestra una evolución toleítica por cristalización fraccionada de plagioclasas y clinopiroxenos magnésicos. Esta línea toleítica de carácter "anisotitaniado" (Bebien, 1980) sería probablemente anorogénica.

Hemos demostrado que esas toleitas constituyen un material francamente oceánico, "OFB", producido en un contexto de tipo dorsal medio-oceánica o paleocuenca marginal en un estadio de expansión muy avanzado. Las lavas doleríticas y basálticas de esta serie toleítica son calificadas de "MORB" transicional o (tipo-T) cuya composición está de acuerdo con el modelo de mezclas de un magma mantélico normalmente empobrecido (tipo-N) con un magma enriquecido semejante al de las plumas mantélicas o tipo-P.

## Agradecimientos:

Al Prof. Dr. G. Rocci, Director del Laboratorio de Petrología (Univ. Nancy I, Francia) por la financiación de este trabajo y a los Profs. Drs. F. Baroz y A. Desmet, por la dirección del mismo. A la Prof. Dra. Ma. Ta. Gómez Pugnare, por su valiosa ayuda en la traducción al español, y a la Prof. Dra. P. Fenoll Hach-

Ali, por sus sugerencias para la publicación en esta revista.

### Referencias:

- Bebien, J. (1980): Magmatismes basiques dite "orogéniques" et "anorogéniques" et teneurs en  $TiO_2$ . Les associations "isotitanées" et "anisotitanées". *J. Volc. Geot. Research.* **8**, 337-342.
- Bourgeois, J., Calle, B., Tournon, J. & Toussaint, J.F. (1982): The andean ophiolitic megastructures on de Buga-Buenaventura (Western Cordillera-Valle Colombia). *Tectonophysics.* **82**, 207-229.
- Green, D.H. & Ringwood, A.E. (1969): Mineralogy of peridotitic compositions under upper mantle conditions. *Phys. Earth Planet. Int.* **3**, 359-371.
- Holdway, M.J. (1972): Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of  $fO_2$  and Fe content. *Contrib. Mineral. Petrol.* **37** 307-340.
- Honnorez, J. (1975): Petrology of rodingites from the Equatorial Mid-Atlantic fracture zones and their geotectonic significance. *Contrib. Mineral. Petrol.* **49**, 233-257.
- Kushiro, I. & Thompson, R.N. (1972): origin of some abysal tholeites from the Atlantic Ridge. *Carnegie Inst. Year Book.* **71**, 403-406.
- Le Roex, A.P., Dick, H.J.B., Reid, A.M., Frey, F.A., Erlank, A.J. & Hart, S.T. (1985): Petrology and geochemistry of basalts from American-Antarctic Ridge, southern ocean: implications for the westward influence of the Bouvet mantle plume. *Contrib. Mineral. Petrol.* **90**, 367-380.
- Miyashiro, A. (1973): the Troodos ophiolitic complex was probably formed in an island arc. *Earth Planet. Sci. Lett.* **19**, 218-224.
- Osborn, E.F. (1979): Reactions series for subalkaline igneous rocks based on different oxygen pressure conditions. *Journ. Mineral. Soc. Amer.* **47**, n 3-4, 211-226.
- Pearce, J.A. & Cann, J.R. (1973): Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth Planet. Sci. Lett.* **19**, 290-300.
- Pearce, J.A. (1975): Basalt geochemistry used to investigate past tectonic settings on Cyprus. *Tectonophysics.* **25**, 41-67.
- Pearce, J.A. & Norry, M.J. (1979): Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y and Nb variations in volcanic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **69**, 33-47.
- Shervais, (1982): Ti-V plots and the petrogenesis of modern and ophiolitic lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* **59**, 101-118.