

# Boletín de

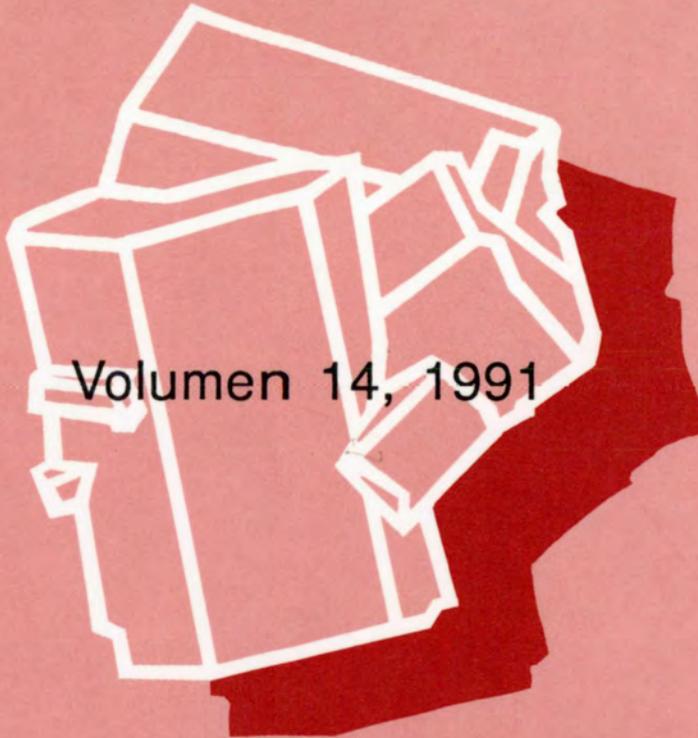
ISSN 0210-6558

la Sociedad Española de

# Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



Volumen 14, 1991

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía con la colaboración financiera de  
la Secretaría de Estado para Universidades e Investigación  
Alenza, 1 - 28003 MADRID

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

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

## **Directora**

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

## **Comité Editorial 1991**

**C. Casquet Martín (Univ. Compl. Madrid)**

**J.M. García Ruiz (C.S.I.C., Granada)**

**F. López Aguayo (Univ. Cádiz)**

**M. Ortega Huertas (Univ. Granada)**

**J. Torres Ruiz (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 5.000 ptas. por ejemplar, más gastos de envío, en concepto de costes de edición, dirigiéndose a la Secretaría: Sociedad Española de Mineralogía, C/. Alenza, 1 (Despacho 201), 28003-MADRID.

Para inscribirse como socio los candidatos deberán 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. 14

Periodicidad anual

I.S.S.N. 0210-6558

---

**Volumen 14, 1991**

**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)  
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 X 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

**BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA**  
**Volumen 14, 1991**

**INDICE**

*Pág.*

J.M. GARCIA-RUIZ, J.D. MARTIN-RAMOS, R. MESSIER , J. MARTIN-CALLEJA. Estudio textural y morfológico de películas finas de diamante metaestable .....	1
A. SANCHEZ-NAVAS, J.D. MARTIN-RAMOS. Cuantificación y caracterización de imperfecciones reticulares en los minerales de la arcilla .....	7
C. DE LAS CUEVAS MULLER, J.J. PUEYO-MUR. Caracterización y cuantificación termogravimétrica de los diferentes tipos de agua presentes en formaciones salinas .....	15
D.B. MOREIRAS, C. MARCOS PASCUAL, S. GARCIA GRANDA, A. MARTIN-IZARD, F. VELASCO ROLDAN, A. ARRIBAS MORENO, J.C. MERCHAN. La estolcita de La Tala: estructura cristalina, reflectancia y microdureza Vickers .....	23
A. SANTOS. Estudio del crecimiento de cristales en geles por interferometría holográfica .....	33
A. ALVAREZ PEREZ, F. PLANA LLEVAT, A. PUIG MOLINA. Determinación automatizada de parámetros petrográficos mediante tratamiento de imagen. Aplicación a la clasificación de mármoles .....	39
R. REDONDO, J. CUEVAS, A. MORENO, M. POZO, S. LEGUEY. Propiedades superficiales de las arcillas magnéticas de la Cuenca de Madrid: aplicación y evaluación del método del azul de metileno .....	47
J. CORNEJO, A. RAMIREZ OTERINO, M.C. HERMOSIN. Efecto de la molienda en la disolución de sepiolita .....	57
J. CORNEJO, M.C. HERMOSIN. Estudio comparativo de diversos mecanismos de disolución ácida de sepiolita .....	65
J. HUERTAS, F. HUERTAS, J. LINARES. Evaluación de las fases no cristalinas en cerámicas arqueológicas por DRX.....	71
M.D. GALLART MARTI, M.P. MATA, F. LOPEZ-AGUAYO. La DRX y el análisis de imagen en el estudio de cerámicas arqueológicas: aplicación a las cerámicas neolíticas de Alonso Norte (Alcañiz, Teruel) .....	79

R. NUÑEZ GOMEZ, J. CAPEL MARTINEZ, E. REYES CAMACHO. Hidrólisis de materiales cerámicos. Estudio preliminar .....	89
I. VICENTE MINGARRO, P. CALLEJAS GOMEZ, J.M. RINCON LOPEZ. Microestructura y microanálisis de fases minerales cristalizadas en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias .....	95
E. MARTINEZ-GARCIA, C. LUQUE, R. BURKHARDT, M. GUTIERREZ CLAVEROL. Hozarco: Un ejemplo de mineralización de Pb-Zn-Hg de edad pérmica (Cordillera Cantábrica, NW de España) .....	107
J. BORRERO DOMINGUEZ, P. HIGUERAS HIGUERAS. Geología y génesis de las mineralizaciones de mercurio asociadas a volcanitas básicas en el sector de Corchuelo (Devónico superior del sinclinal de Almadén) .....	117
J.C. FERNANDEZ CALIANI, E. GALAN HUERTOS. Caracterización mineralógica de la tremolita asbestiforme de Valverde del Camino (Huelva) .....	125
J.I. BRAVO FERNANDEZ. Variaciones de elementos traza (Pb, Zn, Sr, Mn y Fe) en rocas carbonatadas próximas a las mineralizaciones de esfalerita-galena en la zona centro de Cantabria (España) .....	135
M.J. IRABIEN, F. VELASCO. Contenido en metales pesados de los sedimentos actuales del río Nervión (Vizcaya) .....	145
I. SUBIAS PEREZ, C. FERNANDEZ-NIETO. Geología y geoquímica (REE y trazas) del filón de fluorita Ana Mary (Lanuzá, Huesca) ..	151
C. LUQUE CABAL, E. MARTINEZ GARCIA, J. GARCIA IGLESIAS, M. GUTIERREZ CLAVEROL. Mineralizaciones de Hg-As-Sb en el borde occidental de la cuenca carbonífera central de Asturias y su relación con la tectónica: el yacimiento de El Terronal-La Peña .....	161
G. GARCIA RODRIGUEZ, J. GARCIA IGLESIAS, J. LOREDO PEREZ. Estudio de mineralizaciones auríferas en la cuenca alta del río Suarón (zona occidental de Asturias) .....	171
R. CASTROVIEJO, T. NODAL, M.H. PODWYSOCKI, M. INSUA. Mineralizaciones subvolcánicas (Au-Ag-Sn-Sulfuros polimetálicos) y hallazgo de afloramientos de pórfidos tonalíticos neógenos en la sierra de Lomo de Bas (Murcia) .....	183
P. BERNABEU GONZALEZ, M. RODAS GONZALEZ, J.R. MAS MAYORAL. Las mineralizaciones de caolín de Puebla de Montalbán (Toledo) .....	201
M. ARAUZO PEREZ, J.M. GONZALEZ LOPEZ, F. LOPEZ-AGUAYO. Caracterización mineralógica, química y evolución geoquímica de los materiales terciarios del área del río Perejiles (Cuenca de Calatayud) .....	211

A. LOPEZ GALINDO, A.C. LOPEZ GARRIDO. Las margas "Tegulinas" del Prebético de Alicante. Primeras precisiones aportadas por su composición mineralógica .....	223
I. FANLO GONZALEZ, I. SUBIAS PEREZ, J.M. GONZALEZ LOPEZ, C. FERNANDEZ-NIETO. Primeros datos sobre las cloritas dioctaédricas asociadas a las fluoritas del Portalet (Pirineo Aragonés) .....	231
J.M. GONZALEZ LOPEZ, C. FERNANDEZ-NIETO, A. PEREZ, J. VILLENA, F. LOPEZ-AGUAYO. Utilidad de la mineralogía en el análisis de Cuencas: aplicación al Terciario del sector centro-meridional de la Depresión del Ebro .....	239
C. VILLASECA GONZALEZ, J.L. BRÄNDLE MATESANZ, R. CASILLAS RUIZ, C. PEREZ-SOBA AGUILAR. Características geoquímicas de los granitos ricos en sílice de la Sierra de Guadarrama y su papel en la génesis de mineralizaciones de metales raros .....	249
R. CASILLAS RUIZ, J.L. BRÄNDLE MATESANZ, M.J. HUERTAS CORONEL, M. PEINADO MORENO, C. PEREZ-SOBA AGUILAR, C. VILLASECA GONZALEZ. Contenidos y variación de las tierras raras en los granitoides tardihercínicos de la Sierra de Guadarrama. (S.C.E.) .....	261
J.M. CABALLERO DONOSO, C. CASQUET MARTIN, F. TORNOS ARROYO, M.J. PELLICER BAUTISTA. Caracterización petrográfica de las episienitas de la Sierra de Guadarrama, Sistema Central Español (S.C.E.) .....	273
A. SOLER, E. CARDELLACH, C. AYORA. Modelización de la interacción fluido-roca: datos de isótopos estables de C y O en los carbonatos de los skarns de la Cerdanya (Pirineo Central) .....	285
A. SOLER, J. DELGADO. Los skarns mineralizados en Sn-(Au) de L'Alt Urgell (Pirineos Centrales) .....	303
Instrucciones a los Autores para la presentación de manuscritos .....	319

## Estudio textural y morfológico de películas finas de diamante metaestable

Juan M. GARCÍA-RUIZ (1), J. Daniel MARTÍN RAMOS (1), Russ MESSIER (2) y Joaquín MARTÍN-CALLEJA (3).

(1) Instituto Andaluz de Geología Mediterránea. C.S.I.C. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

(2) Materials Research Laboratory. Pennsylvania State University. State College. PA 16802. USA.

(3) Departamento de Química-Física. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Apdo 40. Puerto Real (Cádiz).

**Abstract:** Diamond, the cubic phase of carbon, has been manufactured synthetically as a thin films at temperature below 1000 °C and at pressure below one atmosphere. Theoretical morphology of the crystals were calculated by different methods. The study of growth morphology was made by scanning electron microscopy and X-Ray texture camera. Twinned crystals with spinel law and single crystals were unambiguously detected by using both techniques, as well as the crystal orientation along {111} of the film.

**Key words:** Diamond. Crystal Morphology. Crystal Texture.

**Resumen:** El diamante, la fase cúbica del carbono, se ha obtenido artificialmente en forma de finas películas, a temperaturas cercanas a 1000 °C y presiones menores de una atmósfera. La morfología teórica de los cristales aislados se ha calculado por diversos métodos. El estudio de la morfología del crecimiento se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis textural por difracción de rayos X. La presencia de cristales, tanto maclados según la ley de la espinela como simples, así como la orientación de los cristales a lo largo de {111}, se han detectado inambiguamente mediante ambas técnicas.

**Palabras clave:** Diamante. Morfología. Textura de Agregación.

### 1. Introducción

La síntesis industrial del diamante constituye uno de los retos que se plantea la tecnología moderna, debido a las múltiples aplicaciones industriales de este material. La gran dificultad surge de las condiciones termodinámicas extremas en que esta fase del carbono es estable. Después del éxito de la obtención de diamante a altas presiones y temperaturas (Bundy et al., 1955), se han producido diamantes por diversas variantes del proceso GE, si bien el costo es alto y los problemas de la técnica impiden un aprovechamiento total de las sobresalientes propiedades de este mineral.

Una técnica alternativa de obtención de diamante y carbones tipo diamante ha sido desarrollada muy recientemente en diversos laboratorios (Angus & Hayman, 1988; Spytyn et al., 1988; Yarbrough & Messier, 1990). El método se basa en hacer crecer cristales de diamante en condiciones metaestables (temperaturas por debajo de los 1000 °C y a presiones menores de una atmósfera) a partir de gas metano e hidrógeno, este último en condiciones de superequilibrio. Se obtienen así, velocidades de crecimiento que rondan los 5 µm/hora y se logran obtener películas de diamante de aplicaciones industriales muy diversas.

Un aspecto importante de la tecnología de la producción de tales películas es el control de la morfología de crecimiento de los cristales y de sus leyes de agregación. De hecho se comprende aún muy pobremente la relación entre esas propiedades y las diversas condiciones experimentales de crecimiento. En este trabajo se presenta una metodología de caracterización de las propiedades morfológicas y texturales de tales películas, basada en el análisis de imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) y en las figuras de polos obtenidas por difracción automática de texturas por difracción de rayos X (DATX).

## 2. Morfología teórica del diamante

La importancia relativa de las caras de un cristal puede ser calculada de acuerdo con diversos modelos. Uno de los más antiguos y conocidos por su simplicidad es el descrito por Bravais (Buckley 1951), quien puso de manifiesto que la importancia de las caras era inversamente proporcional al área reticular del plano HKL. En el caso del diamante (grupo espacial F43d), la secuencia de formas cristalinas, en orden decreciente de importancia es:

{111} {100} {110} {311} {331} {210} {211}  
...

Donnay & Harker (1937) modificaron esta ley y consideraron además las posiciones equivalentes de la celdilla de Bravais. La secuencia de acuerdo a esta ley sería:

{111} {110} {113} {001} {133} {112}...

De acuerdo con la hipótesis de Wulff (1901) y los cálculos de Wolff y Gualtieri (1962), teniendo en cuenta las interacciones atómicas de las esferas de coordinación primera y segunda, solamente aparecerían las formas {111} y {100}. Si se tiene en cuenta la tercera esfera de coordinación también se obtienen las formas {113} y {110}. Por otra parte, si consideramos las cadenas  $[1/2 \ 1/2 \ 0]$  de enlaces fuertes (PBC) existentes en el dia-

mante (Hartman & Perdock, 1955), observamos que las caras {111} son paralelas a tres de estas cadenas (cara F) que implica un crecimiento capa a capa en la dirección [111] del cristal. Las caras {100} contienen dos direcciones PBC. Serían por tanto caras de tipo F, pero si tenemos en cuenta que la periodicidad del diamante en [100] es  $a/4$ , cada plano {100} no contiene ambas cadenas, por lo que realmente la cara {100} es de tipo K. Por otra parte, las caras {110} son tipo S. Por tanto, todas las caras con índices intermedios entre {100} y {111} son caras de tipo S. En todos los presupuestos se concluye que la forma {111} debe ser la más importante del cristal.

## 3. Determinación de los ángulos entre caras

La existencia conjunta de cristales de diamante simples y maclados ha hecho necesario desarrollar todo un proceso para poder calcular los ángulos entre caras de un cristal y otras correspondientes a individuos maclados. Ello nos permite interpretar máximos de distribución que se observan en algunos diagramas de texturas, lo que no resulta posible de otra forma.

El procedimiento seguido ha sido el siguiente. En primer lugar se ha considerado que la macla de la espinela puede ser interpretada desde un punto de vista sencillamente geométrico como un giro de 180 grados de un cristal apoyado sobre su cara {111} sobre la cara de octaedro de otro cristal, alrededor de un eje perpendicular a ambas caras. El paso inmediato es hallar los índices (generalmente no enteros) de Miller de las caras del segundo individuo referidos al sistema de referencia cristalográfico del primero.

El giro total puede descomponerse en el producto de tres giros parciales que son bien conocidos en el sistema cúbico. Por ejemplo un giro de 45°, otro de 54°14' y un último de 180° correspondiente al marcado por la ley de la espinela. Las coordenadas de la matriz columna (Ht) correspondientes a los índices girados podrán ser entonces calculados a partir

de los índices originales {H} mediante el producto de matrices:

$$\{H_t\} = \{C\} \times \{B\} \times \{A\} \times \{H\}$$

donde el primer giro se realiza sobre el eje X3, que es paralelo a [001] mediante la matriz de transformación:

$$\{A\} = \begin{bmatrix} \cos 45^\circ & \cos 45^\circ & 0 \\ -\cos 45^\circ & \cos 45^\circ & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

El segundo giro se realiza sobre X2', que es paralelo a [-1 1 0] mediante:

$$\{B\} = \begin{bmatrix} \cos 54^\circ 14' & 0 & -\sin 54^\circ 14' \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin 54^\circ 14' & 0 & \cos 54^\circ 14' \end{bmatrix}$$

El tercer giro que corresponde al eje de macla se realiza sobre X3''' paralelo al eje cristalográfico [111]:

$$\{C\} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

En forma desarrollada este producto es de la forma:

$$\begin{bmatrix} H' \\ K' \\ L' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\cos 54^\circ 14' \cos 45^\circ & -\cos 54^\circ 14' \cos 45^\circ & \sin 54^\circ 14' \\ \cos 45^\circ & -\cos 45^\circ & 0 \\ \sin 54^\circ 14' \cos 45^\circ & \sin 54^\circ 14' \cos 45^\circ & \cos 54^\circ 14' \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}$$

Por tanto los ángulos formados por el sistema de referencia cristalográfico del individuo maclado respecto del cristal original son respectivamente:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= 114^\circ 24' 42'' & \alpha_{12} &= 114^\circ 24' 42'' & \alpha_{13} &= 35^\circ 46' \\ \alpha_{21} &= 45^\circ & \alpha_{22} &= 135^\circ & \alpha_{33} &= 90^\circ \\ \alpha_{31} &= 54^\circ 59' 16'' & \alpha_{32} &= 54^\circ 59' 16'' & \alpha_{33} &= 54^\circ 14' \end{aligned}$$

Este cálculo permite hallar los principales ángulos entre una determinada cara de un cristal y el resto, ya sean los correspondientes al propio cristal o a los del individuo maclado. Si una película de diamante crece sobre una cara (hkl) determinada, los ángulos calculados

permiten determinar las orientaciones del resto de las caras. En la tabla 1 se muestran los ángulos obtenidos para las caras más importantes del diamante, tanto para los propios cristales (C) como para los individuos maclados (T). Estos datos serán usados en la técnica de difracción de texturas.

#### 4. Experimental

Los diagramas de texturas se han obtenido por reflexión con radiación  $K\alpha$  de cobre sobre las reflexiones 220 y 111, que son las únicas que pueden medirse, pues aparecen a  $2\theta = 75.3^\circ$  y  $45.95^\circ$  respectivamente. La reflexión 400 aparece a  $2\theta = 119.68^\circ$  y queda fuera del campo del goniómetro. Los datos se han recogido a través de una interfase RS232 entre  $\beta = -10^\circ$  y  $\beta = 70^\circ$ . Las medidas se han integrado cada seis segundos y el tiempo de recogida de datos ha sido de dos horas y cuarto. No se ha utilizado el movimiento de integración por traslación que posee el goniómetro, debido al pequeño tamaño de las muestras utilizadas y al gran número de cristales existentes en cada una de ellas. Se han efectuado correcciones de absorción y de fondo, de tal forma que las medidas de intensidad son igualmente válidas para los ángulos altos y bajos. Debido al gran tiempo utilizado durante la medida, no ha sido necesario efectuar el filtrado de la señal. El tratamiento completo de los datos se ha desarrollado en forma automática con un programa especialmente escrito para el goniómetro de texturas utilizado (Philips PW-1078/24).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron obtenidas al voltaje etiquetado en las fotografías que se presentan. Las películas fueron previamente sombreadas con oro, después de comprobar que este sombreado no afecta al registro de la imágenes de difracción de rayos X.

Las películas de diamante fueron obtenidas por la técnica de deposición de vapores químicos asistida por microondas (Badzian et al., 1988). La concentración de metano en hidrógeno utilizada fue de 0.5 %, la temperatura del sustrato  $1060^\circ\text{C}$  y la presión de 90

torr. La deposición se realizó sobre sustrato monocristalino de silicio orientado (100).

### 5. Resultados y discusión

En las figuras 1 y 2 se muestran dos diagramas que representan las medidas de intensidad realizadas en función del ángulo  $\beta$  para las reflexiones 111 y 220 respectivamente, para una de las películas. No ha sido necesaria la representación tridimensional pues la distribución de los microcristales obtenidos

por rotación  $\alpha$ , sobre el eje normal a la superficie de cristalización es homogénea.

En la gráfica correspondiente a la reflexión 111 se muestran dos máximos. El primero de ellos está en el origen y posee gran intensidad. Muestra que la mayoría de los cristales están orientados con respecto al sustrato (100 de silicio monocristalino) de tal forma que reposan sobre caras {111}. Otro máximo aparece a  $54.74^\circ$  de inclinación y corresponde a la reflexión 111 de cristales que se apoyan en el sustrato sobre {100}. Como

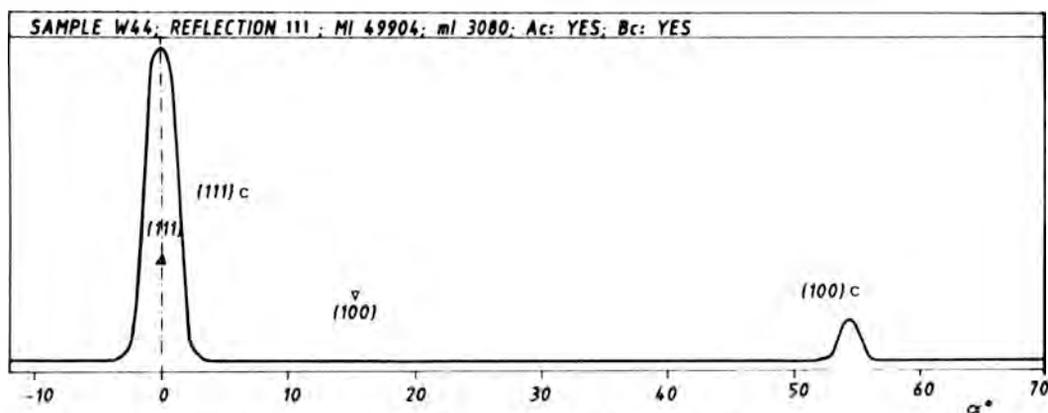


Figura 1. Registro de la densidad de polos 111. Intensidad corregida de absorción, geometría y fondo. Máxima intensidad 49904. Mínima intensidad 3080. Unidades cuentas/6 segundos.

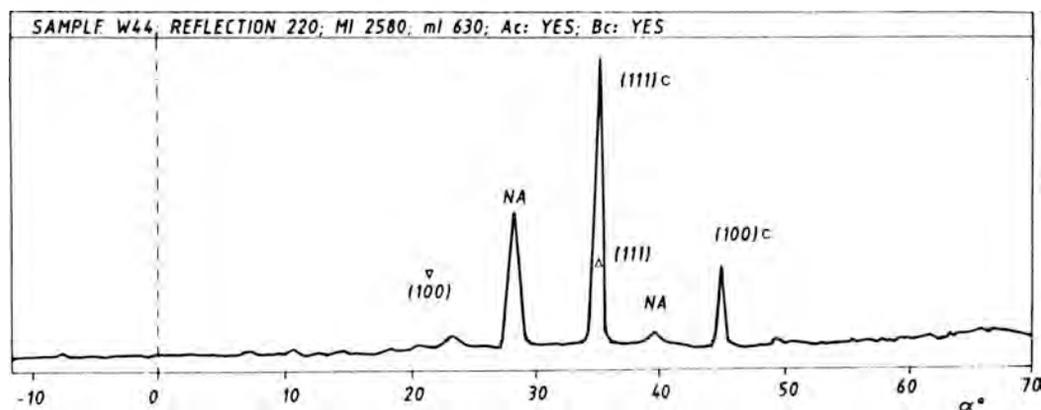


Figura 2. Registro de la densidad de polos 220. Intensidad corregida de absorción, geometría y fondo. Máxima intensidad 2580. Mínima intensidad 630. Unidades cuentas/6 segundos.

las intensidades están corregidas de efectos de absorción y de geometría, puede establecerse que la proporción de cristales orientados con (111) respecto de los orientados según (001) es del orden de 9:1.

La gráfica correspondiente a las reflexiones 220 muestra intensidades mucho más bajas que las de la figura anterior y sus máximos corresponden a las mismas orientaciones de cristales obtenidas con 111 y otras mucho más débiles correspondientes a cristales minoritarios que se orientan con {311} y {331}. Estos últimos máximos no se observan en la figura 1 debido a que quedan incluidos en el fondo debido a la gran intensidad correspondiente al máximo del origen. Un máximo muy débil (cercano a  $20^\circ$ ) aparece en este segundo diagrama y puede corresponder con a la reflexión 220 de cristales orientados con {100} paralelo al sustrato y maclados con ley de espinela.

Los resultados obtenidos mediante DATX han sido contrastados mediante técnicas MEB. La Figura 3 muestra imágenes de las caras triangulares (111) correspondientes a los microcristales de diamante, que aparecen en forma mayoritaria paralelas a la superficie del sustrato, corroborando los resultados obtenidos

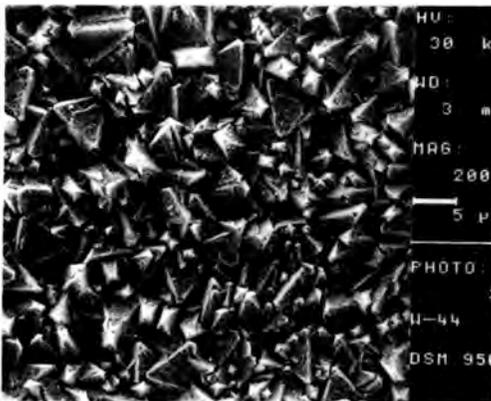


Figura 3. Fotografía SEM de una película de diamante que muestra caras pertenecientes a {111}. Pueden observarse terminaciones de cristales que pertenecen a los vértices de los octaedros con la dirección [001] perpendicular a la superficie de la muestra.

por difracción de rayos X. También aparecen las terminaciones correspondientes a la dirección [001] y que corresponden a los vértices de los octaedros. Muy recientemente, Wild et al. (1990) han utilizado esta técnica para la determinación de la textura preferente de una película de diamante crecida sobre silicio monocristalino de orientación no especificada, encontrando deposición preferencial sobre {110}. Este resultado no está en desacuerdo con el obtenido por nosotros. De hecho, hemos detectado en otras muestras analizadas en nuestro laboratorio que no solo la morfología sino también la textura preferente, es función de las condiciones de crecimiento, notoriamente de la temperatura del sustrato y de la concentración de metano.

## 6. Conclusiones

La técnica de determinación de texturas por difracción de rayos X, utilizadas para el estudio de las películas de diamante artificial se confirma muy adecuada para la cuantificación y control de la geometría de estos productos sintéticos. En el caso presentado como ejemplo, uno de los llevados a cabo en nuestro laboratorio, se detectó una orientación preferente {111} de los cristales de diamante crecidos sobre sustrato de Si (100), que fue chequeada mediante el uso de MEB.

## Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado a través de la Junta de Andalucía y CICYT Proyecto nº PB89-0139

## Referencias

- Angus J.C. and Hayman C.C. (1988): Low pressure, metastable growth of diamond and "diamondlike" phases. *Science* **241**, 913-921.
- Badzian, A.R., Badzian, T., Roy, R., Messier, R., Spear, K. (1988): Crystallization of diamond crystals and films by microwave assisted CVD (Part II). *Mat. Res. Bull.* **23**, 531-539.

- Bundy, F.P., Hall, H.T., Strong, H.M., Wentorf, R.H. (1955): Man-made diamonds. *Nature* **176**, 51-54.
- Buckley, H.E. (1951) *Crystal Growth*. John Wiley and Sons, New York.
- Donnay, J.D.H. & Harker, D. (1937): A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *Am. Mineral.* **22**, 446-467.
- Gibbs, J.W. (1928) *Collected Works*, Longmans, Green and Co., New York, 219 p.
- Hartman, P. & Perdock, W.G. (1955): On the relation between structure and morphology of crystals. *Acta Crystall.* **8**, 49-51, 521-529.
- Spytysin, B.V., Bouilov L.L. and Derjaguin B.V. (1988): Diamond and diamond-like films: Deposition from the vapour phase, structure and properties. *Prog. Crystal Growth & Charact.* **17**, 79-170.
- Wells, A.F. (1946): Crystal habit and internal structure. *Phil. Mag. Ser. 7*, **37**, 184-236.
- Wild Ch., Herres N., Wagner J. and Koild P. (1989): Optical and structural characterization of CVD diamonds. Preprint.
- Wolff, G.A. and Gualtieri, J.G. (1962): PBC vector, critical bond energy ratio and crystal equilibrium form. *Am. Mineral.* **47**, 562-584.
- Wulff, G. (1901): Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der kristallflächen. *Zeit. Krist.*, **34**, 449-530.
- Yarbrough W.A. and Messier R. (1990): Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamonds. *Science*. En prensa.

## Cuantificación y caracterización de imperfecciones reticulares en los minerales de la arcilla

Antonio SANCHEZ NAVAS y J. Daniel MARTIN RAMOS.

Dpto. Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Campus Fuente Nueva s/n. 18002. Granada.

**Abstract:** X-ray diffraction profiles yield information of the nature and extent of lattice imperfections. In this case a modification of the variance method (Wilson, 1963) has been used to determine lattice distortion of clay minerals.

The high resolution transmission electron microscope (HRTEM) is well-suited for the description of reticular defects in minerals because it permits the imaging of non-periodic features.

Using these complementaries methods; changes in quantity and typology of lattice imperfections has been studied in clay minerals from diagenesis to low grade metamorphism.

**Key words:** Lattice imperfections, line profile, HRTEM, phyllosilicates, diagenesis, metamorphism.

**Resumen:** El contenido de imperfecciones reticulares en los minerales de la arcilla puede obtenerse a partir del análisis de los perfiles de difracción de rayos X de polvo. En este caso se ha empleado para ello una modificación del llamado método de la varianza (Wilson, 1963).

En la descripción de los defectos reticulares se ha utilizado una técnica altamente resolutive como es la microscopía electrónica de transmisión en alta resolución (HRTEM).

De este modo se ha estudiado cómo varía el contenido y la tipología de las imperfecciones reticulares en los filosilicatos, desde materiales sedimentarios con diverso grado de diagénesis a otros que han sufrido ya un metamorfismo de grado bajo.

**Palabras claves:** Defectos reticulares, perfil de línea, HRTEM, filosilicatos, diagénesis, metamorfismo.

### 1. Introducción

El estudio de la cristalinidad de los minerales de la arcilla es de suma importancia en numerosos procesos petrológicos donde las variaciones en las condiciones del sistema se traducen tan sólo en cambios en la perfección cristalina de estos minerales, sin que haya cambios químicos o mineralógicos.

La falta de cristalinidad de los minerales produce un ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X de polvo. Son muy diversos los parámetros relacionados con la cristalinidad mineral que se han obtenido en

base a la medida del ensanchamiento de los perfiles de difracción. Los más utilizados para la medida de la cristalinidad en los minerales de la arcilla han sido el índice de cristalinidad IC (Kübler, 1967) y el índice  $Hb_{rel}$  (Weber, 1972). No obstante estos reflejan de forma global efectos relacionados con la cristalinidad de los minerales de la arcilla que son muy diversos, como es el caso de los pequeños tamaños de los paquetes que forman los cristallitos de estos minerales, y de sus defectos reticulares. El método de la varianza (Wilson, 1963) permite por su parte, separar las contribuciones de ambas imperfecciones sobre el

ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X de un polvo.

En el presente trabajo se ha utilizado este método para lograr así conocer el ensanchamiento del perfil debido a los defectos reticulares presentes en los minerales de la arcilla.

No obstante, en el estudio de las imperfecciones reticulares de los minerales de la arcilla, además de conocer la cantidad de éstas, se hace necesario hacer una correcta caracterización de las mismas, con el fin de ver si existen diferentes defectos reticulares en estos minerales a medida que avanza la diagénesis y entramos en el metamorfismo, y poder encuadrarlos dentro de un esquema evolutivo global del tránsito diagénesis-metamorfismo en rocas metapelíticas. La microscopía electrónica de transmisión se ha revelado como una poderosa herramienta de estudio en este campo (Lee et al., 1985; Ahn & Peacor, 1986).

Como se observa en las fotografías que aparecen en el presente trabajo, la resolución que se obtiene con esta técnica permite una detallada caracterización de los defectos presentes en estos minerales.

## 2. Descripción y preparación de las muestras. Técnicas experimentales, e interpretación de las imágenes.

Las muestras de arcillas estudiadas pertenecen al Subbético Medio y Externo de las Cordilleras Béticas, las cuales han sufrido distintos grados de diagénesis (PA-13, FV-6, HU-19, SP-7, CLZ-2, IZ-16), sin llegar ninguna de ellas al grado muy bajo de metamorfismo (Palomo, 1987). Se han empleado igualmente pizarras de grado metamórfico muy bajo del Carbonífero Superior y Medio del borde meridional de la Sierra de la Demanda (MY-26, MY-27M, MY-27C).

La preparación de las muestras de arcilla para su observación por microscopía electrónica de transmisión en alta resolución se ha solucionado usando un método análogo al descrito por Eberhart & Triki (1972). Para ello se parte de la fracción arcilla menor de 2 micras, la misma que se ha empleado en di-

fracción de rayos X para la obtención de los perfiles, y se incluye en una resina "epóxica de Spurr" de baja viscosidad. Finalmente se realizan los cortes (sobre 500 Å) perpendicularmente al apilamiento de las capas con un ultramicrotomo con cuchilla de diamante. En el caso de las pizarras las secciones delgadas para microscopía se han obtenido mediante adelgazamiento iónico. Por último las muestras se cubren con una película de carbón de un centenar de Å.

La microscopía electrónica se ha realizado trabajando a 100 kV con un microscopio Zeiss EM10C. La interpretación de las imágenes de alta resolución obtenidas se hace en base a la microscopía en campo claro utilizando varios rayos difractados en la construcción de la imagen (Veblen & Ferry, 1983; Olives Baños et al., 1983) lo que permite obtener la estructura en capas de los filosilicatos, diferenciándose en algunos casos los paquetes tipo talco y las capas tipo brucita.

Para el registro de los perfiles de difracción de rayos X se ha usado un difractor Philips PW1710 con monocromador de grafito, rendija automática, radiación Cu K $\alpha$ , microprocesador de control y conexión serial con microordenador. La toma de datos digital se ha realizado con registro estático durante 10 segundos cada 0.02° de 2 $\theta$ .

## 3. Cuantificación de las imperfecciones reticulares.

La cuantificación de los defectos cristalinicos se ha realizado en base medidas de ensanchamiento de los perfiles de difracción de rayos X. Concretamente se ha medido el ensanchamiento del pico debido al contenido de defectos expresado en forma de varianza,  $W_{2\theta}$ . Para obtener ésta se aplica la siguiente relación (Wilson, 1963):

$$W_{2\theta} = \frac{\lambda}{2\pi^2 \cos\theta} \cdot \Delta(2\theta) + \frac{4\sin\theta \operatorname{tg}\theta \langle e^2 \rangle}{\cos\theta}$$

donde  $W_{2\theta}$  es la varianza del perfil experimen-

tal para un rango de integración  $\Delta (2\theta)$ ,  $\theta$  el ángulo de Bragg,  $\lambda$  la radiación usada,  $p$  el tamaño de dominio coherente en la dirección perpendicular a los planos difractantes y  $\langle e^2 \rangle$  la distorsión de la red. A partir de esta relación lineal existente entre la varianza y el rango de integración se obtiene  $\langle e^2 \rangle$  (pendiente de la recta), que se sustituye en esta otra expresión dada también por Wilson (1963):

$$W_d = \frac{4 \text{ sen}^2 \theta}{\lambda^2} \langle e^2 \rangle$$

donde en  $W_d$  viene ya corregida la dependencia angular del parámetro  $\langle e^2 \rangle$ . Este valor es justamente el ensanchamiento debido a los defectos reticulares. Si bien  $W_d$  representa por sí mismo el contenido de defectos, de modo que a mayor cantidad de estos mayor ensanchamiento debido a las distorsiones de la red, es posible pasar de este parámetro de varianzas a otro notado por  $\alpha$  que representa la probabilidad o tanto por ciento de planos reticulares defectuosos en la dirección perpendicular a los planos difractantes, mediante la comparación de  $W_d$  con el ensanchamiento de una función del tipo de la representada en la figura 1, cuya expresión analítica sería de la forma:

$$Y^2(s) = \frac{\alpha (2 - \alpha)}{1 + (1 - \alpha)^2 - 2 (1 - \alpha) \cos 2\pi s}$$

De cualquier modo ambos son valores relativos, y por ello perfectamente válidos cualesquiera de los dos. En la tabla I se dan ambos valores para las muestras estudiadas. Todas ellas ilitas excepto una clorítica, la MY-27C; siendo las reflexiones usadas la de 5 Å para las micas y la de 7 Å para la clorita.

**4. Caracterización de las imperfecciones reticulares**

Para conocer la naturaleza de los defectos cristalinos anteriormente cuantificados se ha empleado una técnica altamente resolutiva

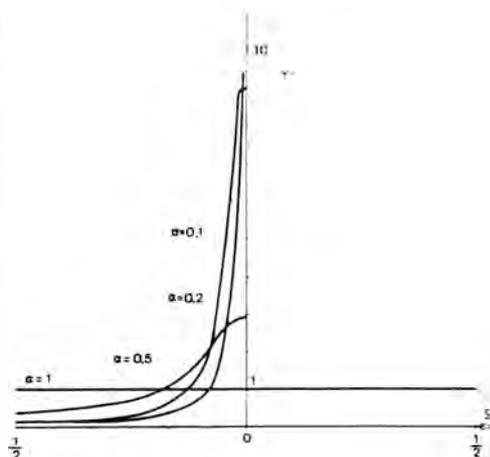


Figura 1. La función  $Y^2$  para diversos valores de  $\alpha$  (Guinier, 1964).

Tabla I. Valores de  $W_d$  y  $\alpha$  para las distintas muestras estudiadas.

Siglas	$W_d$	$\alpha$ (en %)
MY-26	0.027	0.6
MY-27M	0.023	0.53
MY-27C	0.012	0.35
PA-13	0.082	1.65
FV-6	0.11	2.23
HU-19	0.165	3.4
SP-7	0.171	3.5
CLZ-2	0.177	3.66
IZ-16	0.18	3.73

(error  $W_d = \pm 0.0025$ )

como es la microscopía electrónica de alta resolución. Así en las muestras sedimentarias de tipo ílítico menos diagenéticas (IZ-16 por ejemplo) se observan imperfecciones reticulares muy variadas en los paquetes fusiformes con estructura cristalina rodeados en algunos casos de zonas aparentemente amorfas. Estas áreas son asignables al componente esmectítico de estas muestras. Los paquetes están formados por capas curvadas con espaciado interplanar que varía dentro de una misma capa de 10 a 13 Å (Fig.2), lo cual puede ser el

resultado de una deshidratación diferencial de las capas de esmectita como consecuencia del efecto de vacío del TEM (Ahn & Peacor, 1986). Igualmente aparecen dislocaciones de filo también llamadas terminaciones de capas (Fig.3).

Esporádicamente existen secuencias muy cortas de capas mezcladas de ilita y esmectita, como es el caso de la muestra HU- 19 (Fig.4). Estos interestratificados se han considerado un estadio intermedio en el paso de esmectita a ilita (Bell, 1986). En este sentido se ha observado una transición lateral de capas onduladas que claramente podrían ser esmectita a capas ya bien desarrolladas, ilíticas posiblemente, a través de una fase semiamorfa a expensas de la cual crecería esta ilita con una estructura micácea definida (Fig.5).

A medida que avanza la diagénesis aumenta la cristalinidad de los sedimentos (por ejemplo la muestra PA-13), apareciendo pa-

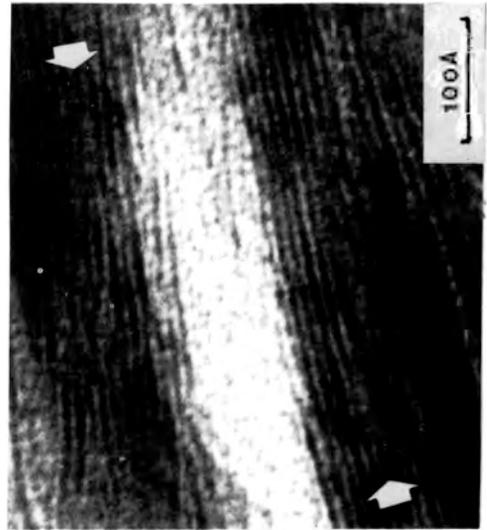


Figura 3. Dislocaciones de filo, también llamadas terminaciones de capas.

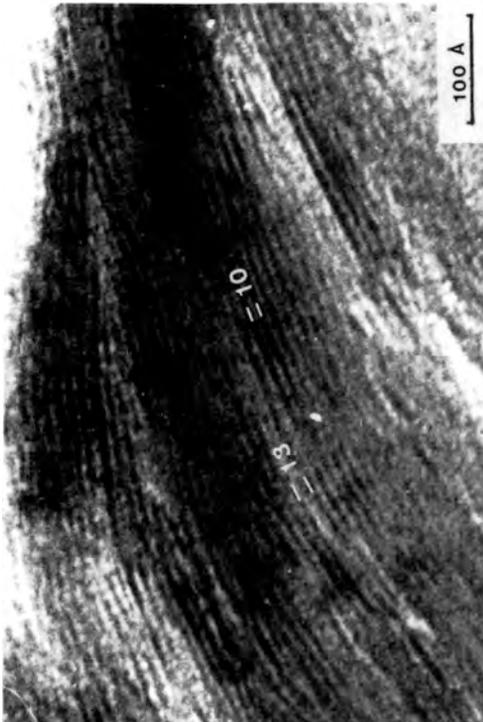


Figura 2. Capas de esmectita curvadas y con espaciados interplanares variables (10 a 13 Å).

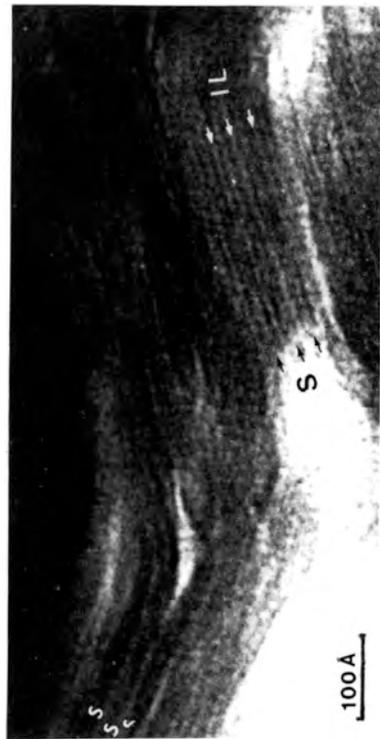


Figura 4. Paquetes plegados donde se observan capas mezcladas de ilita y esmectita, a 10 y 13 Å respectivamente.



Figura 5. Capas onduladas de esmectita (S) a 13 Å que pasan lateralmente a capas de illita (I) con 10 Å a través de una fase semiamorfa (A) intermedia.

quetes de illita de mayor tamaño de forma tabular (Fig.6) con dislocaciones de filo y en algunos casos con pliegues kink resultado de la compactación durante el crecimiento del grano.

Por último en lo que respecta a las muestras sedimentarias, señalaremos la presencia de algunos paquetes de clorita con capas ligeramente expandidas ( $d_{001} > 14 \text{ \AA}$ ), que podrían significar una hidratación de la estructura, como es el caso del paquete de clorita de la figura 7 donde hacia la parte inferior aparecen intercaladas unas cuantas capas de tipo ílítico ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ).

Las pizarras estudiadas han sufrido un metamorfismo de grado muy bajo. Lógicamente la cristalinidad encontrada en estos

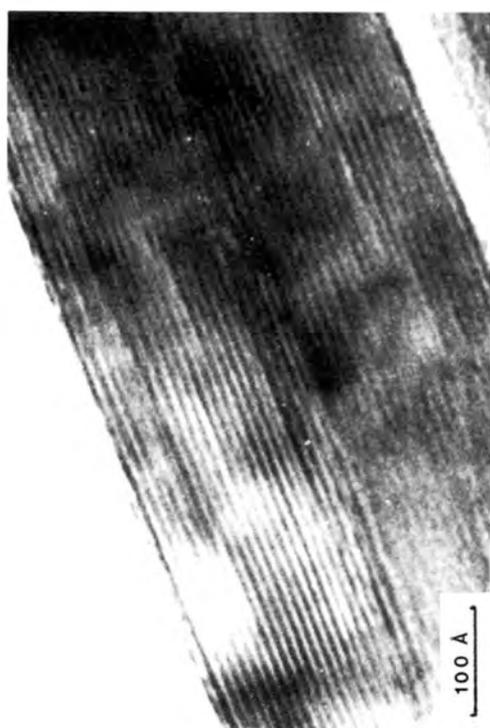


Figura 6. Cristal de illita de la muestra PA-13 con pequeñas deformaciones de las capas y dislocaciones de filo. Los tamaños son de unos centenares de Å.

materiales es mucho más elevada. Los paquetes de mica y clorita alcanzan tamaños del orden de los mil Angstroms. Por su parte la tipología de defectos reticulares es diferente, así como la cantidad de los mismos (como se vio en el apartado anterior en el caso de las muestras MY-26, MY-27M y MY-27C).

Los defectos reticulares más generalizados en este tipo de materiales son las dislocaciones de filo y los bordes de grano de bajo ángulo (Fig.8), estos últimos formados por concentración de aquellas.

En la figura 9 se observa una curiosa imperfección reticular en una región de clorita. Pueden apreciarse seis capas tipo talco (rayas oscuras más gruesas) y cinco tipo brucita (rayas finas situadas en la parte clara, y que en algunas capas no se llegan a resolver). Para la formación de esta microestructura puede pensarse en un proceso de cizalla en donde el

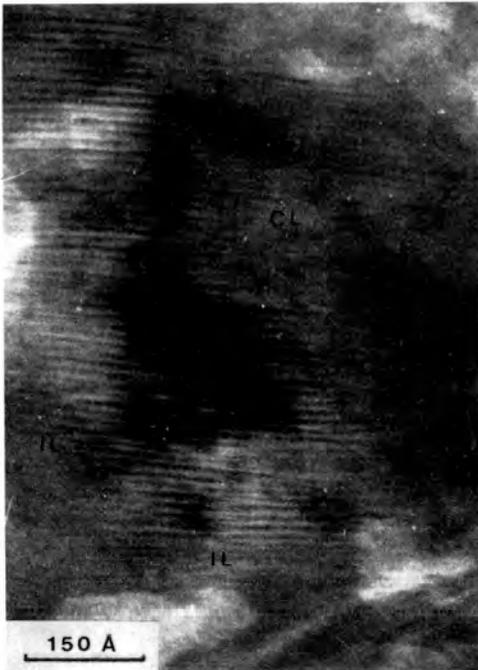


Figura 7. Paquete de clorita (CL) con algunas capas algo hinchadas ( $> 14 \text{ \AA}$ ) que pasan hacia un extremo a capas de tipo ilítico (IL) de unos  $10 \text{ \AA}$  de espesor.

paquete de clorita sufriría un estiramiento, separación y posible torsión a lo largo del contacto entre el paquete tipo talco y la capa tipo brucita.

Es frecuente también encontrar en las cloritas de las pizarras intercalaciones de capas a  $7 \text{ \AA}$  de berthierina (Fig. 10), un mineral con una estructura tipo serpentina y una composición similar a la de la clorita, posible precursor metaestable de esta última en estos procesos de baja temperatura (Ahn & Peacor, 1985).

Finalmente podemos obtener información del ordenamiento estructural según el eje  $c^*$  de estos filossilicatos. Así en la mica blanca de la figura 11 se ve un defecto muy extendido en este tipo de muestras como son los desórdenes de apilamiento ("stacking faults"), y aparece igualmente realizada la modulación debida al politipismo (capas a  $20$  y  $30 \text{ \AA}$ ). Para la obtención de este tipo de imágenes el eje  $c^*$  de este

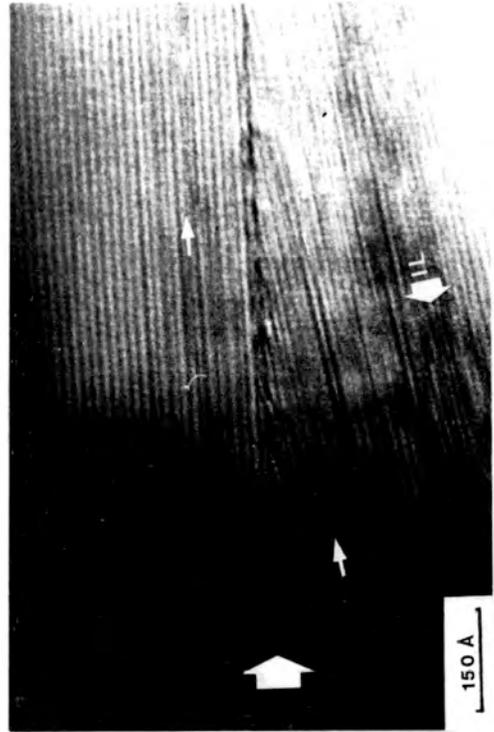


Figura 8. Bordes de bajo ángulo formados por una concentración de dislocaciones de filo (flechas gruesas). También aparecen dislocaciones en el interior de los cristales de clorita (flechas finas), así como capas de mica (MI).

mineral debe estar algo inclinado respecto al plano perpendicular al eje óptico del microscopio (Veblen, 1983).

## 5. Discusión y conclusiones

Conocer el contenido y tipología de los defectos cristalinos presentes en cualquier sustancia mineral es esencial a la hora de estudiar procesos de cristalización o recristalización. En procesos diagenéticos y metamórficos la nucleación y crecimiento de los granos con el aumento de presión y temperatura están claramente condicionados por los defectos de las redes cristalinas. Asociadas a las imperfecciones reticulares tendremos zonas de gran energía interna en el cristal, que tenderán a ser

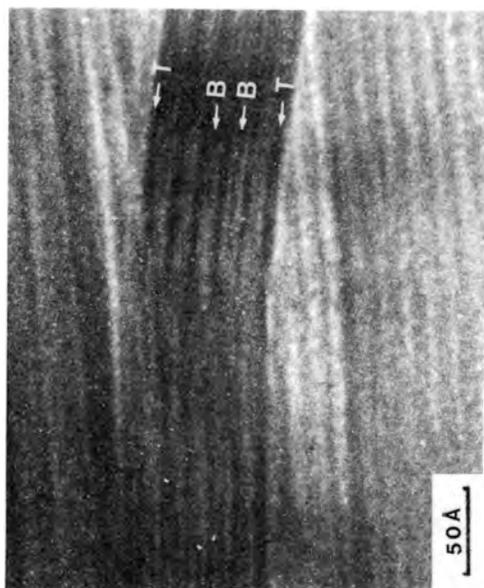


Figura 9. Estructura deformacional en un cristal de clorita resultado de un efecto de cizalla (B: capa tipo brucita, T: paquete tipo talco).

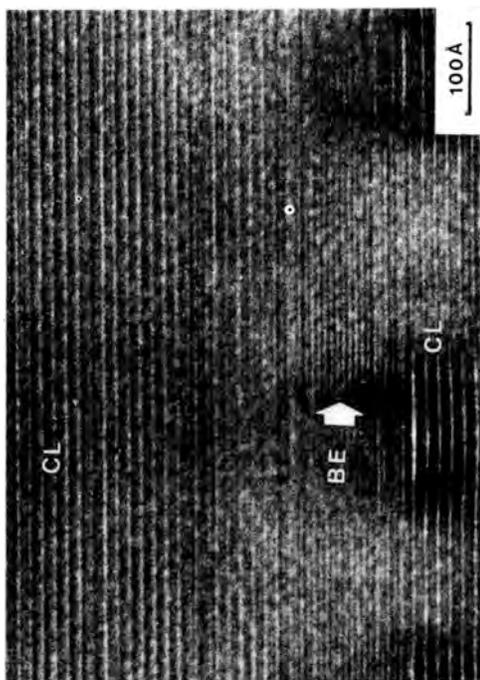


Figura 10. Intercalaciones de capas a 7 Å (Berthierina: BE) en la clorita (CL).

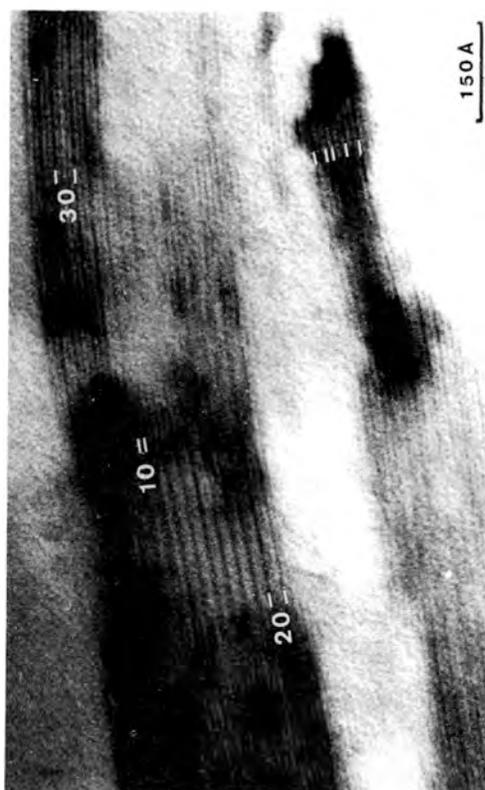


Figura 11. Paso lateral de una periodicidad a 20 y 30 Å a secuencias monótonas de capas a 10 Å al variar el espesor y la orientación del cristal de mica de una zona a otra.

estabilizadas mediante el aporte de material a estas zonas, fundamentalmente por procesos de difusión. Este tipo de muestras van a ser pues el mejor representante de procesos de nucleación heterogénea así como de procesos de recristalización. A modo de ejemplo baste considerar el caso de los paquetes fusiformes con gran número de dislocaciones de filo propios de los minerales de la arcilla en las primeras etapas de la diagénesis. El aumento de P y T conlleva un proceso de "annealing", produciéndose disoluciones locales y recristalización de la estructura defectuosa de tal forma que las dislocaciones de filo tan extendidas a todo el volumen de los cristales al inicio de la diagénesis migran dando los bordes de bajo ángulo. Paralelamente los granos crecen por aporte de material a estos bordes llegando a

constituir paquetes bastante paralelos y euhedrales en el bajo grado metamórfico.

La metodología aquí expuesta nos permite también aventurar hipótesis sobre las energías puestas en juego en la recristalización. Así en la tabla I, para las muestras metamórficas se ve que la clorítica, esto es la MY-27C, presenta claramente un menor contenido de defectos que las micas blancas. En cualquier caso el tamaño de los paquetes cristalinos es el mismo para todas ellas, lo que nos lleva a pensar que el aporte energético es suficiente para reordenar casi totalmente la estructura, pero no para aumentar el espesor de los paquetes, dando cristales euhedrales. Puede pensarse pues, que la red de la clorita se reordena más fácilmente que la de la mica blanca para un mismo aporte de energía al sistema. O bien simplemente los cristales de clorita nacen libres de defectos y los de illita son el resultado de la evolución de la esmectita, y por tanto conservan defectos.

En un campo como es el de los minerales de la arcilla en donde el estudio de la cristalinidad mineral es de suma importancia, la cuantificación de las imperfecciones reticulares así como la visualización de los mismos se hace necesario en casi todos los estudios que involucren estos minerales. El empleo conjunto de técnicas complementarias como son el análisis del perfil de línea de difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión en alta resolución constituyen como se ha visto una poderosa herramienta en la cuantificación y caracterización de dichas imperfecciones.

## Referencias

- Ahn, J.H. y Peacor, D.R. (1985) Transmission electron microscopic study of diagenetic chlorite in Gulf Coast argillaceous sediments. *Clays Clay Minerals* **33**, 228-236.
- Ahn, J.H. y Peacor, D.R. (1986) Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition. *Clays Clay Minerals* **34**, 165-179.
- Ahn, J.H. y Peacor, D.R. (1987) Kaolinitization of biotite: TEM data and implications for an alteration mechanism. *Am. Mineral.* **72**, 353-356.
- Bell, T.E. (1986) Microstructure in mixed-layer illite/smectite and its relationship to the reaction of smectite to illite. *Clays Clay Minerals* **34**, 146-154.
- Eberhart, J.P. y Triki, R. (1972) Description d'une technique permettant d'obtenir des coupes minces de minéraux argileux par ultramicrotomie. *J. Microsc. (F)*, **15**, 111-120.
- Guinier, A. (1964) *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*. Ed. Dunod. Paris, 736 p.
- Kubler, B. (1967) La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. in "Colloque sur les étages tectoniques", 1966. A la Baconnière, Neuchâtel, 105-122.
- Lee, J.H.; Ahn, J.H. y Peacor, D.R. (1985) Textures in layered silicates: Progressive changes through diagenesis and low-temperature metamorphism. *J. Sedim. Petrol.* **55**, 532-540.
- Olives Baños, J.; Amouric, M.; de Fouquet, C. y Baronnet, A. (1983) Interlayering and interlayer slip in biotite as seen by HRTEM. *Am. Mineral.* **69**, 869-871.
- Palomo Delgado, I. (1987) Mineralogía y geoquímica de sedimentos pelágicos del Jurásico Inferior de las Cordilleras Béticas (S.E. de España). Tesis Doctoral. Univ. de Granada, 344 p.
- Veblen, D.R. (1983) Microstructures and mixed layering in intergrown wonesite, chlorite, talc, biotite and kaolinite. *Am. Mineral.* **68**, 566-580.
- Veblen, D.R. y Ferry, J.M. (1983) A TEM study of the biotite-chlorite reaction and comparison with petrologic observations. *Am. Mineral.* **68**, 1160-1168.
- Weber, K. (1972) Notes on the determination of illite crystallinity. *N. Jb. Miner. Mh.* **6**, 267-276.
- Wilson, A.J.C. (1963) *Mathematical theory of X-ray powder diffractometry*. Ed. Philips Technical Library. Eindhoven, 375 p.

## Caracterización y cuantificación termogravimétrica de los diferentes tipos de agua presentes en formaciones salinas

Carles DE LAS CUEVAS MULLER<sup>1</sup> y Juan J. PUEYO MUR<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Investigaciones en Formaciones Salinas (LIFS).

<sup>2</sup> Departamento de Geoquímica. bFacultad de Geología. Universidad de Barcelona. 08028 BARCELONA.

**Abstract:** Due to their genesis and to their mineralogical composition, salt formations always contain small amounts of water. Water can be present as interstitial brine in hydrated minerals and as fluid inclusions. Studies of rocksalt from the Catalonian Potash Basin (eocene), the Zaragoza Formation (miocene), the Pinoso diapir (triassic), as well as from the evaporitic ponds of Santa Pola have been carried out. Thermogravimetry has been the analytical method which has allowed us to discern the different aforementioned types of water. Water content in rocksalt ranges between 2.2% weight in samples coming from evaporitic ponds to 0.08% weight in diapiric rocksalt. Therefore, there exists a close relationship between water content and the degree of diagenesis and recrystallization.

**Key Words:** Salt formations, thermogravimetry, interstitial brine, hydrated minerals, fluid inclusions.

**Resumen:** Debido a su génesis y a su composición mineralógica las formaciones salinas contienen siempre pequeñas cantidades de agua. El agua se halla en tres formas diferentes: inclusiones fluidas intragranulares, agua de composición en minerales hidratados y agua intergranular ligada por adsorción a los bordes de grano. Se ha trabajado con rocas salinas estratiformes de la Cuenca Potásica Catalana (eocenas) y de la Formación Zaragoza (miocenas), con rocas salinas diapíricas procedentes de Pinoso (Alicante) de edad triásica, así como con muestras procedentes de las salinas actuales de Santa Pola (Alicante). El método analítico utilizado para el análisis del contenido de agua ha sido la termogravimetría, que nos ha permitido cuantificar los distintos tipos de agua, antes mencionados. Los contenidos en agua oscilan desde un 2.2 % en peso en sedimentos halíticos procedentes de salinas actuales, hasta un 0.08 % en rocas salinas diapíricas, observándose una relación estrecha con el grado de compactación, diagénesis y recristalización sufrido por el macizo salino.

**Palabras Clave:** Formaciones salinas, termogravimetría, salmuera intergranular, minerales hidratados, inclusiones fluidas.

### 1. Introducción

Debido a su génesis y composición mineralógica las formaciones salinas contienen siempre pequeñas cantidades de agua. Dichas cantidades son muy variables, pudiendo llegar a ser muy bajas en sales diapíricas (30 ppm) o superiores al 1 % en

formaciones estratiformes (Roedder 1984).

En este trabajo se plantea la determinación del contenido en agua como paso previo necesario en el estudio del comportamiento diagenético de las formaciones salinas. Así, se pretende diferenciar entre salmueras primarias intragranulares, atrapadas en el momento de la cristalización, y

salmueras que se encuentran rellenando el espacio poroso intergranular. Estas últimas pueden ser primarias, o liberadas térmicamente a partir de minerales salinos hidratados, pudiendo haber sufrido migración durante la diagénesis. Las salmueras en migración pueden estar en desequilibrio con el medio mineral, dando lugar a transformaciones químicas o mineralógicas conocidas como metamorfismo salino (Herrmann, 1979). Asimismo es conocida la influencia de los fluidos intersticiales en el comportamiento reológico de las rocas salinas (*Spiers et al*, 1986).

Existen, básicamente, dos métodos analíticos para la determinación del contenido de agua en las rocas salinas: la titulación de Karl Fischer y la termogravimetría. Hemos preferido utilizar la segunda técnica, frente a la titulación de Karl Fischer, porque da información sobre la forma en que se encuentra la salmuera. La termogravimetría ha sido ampliamente utilizada en la determinación del contenido en agua presente en forma de minerales hidratados (Berg, 1970) si bien, más recientemente, ha permitido también la determinación de salmuera intersticial (Jockwer, 1981).

## 2. El agua en las formaciones salinas

El agua se halla en las formaciones salinas en tres formas diferentes (Jockwer, 1981; Roedder y Basset, 1981): agua de composición en minerales hidratados, inclusiones fluidas intragranulares y agua intergranular ligada por adsorción a los bordes de grano.

### a) Agua de composición

Este agua no es libre, como sucede en los otros casos, formando parte de la estructura cristalina. Su energía de enlace está bien definida y, correspondientemente, se libera a temperaturas específicas para cada tipo estructural.

Se conocen al menos unos 50 minerales, tanto mayoritarios como minoritarios, en las formaciones salinas (Braitsch, 1971).

Entre ellos hay una veintena que tienen agua en su composición estequiométrica, siendo los más frecuentes la kieserita [ $MgSO_4 \cdot H_2O$ ], la polihalita [ $K_2MgCa_2(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$ ], la carnalita [ $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ ], la kainita [ $KMgClSO_4 \cdot 2,75H_2O$ ] y el yeso [ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ]. En las formaciones salinas también pueden estar presentes otros minerales hidratados, aunque normalmente en cantidades inferiores al 0,1 % en peso, acostumbrando a ser secundarios (producidos por hidratación supergénica o a partir de salmueras generadas dentro del macizo) o metaestables.

### b) Inclusiones fluidas

El estudio mediante microscopía de luz transmitida de láminas delgadas y láminas gruesas (de aproximadamente 0.5 mm de grosor, en cristales transparentes) es, en combinación con técnicas microtermométricas, una buena herramienta para el estudio de las inclusiones fluidas dentro de la roca salina. No obstante, existe el problema de su cuantificación ya que unas pocas inclusiones de gran tamaño pueden tener el mismo volumen que millones de pequeñas inclusiones con distribución aleatoria. Si asumimos que el tamaño medio de las inclusiones es de  $1 \mu m$  y que su concentración es de  $10^{10}/cm^3$ , el porcentaje en peso de agua presente en la roca salina en forma de inclusiones fluidas será de 0,1 %. Por dicha razón, las técnicas microscópicas cuantitativas no son adecuadas en la cuantificación de volúmenes, debiendo recurrirse, como hemos hecho en el presente trabajo, a métodos globales de análisis que, además, permitan diferenciar los distintos tipos de agua.

En las formaciones salinas pueden distinguirse, mediante técnicas microscópicas (Jockwer, 1981), tres tipos de inclusiones fluidas: inclusiones gaseosas, inclusiones bifásicas (líquido-gas) e inclusiones con salmuera.

En general, en las sales estratiformes predominan las inclusiones que sólo contienen salmuera, siendo éstas poco frecuen-

tes en las sales diapíricas, en las que la halita ha estado sometida a temperaturas superiores a las de formación. Ello implica un aumento de volumen de las inclusiones, probablemente debido al efecto combinado de dilatación e incremento de la solubilidad del mineral huésped. Al descender la temperatura a causa de la ascensión diapírica, las inclusiones mantienen su tamaño dilatado, lo que hace que el hueco deba ser rellenado por vapor de agua en equilibrio con la salmuera.

Desde un punto de vista genético, las inclusiones se clasifican en primarias, con salmuera atrapada durante la cristalización original, y secundarias, formadas por disolución y recristalización durante los procesos diagenéticos (Roedder, 1984).

### c) Agua intergranular.

Debido a que los bordes de grano de la halita presentan una distribución periódica de carga y a que las moléculas de agua poseen un momento dipolar fuerte, se produce entre ambos una interacción cuya energía,  $E$ , puede expresarse mediante la ecuación de Keesom (Jockwer 1981).

$$E = - \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{KT} \cdot \frac{P_1^2 P_2^2}{r^6} \cdot \frac{1}{\epsilon^2}$$

donde  $K$  es la constante de Boltzmann

$T$ , la temperatura absoluta

$P_1$  y  $P_2$ , el momento dipolar de las moléculas de agua y cloruro sódico

$r$ , la distancia entre los dipolos

y  $\epsilon$ , la constante dieléctrica.

Dicha energía disminuye muy rápidamente con la distancia, a pesar de lo cual las moléculas de agua son adsorbidas formando multicapas sobre la superficie de los bordes de grano halíticos. Como se deduce a partir de la ecuación de Keesom, también disminuye con la temperatura, lo que implica que se producirá una liberación continua de agua al someter a un incremento térmico progresivo muestras de roca salina.

La liberación del agua intergranular, si bien es continua, presenta varios estadios en relación con la temperatura (fig. 1). Según sea la distancia entre la molécula de agua y el cristal de halita hará falta mayor o menor energía en forma de calor para alcanzar la energía de interacción. Esta liberación continua de agua es claramente distinguible de la liberada bruscamente por deshidratación de fases minerales que contienen agua.

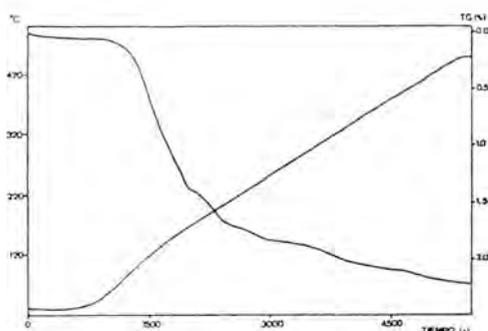


Figura 1. Termograma de halita procedente de una salina actual. Puede observarse como la liberación del agua intergranular (hasta un 1.7% en peso) se realiza en varios estadios, la pérdida de peso restante (0.5%) es atribuible a agua presente en forma de inclusiones fluidas.

## 3. Determinación del contenido en agua

### a) Muestreo efectuado

Para definir el rango de contenido en agua de diversas formaciones salinas españolas y observar si éste tiene alguna dependencia de su situación estratigráfica, se ha trabajado con rocas salinas estratiformes de la Cuenca Potásica Catalana (Eoceno) y de la Formación Zaragoza (Mioceno), y con rocas salinas diapíricas procedentes de Pinoso (Alicante; Triásico). Asimismo, con objeto de determinar cual es el contenido en salmuera original de los sedimentos salinos antes de sufrir procesos diagenéticos, se ha trabajado también con muestras procedentes de las salinas actuales de Santa Pola (Alicante).

#### b) Análisis termogravimétricos

Debido al hecho de que en los análisis termogravimétricos pueden influir factores tales como el flujo de gas empleado, el tamaño de grano del material a estudiar y la velocidad de calentamiento, el primer paso ha consistido en establecer una metodología standard.

Para evitar problemas en la medida de las pequeñas cantidades de agua presentes en la roca salina debidos a contaminación por humedad y, sobre todo, a destrucción de las inclusiones fluidas durante la molturación, se ha trabajado utilizando una granulometría entre 2 y 3 mm y una cantidad de muestra de 1 g. Ello ha provocado decrepitación que hemos podido obviar, en la mayor parte de los casos, utilizando un crisol especial con doble tapadera. De este modo ha disminuido grandemente la relación superficie-volumen en la muestra, conservándose intactas la mayor parte de las inclusiones fluidas. El almacenamiento de las muestras se ha realizado en una cámara seca (humedad relativa < 35%).

Los termogramas han sido realizados en el intervalo de temperatura entre 20 y 450°C, velocidad de calentamiento de 5°C/min y atmósfera de argón con un flujo de 2 l/h. En ellos se ha podido diferenciar, en la mayor parte de los casos, si el agua está en forma de inclusiones fluidas intragranulares, formando parte de minerales hidratados o bien como agua intergranular, habiéndose podido determinar la cantidad de minerales hidratados por debajo de un 1 % en peso (hasta un 0,2 % para la polihalita y un 0,1 % para el yeso), superando el límite de detección mediante difracción de rayos X.

En los termogramas aparecen dos curvas: la de temperatura, que asciende de izquierda a derecha, y la de pérdida de masa, que desciende de izquierda a derecha. Los termogramas de roca salina que no contienen minerales hidratados muestran dos etapas de deshidratación (Liptay, 1971; Jockwer, 1981): Hasta 120°C se libera la

salmuera intergranular; a partir de 300°C, en una primera fase, decrepitan las inclusiones fluidas con tamaño aproximado de 100 µm y, a partir de 370°C las inclusiones con tamaños inferiores a 30 µm (Mosler, 1990). Las muestras que contienen minerales hidratados presentan pérdidas de peso en los siguientes intervalos: yeso y carnalita entre 80 y 130°C, kieserita a partir de 350°C y polihalita entre 250 y 280°C.

#### 4. Resultados obtenidos

Si bien las salinas de evaporación son depósitos salinos actuales con control humano, el estudio de este tipo de sistemas sedimentológicos es de gran ayuda para comprender mejor algunos de los procesos que tienen lugar en formaciones salinas antiguas. Por dicho motivo se han realizado estudios termogravimétricos en muestras tomadas en las salinas de Santa Pola. Éstas muestran una pérdida del orden de un 1.5 % en peso de agua intergranular y de un 0.5 % debida a inclusiones fluidas intragranulares (fig.1; tab.1). Podemos considerar que el contenido en salmuera de dichas muestras salinas es, aproximadamente, del orden de la que contiene un sedimento salino en el momento de su deposición y que, durante la posterior compactación y diagenésis, la mayor parte de los fluidos presentes originalmente serán expulsados en función del grado de enterramiento.

Las formaciones salinas estratiformes estudiadas presentan contenidos totales promedio de agua próximos al 0.40 %. Muestras de la zona potásica de la mina de Balsareny (Cuenca potásica catalana) presentan contenidos totales de 0.40 % del que un 0.16 % corresponde a salmuera intergranular, un 0.06 % a salmuera en forma de inclusiones fluidas intragranulares y un 0.15 % a agua de composición de la polihalita (fig.2; tab.1). Cabe destacar que, si bien la anhidrita es el sulfato dominante en el yacimiento, la polihalita lo es en la zona potásica del mismo. Análisis químicos y

TABLA 1

Contenido medio en agua en rocas y sedimentos salinos.

Procedencia	nº	salm. int.		inc. flu.		agua comp.	
		x	$\sigma$	x	$\sigma$	x	$\sigma$
Sal de muro (Sallent)	170	0.20	0.16	0.15	0.08	-	-
Zona potásica (Balsareny)	17	0.16	0.26	0.04	0.04	0.16	0.10
Remolinos (Fm. Zaragoza)	35	0.07	0.04	0.16	0.10	-	-
Diapiro triásico de Pinoso	16	0.09	0.10	0.04	0.10	0.48	0.88
Salinas de Santa Pola	5	1.33	0.41	0.32	0.07	-	-

Nota: Se indica el nº de muestras analizado en cada caso, los valores para salmuera intergranular, para las inclusiones fluidas y para agua de composición. En cada caso se muestra el valor medio y la desviación standard.

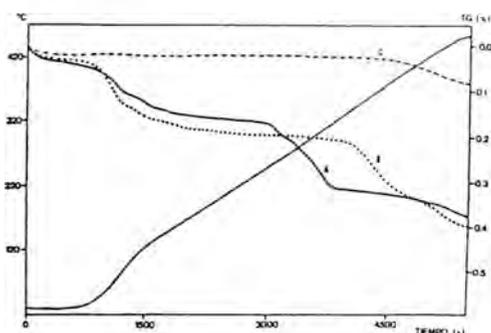


Figura 2. Termograma de diversas muestras salinas antiguas. El termograma a (trazado continuo) corresponde a roca halítica de la mina de Balsareny y muestra tres pérdidas de peso. La primera debida al agua intergranular, la segunda a la presencia de polihalita y la tercera a decrepitación de las inclusiones fluidas. El termograma B (línea de puntos) corresponde sal de muro de la mina de Sallent. Presenta una pérdida de peso correspondiente a agua intergranular y dos pérdidas de peso debidas a decrepitación de las inclusiones fluidas (la primera a partir de 300°C y la segunda a partir 400°C). En el termograma C (trazado discontinuo), correspondiente a roca halítica del diapiro de Pinoso, destaca el bajo contenido en agua. Muestra dos pérdidas de peso, la primera debida a agua intergranular y la segunda a inclusiones fluidas de tamaño inferior a 20  $\mu\text{m}$ .

difractométricos realizados paralelamente sobre alicuotas de las muestras confirman la presencia de polihalita en cantidades similares a las detectadas por termogravimetría. Asimismo se ha confirmado, me-

dante estudio microscópico en lámina delgada, el tamaño de las inclusiones fluidas inferido a partir de los termogramas. Muestras tomadas en la "sal de muro" de la mina de Sallent presentan contenidos promedio en agua de 0.37 %, del que un 0.20 % corresponde a salmuera intersticial y un 0.16 % a inclusiones fluidas intragranulares. El 0.01 % restante cabe atribuirlo a descomposición térmica de la materia orgánica, siempre presente en muestras naturales de sal. Finalmente, muestras de roca salina triásica del diapiro de Pinoso (fig.2; tab.1), contienen cantidades de salmuera coherentes con los datos bibliográficos (Roedder, 1984): en torno al 0.08 %, de la que 0.04 % está en forma de salmuera intergranular y 0.04 % en forma de inclusiones fluidas.

En las formaciones estratiformes suelen coexistir dos tipos de facies petrográficas de la halita: halita lechosa (rica en inclusiones intragranulares) con texturas originales "chevron" u "hopper", y halita transparente (pobre en inclusiones intragranulares) producida por cristalización lenta o por recristalización. Con objeto de contrastar en lo posible la distribución del agua en el volumen de la roca salina, se decidió realizar estudios termogravimétricos en ambos tipos de sal utilizando muestras de las minas de Remolinos (Fm. Zaragoza, Mioceno de la Cuenca del Ebro) en las que son fácilmente separables (fig.3). En las muestras de halita lechosa, puede observarse como

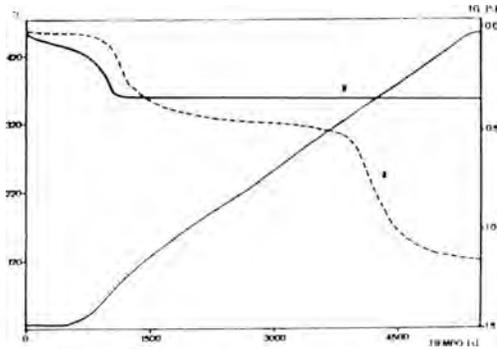


Figura 3. Termograma de dos de las principales facies petrográficas presentes en las rocas salinas. El termograma A (trazado discontinuo) corresponde a una halita lechosa con textura "chevron". Muestra dos pérdidas de peso, la primera debida a agua intergranular y la segunda, la más importante, al gran contenido en inclusiones fluidas. El termograma B (trazado continuo) corresponde a una muestra de halita transparente que presenta solamente una pérdida de peso debida a agua intergranular.

la mayor parte de salmuera se encuentra en forma de inclusiones fluidas, mientras que en la halita transparente, la salmuera está básicamente ligada por adsorción a los bordes de grano. Estos valores son coherentes con los estudios microscópicos sobre lámina delgada de ambos tipos de muestras.

En las sales de tipo diapírico predomina, en cambio, la facies de halita transparente. Su bajo contenido en agua se debe al hecho de que los minerales clorurados son muy sensibles a los incrementos térmicos, al contacto con soluciones no saturadas, así como a las tensiones mecánicas, característicos de los procesos diapíricos.

## 5. Conclusiones

El método utilizado se revela como muy adecuado para cuantificar y diferenciar los diversos tipos de agua presentes en la roca salina, a diferencia de la titulación de Karl

Fischer que permite determinar su contenido total, pero no discriminar en que forma se encuentra. No obstante, los análisis termogravimétricos deben complementarse, en el tema que nos ocupa, con análisis de difracción de rayos X de roca total y de la fracción insoluble, con análisis químico del % en sulfatos, cuando estamos por debajo del límite de detección de la difracción de rayos X, así como con estudios microscópicos sobre lámina delgada para asegurar la determinación mineralógica precisa de las fases hidratadas presentes y controlar la existencia y naturaleza de las inclusiones fluidas.

Se ha podido observar, a partir de los diferentes tipos de rocas salinas analizadas, la existencia de una evolución en el contenido en salmuera intersticial según sea su grado de compactación, diagénesis y recristalización. Las rocas salinas diapíricas, debido a la recristalización y las condiciones de presión y temperatura a las que han sido expuestas, son las más empobrecidas. Las rocas salinas estratiformes contienen mayor cantidad de agua, que aumenta, en general, de modo inverso a la profundidad de enterramiento.

## 6. Referencias

- Berg, L.G (1970): Salt minerals. En: Mackenzie, R.C. (Ed): *Differential thermal analysis*. Vol.1, 463-475. Academic Press. London
- Braitsch, O (1971): *Salt Deposits. Their origin and composition*. Springer Verlag. Berlin 297 p.
- Herrmann, A.G. (1979): Geowissenschaftliche Probleme bei der Endlagerung radioaktiver Substanzen in Salzdiapiren Norddeutschlands. *Geol. Rundschau*, 68, 1076-1106.
- Jockwer, N. (1981): Untersuchungen zu Art und Menge des im Steinsalz des Zechsteins enthaltenen Wassers sowie dessen Freisetzung und Migration im Temperaturfeld endgelagerter radioaktiver

Abfälle. *Bericht GSF-T.119*. 134 p.

Liptay, G. (1971): *Atlas of thermoanalytical curves*. Vol.1, Heyden & Son Ltd. London 116 p.

Mosler, H. (1990): Gas und Lösungseinschlüsse im Halitit unter Wärme-feldbedingungen. *Z.geol.Wiss.* 18, 63-71.

Roedder, E (1984): The fluids in salt. *Am. Mineralogist* 69, 413-439.

Roedder, E y Basset, R.L. (1981): Problems

in determination of the water content of rock salt samples and its significance in nuclear waste storage siting. *Geology* 9, 525-530.

Spiers, C.J.; Urai, J.L.; Lister, G.S.; Bolland, J.N. y Zwart, H.J. (1986): The influence of fluid-rock interaction on the rheology of salt rock. *Nuclear Science and technology EUR 10399 EN, Comission of the European Communities*. 131 p.

## La Stolzita de la Tala: estructura cristalina, reflectancia y microdureza Vickers

Dámaso B. MOREIRAS (1); Celia MARCOS PASCUAL (1); Santiago GARCÍA GRANDA (2); Agustín MARTÍN-IZARD (1); Francisco VELASCO ROLDÁN (3); Antonio ARRIBAS MORENO (4) y Juan C. MERCHÁN (5)

- (1) Dpto. de Geología. Univ. de Oviedo, c/ J. Arias de Velasco, s/n. 33005 Oviedo
- (2) Dpto. de Química Física y Analítica. Univ. de Oviedo. c/ Julián Clavería, s/n. 33006 Oviedo.
- (3) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Univ. del País Vasco. 48080 Bilbao
- (4) Comisión de las Comunidades Europeas. División XII. Bruselas.
- (5) Instituto de Bachillerato "Alonso Madrigal" Avda. Juventud, s/n. 05003 Avila

**Abstract:** Stolzite ( $PbWO_4$ ), tetragonal, isomorphous with wulfenite and dimorphous with raspite, occurs in La Tala (Salamanca, Spain). The mineral formed as a supergene alteration product of lead-bearing hydrothermal veins crosscut calcisilicate metasediments locally enriched in tungsten. Its scheelite-type crystalline structure has been resolved with X-ray diffraction data. MoK $\alpha$  radiation (graphite crystal monochromator,  $\lambda=0.71073$  Å,  $\mu=799$  cm $^{-1}$ ,  $F000=752$ ,  $T=293^\circ K$ , was used. Intensities were measured for 161 independent reflections with  $I>3\sigma(I)$  and refining 14 parameters. The conventional  $R$ -factor was 0.06. The space group is  $I4_1/a$  and the unit cell parameters are:  $a=5.455(1)$  and  $c=12.039(1)$  Å.  $V=358.2(1)$  Å $^3$ ,  $Z=4$  and  $Dx=8.44$  g cm $^{-3}$ .

Reflectance measurements in air, on parallel sections to [001], between 400-700 nm range, vary between 14 and 18%. The birreflectance is <1%. The refractive index ( $n$ ) and the absorption coefficient ( $k$ ) derived from reflectance measurements in air and oil, are low ( $n=2.3$  to 2.5 and  $k<0.3$ ). Vickers microhardness,  $VHN_{100}=182$  Kp mm $^{-2}$ .

**Keywords:** Stolzite, La Tala, crystal structure, X-ray diffraction, single-crystal, reflectances, microhardness.

**Resumen:** La stolzita ( $PbWO_4$ ), tetragonal, isomorfa con la wulfenita y dimorfa con la raspita, aparece en La Tala (Salamanca, España). Es un producto de alteración supergénica desarrollado en una zona donde se superponen una mineralización filoniana con abundante galena y niveles calcosilicatados metamorizados, localmente ricos en wolframio.

Su estructura cristalina, tipo scheelita, se ha resuelto por procedimientos estándar de difracción de rayos X con cristal único, dando un factor de acuerdo final de  $R=0.06$  basado en 161 reflexiones independientes con intensidad  $I>3\sigma(I)$  y refinando 14 parámetros. El grupo espacial es el  $I4_1/a$  y los parámetros de celda obtenidos son:  $a=5.455(1)$  y  $c=12.039(1)$  Å.  $V=358.2(1)$  Å $^3$ ,  $Z=4$ ,  $Dx=8.44$  g cm $^{-3}$ . Radiación de Mo K $\alpha$ ,  $\lambda=0.71073$  Å, monocromador de grafito;  $\mu=799$  cm $^{-1}$ ,  $F000=752$ ,  $T=293$  °K.

Se han determinado las curvas de dispersión de reflectancias en el intervalo de los 400 a los 700 nm, cada 20 nm, sobre secciones paralelas a [001]. Los valores de las reflectancias medidas en aire oscilan entre el 14 y el 18%, siendo la birreflectancia inferior al 1%. Las constantes ópticas ( $n$  y  $k$ ) se han obtenido a partir de las medidas de reflectancia en aire y en aceite. La dispersión del índice de refracción es poco importante ( $n = 2.3$  a 2.5) y el coeficiente de absorción es muy bajo ( $k<0.3$ ).

La microdureza Vickers, con carga de 100 g, es de 182  $Kp\ mm^{-2}$ .

**Palabras clave:** Stolzita, La Tala, estructura cristalina, difracción de rayos X, monocristal, reflexiones, microdureza.

## 1. Introducción

La stolzita es el wolframato de plomo ( $\beta PbWO_4$ ), tetragonal, isomorfa con la wulfenita ( $PbMoO_4$ ) y dimorfa con la raspita ( $\alpha PbWO_4$ ), monoclinica, a la que acompaña en algunos yacimientos de Australia y Brasil.

Según Hintze (en Geffroy, 1981), el mineral se encontró, quizás por primera vez cerca de Teplitz (hoy Teplice), en Bohemia, y con toda seguridad fue hallado en Zinnwald (hoy Cinovec), en Checoslovaquia, por el Dr. Stolz. Haidinger definió su composición y la forma cristalina, y le puso el nombre en honor a su descubridor.

La stolzita fué encontrada de nuevo en Bleiberg (Alemania), Minas Gerais (Brasil), Utah (USA), Cerdeña (Francia) y sobre todo en Australia, en Broken-Hill, de donde provenían los mejores especímenes conocidos, los cuales no sobrepasaban los 1.5 cm. Con posterioridad, se han descubierto los mayores cristales del mundo en la pequeña mina de galena de Sainte Lucie, en Saint Leger de Peyre (Lozère), en Francia, alcanzando los 3 cm de arista. También se ha encontrado en el cuarzo aurífero de Domodossola, en el Piamonte (Italia); en Dragoon y Huachuca Mountains (Arizona); en los afloramientos de filones con wolframita, arsenopirita, galena y minerales de plata de Moulin Rousset (Monts de Blond, Haute Vienne), en Francia; y en la mina de galena de La Tala (Salamanca), en España.

Los cristales objeto de este estudio proceden de la última localidad y su génesis está relacionada con la alteración de un yacimiento filoniano hidrotermal de plomo que corta niveles de skarnoides con scheelita.

Algunas de sus propiedades más rele-

vantes vienen recogidas en la bibliografía y muestran que se trata de un mineral blando ( $MH=3$ ) muy refringente ( $2.19 < n < 2.27$ ) y el más denso ( $7.9 < d < 8.15$ ) de los minerales plumbíferos y wolframíferos. Sus hábitos cristalinos varían de unos yacimientos a otros, habiendo formas alargadas según el eje cuaternario, en las que se combinan prismas, bipirámides y trapezoides, mientras que en otros se encuentran cristales tabulares aplastados en los que se combinan diferentes bipirámides con el pinacoide.

En el caso de los ejemplares procedentes de La Tala, la forma dominante es la que resulta de la combinación de la bipirámide y el pinacoide, dando como resultado cristales tabulares aplastados, en general de pequeño tamaño, alcanzando ocasionalmente 1 cm de arista. Suelen ser traslúcidos, color amarillo-meloso, que puede tornarse grisáceo en los cristales mayores. En lámina delgada, tiene un gran relieve, está muy fracturada, y es muy semejante a la scheelita. Es muy birrefringente y tiene una figura de interferencia uniaxial negativa.

El análisis por energía dispersiva de rayos X realizado por Merchán et al. (1987) puso de manifiesto una gran pureza en los cristales de este mineral no habiéndose detectado más que plomo y wolframio. El análisis cualitativo por microsonda electrónica reveló que se trata de un mineral carente de otros elementos que no sean wolframio y plomo, salvo trazas de molibdeno localizadas puntualmente.

De muestras de stolzita de otros yacimientos se dispone de datos de difracción de polvo, pero hasta hoy no hay constancia de que se haya trabajado su estructura con difracción de monocristal, si exceptuamos el trabajo de Sillén y Nylander (1943) sobre la serie isomorfa de la scheelita en la que,

a partir de medidas obtenidas de placas Weissenberg del molibdato de estroncio, sugieren valores de coordenadas para el oxígeno en varios compuestos de esta serie, siendo el wolframato de plomo uno de ellos. Esto justifica que en el presente estudio se ofrezcan nuevos datos, referentes a la estructura cristalina de esta rara especie mineral, así como los primeros espectros de reflectancia, color y medidas de microdureza. Unos y otros pueden ayudar a explicar sus rasgos morfológicos, propiedades y algunos de los caracteres que muestran al ser observados al microscopio en luz reflejada.

**Encuadre geológico**

Los yacimientos de stolzita de La Tala se sitúan en el SE de la provincia de Salamanca (Fig. 1), encajando en metasedimentos de la Formación Monterrubio pertene-

cientes al complejo Esquisto Grauváquico (C.E.G) de la zona Centro Ibérica (Precámbrico superior) (Díez Balda, 1982, Merchán et al. 1987). En la serie metasedimentaria constituida, por pizarras, cuarcitas y conglomerados, se intercalan niveles de anfibolitas feldespáticas y esquistos calcosilicatados de potencias normalmente centimétricas, aunque de forma local pueden llegar a métricas. En esta serie intruyen pequeños apuntamientos de granitoides (Fig. 1). A su vez, todos estos materiales están cubiertos, principalmente en la zona norte, por una cobertera cenozoica poco o nada deformada.

El metamorfismo regional, de edad hercínica, varía desde la zona de los esquistos verdes con biotita y granate en el norte a la zona de la sillimanita en el sur, estando el área de La Tala situada en la primera. Durante el metamorfismo los niveles calcosilicatados fueron transformados a skarnoides mineralizados en scheelita.

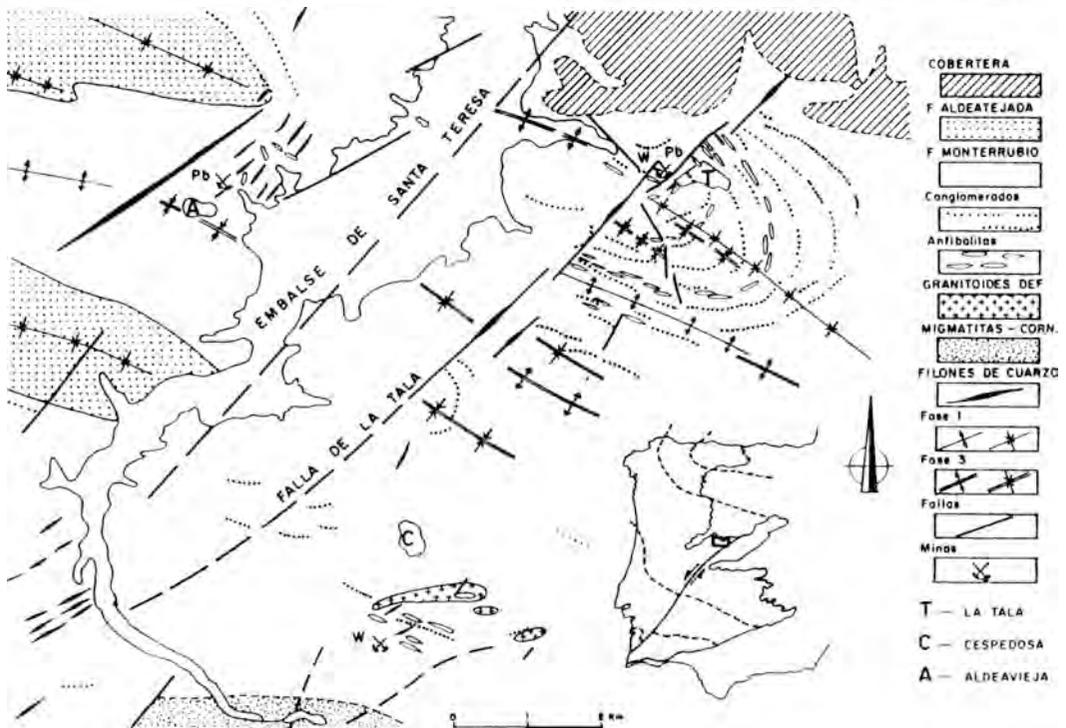


Figura 1. Esquema geológico y de situación.

La deformación hercínica ha desarrollado tres fases principales sucesivas de plegamiento que afectan de diversa manera a los niveles calcosilicatados (Arribas, 1980), además de una fracturación tardía de gran importancia metalogénica, pues es la que controla la formación de mineralizaciones filonianas hidrotermales de plomo.

La fase tectónica tardihercínica desarrolla diversas fallas y fracturas, en las que ocasionalmente se forman filones de cuarzo. Su historia es compleja, con movimientos de desgarre siniestros, dextros y verticales (Merchán et al., 1987).

Los movimientos siniestros generan estructuras con una dirección aproximada NE-SO, que es la dirección dominante de la fracturación tardihercínica (Parga, 1969), a la que se adapta el dique de Plasencia y la zona de fractura Alba-Villoria (Jiménez, 1973).

Dichos movimientos tienen gran importancia y se manifiestan netamente en la falla de La Tala, la cual forma parte del conjunto de fracturas que delimitan el bloque occidental del denominado "Corredor y Sierra de Béjar" (Sanz Donaire, 1979). Esta última consiste en una serie de fracturas en relevo que forman un ángulo de 5-10° con la dirección del movimiento, lo que es propio de zonas de cizalla de este tipo. A su vez, hay unos filones de cuarzo de dirección N50° E y trazado coincidente con la falla principal, que se introducen según la zona de debilidad que suponen los desgarres, y otros de dirección N30°E, de tamaño relativamente pequeño, que corresponden a las grietas de tensión de la fractura. Durante estos movimientos se origina una primera generación de brechas contemporánea con la apertura de los filones.

Los movimientos dextros, que pueden ser posteriores a los siniestros (Ubanell, 1981), se ponen de manifiesto por la presencia de kink-bands de plano axial subvertical, direcciones N40°E a N60°E, grietas de tensión entre N90°-100°E y una esquistosidad de fractura de dirección N10°E.

### Aparición de la Stolzita

En el área estudiada, además del yacimiento de La Tala, se localizan en zonas próximas (Fig. 1) otras mineralizaciones de plomo y wolframio cuyo conocimiento ha sido imprescindible para el establecimiento de un modelo que explique la génesis de la stolzita y que han sido estudiados por Merchán et al. (1987). Por lo que respecta a los yacimientos de plomo, los más importantes son los de Aldeavieja. La paragénesis está constituida por galena, pirita, calcopirita, pirrotina y esfalerita en ganga de cuarzo mayoritario y carbonatos.

Esta asociación cementa brechas tectónicas de historia bastante compleja con varios episodios de cementación, incorporándose la galena en la segunda y tercera etapa de brechificación. Las primeras etapas están cementadas por cuarzo y las últimas por cuarzo y carbonato de tipo dolo-ankerítico. Las brechas en las zonas mineralizadas son de carácter distensivo, con los fragmentos desorientados y crecimiento de cuarzo en escarapela. Desde un punto de vista genético, son yacimientos hidrotermales de ganga silico-carbonatada, localizados en brechas asociadas a los grandes sistemas de fractura que afectan al basamento hercínico en este área.

Por lo que respecta a los yacimientos de wolframio, los más importantes se localizan en el área de Cespedosa. Se trata de mineralizaciones estratiformes de scheelita, consideradas de origen sedimentario-metamórfico y asociadas a niveles calcosilicatados (skarnoides). Sus características son muy similares a las descritas por Arribas (1980) para el área de Morille (Sur de Salamanca).

Los yacimientos de La Tala se sitúan en una gran fractura de dirección NE-SO que afecta a los metasedimentos del CEG en una zona en la cual son particularmente abundantes los niveles calcosilicatados.

La stolzita se localiza en una zona en la que se produce la intersección en el

espacio de un yacimiento filoniano hidrotermal de plomo (tipo Aldeavieja) que corta a niveles calcosilicatados con wolframio de origen sedimentario-metamórfico (tipo Cespedosa).

En la zona de oxidación en que aparecen superpuestas estas mineralizaciones es donde se encuentra la stolzita. La movilización supergénica del wolframio de la scheelita de los skarnoides y del plomo de la galena de los filones hidrotermales son los responsables de la formación de este raro mineral. Un origen similar al que se da aquí para estos yacimientos es el que Geffroy (1981) propone para el yacimiento francés de Sainte Lucie, donde se encuentran los mayores cristales del mundo de este wolframato de plomo.

### Estructura Cristalina

A la stolzita se le suponía, y lo hemos confirmado, una estructura tipo scheelita, grupo espacial  $I4_1/a$ ,  $a=5.455(1)$  y  $c=12.039(1)$  Å. La toma de estos datos se efectuó con un difractor automático Enraf-Nonius CAD4 con monocromador de grafito y radiación  $K\alpha$  del molibdeno  $\lambda=0.71073$  Å. Del cristal sobre el que se efectuaron los análisis cualitativos con microsonda electrónica fué separada una porción de dimensiones  $0.40 \times 0.40 \times 0.20$  mm, que a su vez fué la utilizada en el difractor de monocristal para la determinación estructural. La celdilla unidad se refinó utilizando 25 reflexiones del intervalo  $20 \leq \theta \leq 25^\circ$ . Se midieron 1225 reflexiones en el rango de índices  $0 \leq h \leq 7$ ,  $-7 \leq k \leq 7$ ,  $-16 \leq l \leq 16$ , con  $0 \leq \theta \leq 30^\circ$ .

La técnica de medida utilizada fué el barrido  $\omega-2\theta$  con velocidad variable y un tiempo máximo de barrido de 60 s por reflexión. Se midieron tres reflexiones de control de intensidad cada hora y se comprobó la orientación cada 200 reflexiones. Las correcciones de deriva fueron entre 0.99 y 1.02. En todas las reflexiones se hizo análisis de perfil (Lehman & Larsen, 1974;

Grant & Gabe, 1978). Las reflexiones equivalentes por simetría se promediaron,  $R_{int} = \sum(I < I) / \sum I = 0.06$ , resultando 258 reflexiones únicas. Se aplicaron las correcciones de Lorentz-polarización. La estructura se resolvió por métodos estándar con el programa SHELXS86 (Sheldrick, 1985) y se refinó anisotrópicamente con el programa SHELX76 (Sheldrick, 1976). Dado que el cristal presenta una absorción intensa ( $\mu Mo K\alpha = 800 \text{ cm}^{-1}$ ) se realizaron dos correcciones de absorción previas a los refinamientos anisotrópicos, por medio de los programas EMPABS (North et al., 1968), corrección semiempírica basada en medidas azimutales (valores entre 0.61 y 0.99) y DIFABS (Walker & Stuart, 1983), corrección empírica (valores entre 0.225 y 2.094). El factor de acuerdo final resultó  $R=0.06$ , basado en 161 reflexiones independientes de intensidad  $I > 3\sigma(I)$  y refinando 14 parámetros. La máxima densidad electrónica residual es de  $2.76 e \text{ \AA}^{-3}$ . No se han dado variaciones de parámetros respecto al error en el último ciclo de afinamiento por mínimos cuadrados. Las coordenadas finales y los parámetros térmicos anisotrópicos se dan en la Tabla 1, juntamente con las distancias y ángulos de enlace, estos últimos obtenidos mediante el programa PARST (Nardelli, 1983). La Fig. 2, obtenida por PLUTO (Motherwell, 1976) muestra una proyección de la estructura según b. Los

Tabla 1. Coordenadas fraccionarias y parámetros térmicos.

	Pb	W	O
x/a	0.000	0.0000	0.1415(44)
y/b	0.2500	0.2500	0.0168(45)
z/c	0.6250	0.1250	0.0438(18)
U11	0.0192(10)	0.0143(9)	0.0190(114)
U22	0.0192(10)	0.0143(9)	0.0222(126)
U33	0.0135(14)	0.0130(14)	0.0111(89)
U23			0.0035(104)
U13			-0.0162(97)
U12			-0.0095(100)

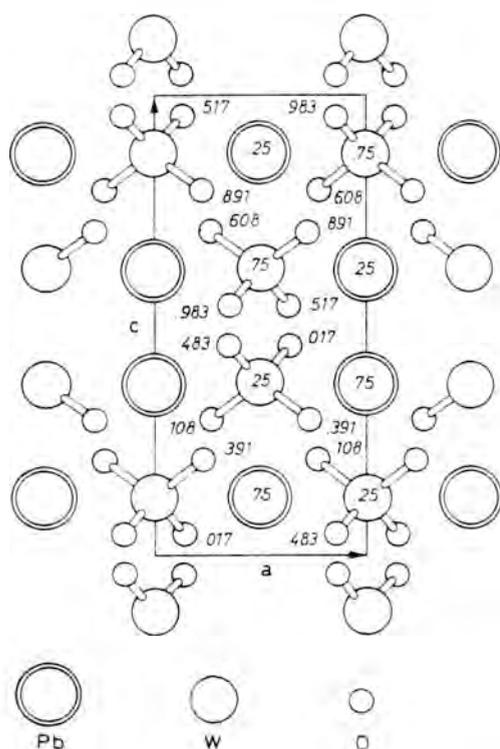


Figura 2. Proyección de la estructura sobre XZ.

factores térmicos, así como los aspectos geométricos están en buen acuerdo con los datos de la estructura de la scheelita (Kay et al. 1964) y con las estimaciones que Sillén y Nylander (1943) habían establecido para el wolframato de plomo mediante consideraciones geométricas sobre el tamaño de los iones (tomados como esferas rígidas) y las dimensiones de la celda experimentales.

Las posiciones del wolframio equidistan de cuatro oxígenos que constituyen los vértices de un biesfenoide tetragonal (ver Tabla 2). Las distancias de valor 2.97 Å se dan entre los oxígenos cuyas coordenadas z son iguales, siendo menores e iguales entre sí las otras cuatro aristas. Esto también ocurre en la scheelita (Kay et al, 1964). En ambas estructuras el poliedro de oxígenos que rodea al wolframio es idéntico.

Las ocho posiciones de oxígenos que rodean a cada plomo equidistan de éste cuatro a cuatro. En conjunto conformarían un dodecaedro triangular. Para la discusión que sigue nos referiremos a la posición de un átomo de plomo y de cuatro de sus oxígenos cuyas coordenadas figuran en la Tabla 2. Las cuatro posiciones A, en las que convergen cuatro aristas del dodecaedro, constituirían un biesfenoide cuyas dos aristas cortas, de longitud A-A'=4.67 Å, son las que se conservan en el poliedro del Pb. Las cuatro posiciones B, en las que convergen cinco aristas constituirían, por sí solas, otro biesfenoide cuyas cuatro aristas ecuatoriales son las cortas (B-B''=3.96 Å) y se conservan en el dodecaedro. Existen otros tres lotes de aristas del dodecaedro cuyas distancias figuran en la Tabla 2. Este poliedro es coherente con la simetría puntual 4 de la posición del plomo, subgrupo de la simetría puntual  $\bar{4}2m$  del dodecaedro triangular ideal descrito por Hoard y Silverton (1963).

Tabla 2. Distancias interatómicas y coordenadas del poliedro del Pb.

Poliedro del W		Poliedro del Pb	
W - O	1.780(24)	Pb - O <sub>A</sub>	3.094(23)
O - O'	2.975(34)	Pb - O <sub>B</sub>	2.627(24)
O - O''	2.872(33)	O <sub>A</sub> - O <sub>A</sub>	4.666(34)
		O <sub>A</sub> - O <sub>B</sub>	2.925(34)
		O <sub>A</sub> - O <sub>B</sub>	4.056(34)
		O <sub>B</sub> - O <sub>B</sub>	3.963(34)
		O <sub>A</sub> - O <sub>B</sub>	3.127(32)
	x/a	y/b	z/c
Pb	0.000	0.7500	0.3750
O <sub>A</sub>	-0.3585	0.5168	0.5438
O <sub>A'</sub>	0.3585	0.9832	0.5438
O <sub>B</sub>	-0.2668	1.0168	0.4562
O <sub>B'</sub>	0.2668	1.1085	0.2938

### Reflectancias

Las medidas cuantitativas de las reflectancias, para el rango del espectro visible comprendido entre los 400 y los 700 nm (a intervalos de 20 nm), se realizaron sobre secciones paralelas a la máxima elongación de diferentes granos. Para ello, se utilizó el sistema microfotométrico MPV-Leitz equipado con filtro de interferencia continua tipo Veril S-200, objetivos de x16 y x25 (inmersión) y standard SiC (Nr. 131, Zeiss, calibrado por la COM). Como aceite de inmersión se usó el recomendado por la COM/IMA, de índice de refracción

$n_{23}=1.515$  ( $v=9$ , DIN 58884). Para seleccionar el área de medida se utilizó un diafragma circular de 50  $\mu\text{m}$  de diámetro. La distribución de valores de las reflectancias obtenidas (Tabla 3), teniendo en cuenta todas las fuentes de error con objeto de minimizar los errores sistemáticos y estadísticos (Piller, 1977), da un espectro bastante plano. En esta Tabla también se dan los índices de refracción ( $n$ ), coeficientes de absorción ( $k$ ) e índices de extinción ( $\chi$ ) obtenidos a partir de los valores de las reflectancias en aire y en aceite (Embrey & Criddle, 1978).

La selección de las  $R_{\text{max}}$  y  $R_{\text{min}}$  para cada

Tabla 3. Valores de reflectancias.

$\lambda$ (nm)	R (%) <sup>aire</sup>		R (%) <sup>aceite</sup>		n		k		$\chi$	
	(max)	(min)	(max)	(min)	(max)	(min)	(max)	(min)	(max)	(min)
400	17.90	16.60	5.70	4.85	2.46	2.37	0.14	0.04	0.06	0.02
420	17.00	15.90	5.15	4.50	2.39	2.30	0.18	0.20	0.07	0.09
440	16.40	15.40	4.80	4.25	2.34	2.26	0.20	0.24	0.09	0.11
460	16.00	15.15	4.55	4.10	2.31	2.24	0.19	0.21	0.08	0.09
480	15.75	14.85	4.40	3.90	2.30	2.23	0.09	0.21	0.08	0.09
500	15.55	14.57	4.30	3.75	2.28	2.21	0.21	0.21	0.09	0.10
520	15.40	14.50	4.20	3.67	2.27	2.21	0.19	0.16	0.08	0.07
540	15.25	14.45	4.10	3.63	2.27	2.21	0.17	0.15	0.08	0.07
560	15.20	14.40	4.05	3.60	2.27	2.21	0.14	0.14	0.06	0.07
580	15.18	14.38	4.02	3.57	2.27	2.21	0.11	0.11	0.05	0.05
600	15.15	14.35	4.00	3.55	2.27	2.21	0.10	0.11	0.04	0.05
620	15.14	14.33	3.98	3.53	2.27	2.21	0.06	0.09	0.02	0.04
640	15.13	14.30	3.97	3.52	2.27	2.21	0.03	0.10	0.01	0.05
660	15.12	14.28	3.97	3.50	2.27	2.21	0.06	0.08	0.03	0.04
680	15.12	14.28	3.97	3.50	2.27	2.21	0.06	0.08	0.03	0.04
700	15.12	14.28	3.97	3.50	2.27	2.21	0.06	0.08	0.03	0.04

longitud de onda muestra la existencia de una ligera pero constante birreflectancia, apreciable tanto en aire como en aceite, a lo largo de todo el espectro, con diferencias entre los valores extremos, para cada longitud de onda, de aproximadamente 1% y 0.5%, respectivamente. Las  $R_{\max}$  siempre se aprecian en las posiciones en las que el plano del polarizador es paralelo a la máxima elongación de los cristales.

### Coordenadas cromáticas

Los parámetros cromáticos se han establecido usando el "Weighted Ordinate Method" descrito por Atkin y Harvey (1979) para una fuente-C ( $x=0.3103$  e  $y=0.3162$ ). Los resultados, que se encuentran en la Tabla 4, llevados sobre un diagrama cromático explican el color blanco azulado de la stolzita en luz reflejada, al situarse en las proximidades del iluminante-C con longitudes de onda dominante ( $\lambda_d$ ) próximas a 480 nm. Su baja luminancia ( $Y\%=15$  a 4) y débil pureza de excitación ( $P_e\%=10-14$ ) puede explicar la ausencia de tonos de color característicos.

### Microdureza Vickers

La microdureza Vickers se ha determinado con el Micro-hardness tester de Leitz montado sobre un microscopio Ortholux-Pol, sobre caras pulidas perpendiculares y paralelas a la elongación de los cristales. Se han ensayado las masas de 5, 10, 25, 100 y 200 g. Las huellas producidas con

cargas de 200 y 400 g provocan gran cantidad de fracturas que hacen inadecuadas muchas de las medidas, testimoniando la enorme fragilidad de este mineral. Adoptando la carga de 100 g resulta una microdureza Vickers de 182 ( $Kp/mm^2$ ), mientras que la dureza Vickers calculada a partir de la dispersión  $P^{1/2}$  ( $P$ =carga) en función de la diagonal media de las microhuellas ( $HV=185,4 \times t \times g^2 \alpha$  en  $Kp/mm^2$ ) es 172,4.

### Conclusiones

La resolución estructural mediante difracción de rayos X con monocristal de la stolzita, mineral secundario en las asociaciones de sulfuros filonianas de La Tala (Salamanca), confirma su estructura cristalina tipo scheelita.

Por otro lado, se ha determinado por primera vez sus propiedades ópticas mediante microscopía cuantitativa de luz reflejada, resultando unos valores propios de los minerales semitransparentes. Los ensayos de microdureza muestran que se trata de un mineral blando y bastante frágil.

### Referencias

- Arribas Moreno, A. (1980): Los yacimientos de tungsteno de la zona de Morille (provincia de Salamanca). *Bol. Geol. Min.*, XCI, 143-159.
- Atkin, B.P. & Harvey, P.K. (1979): The use of quantitative color values for opaque mineral identification. *Canadian Mineralogist*, 17, 639-647.

Tabla 4. Coordenadas cromáticas.

	x	y	z	Y%	D	Pe%
$R_{\max}$	0.3049	0.3091	0.3860	15.30	482	10.3
$R_{\min}$	0.3054	0.3096	0.3850	14.47	482	10.3
$r_{\max}$	0.2978	0.3000	0.4023	4.11	480	14.3
$r_{\min}$	0.2979	0.2992	0.4029	3.63	478	14.5

- Diez Balda, M.A. (1982): El complejo esquistoso-grauváquico, las series paleozóicas y la estructura hercínica al sur de Salamanca. Tesis, Univ. Salamanca.
- Embrey, P.G. & Criddle, A.J. (1978): Error problems in the two media method of deriving the optical constants  $n$  and  $k$  from measured reflectances. *American Mineralogist*, 63, 853-862.
- Geffroy, J. (1981): Un "monstre mondial": la stolzita de Lozère. *Monde & Mineraleux*, 43, 4-11.
- Grant, D.F. & Gabe, E.J. (1978): The Analysis of Single Crystal Bragg Reflections from Profile Measurements. *J. Appl. Cryst.*, 11, 114-120.
- Hoard, J.L. and Silverton, J.V. (1963): Stereochemistry of discrete eight-coordination. 1, *Basic Analysis, Inorg. Chem.* 2, 235-249.
- Jiménez-Fuentes, E. (1973): El paleógeno del borde SW de la Cuenca del Duero. II: La falla de Alba-Villoria y sus implicaciones estratigráficas y geomorfológicas. *Studia Geológica Salm.*, 5, 107-136.
- Kay, M.J.; Frazer, B.C. & Almodovar, I. (1964): Neutron Diffraction Refinement of  $\text{CaWO}_4$ . *J. Chem. Phys.* 40, 504-506.
- Lehman, M.S. & Larsen, F.K. (1974): A Method for Location of the Peaks in Step-Scan-Measured Bragg Reflections. *Acta Cryst.*, A30, 580-584.
- Merchán, J.C.; Martín-Izard, A. y Arribas, A. (1987): Geología y metalogenia de los yacimientos de Pb y W de la zona de Guijuelo. El caso de la stolzita de La Tala. *Studia Geologica Salm.* 24, 177-214.
- Nardelli, M. (1983): PARST: A system of fortran routines for calculating molecular structure parameters from results of crystal structure analyses. *Comput. Chem.*, 7, 95-98.
- Motherwell, W.D.S. (1976): PLUTO: A Program for plotting molecules and crystal structures. University Chemical Laboratory, Cambridge, England.
- North, A.C.T.; Phillips, D.C. & Mathews, F.S. (1968): EMPABS: A Semi-Empirical Method of Absorption Correction. *Acta Cryst.*, A24, 351-359.
- Parga, J.R. (1969): Sistemas de fracturas tardihercínicas del Macizo Hespérico. *Trab. de Lab. Geol. de Lage*, 37, 1-15.
- Piller, H. (1977): Microscope Photometry. Springer-Verlag. Berlin. 253 p.
- Sanz Donaire, J.J. (1979): El Corredor de Béjar. CSIC. Instituto de Geología Aplicada. Salamanca.
- Sheldrick, G.M. (1976): SHELX, A program for crystal structure determination. University Chemical Laboratory, Cambridge, England.
- Sheldrick, G.M. (1985): SHELXS86, in "Crystallographic Computing 3" 175-189 G;M; Sheldrick; C. Krüger and R. Goddard, ed., Clarendon Press. Oxford.
- Sillén, L.G. & Nylander, A.L. (1943): On the oxygen positions in tungstates and molybdates with the scheelite structure. *Arkiv för kemi, mineralogi o. geologi*, 17 A, 1-27.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983): DIFABS, An Empirical Method for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects. *Acta Cryst.*, A39, 158-166.
- Ubanell, A.G. (1981): Características principales de la fracturación tardihercínica en un segmento del sistema Central Español. *Cuadernos Geol. Ibérica*, 7, 591-605.

Nota: Los valores de los factores de estructura observados y calculados pueden pedirse a los autores.



## Estudio del crecimiento de cristales en geles por interferometría holográfica

Alberto Santos

Departamento de Estructura y Propiedades de los Materiales. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Cádiz. Apdo 40. Puerto Real (Cádiz)

Crecimiento en Geles. Interferometría Holográfica

**Abstract:** Holographic interferometry has been applied to the study of crystal growth in gels. With this technique, it is possible to observe how the mass transfer induced by crystal nucleation occurs. Also, the discontinuous behaviour of such mass transfer, which had been recently proposed, seems to be confirmed even with the resolution power of this technique.

**Key words:** Crystal growth in gels, oscillatory behaviour, holographic interferometry..

**Resumen:** La aplicación de la interferometría holográfica al estudio de crecimiento de cristales en geles permite observar cómo se produce la transferencia de masa inducida por la nucleación del cristal. Asimismo, los resultados, dentro de la resolución de la técnica, parecen confirmar la sospecha de comportamiento discontinuo de dicha transferencia, apuntado recientemente.

**Palabras clave:** Crecimiento de cristales en geles, conducta oscilatoria, interferometría holográfica.

### 1. Introducción

Recientemente se ha presentado evidencia experimental que indica la existencia de un comportamiento oscilatorio en la velocidad de crecimiento de monocristales que se generan en un campo difusivo. Tal conducta se deduce de estudios sobre la cinética de crecimiento de cristales de KDP (Fosfato monopotásico) y ADP (Fosfato monoamónico) mediante la técnica de gel (García-Ruiz et al., 1987) y (Santos, 1988). No obstante, también han sido realizados estudios sobre la influencia de la concentración de impurezas en la velocidad de crecimiento de cristales obtenidos a partir de una solución acuosa (Davey and Mullin, 1974).

El comportamiento oscilatorio podría ser explicado como una característica intrínseca de los sistemas de crecimiento de cristales en geles; i.e., sistemas de difusión-reacción, abiertos y que trabajan en condiciones alejadas del equilibrio. Dentro de este sistema interesa conocer su posterior evolución hacia el equilibrio, y cómo ocurre la incorporación de las unidades de crecimiento en el cristal. En definitiva, se quiere saber cómo se produce la transferencia de masa desde el volumen del gel hacia el cristal.

Para abordar el problema de la transferencia de masa hemos utilizado la técnica de interferometría holográfica que a diferencia de la interferometría clásica, no

impone ninguna restricción en el espesor de la célula de crecimiento, debido a la coherencia de la luz laser, y que permite la adquisición de los datos en tiempo real (Bedarida et al., 1983). El objeto de este trabajo es presentar las posibilidades de la técnica y un análisis preliminar de los resultados obtenidos.

## 2. Experimental

### 2.1. Dispositivo experimental

El dispositivo experimental utilizado, que es un banco óptico de interferometría holográfica, se muestra en la Fig. 1. Una excelente discusión de los fundamentos de la técnica se encuentra en Bedarida (1982). Se utilizó una fuente de luz laser He-Ne ( $\lambda = 632 \text{ nm.}$ ). El haz de luz (B), al incidir sobre un divisor de haces (beam splitter) es dividido en dos: haz objeto (BO) y haz de referencia (BR). Después, mediante unos objetivos (O) y lentes (L) colocados a una distancia que es la longitud focal de la lente, los frentes de onda son transformados en planos. Con el uso de unos espejos (E) los haces son reflejados e interfiriendo sobre una placa fotográfica (P) forman una figura de interferencia. Previamente, el haz objeto incide sobre la célula de crecimiento (R) colocada en una posición anterior a la placa fotográfica.

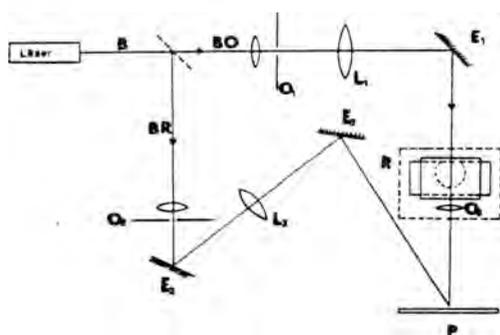


Figura 1. Dispositivo experimental de la Técnica de Interferometría Holográfica

Después del revelado, fijado y secado de la placa fotográfica, ésta es colocada nuevamente en su posición inicial y actúa como holograma de referencia; si éste se ilumina con el haz de referencia, la célula de crecimiento es reconstruida. Cuando comienza el crecimiento e iluminando el holograma de referencia con los dos haces, se obtienen sucesivos modelos de interferencia que varían con respecto al inicial (interferogramas holográficos). Estos corresponden a la evolución del crecimiento del cristal (interferometría en tiempo real), y pueden ser obtenidos a tiempos discretos. Si se suprime el haz de referencia se tiene una vista óptica del cristal, lo que permite medir el desplazamiento de la cara.

### 2.2. Descripción experimental

Los cristales de KDP fueron crecidos a partir de una solución gelificada con T.M.O.S. (tetrametoxysilano) saturada a  $42 \text{ }^\circ\text{C}$  y pH 5, que fue posteriormente enfriada (enfriamiento natural) a  $26 \text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura ambiente). La preparación del gel ha sido descrita en anteriores trabajos (García-Ruiz et al., 1987).

El seguimiento de las etapas de crecimiento del cristal se realiza a) una vez ocurrida la nucleación espontánea, o bien, b) se introduce una semilla en el sol. Este se mantiene a la temperatura de saturación hasta que finaliza el proceso de gelificación, y posteriormente se lleva el conjunto a la temperatura de trabajo arriba indicada.

Para obtener el holograma de referencia se ilumina la placa fotográfica (Agfa Gevaert 10 E 75) durante un segundo de tiempo. En la primera modalidad (nucleación espontánea), esto se lleva a cabo cuando el recipiente conteniendo el gel activo de KDP ha alcanzado la temperatura ambiente. Mientras que para la segunda este procedimiento no puede emplearse, puesto que el proceso de crecimiento comienza en el instante en que lo hace el de enfriamiento. Por tanto, el holograma de referencia es obtenido previamente a la preparación del

gel activo usando un recipiente que contiene gel inerte, ya que la diferencia del índice de refracción es considerada despreciable para ambos geles. Una vez obtenida la secuencia de interferogramas, las distancias interfranjias, han sido medidas sobre el monitor de un microscopio Olympus con cámara de video incorporada, usando como base de referencia una red de difracción de 0.1 mm de luz.

Finalmente, un parámetro importante son las dimensiones de la célula de crecimiento, puesto que esta variable condiciona el tiempo total del experimento y el número de interferogramas registrables. Se han usado dos tamaños distintos de celda. El primero es un recipiente prismático con dimensiones 2 X 1 X 3 (cm), y con un volumen de gel de 5 cc. El segundo es un recipiente también prismático cuyas dimensiones son 7 X 2 X 7 (cm) y el volumen de gel empleado fue de 80 cc.

### 3. Resultados y discusión

Después de preparada la solución gelificada, obtenido el holograma de referencia y ocurrida la nucleación espontánea (o introducida la semilla), tiene lugar el crecimiento del cristal. Este fenómeno se traduce en la creación de una depresión de concentración en la posición de formación del nuevo cristal (o de introducción de la semilla). A consecuencia de ello, se produce una transferencia de iones  $K^+$  y  $PO_4H$  desde el grueso de la solución hacia esa depresión. Así, se rompe la homogeneidad inicial de concentración de KDP en gel a lo largo de la célula y se crean zonas de distintas concentraciones. Puesto que puede suponerse que la concentración está relacionada con el índice de refracción  $n$  por la relación lineal (Golsztaub et al., 1969):

$$\Delta n = k\Delta C$$

se crean zonas de diferente índice de refracción que son las que revela la técnica de la interferometría holográfica.

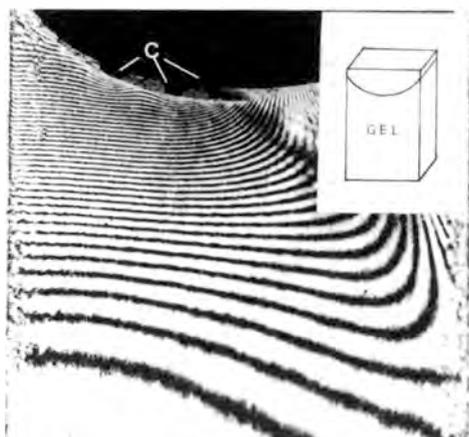


Figura 2. Disposición de las franjas de interferencia referidas al primer recipiente (menor dimensión y  $V = 5$  cc).

La Fig. 2 muestra la consiguiente distribución de franjas alrededor de 3 cristales que nuclean sobre el menisco de la interfase entre el gel y la capa de parafina, ésta se coloca para evitar la evaporación que se da en la parte superior del gel cuando se deja en contacto con el aire. Las franjas tienen inicialmente una disposición semicircular alrededor de cada cristal. En una etapa posterior del crecimiento, como se observa en el interferograma, las franjas evolucionan y finalizan siendo casi perpendiculares a las paredes del recipiente.

Esta distribución de franjas no es adecuada para un estudio cuantitativo. El primer problema deriva de que aparecen tres cristales con sus campos de transferencia de masa interinvasados; en segundo lugar, la posición de los cristales en relación a las paredes del recipiente no es adecuada, ya que la nucleación se produce sobre el menisco; en tercer lugar, las pequeñas dimensiones de la celda, provocan una extenuación rápida del sistema y la consiguiente destrucción del patrón de concentraciones provocado por el efecto de las paredes del recipiente. No obstante de este experimento pueden extraerse algunas

conclusiones, debido a que las franjas aparecieron una vez ocurrida la nucleación, ésta no pudo deberse al efecto del aumento de concentración producido por evaporación, sino que es manifiesto el papel de substrato de nucleación heterogénea que juega la interfase gel-parafina.

Para obviar el tercer tipo de problemas que se ha mencionado, se han llevado a cabo diversas experiencias con la célula de mayor tamaño, en sus dos modalidades a) de nucleación espontánea y b) de inseminación. En ambos casos las franjas adoptan una distribución circular (Fig. 3 y 4). La duración máxima de los experimentos fue de 125 minutos y los patrones de franjas de interferencia se miden a intervalos de 5 minutos. Los interferogramas de la Fig. 3a

y 3b corresponden respectivamente, al primero ( $t=0'$ ) y último ( $t=125'$ ) de una serie de 25 patrones. En ellos se observa la evolución de dichas franjas que se van desplazando desde el cristal hacia el grueso del gel. Puesto que las franjas de interferencia cortan los vértices del cristal, el crecimiento de cristal es regular y debe tener lugar por nucleación bidimensional (Goldsztaub et al., 1969). La diferencia de trayectoria de un rayo que atraviesa el gel en la dirección perpendicular a la célula de crecimiento se obtiene a través de la relación:

$$\Delta\varnothing(x,y) = N \lambda$$

donde N es el número de orden de la franja. A partir de ahí, se puede conocer el

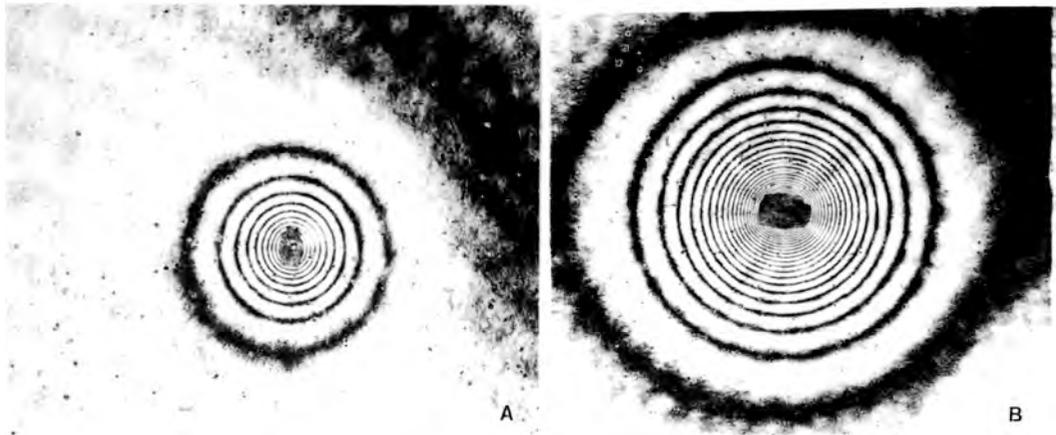


Figura 3. Interferogramas correspondientes al tiempo inicial y final del experimento, a) y b) respectivamente. Segundo recipiente.

índice de refracción en un punto  $(x,y,z)$  mediante la aplicación de las técnicas de difracción descritas en Vest (1979), según la relación :

$$\Delta\varnothing = (n_{(x,y,z)} - n) dz$$

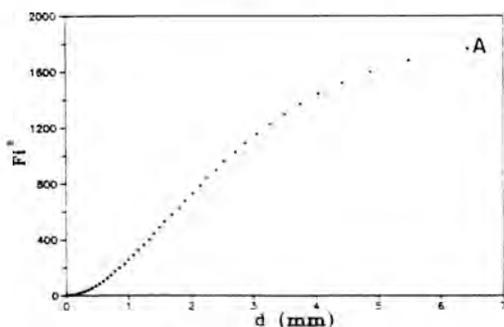
donde  $n_0$  es el valor del índice de refracción del gel en el momento de la primera exposición y por tanto es una constante para todo el volumen  $(x,y,z)$ . La geometría cir-

cular de las franjas de las Fig. 3 y 4, puede extenderse en este caso a tres dimensiones. Un punto importante es que en ambos experimentos, la distancia de la franja más externa al cristal, es menor que la distancia de éste a cualquiera de las paredes de la celda. Por tanto, es correcto suponer que la distribución de concentraciones es absolutamente esférica, ya que el coeficiente de difusión es isótropo. Esta situación aconsejaría el cálculo de la distribución y evolu-



Figura 4. Interferograma correspondiente a la segunda modalidad (semilla). Segundo recipiente.

ción de concentraciones absolutas alrededor del cristal. No obstante, el objeto de este trabajo es otro y la variación de  $n_{(x,y,z)}$  es similar a la de  $N\lambda$ , lógicamente se puede tratar también con este último parámetro.



En la Fig. 5a se representa la distancia de las distintas franjas  $F_i$  de la Fig. 4 (un interferograma en tiempo real) a la cara prismática medida en la normal a la cara. Si se representan los  $F_i^2$  frente a  $d$  se obtiene el gráfico de la Fig. 5b. De la relación de ambas variables se deduce que solamente la difusión pura controla el transporte de masa hacia la cara del cristal hasta un cierto valor  $d$  (como se justificará posteriormente), a partir del cual los fenómenos de incorporación de las unidades de crecimiento a la superficie del cristal pueden ser importantes. La Fig. 6 corresponde a la secuencia de interferogramas registrados en experimentos de nucleación espontánea, de la cual la Fig. 3 muestra el primero y el último. En dicha figura se representa la evolución en el tiempo de una franja de interferencia, enfrentando al tiempo  $t$ , los

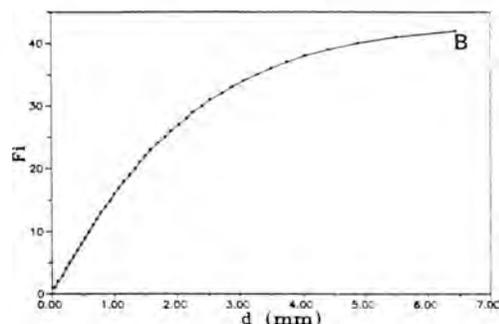


Figura 5. Representación de a) la distancia  $d$  de las diferentes franjas  $F_i$  a la cara del cristal y b) el cuadrado de  $F_i$  frente a  $d$ .

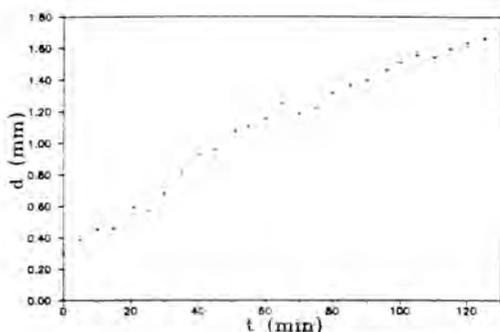


Figura 6. Evolución en el tiempo de la distancia de una franja a la cara del cristal.

valores correspondientes de la distancia al cristal. La Fig. 7 muestra el cuadrado de los valores de dicha distancia en función del tiempo. Se observa que la relación de ambas variables es lineal, lo que sugiere que el crecimiento ha estado controlado por un mecanismo de difusión de volumen, ya que una relación de este tipo se deduce de la solución analítica a la segunda ley de Fick con determinadas condiciones de contorno, (Crank, 1975). No obstante, en esta última se comprueba la existencia de desviaciones de la linealidad. El uso de la

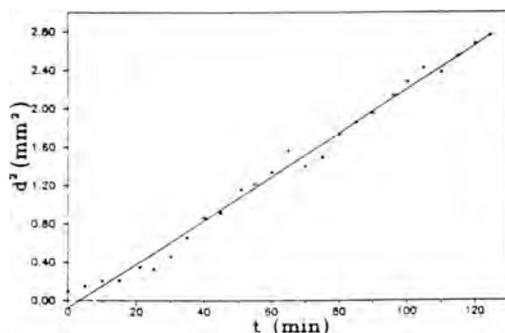


Figura 7. Representación del cuadrado de los valores de la distancia correspondiente a la figura anterior.

interferometría holográfica, a diferencia de la clásica, evita los errores de trayectoria provocados por defectos de calidad óptica de la celda (Vest, 1979), por lo que tales desviaciones no pueden deberse a este efecto. En este trabajo, obviamente se supone que el gel es un "objeto fase", esto es un objeto transparente con difracción despreciable. Aunque tal suposición es justificable, los errores debidos a refracción (por ejemplo celdas ligeramente curvadas) introducirían variaciones continuas y no alteraciones discretas de la linealidad. Esta discusión parece confirmar que durante el crecimiento de monocristales bajo control difusional, tales desviaciones no solo pueden ser detectadas en el registro de la velocidad de crecimiento (García-Ruiz et al., 1987), sino que parecen propagarse en el campo difusivo que regula el propio sistema gel-cristal.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias a la concesión de una beca del P.F.P.I. en la Universidad de Génova. El autor quiere expresar su agradecimiento al Prof. Federico Bedarida, al Dr. Juan Manuel García Ruiz,

al Dr. Livio Zefiro y a G. Dall' Aglio por la colaboración y ayuda prestada. Soporte financiero del Gobierno Autónomo de Andalucía es también agradecido.

#### Referencias

- Bedarida, F. (1982): Holography in crystal growth. *Progress Crystal Growth and Characterization*, 5, 221-232.
- Bedarida, F., Zefiro, L., Boccacci, P. (1983): Reconstruction by multidirectional holographic interferometry of the concentration field in a supersaturated solution near a growing  $\text{NaClO}_3$  crystal. *J. Crystal Growth* 61, 641-644.
- Crank, J.F. (1975): The mathematics of diffusion. Clarendon Press. Oxford.
- Davey, R., Mullin, J. (1974): Growth of the (100) faces of Ammonium Dihydrogen Phosphates in the presence of ionic species. *J. Crystal Growth* 26, 45-51.
- García-Ruiz, J.M., Santos, A., Alfaro, E.J. (1987): Comportamiento oscilatorio de la velocidad de crecimiento en sistemas controlados por difusión. *Boletín de la Soc. Española de Mineralogía* 10-2, 277-281.
- Goldsztaub, S., Itti, R., Mussard, F. (1970): Rôle de la diffusion dans la croissance des cristaux á partir de solutions. *J. Crystal Growth* 6, 130-134.
- Lefauchaux, F., Robert, M.C., Bernard, Y. (1988): Gel growth followed by holographic interferometry. Case of ADP crystals grown by T-decrease. *J. Crystal Growth* 88, 97- 106
- Santos, A. (1988): Cinética de crecimiento de cristales por la técnica de gel. Tesis Doctoral. Univ. Complutense. Madrid.
- Vest, C.M. (1979): Holographic Interferometry. John Wiley and Sons, Inc. New York.

## Determinación automatizada de parámetros petrográficos mediante tratamiento de imagen. Aplicación a la clasificación de mármoles

Aurelio ALVAREZ PEREZ (1), Feliciano PLANA LLEVAT (2), A. PUIG MOLINA (3)

(1) Dto.Geología. Area de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Autónoma de Barcelona 08193 BELLATERRA (Cerdanyola).

(2) Instituto "Jaime Almera", CSIC Martí i Franqués s/n, 08028 BARCELONA

(3) Dto.Geología. Area de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Autónoma de Barcelona 08193 BELLATERRA (Cerdanyola).

**Abstract:** In order to classify the marbles of different places from their textural properties an image processing computerized technique has been used, by digitizing video images of thin sections.

To this end a granulometric analysis has been carried out on several samples determining the circularity, quadrature, irregularity, elongation and relative orientation of each grain, previously identified by segmentation method.

The discriminant analysis applied to each of the above properties allows us to distinguish the different deposits.

**Key words:** Image processing, Petrographic parameters, texture, discriminant analysis, marble.

**Resumen:** Mediante la técnica del tratamiento de imagen por ordenador que digitaliza imágenes captadas por una cámara de video a partir de láminas delgadas, se realiza un estudio totalmente automatizado de algunas características texturales en mármoles calcíticos en orden a su clasificación, según su procedencia.

Para ello se ha llevado a cabo un análisis granulométrico a partir del cual se ha determinado, para cada grano, su circularidad, cuadratura, irregularidad, elongación y orientación relativa. Los granos han sido previamente identificados utilizando el método de segmentación de imagen.

El análisis discriminante aplicado a cada una de las propiedades estudiadas permite una separación perfecta de los yacimientos (Carrara, Proconeso, Afyon, Paros y Pentélico).

**Palabras clave:** Tratamiento de imagen, parámetros petrográficos, textura, análisis discriminante, mármoles.

### 1. Introducción

Para poder determinar la procedencia geográfica de los materiales pétreos es preciso primero analizarlos y clasificarlos, y después diferenciarlos de otros materiales semejantes pero de distinta procedencia.

La estereología sobre lámina delgada siempre ha sido un estudio dificultoso por cuanto la validez y la representatividad del método depende fundamentalmente del número de datos obtenidos. El empleo de mecanismos informáticos puede simplificar el problema (Amstutz & Giger, 1972) y dar continuidad a los trabajos realizados en este

sentido por Goldschmidt y por Niggli (1954).

El estudio textural de una roca comporta el conocimiento a escala microscópica del tamaño, forma y relaciones geométricas entre sus diversos componentes cristalinos. es preciso, por tanto, un análisis que permita delimitar y estudiar por separado todos los granos. Para ello se puede elaborar un modelo matemático que además del número de granos y su tamaño, pueda también analizar su forma y su distribución espacial dentro de la roca (Jones 1987).

Un problema importante que presenta el estudio estereológico de una roca, formada en un sistema de tres dimensiones, es su reducción a un sistema prácticamente bidimensional (lámina delgada). El prescindir de las complicadas y discutibles fórmulas de extrapolación, expuestas por los diversos autores, tiene su máxima incidencia en el momento de determinar el tamaño de grano, que sufre una desviación, tanto más significativa cuanto mayor sea la diferencia entre el tamaño real del grano y el espesor de la lámina. En cambio esta incidencia es casi nula en la obtención de parámetros relacionales, por cuanto pueden no depender en exceso del tamaño real del grano (Chayes 1956)

Finalmente el análisis matemático de datos permite llegar a un método completo y autónomo de clasificación. Son particularmente aconsejables tanto el análisis discriminante, por cuanto procura agrupar los individuos en un número restringido de clases homogéneas, como el análisis de componentes principales, que nos proporciona una representación sintética del total de datos obtenidos.

## 2. Las muestras

Para este trabajo se han considerado únicamente mármoles de composición calcítica, hecho que permite trabajar sobre una única fase y simplifica, de momento, el

problema, pues en el caso de existir más de una fase deben ser analizadas por separado. También deberá fijarse la matriz de coordinación, es decir, hacer el análisis topológico de la distribución relativa de cada fase (Amstutz & Giger 1972).

Se ha seleccionado un número reducido de canteras, pero suficientemente representativo de lo que fué la explotación del mármol en época romana. Las muestras proceden de canteras romanas conservadas hasta nuestros días: Carrara (Italia), Proconeso y Afyon (Turquía), Pentélico y Paros (Grecia).

Las posibles variaciones morfológicas dentro de una cantera y la semejanza entre materiales de distinta procedencia pueden dificultar la clasificación. Por suerte el mismo mecanismo de comercialización supone una selección previa, a pie de cantera, que elimina del mercado las variedades de peor calidad y pone en circulación un material, en la mayoría de casos, de gran homogeneidad. Además la apertura y explotación de una nueva cantera obedece, por lo general, al hecho de poder disponer de un material de características distintas a las que poseen los materiales hasta entonces explotados. En este sentido es conocido el predominio del mármol de Carrara sobre el resto de mármoles que tienen un tamaño de grano parecido, cuya explotación fué sistemática y progresivamente abandonada.

## 3. El método

La segmentación es una técnica que nos produce una imagen digitalizada que aísla los granos entre sí y permite analizarlos uno por uno. Permite además fijar una serie de datos y parámetros como pueden ser la superficie, circularidad, cuadratura, irregularidad, elongación y orientación relativa de grano. Este método origina una inevitable pérdida de información, por cuanto ignora todo aquello que no haga referencia al borde de grano (exfoliación, maclas, inclusiones...).

La lámina delgada es observada a través de un microscopio petrográfico y una cámara de video transmite la imagen a un ordenador que la digitaliza y la puede guardar en un proceso que dura un lapso de tiempo muy breve. Al inicio de cualquier proceso de captación de imágenes se toma una imagen en blanco (sin muestra y sin polarizador) que permitirá corregir los defectos de iluminación del campo visual (iluminación de fondo).

Los granos son diferenciados unos de otros utilizando la distinta orientación cristalográfica que tienen en el agregado y que en la lámina delgada se pone de manifiesto por los distintos niveles de extinción que ofrecen entre nícoles cruzados. La intensidad final de luz transmitida por un grano viene expresada por la ecuación de Johansen (Bloss 1970):

$$L = \cos^2(\phi) + \sin(2\theta) \sin(2\phi - 2\theta) \sin^2(\alpha d/l)$$

donde:  $\phi$  es el ángulo entre las direcciones del polarizador y del analizador.

$\theta$  es el ángulo entre la dirección del polarizador y las direcciones de polarización propias de cada grano.

Para un ángulo fijo del polarizador y un ángulo variable del analizador la intensidad de luz transmitida por un grano sigue una curva que es igual a una constante más una senoide. La fase de esta senoide es aproximadamente el doble del ángulo que forman las direcciones privilegiadas de polarización del cristal y la dirección del polarizador. Aplicando las debidas correcciones se puede calcular la fase de cada grano a partir de una secuencia de imágenes (nueve en nuestro caso) tomadas con el polarizador fijo y el analizador a ángulos sucesivos que varían de 20 en 20 grados. La posición particular de un grano, con direcciones de polarización muy próximas a la del polarizador puede dar poca variación en la intensidad de la luz transmitida (el

grano está casi siempre muy oscuro), por ello se precisa tomar una nueva secuencia de imágenes en la que ha variado la posición del polarizador, colocado a 45 grados respecto a la anterior. En estas condiciones los granos que aparecían muy oscuros dan ahora un máximo de intensidad y ello permite calcular sin problemas su fase.

El cálculo de la fase se hace por transformadas de Fourier. La primera armónica es una función compleja cuyo módulo es el valor de la amplitud y su fase da directamente la fase de la senoide ( $= 2\theta$ ).

Las variaciones de fase dentro de un mismo grano, originadas por deformaciones metamórficas se solucionan comparando con la imagen de la muestra tomada sin polarizador. Las líneas que separan regiones de la misma fase son consideradas como interiores a un mismo grano y son eliminadas.

El proceso de segmentación tiene tres fases sucesivas. En la primera se aplica el programa CONTOUR que modifica la imagen tomada sin polarizador y que permitirá fijar con más precisión los bordes de separación entre los granos. Después se obtienen una serie de imágenes intermedias aplicando el programa GROS, que da la imagen correspondiente a los módulos para cada posición del polarizador (a 0 y a 45 grados) y las correspondientes a las respectivas fases. Por último el programa SEG da la imagen segmentada. Todo este proceso durará algo más de media hora para cada muestra, y se efectúa en el ordenador VAX 11/780 del Centro de Cálculo de la UAB. Las imágenes son captadas y digitalizadas en un equipo VINIX del Centro de Tratamiento de Imagen, perteneciente también a la UAB.

#### 4. Parámetros

El programa CYTIX, aplicado a una imagen segmentada (los granos separados), proporciona un total de 42 registros por objeto, de los cuales, en orden a la clasi-

cación de las muestras, han sido considerados los siguiente:

**circularidad:** viene dada por la relación  $4 s/p$  siendo  $s$  la superficie del grano y  $p$  el perímetro del mismo. Representa la relación existente entre el objeto y un círculo de la misma superficie. Para un círculo la circularidad es igual a 1.

**cuadratura:** está definida por la relación  $p/4 s$  y representa la relación entre la forma del objeto y la de un cuadrado. Para el cuadrado la cuadratura vale la unidad.

**irregularidad:** es la relación  $p_c/p$  siendo  $p_c$  el perímetro convexo, es decir, el perímetro de la envolvente convexa asociada al objeto. Para un objeto de forma regular su contorno es casi idéntico a su envolvente convexa y, en este caso, la irregularidad es próxima a la unidad.

**elongación:** es la relación entre el eje mayor y el eje menor del objeto. Se mide a partir del diámetro de Feret máximo (el de mayor longitud) y el diámetro de Feret mínimo (se considera el diámetro perpendicular al anterior). Tanto para el círculo como para el cuadrado la elongación vale 1.

**orientación:** es un valor aproximado que se ha calculado a partir del mayor porcentaje de granos cuyos diámetros de Feret máximos son paralelos entre sí. Es un parámetro de valor interno de la muestra, que es independiente de la posición real de la roca en el campo.

Los datos obtenidos han sido representados mediante histogramas de frecuencia, realizados no sobre el número de granos medidos sino sobre la superficie que estos granos ocupan en la muestra observada. Para ello se ha partido siempre en todas las muestras de la misma superficie total estudiada. Para la superficie se han considerado 50 intervalos y para el resto 20.

## 5. Análisis discriminante

Para llevar a cabo la clasificación de

los diversos grupos (yacimientos) se ha aplicado el análisis discriminante, el cual, en el plano de ejes canónicos, pone de manifiesto la mejor separación posible existente entre los grupos. Para su realización se ha utilizado el programa de estadística SPSSX del software del ordenador VAX 11/780 del Centro de Cálculo de la Universidad de Barcelona.

Para cada parámetro se ha hecho la proyección gráfica, en el plano, de los dominios de cada grupo de muestras, fijados por las rectas de Fisher (funciones canónicas de discriminación).

A partir de las dos primeras funciones de discriminación, se ha representado también cada una de las muestras, resultando poblaciones perfectamente diferenciadas (Fig 1).

## 6. Conclusiones

En rocas de composición muy uniforme y cuya estructura está intensamente ligada a su proceso de formación, el análisis petroestructural adquiere una gran relevancia frente a cualquier otro tipo de análisis. No debe extrañar, por tanto, los buenos resultados obtenidos, favorecidos en parte por el reducido número de muestras tomadas en cada grupo. Es probable que para un mayor número de muestras aparezca solapamiento de grupos, pero, de momento, el método utilizado abre grandes perspectivas de trabajo. De hecho son ya varios los intentos realizados para poder aplicar métodos derivados del tratamiento de imagen que permitan soslayar la lentitud y dificultad inherente a los métodos clásicos basados en la obtención de datos por medio de observaciones microscópicas en lámina delgada (Allard & Sotin 1988).

En la tabla 1 se recoge, para las 4 funciones canónicas de discriminación, el porcentaje de varianza que explica cada una de ellas, la correlación múltiple entre las mismas y su grado de significación.

Un estudio comparativo de los resulta-

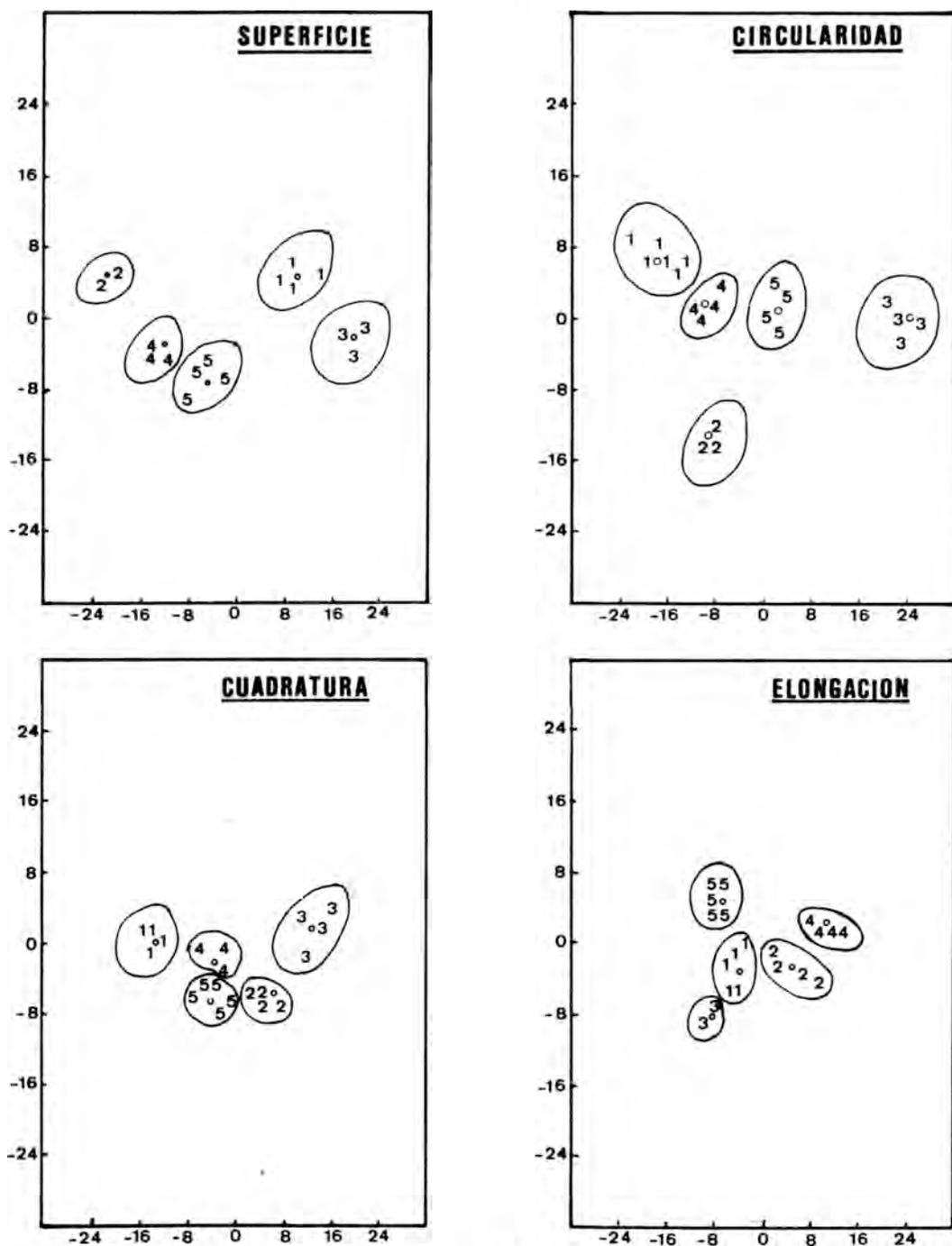


Figura 1. Proyección, para distintos parámetros, de las muestras de cada yacimiento, separadas por el análisis discriminante. Los ejes corresponden a las dos primeras funciones canónicas de discriminación. La separación de grupos es perfecta.

1.- Carrara 2.- Pentélico 3.- Afyon 4.- Paros 5.- Proconeso

dos indica que, en conjunto, el parámetro que mejor separa los grupos es la superficie, o tamaño de grano. En efecto, la primera función discriminante explica, por sí sola, el 81.28 por ciento de la varianza total del parámetro que presentan las muestras. La correlación múltiple entre funciones es muy alta con un grado de significación de 0.0001. Ello indica que las variaciones experimentadas en la primera función pueden utilizarse perfectamente para la clasificación de grupos.

La cuadratura y la irregularidad, aunque presentan una primera función con poder discriminante más elevado, el coeficiente de correlación múltiple y su significación son peores.

Los otros parámetros, circularidad y elongación discriminan el cien por cien de

los casos, pero son los que pueden presentar más problemas, al aumentar el número de muestras por grupo, pues su poder discriminatorio es más bajo que en los casos anteriores.

De todos los parámetros considerados solo la orientación relativa de los granos de calcita (dolomita) dentro de cada muestra da resultados de clasificación muy pobres, debido en parte al modo como se han considerado los datos obtenidos, no comparables directamente de una muestra a otra. Solo el máximo porcentaje de granos igualmente orientados en una muestra puede ser un dato significativo en el conjunto total de muestras.

Estos resultados son una primera aproximación a la clasificación automática de mármoles y pone de manifiesto la necesi-

Tabla 1. Resultados del análisis discriminante: valores más representativos que presentan las funciones de discriminación para cada uno de los diversos parámetros clasificatorios utilizados.

	% de Varianza	Correlación canónica	Significación
SUPERFICIE	81.28	0.9977530	0.0001
	16.10	0.9888091	0.0701
	2.34	0.9298690	0.7481
	0.28	0.6556612	0.9860
CUADRATURA	88.28	0.9951668	0.0013
	7.40	0.9465132	0.2878
	3.82	0.9035330	0.6833
	0.50	0.6063959	0.9775
CIRCULARIDAD	67.44	0.9940026	0.0024
	28.48	0.9859719	0.1152
	2.99	0.8676275	0.7858
	1.60	0.8133985	0.7495
ELONGACION	65.33	0.9902009	0.0029
	25.23	0.9752029	0.0732
	7.84	0.9261968	0.4848
	1.59	0.7421734	0.8666
IRREGULARIDAD	82.83	0.9955720	0.0009
	13.72	0.9741308	0.1545
	2.31	0.8706488	0.7167
	1.13	0.7783305	0.7732
ORIENTACION	69.87	0.5561797	0.5738
	24.15	0.3661521	0.7507
	5.98	0.1920932	0.6996

dad de añadir nuevos conceptos a los tradicionalmente usados hasta ahora. Este tema debe ser tratado mediante algoritmos que además de los datos granulométricos incorporen conceptos estructurales.

La posible presencia de diversas fases (calcita, dolomita) condiciona, evidentemente, la necesidad insoslayable de un análisis estructural previo que permita el estudio por separado de ambas fases, cuyo comportamiento en la roca puede ser muy diverso.

#### Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con la ayuda de un Proyecto Pre-competitivo otorgado por la UAB el año 1989.

Agradecemos a todo el personal del Centro de Tratamiento de Imagen de la UAB las facilidades dadas para realizar todo el proceso de captación de imagen e informatización de datos y resultados.

#### Referencias

- Allard, B. & Sotin, C. (1988): Determination of mineral phase percentages in granular rocks by image analysis on a microcomputer. *Computers & Geosciences*, Vol 14, n 2, 261-269.
- Amstutz, G.L. & Giger, H. (1972): Stereological methods applied to mineralogy, petrology, mineral deposits and ceramics. *Journal of microscopy*, 95, 145-164.
- Bloss, D. (1970): Introducción a los métodos de cristalografía óptica. Ed. Omega S.A. Barcelona,
- Chayes, F. (1956): Petrographic modal analysis. John Wiley & Sons. Nueva York.
- Jones, M.P. (1987): Applied Mineralogy. A quantitative approach. Graham & Trotman. Oxford
- Niggli, P. (1954): Rock sand mineral deposits. W.A. Freeman. San Francisco.



## Propiedades superficiales de las arcillas magnésicas de la Cuenca de Madrid: aplicación y evaluación del método del azul de metileno

Ramón REDONDO, Jaime CUEVAS, Angel MORENO, Manuel POZO y Santiago LEGUEY.

Departamento de Q.A., Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid. Cantoblanco. 28049. Madrid.

**Abstract:** Some magnesium clays from Madrid Basin were studied. They can be divided in two types: saponitic and stevensitic bentonites. Total and external surface area measurements were carried by methylene blue (MB) adsorption (cation exchange) and BET ( $N_2$  adsorption). p-Nitrophenol (pNP) adsorption was also used with some representative samples.

Results from this materials by means of MB and BET yield 400-600 and 100-200  $m^2/g$ . respectively in saponite ones, and values around 350 and 250  $m^2/g$  in stevensitic bentonites.

Methylene blue adsorption strongly depends on CEC, thus stevensitic materials show low degrees of adsorption. A comparison between experimental surface measurements (pNP, MB) and theoretical calculations from crystallochemical parameters was done. It can be outlined the influence of surface charge density on MB and pNP sorption by clays. From these data arise that, at the present work, MB values fitted better than pNP according to theoretical predictions.

**Key words:** Bentonite, saponite, surface area, adsorption isotherm, methylene blue, Madrid Basin.

**Resumen:** Se han estudiado diferentes arcillas magnésicas de la Cuenca de Madrid. Mineralógicamente se clasifican en bentonitas saponíticas y estevensíticas.

Las medidas de superficie específica total se realizaron por el método de azul de metileno (AM, intercambio catiónico) y la externa por el BET (adsorción de  $N_2$ ). También se realizaron ensayos de adsorción con p-nitrofenol (pNP, solvatación por moléculas polares) en algunas muestras representativas.

Los resultados de aplicar los métodos AM y BET fueron, para las muestras saponíticas, de 400-600 y 100-200  $m^2/g$ . respectivamente, y para las estevensíticas en torno a 350 y 260  $m^2/g$ .

La adsorción de AM depende fuertemente de la capacidad de cambio, adsorbiéndose con dificultad en las muestras estevensíticas. Se establece una comparación entre las medidas de superficie experimentales (AM y pNP) y las calculadas a partir de parámetros cristaloquímicos, evaluándose la afinidad de los reactivos en función de la densidad de carga superficial. Los resultados con AM se aproximan más a los datos teóricos que los obtenidos con pNP.

**Palabras clave:** Bentonita, saponita, área superficial, isoterma de adsorción, azul de metileno, Cuenca de Madrid.

### 1. Introducción

Las propiedades superficiales de las arcillas son determinantes de su comporta-

miento físico-químico, considerándose su estudio fundamental en la caracterización de estos materiales. Las propiedades de adsorción, estrechamente ligadas a las ca-

racterísticas superficiales, son actualmente la mejor vía de abordar dicho estudio. Así se ha extendido el empleo de adsorbatos gaseosos, generalmente  $N_2$ , aplicando a las isotermas resultantes la ecuación B.E.T. Sin embargo, las moléculas apolares no penetran en los espacios interlaminares, cubriendo únicamente la superficie externa, y se debe recurrir a moléculas polares para evaluar la superficie total de arcillas expansibles. De este modo se utiliza ampliamente la adsorción de sustancias como etilenglicol o agua, aunque parece que dichos métodos sobreestiman frecuentemente las superficies específicas, principalmente en arcillas con baja capacidad de cambio, por formación de multicapas incontrolables de adsorbato (Newman, 1987).

Los métodos cuantitativos en solución fueron introducidos por Giles et al. (1960) y específicamente para suelos por Greenland y Quirk (1964). Trabajos de Pham & Brindley (1970) y Brindley & Thompson (1970) muestran que el azul de metileno puede emplearse para determinar la superficie total y la capacidad de cambio de esmectitas con técnicas espectrofotométricas. La determinación del punto final mediante el ensayo de la gota también está ampliamente difundida (Nevins & Weintritt, 1967).

Ristori et al. (1985 y 1989) han experimentado la adsorción de p-nitrofenol sobre esmectitas homoiónicas y diversos suelos con óptimos resultados. Este método proporciona tanto la superficie específica total como exclusivamente la externa.

Los objetivos del presente trabajo son la caracterización de las propiedades superficiales de las bentonitas de la Cuenca de Madrid y la evaluación del azul de metileno como reactivo sensible para dicho estudio.

## 2. Materiales y métodos experimentales

### 2.A. Las bentonitas de la Cuenca de Madrid

Las bentonitas son arcillas especiales que han sido explotadas desde antiguo en la Cuenca de Madrid, especialmente en canteras localizadas en la provincia de Toledo, donde actualmente se desarrolla una creciente actividad extractiva. Estas bentonitas tienen origen sedimentario, estando constituidas fundamentalmente por esmectitas magnésicas (trioctaédricas) que se asocian a facies lutíticas, ubicadas en la Unidad Intermedia miocena diferenciada por Alberdi et al. (1983).

Desde el punto de vista mineralógico

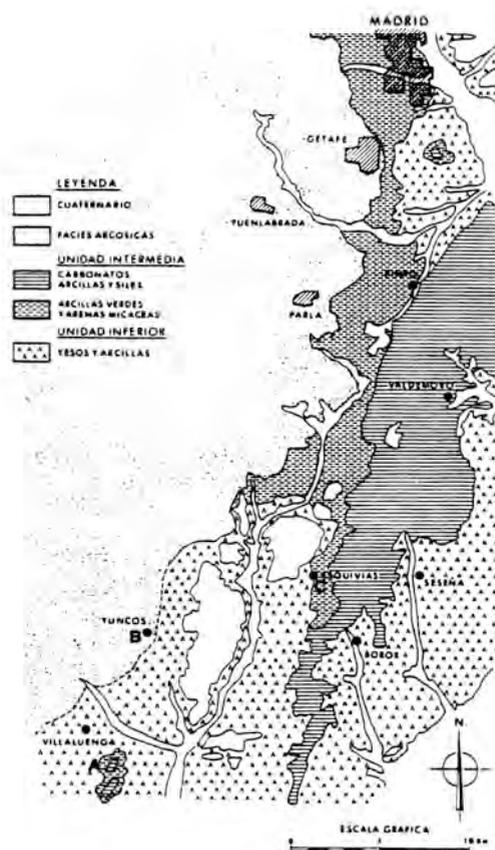


Figura 1. Localización de los materiales estudiados. A: Bentonitas saponíticas verdes (Villaluenga). B: Bentonitas saponíticas marrones (Yuncos). C: Bentonitas estevensíticas rosas (Esquivias).

las bentonitas de la Cuenca de Madrid se pueden agrupar en dos tipos (Linares et al., 1990):

a.- Bentonitas saponíticas.

Constituídas principalmente por saponita, se presentan unas veces en lutitas verdes ligadas a facies magnésicas, y otras en lutitas marrón amarillentas, asociadas en este caso a facies detríticas arcósicas. Dentro de las primeras se reconocen términos bastante puros que en ocasiones presentan proporciones importantes de sepiolita (Galán et al., 1986). En las lutitas marrones, por su parte, destaca la presencia esporádica de carbonatos magnésicos como rasgo más significativo.

b.- Bentonitas estevensíticas.

Caracterizadas por contener estevensita como componente esmectítico, interestratificado irregularmente con kerolita (Martín de Vidales et al., 1989a, 1989b). Esta bentonita se presenta intercalada en facies magnésicas como niveles con tonos variables de rosáceo a marrón oscuro.

## 2.B. Métodos experimentales

Previamente a la realización de los ensayos de adsorción se procedió a la caracterización de la mineralogía y las propiedades de capacidad de cambio en la fracción  $<2\mu\text{m}$ . La semicuantificación de los componentes mineralógicos se obtuvo de difractogramas de polvo en agregado orientado y solvatado con etilen-glicol. En todos los casos no se detectaron otras fases que no fueran filosilicatos en esta fracción. La capacidad de cambio catiónico se determinó mediante saturación de la muestra con un tampón 1M de  $\text{Ac-NH}_4$  a  $\text{pH } 7.00 \pm 0.01$  y desplazamiento del amonio con  $\text{NaCl}$  1M acidificado (0.005M en  $\text{HCl}$ ). Los detalles experimentales de esta caracterización se pueden encontrar en Linares et al. (1990).

### Adsorción de azul de metileno.

La bentonita, en fracción inferior a  $2\mu\text{m}$ , se homoioniza en sodio y deseca du-

rante una noche a  $110^\circ\text{C}$ . Se pone en suspensión acuosa (5 g/l), de la que se toman alícuotas y diluyen a 0.1 g/l. A estas muestras se añaden volúmenes de una solución patrón de azul de metileno 0.668 M para desarrollar la isoterma de adsorción. Las muestras se agitan a intervalos y dejan reposar una noche para asegurar el equilibrio de adsorción. Posteriormente se midieron en espectrofotómetro los máximos de absorbancia a 581 nm. y 665 nm., correspondientes al complejo arcilla-azul de metileno en suspensión y al azul de metileno (monómero) en disolución (Bergman & O'Konski, 1963). La superficie específica se determinó a partir del punto óptimo de floculación detectado espectrofotométricamente, cuando la intensidad del máximo a 665nm. supera al de 581nm., es decir, la primera vez que aparece AM libre y la arcilla permanece floculada.

Algunas muestras se ultracentrifugaron a 40000 rpm. durante 20 min. a  $4^\circ\text{C}$  para depositar el complejo azul de metileno-arcilla, que aumenta drásticamente la absorbancia e imposibilita construir el tramo final de la isoterma.

El ensayo de la gota se llevó a cabo con el mismo procedimiento excepto en la detección del azul de metileno libre, que forma una aureola al difundirse sobre papel de filtro (Nevins & Weinritt, 1967).

### Adsorción de p-nitrofenol.

Para determinar la superficie total se empleó arcilla saturada en calcio pretratada a  $90^\circ\text{C}$  durante 3 h. La superficie externa se determinó sobre muestra saturada en sodio y deshidratada durante 3h. a  $160^\circ\text{C}$ .

A 25 mg. de muestra se añaden, en frasco de vidrio, 2.5 ml. de disoluciones de pNP en xileno de un rango de concentraciones de 5 a 70 mM. y agita durante 24 h. Se toma una alícuota de 0.4 a 0.8 ml. de sobrenadante y añaden algunas gotas de disolución concentrada de  $\text{NaOH}$  agitando y diluyendo a 25 ó 50 ml. con agua. Se

elimina la fase orgánica y miden las absorbancias a 400 nm en espectrofotómetro (Ristori et al, 1985).

#### Adsorción B.E.T.

La determinación de la superficie específica externa se realizó en un equipo B.E.T. empleando  $N_2$  como adsorbato a 76,9 K sobre cantidades de muestra del orden de 0.2 a 0.4 g. (superficie comprendida entre 20 y 100  $m^2$ ) previamente desgasificada durante 18 h. a 100 °C. El volumen libre se midió con He como gas inerte (AENOR, 1989).

### 3. Discusión de resultados

#### 3.1.-Ensayos de adsorción de Azul de Metileno (AM)

En la tabla 1 se presentan las superficies calculadas por adsorción de AM conjuntamente con los de capacidad de cambio, la S-BET y la composición mineralógica de la fracción  $<2\mu m$ .

El análisis de correlación realizado sobre las variables de caracterización (Tabla 2) indica una estrecha relación entre la CEC, el porcentaje en Sm (esmeclita) y la S-AM (Superficie azul de metileno). Este valor se ha utilizado corrientemente en la semicuantificación del contenido de Sm, aunque presenta una mejor correlación con respecto a la CEC. La S-BET se correlaciona negativamente con el anterior grupo de variables en función de los contenidos en sepiolita, con mayor superficie externa, y probablemente de la pequeña capacidad de cambio de los materiales con baja cristalinidad, como las bentonitas estevensíticas.

Las bentonitas saponíticas marrones (G) presentan valores muy homogéneos de superficie específica, con una media de 436  $m^2/g$ .(S-AMcol.), mientras que las bentonitas verdes (A,B y C) muestran una mayor variabilidad con un valor medio de 492  $m^2/g$ . La superficie externa en estas últimas son algo superiores debido a su mayor

contenido en sepiolita. En las bentonitas estevensíticas resultan valores cercanos a su elevada superficie externa (S-BET), sugiriendo una menor accesibilidad del AM a su región interlaminar.

Las superficies obtenidas con el ensayo de la gota son sensiblemente mayores que las medidas espectrofotométricamente, aunque son muy correlativas. Estas determinaciones difieren esencialmente en la sensibilidad de los métodos para detectar la presencia de AM libre. De acuerdo con Pham y Brindley (1970), este punto marca el cambio de pendiente en la isoterma de adsorción.

En la figura 2 se presentan dos isotermas de adsorción de AM para las muestras A2, constituida casi exclusivamente por esmeclita, y G31, con importante contenido

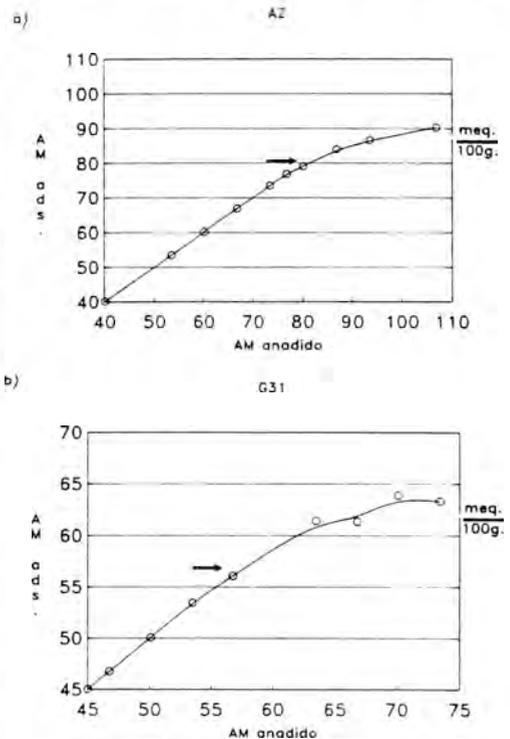


Figura 2. Isotermas de adsorción de azul de metileno a temperatura ambiente en las muestras A-2 y G-31. AMads: azul de metileno adsorbido (meq/100 g de arcilla seca a 100 °C). ↓. Punto óptimo de floculación.

en sepiolita. En ambos casos, tal como se puede deducir de los valores de AM de cambio en el punto óptimo de floculación (AMC, Tabla 1), éste se encuentra por debajo de la CEC, lo que concuerda con los

resultados obtenidos por Brindley y Thompson (1970) para esmectitas con mayores capacidades de cambio (125 meq./100g.). Se han realizado medidas del espaciado  $d(001)$  en la muestra A2 homoionizada en

Tabla 1. Parámetros superficiales y mineralógicos de las muestras estudiadas. A, B, C: Bentonitas verdes. (Sector Villaluenga), E, F: Bentonitas rosas. (Sector Esquivias), G: Bentonitas marrones con carbonatos. (Sector Yuncos).

MUESTRA	S <sub>AM</sub> col.	S <sub>AM</sub> got.	S <sub>BET</sub>	AMC	CEC	Sm	Il	Sp	Ke
G21	392	470	256	50	59	83	7	10	-
G22	457	497	67	58	77	82	10	8	-
G23	425	470	151	54	77	83	13	4	-
G31	451	510	199	57	64	69	10	21	-
G32	484	549	70	62	78	86	14	<2	-
G33	464	523	84	59	83	84	16	<2	-
G41	418	470	201	53	76	82	9	9	-
G42	457	510	216	58	85	84	11	5	-
G43	379	431	167	48	76	78	22	<2	-
$\bar{X}$ (s)	436(35)	492(35)	156(65)	-	75(8)	81(5)	12(5)	-	-
A1	425	-	175	54	73	63	16	21	-
A2	614	640	125	78	112	95	5	<2	-
A3	457	523	207	58	70	64	6	30	-
B1	510	-	115	65	75	85	15	-	-
B2	490	575	164	62	76	85	15	-	-
B3	503	549	139	64	93	96	4	-	-
C1	431	471	200	55	53	58	5	37	-
C2	300	366	287	38	21	28	<5	72	-
C3	562	-	126	72	77	92	8	-	-
C4	575	641	151	73	74	82	15	-	-
C5	457	-	200	58	80	70	9	21	-
$\bar{X}$ (s)	484(86)	538(97)	169(52)	-	73(22)	74(6)	9(5)	-	-
E1	379	-	269	48	56	55	-	-	45
F2	320	366	254	41	46	30	-	-	70

S<sub>AM</sub>: Superficie total, azul de metileno (col: medida colorimétrica, got: ensayo a la gota). S<sub>BET</sub>: Superficie externa BET. AMC: azul de metileno de cambio en el punto óptimo de floculación (meq./100g.). CEC: capacidad de cambio catiónico. Sm: % esmectita. Il: % illita. Sp: % sepiolita. Ke: % kerolita.  $\bar{X}(s)$ : valor medio(desviación estándar).

Tabla 2. Matriz de correlación de los valores de superficie específica, capacidad de cambio y mineralogía expuestos en la tabla I.

	S <sub>AM665</sub>	S <sub>AM581</sub>	S <sub>BET</sub>	CEC	% Sm
S <sub>AM665</sub>	0.98				
S <sub>AM581</sub>	-0.60	-0.59			
S <sub>BET</sub>	0.81	0.70	-0.72		
CEC	0.74	0.74	-0.67	0.89	
% Sm	-0.46	-0.87	0.50	-0.70	-0.88

Ca y saturada con AM utilizando concentraciones superiores a su CEC. El valor del espaciado basal se localiza en 15.81 Å que corresponde a la estructura de doble capa apilada del catión AM en la región interlaminar, pudiendo quedar parte de los cationes inorgánicos sin desplazar. Estos resultados, análogos a los obtenidos en montmorillonitas, justifican la utilización de 130

Å<sup>2</sup> como valor del área por molécula adsorbida (Pham and Brindley, 1970).

Se han realizado medidas espectrofotométricas para determinar los rangos en que la arcilla se mantiene floculada, en función de las características mineralógicas de las muestras (figura 3). Los materiales ricos en sepiolita (G31,G22) muestran amplios rangos de floculación (ABS-665nm < ABS-581nm < 0.005), incluso después del punto óptimo, donde en algún caso se detecta exclusivamente AM libre (ABS-581nm./ABS-665nm = 0.2). Este fenómeno es atribuible a los fuertes enlaces existentes entre la sepiolita y el AM, cuyo catión se orienta a lo largo de la superficie externa de las fibras (Rausell-Colom & Serratosa, 1987), y puede contribuir a un efecto de agregación.

En los materiales estevensíticos se observa AM libre en los puntos de baja con-

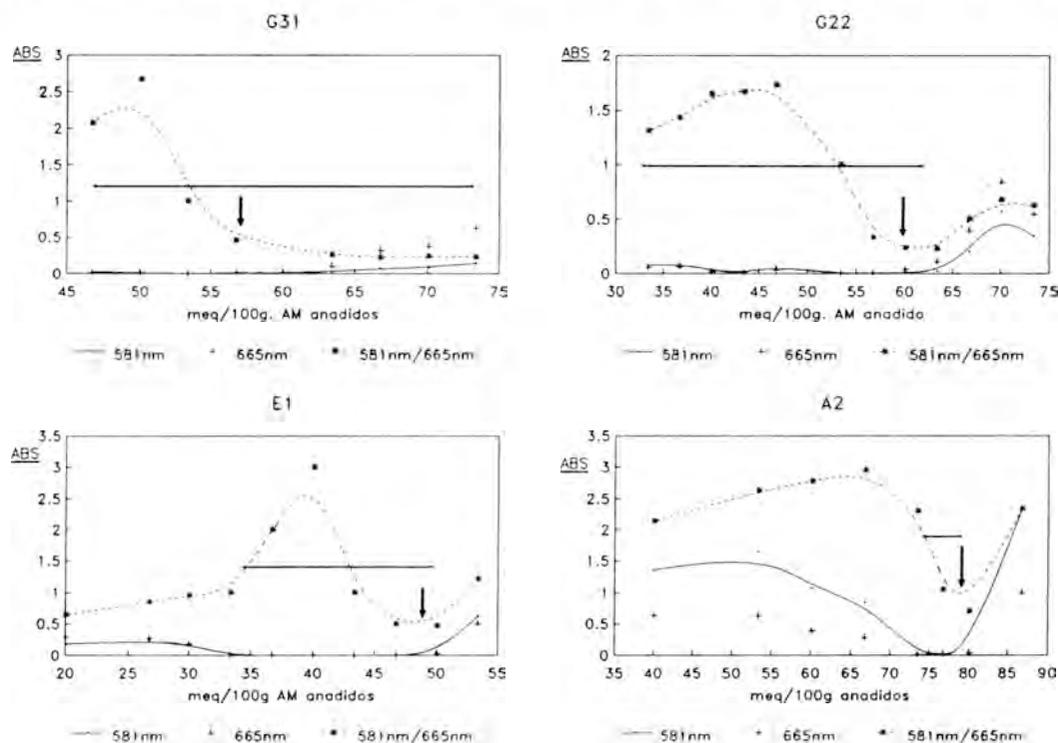


Figura 3. Relación de absorbancias a 581 nm. (suspensión arcilla-azul de metileno) y 665 nm. (azul de metileno en disolución). ↓: Punto óptimo de floculación. ↔: Rango de floculación.

centración, presentando también un amplio rango de floculación posiblemente por compensación de carga en la superficie externa. La baja densidad de carga interlaminar en estos materiales puede explicar su escasa afinidad por el AM. Otro hecho significativo es su lentitud en alcanzar el equilibrio de adsorción, precisando varios días para llegar a un rango estable de floculación. Las Bentonitas constituídas esencialmente por saponita (A2), por el contrario, presentan un rango de floculación puntual ceñido al punto óptimo, coincidiendo con el mínimo de la relación de absor-bancias descrita.

### 3.2.-Ensayos de adsorción de p-Nitrofenol (pNP)

Los ensayos con pNP cubren los obje-

tivos de contrastar el método de AM (intercambio catiónico) con otro, en que se involucra la solvatación de los cationes por una molécula polar (pNP), y obtener valores de referencia para la superficie externa. Para ello se escogieron los tipos representativos de materiales estudiados entre las muestras con mayor contenido en esmectita.

En la figura 4d se presenta la forma de las isotermas tipo para la Ca-beidellita estudiada por Ristori et al (1985). Los dos cambios de pendiente se corresponderían con la saturación de la superficie externa (transición de rama tipo L (Langmuir) a tipo C (lineal, partición constante)) y de la superficie total (plato). En el estudio de nuestros materiales se observan diferencias con este tipo de isoterma, aunque básicamente coinciden.

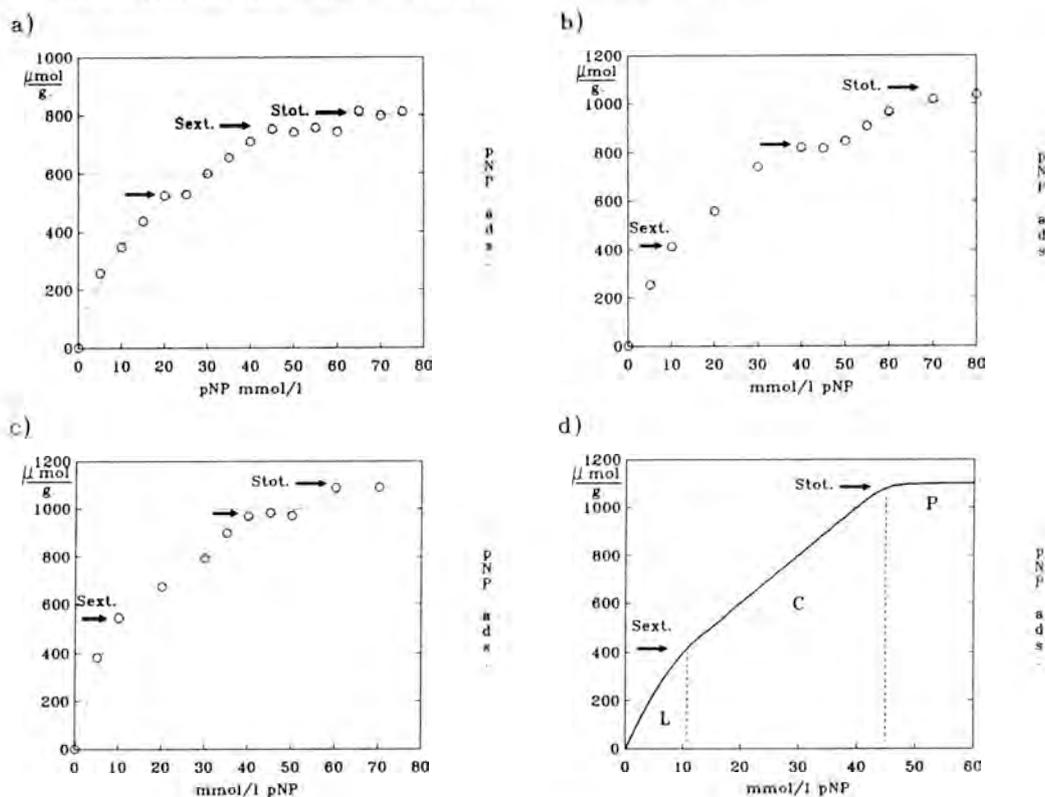


Figura 4. Isotermas de adsorción con p-nitrofenol a 25 °C. Muestras en fracción  $<2 \mu\text{m}$  homoionizadas en Ca y precalentadas a 90 °C durante 3 h. a) E-1. b) G-42. c) A-2. d) Isoterma tipo de Ca-beidellita (Ristori et al., 1985). Stot: saturación de la superficie total.  $\rightarrow$ : Cambios significativos de pendiente.

En las muestras saponíticas (Figuras 4b y 4c) resultan dos platos en la región superior. Esta saturación escalonada puede atribuirse a efectos de heterogeneidad y distribución de carga tetraédrica y octaédrica, sin embargo sería necesario el estudio de más muestras para establecer observaciones en este sentido. En la figura 4a, correspondiente a la bentonita estevensítica, la adsorción progresiva sobre la superficie externa y la pequeña diferencia entre su cambio de pendiente y el plato superior, da idea de la baja afinidad del material por el pNP. Estas diferencias de afinidad parecen asociarse a la magnitud de la carga interlamina de los materiales seleccionados (tabla 3).

Según Ristori et al. (1985) la adsorción de pNP se rige por el poder de polarización

del catión, así como por la competencia entre el agua y el pNP en su esfera de solvatación.

Suquet et al. (1975) han comprobado la gran afinidad de la saponita por el agua debida a la existencia de enlaces hidrógeno estables entre el agua de solvatación de los cationes y los oxígenos basales de la lámina, por un efecto de localización de la carga tetraédrica. Este hecho explicaría la diferencia entre la superficie externa, obtenida a partir de la isoterma de la muestra Na-A2 pretratada a 160°C. (Tabla 4), con la S-BET, apuntando la posibilidad de que la deshidratación no sea completa o irreversible. Los bajos valores obtenidos para las Carcillas pretratadas a 90°C pudieran deberse igualmente a fenómenos de hidratación.

Tabla 3. Fórmula estructural calculada a partir de análisis químicos de la fracción <2 µm. de las muestras: A-2 (bentonita saponítica verde), G-42 (bentonita saponítica marrón) y E-1 (bentonita estevensítica).

	<u>Si</u> <sup>IV</sup> <u>Al</u> <sup>IV</sup>	<u>Al</u> <sup>VI</sup> <u>Mg</u> <sup>VI</sup> <u>Fe</u> <sup>VI</sup>	<u>K</u> <sup>+</sup> <u>Na</u> <sup>+</sup> <u>Ca</u> <sup>++</sup>
A2	7.48   0.52	0.68   4.37   0.30	0.13   --   0.36
G42	7.54   0.46	0.26   5.19   0.19	0.08   0.65   --
E1	7.90   0.10	0.36   5.22   0.12	0.09   0.03   0.05

Base aniónica: O<sub>20</sub> (OH)<sub>4</sub>

Tabla 4. Análisis de resultados de las propiedades superficiales obtenidos por distintos métodos experimentales.

MUESTRA	Sext <sub>pNP</sub>	S <sub>BET</sub>	Stot <sub>pNP</sub>	S <sub>AM</sub>	S <sub>calc.</sub>	σ
A2	180	125	508	614	714	0.15
G42	198	216	450	457	739	0.13
E1	236*	269	273	379	398	0.07

\* Valor obtenido de la isoterma Stot<sub>pNP</sub>.

S<sub>calc.</sub> (m<sup>2</sup>/g): Superficie específica interna calculada a partir de la fórmula estructural. σ: Densidad de carga superficial (CEC/S<sub>calc.</sub>) (Cul./m<sup>2</sup>).

No obstante convendría estudiar los efectos del pretratamiento de las saponitas a diferentes temperaturas y su influencia en la aplicación de este método.

La superficie interna calculada a partir de los valores de la fórmula estructural se ha corregido teniendo en cuenta las fases minerales no expandibles, considerando una ocupación de 1.5 átomos de  $K/O_{20}(OH)_4$  para calcular el porcentaje de illita (Newman, 1987) y utilizando el contenido en kerolita en la muestra E-1.

#### 4. Conclusiones

En la tabla 4 se establece una comparación entre valores de superficie específica obtenidos por diversos métodos con los calculados a partir de la fórmula estructural de las muestras más puras. También se ha calculado la densidad de carga superficial. Se comprueba como la adsorción de azul de metileno diferencia los materiales en función de la densidad de carga, mientras que la adsorción de pNP diferencia además drásticamente la muestra estevensítica del resto, ofreciendo valores más bajos de los esperados en función de la S-BET y la superficie interna calculada. Esto corrobora la dificultad de adsorción del pNP en esta bentonita, más acusada en el relleno de la superficie interlamilar.

Ambos métodos, azul de metileno y p-nitrofenol, son sensibles a las características de carga superficial de los materiales, siendo relevantes las propiedades de floculación y dispersión con azul de metileno. Este método se acerca más a los resultados teóricos, aunque depende fuertemente de la capacidad de cambio.

#### Referencias

- AENOR (Asociación Española de Normalización y Certificación). (1989): Determinación de la superficie específica BET para materiales sepiolíticos. Comité técnico de normalización en minería y explosivos. Anteproyecto de norma UNE 22.224. AEN/CTNM/SC1/GT9.
- Alberdi, M.T., Hoyos, M., Junco, F., Lopez Martínez, N., Morales, J., Sese, C. et Soria, D. (1983): Biostratigraphie et evolution sedimentaire de l'aire de Madrid. Coll.Med.Neogene Cont. Paleoenviron. and Paleoc. Evol. Montpellier, Avril, 18-23.
- Bergmann, K. & O'Konski, C.T. (1963): A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. *J. Phys. Chem.* 67, 2169-2177.
- Brindley, G.W. & Thompson, T.D. (1970): Methylene blue absorption by montmorillonites. Determinations of surface areas and exchange capacities with different initial cation saturations (Clay organic studies XIX). *Israel J. Chem.*, 8, 409-415.
- Galán, E., Alvarez, A. & Esteban, M.A. (1986): Caracterización and technical properties of a Mg-rich bentonite. *Applied Clay Sci.* 1, 295-309.
- Giles, C.H., McEwan, Z.H. Nakhwa, S.N., Smith, D. (1960): Estudios in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.
- Greenland, D.J & Quirk, J.P. (1964): Determination of the total specific surface area of soils by adsorption of cetyl pyridinium bromide. *J. Soil. Sci.* 15, 178-191.
- Linares et al. (1990): Spanish research activities in the field of backfilling and sealing. A preliminary study of some Spanish sedimentary (Madrid Basin and hydrothermal (Almería) bentonites. Sealing of radioactive waste repositories. Proceed. of an NEA/CEC Workshop, p 15, Brunswidge.
- Martín de Vidales, J.L., Pozo, M., Medina, J.A. & Leguey, S. (1989 a): Formación

- de sepiolita-paligorskita en litofacies lutífico-carbonáticas en el Sector de Borox-Esquivias (Cuenca de Madrid). *Est. Geol.* 44, 7-18.
- Martín de Vidales, J.L., Pozo, M., Medina, J.A. & Leguey, S. (1989-b): Kerolite-stevensite mixed layer from neogene Madrid Basin. Genetic implications. 9th ICC. Strasbourg, France. Abstracts, p. 246.
- Nevins, M.J. & Weintritt, D.J. (1967): Determination of cation exchange capacity by methylene blue adsorption. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 46, 587-592.
- Newman, C.D.A. (1987): The interaction of water with clay mineral surfaces. En "Chemistry of clays and clay minerals". A.C.D. Newman Ed. Miner. Soc., Monograph No 6. Longman Sci. Tech., pp. 237-275.
- Pham Thi Hang & Brindley, G.W. (1970): Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (Clay organic studies XVIII). *Clays & Clay Miner.* 18, 203-212.
- Raussell-Colom, J.A. & Serratosa, J.M. (1987): Reactions of clays with organic substances. En "Chemistry of clays and clay minerals", A.C.D. Newman Ed. Miner. Soc., Monograph No 6. Longman Sci. Tech., pp. 371-422.
- Ristori, G.G., Sparvoli, E., Fusi, P., Quirk, J.P., Martelloni, C. (1985): Measurements of total and external surface area of homoionic smectites by p-nitrophenol adsorption. *Miner. Petrogr. Acta*, 29-A, 137-143.
- Ristori, G.G., Sparvoli, E., Landi, L., Martelloni, C. (1989): Measurement of specific surface areas of soils by p-nitrophenol adsorption. *Appl. Clay Sci.* 4, 521-532.
- Suquet, H., de la Calle, C. & Pezerat, H. (1975): Swelling and structural organization of saponite. *Clays and Clay Miner.* 23, 1-9.

Este trabajo se encuadra dentro del Proyecto "Investigación de Bentonitas como materiales de sellado", financiado por ENRESA.

## Efecto de la molienda sobre la disolución de sepiolita

Juan CORNEJO, Antonio RAMIREZ OTERINO y María C. HERMOSÍN

**Abstract:** The dissolution rate of sepiolite (<0.08 mm fraction) in HCl 1N at 20, 25, 30 and 35 °C was measured. The natural weathering process was simulated by grinding the sepiolite and monitored by measuring Mg concentration in solution of the original and ground samples. The rate of sepiolite dissolution increased with grinding time because of the amorphization of the clay. The dissolution process seems to occur through two steps of different rates, showing both first order kinetic with respect to the Mg in the clay sample. Two methods are proposed to evaluate the amorphization degree of magnesium silicates. The use of ground sepiolite is suggested as a magnesium amendment for Mg-deficient acid sandy soils.

**Key words:** Amorphization, dissolution, grinding, magnesium extraction, sepiolite.

**Resumen:** El proceso de alteración natural de la sepiolita se ha simulado mediante el tratamiento de las muestras natural y sometida a diversos tiempos de molienda con HCl 1N. Se ha medido la velocidad de disolución de la fracción menor de <0.08 mm de dichas muestras en HCl 1N a 20, 25, 30 y 35 °C. El proceso de alteración se ha seguido por la medida de la cantidad de Mg que pasaba a la solución. La velocidad de disolución de la sepiolita aumentó con el tiempo de molienda debido a la amorfización superficial de la muestra y el proceso de disolución de las muestras parece transcurrir en dos etapas, con distinta velocidad, ajustándose cada una de ellas a una cinética de primer orden con respecto al contenido en Mg de la arcilla. Se proponen dos métodos para evaluar el grado de amorfización de los silicatos magnésicos y se sugiere el uso de sepiolita molida como enmendante de suelos arenosos deficientes en magnesio.

**Palabras claves:** Amorfización, disolución, extracción de magnesio, molienda, sepiolita.

### Introducción

La química de la solución del suelo es un factor importante en los procesos de formación y disolución de minerales (Shainberg, 1973; Lindsay, 1979; Amudson y Lunch, 1985), en la estabilidad de la estructura del suelo (Quirk, 1978) y en el comportamiento fisicoquímico de los minerales de la arcilla (Van Olphen, 1963). La mayoría de los nutrientes catiónicos provienen de formas inorgánicas presentes en minerales y sales, así como de iones adsorbidos en el complejo coloidal del suelo. Todas estas especies químicas se liberan mediante procesos de disolución natural, especialmente de las partículas más finas,

encontrándose libres en la solución del suelo o adsorbidos como iones fácilmente cambiables.

El magnesio es uno de los cationes cambiables más abundantes en los suelos. No obstante, la deficiencia de Mg en plantas suele ocurrir en suelos arenosos ácidos, que también son deficientes en Ca, lo que se corrige usando dolomita en lugar de caliza pura. Por otra parte, algunos autores han relacionado la asimilación de fósforo con la de magnesio por las plantas (Edwards, 1963; Frankling, 1969) por lo que algunos silicatos magnésicos, como olivino y serpentina, se añaden a veces a los superfosfatos para aumentar su efectividad (Russell, 1961).

La sepiolita es un silicato magnésico químicamente precipitado y cristalizado en sedimentos alcalinos con cantidades importantes de silicio y magnesio (Galán y Castillo, 1984). Según Millot (1970) este mineral sólo es estable en las condiciones ambientales mencionadas siendo susceptible de descomposición por lavado en suelos ácidos. Desde el punto de vista agrícola, la sepiolita se usa como sustrato de plaguicidas y acondicionador de suelos (Alvarez, 1984) para lo cual suele tratarse por diferentes procedimientos para obtener tamaños de partícula y superficie específicas apropiadas a los diversos usos a que se destine.

En relación con lo anterior, Arambarri y Talibudeen (1987) han combinado el tratamiento mecánico y la extracción de potasio con tetrafenilborato para simular el efecto de la alteración natural de la mineralogía de suelos salinos. Asimismo se han descrito ampliamente en la bibliografía experiencias de disolución en laboratorio para estudiar la estabilidad de minerales en suelos, fundamentalmente con objetivos geoquímicos, agrícolas y medioambientales. La cinética y mecanismo de disolución de la sepiolita en medio ácido ha sido estudiada por diversos autores (Abdul-Latif y Weaver, 1969; González et al. 1984; Ramírez-Oterino et al. 1984; Corma et al. 1986; con objeto de conocer las propiedades superficiales y características estructurales de este silicato.

El objetivo del presente trabajo es el de simular el efecto de la alteración natural de la sepiolita con distinto grado de cristalinidad mediante molienda y tratamiento ácido a fin de conocer la cinética de liberación de Mg en ambientes de pH bajos, como los suelos ácidos y en los que pudiera añadirse como enmendante magnésico.

### Materiales y métodos

La sepiolita utilizada en este trabajo ha sido una muestra natural procedente del

yacimiento de Vallecas. El material se molió suavemente a mano y se tamizó para obtener una muestra de tamaño inferior a 0.08 mm. Esta muestra original se sometió a molienda en porciones de 12 g y por períodos de 4, 8 y 24 h en molino de bolas cuyas características han descrito Rendón et al. (1983).

En todas las experiencias de disolución ácida se suspendieron 0.5 g de muestra en 100 ml de HCl 1N, se agitaron en botes de polipropileno durante intervalos que variaban de 1 a 8 h. El agitador orbital se mantuvo a velocidad (250 rpm) y temperatura constante durante cada experiencia. Al final del período de tratamiento los botes se enfriaban rápidamente con hielo, se centrifugaban y el filtrado obtenido se analizaba. Mg, Al y Fe solubilizados eran determinados por espectroscopía de absorción atómica. La cantidad residual de cada ión en la muestra tratada se calculó restando la cantidad disuelta del contenido total de la muestra original. La muestra inicial de sepiolita fué analizada para determinar su composición, previa disolución en mezcla triácida y recipiente a presión (Bernas, 1968).

Otros métodos de disolución más suaves se emplearon con objeto de compararlos entre sí: agua desionizada, Na<sub>2</sub>EDTA 0.1N y tampón acético/acetato de pH=5. Se utilizó la misma razón sólido/solución y el tiempo de agitación en estos casos fué de 10 días.

### Resultados y discusión

El análisis químico parcial de los elementos mayoritarios, correspondientes a la red estructural, de la sepiolita original mostró la siguiente composición: 52.14% de SiO<sub>2</sub>, 27.36% de MgO, 1.60% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 0.53% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ramírez Oterino et al. 1984).

Las curvas de disolución ácida de la muestra original se obtuvieron representando las cantidades residuales de cationes en

la muestra frente al tiempo de agitación en escala semilogarítmica. La obtención de una línea recta en este tipo de representación indica una cinética de primer orden con respecto al elemento representado. Los datos de la disolución ácida se obtuvieron a 20, 25, 30 y 35 °C y están representados en la Figura 1 para los tres elementos estudiados (Mg, Al y Fe). Con el fin de evitar confusión, los datos correspondientes a Al y Fe para temperaturas superiores a 20 °C no se han representado, debido a que las diferencias en estos casos eran muy pequeñas y las curvas casi se superponían.

En la Figura 1 se observa que las curvas correspondientes a las cinéticas de disolución de Mg y Al se ajustan a dos líneas rectas, por tanto son cinéticas de primer orden, de diferente pendiente: una de pendiente más alta al comienzo del proceso de disolución, esto es, a tiempos menores de una hora, y otra segunda de menor pendiente, por tanto menor velocidad, para tiempos superiores a 1 h. En el caso del hierro parece existir una sola recta. Como ha sido indicado por Abdul-Latif y Weaver (1969) para la paligorskita, la

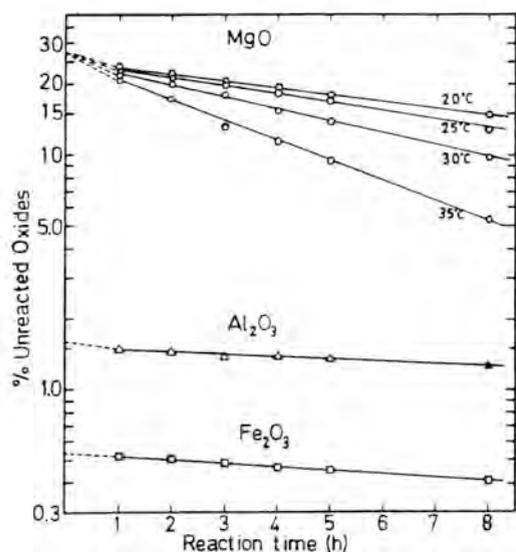


Figura 1. Cinética de disolución de sepiolita en HCl 1N a diferentes temperaturas.

primera parte de estas cinéticas representa la disolución de un material superficial que acompaña a la sepiolita, el cual es más fácilmente soluble, como pueden ser sales u óxidos de baja cristalinidad. Esta última sugerencia se verá corroborada por otros resultados que se muestran más adelante. La segunda parte de las cinéticas correspondientes al Mg y Al y la única del Fe corresponde a la disolución de estos cationes en posiciones octaédricas de la red de la sepiolita. En un trabajo anterior Cornejo et al. (1983) habían demostrado que la sepiolita no tenía prácticamente impurezas de hierro adsorbidas en superficie.

Las constantes de velocidad obtenidas de las representaciones de la Figura 1 para el Mg a diferentes temperaturas se usaban para calcular la energía de activación  $E_a$  (Kcal/mol) de la disolución del magnesio reticular (segunda etapa de la cinética), mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp. (E_a/RT) \quad (1)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad,  $A$  es una constante característica del sistema,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. La energía de activación calculada resultó ser de 12 Kcal/mol, valor similar al obtenido por González et al. (1984) para la sepiolita y por Papirer et al. (1970) para el crisotilo, aunque más bajo que el encontrado por Abdul-Latif y Weaver (1969) para paligorskita y Corma et al. (1986) para la sepiolita. De acuerdo con Papirer et al. (1970), el valor de la energía de activación encontrado en el presente trabajo para la extracción de magnesio concuerda con la eliminación progresiva de la capa brucítica fácilmente accesible de la sepiolita.

La Figura 2 muestra las curvas de la cinética de disolución de Mg de la sepiolita molida a diferentes tiempos. Todas las muestras molidas, al igual que la original, mostraban que la disolución transcurría en dos etapas siguiendo una cinética de primer orden cada una de ellas: una primera reacción inicial de corta duración (1 h) y velo-

cidad de disolución rápida y una segunda reacción de mayor duración y velocidad más lenta. Las constantes de velocidad correspondientes a estas dos etapas,  $k_1$  y  $k_2$  se muestran en la Tabla 1 en la que puede observarse, al igual que en la Figura 2, que la constante de velocidad de la primera etapa,  $k_1$ , aumentaba con el tiempo de molienda, mientras que la correspondiente a la segunda etapa disminuía ligeramente en la primera molienda pero luego permanecía prácticamente constante. La molienda pues, había producido un cambio en la sepiolita original que la hacía más fácilmente soluble. Cornejo y Hermosín (1988) demostraban recientemente, por estudios de difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja, que durante el proceso de molienda de la sepiolita se producía una destrucción superficial de la red del mineral, apareciendo una fase amorfa recubriendo las partículas de sepiolita a medida que avanza el tiempo de molienda. Parece probable que la reacción inicial observada para la disolución ácida de las muestras de sepiolitas molidas corresponda a la disolución rápida de este material amorfo producido en el proceso de molienda, puesto que la cantidad de MgO extraído en esta primera etapa (Figura 2) aumentaba con el tiempo de molienda. Esto, a su vez, parece confirmar el hecho anteriormente sugerido

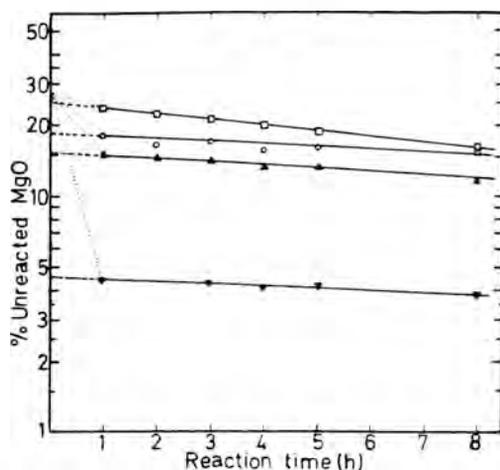


Figura 2. Cinética de disolución de sepiolitas original y molidas ( $\square$ -, 0h;  $\circ$ - 4h;  $\blacktriangle$ -, 8h y  $\blacktriangledown$ -, 24 h) con HCl 1N.

de que la primera etapa de la disolución de la muestra original se deba a posibles óxidos superficiales de baja cristalinidad que acompañen a la sepiolita original. La presencia de mayor cantidad de Mg en la disolución extraída en la primera etapa hace que disminuya la velocidad correspondiente a la segunda etapa. Por otra parte, la capa superficial amorfa formada en el proceso de molienda hace más difícil el ataque de la capa brucítica de la red de sepiolita.

De acuerdo con lo anterior, determinan-

Tabla 1. Constantes de velocidad ( $k_1$  y  $k_2$ ), magnesio amorfo total ( $Mg_a$ )<sub>t</sub>, y amorfo real ( $Mg_a$ )<sub>r</sub>, y porcentaje de degradación ( $\delta$ ) de sepiolita con distintos grados de molienda.

t	$k_1$	$k_2$	( $Mg_a$ ) <sub>t</sub>	( $Mg_a$ ) <sub>r</sub>	$\delta$
(h)	-1 (h <sup>-1</sup> )		(MgO %)		%
0	0.1712	0.0518	2.3*	0	0
4	9.4160	0.0260	9.0	6.7	24.5
8	0.5982	0.0318	11.9	9.6	35.2
24	1.8008	0.0241	22.7	20.4	74.7

\* Cantidad inicial de Mg presente en la muestra sin moler (Mg)

a o

do la cantidad de Mg que pasa a la disolución, en esta primera etapa, es posible seguir el grado de amorfización producido en la sepiolita por el proceso de molienda. De las diferencias entre las ordenadas en el origen de las dos rectas de disolución representadas en la Figura 2, puede calcularse la cantidad de magnesio amorfo total de las muestras molidas ( $Mg_{a,t}$ ). Sin embargo, durante el proceso inicial de disolución de la muestra original, algún magnesio fácilmente soluble (amorfo o adsorbido en superficie) pasaba a la disolución ( $Mg_{s,o}$ ), por ello la cantidad real de magnesio amorfo producido en la molienda, ( $Mg_{a,t}$ ), se calculó restando el originalmente presente en la muestra del total correspondiente a la muestra molida:  $(Mg_{a,t}) = (Mg_{s,t}) - (Mg_{s,o})$ . Estos valores se encuentran recogidos en la Tabla 1, en la que se observa que la cantidad de Mg amorfo extraído aumenta con el tiempo de molienda siendo mayor el aumento a partir de las 8 h, como previamente había sido demostrado por difracción de rayos X y espectroscopia IR (Cornejo y Hermosín, 1988) que la mayor alteración se producía al moler de 8 a 24 h. Una forma diferente de expresar los resultados es mediante el cálculo del porcentaje de degradación ( $\partial$ ) de la muestra, como la razón entre la cantidad de Mg amorfo real de la muestra molida ( $Mg_{a,t}$ ), y la cantidad inicial de Mg total de la muestra original (27.23%). Los valores así calculados se han recogido en la Tabla 1.

La cantidad de sepiolita amorfizada durante el proceso de molienda se determinó mediante otros procedimientos de disolución más suaves: agua desionizada, disolución acuosa de  $Na_2EDTA$  y tampón acético/acetato de pH=5. Las cantidades de Mg que pasaban a la disolución por estos tratamientos se muestran en la Tabla 2. En los tratamientos con agua desionizada y  $Na_2EDTA$  las cantidades de Mg extraídas eran las mismas, 0.17% MgO, y no variaban con el tiempo de molienda por lo que, probablemente, debían corresponder a pe-

Tabla 2. Cantidad de magnesio (% MgO) liberado en la sepiolita por diferentes extractantes y con distintos grados de molienda.

t (h)	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> EDTA	HOOCCH <sub>3</sub> + NaOOCCH <sub>3</sub>
0	0.16	0.17	2.45
4	0.17	0.17	9.20
8	0.16	0.18	12.10
24	0.18	0.17	23.00

queñas cantidades de sales solubles presentes en la muestra original. Sin embargo, el tratamiento con la solución tampón, durante diez días, de la muestra original y las molidas extraía cantidades de Mg similares en cada caso a las que se obtenían cuando se usaba HCl 1N durante una hora (Tabla 1). Las cantidades de Mg liberadas por la sepiolita molida por estos dos métodos son importantes y pueden sugerir la posibilidad de uso de sepiolita molida como enmendante de suelos ácidos arenosos. La alta porosidad de este mineral así como sus buenas propiedades reológicas (Alvarez, 1984) podrían ayudar, a su vez, a mejorar las características texturales de estos suelos.

## Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente estudio muestran que la disolución ácida de sepiolita transcurre en dos etapas con cinéticas de primer orden: una inicial rápida debida a la disolución de impurezas de baja cristalinidad y otra segunda más lenta debida a la destrucción progresiva de la capa octaédrica del mineral.

La molienda de la sepiolita produce una amorfización superficial del mineral por lo que en las muestras molidas se acelera grandemente la primera etapa del proceso de disolución.

La concordancia de los resultados obtenidos en la evaluación del Mg amorfo por tratamiento con HCl 1N, 1h y NaOOCCH<sub>3</sub>/HOOCCH<sub>3</sub> pH=5, 10 días, sugiere el empleo de estos métodos para determinar el

grado de amorfización de silicatos magnésicos, uno basado en datos cinéticos de disolución ácida y otro en la extracción selectiva de Mg por tratamientos con diversos agentes extractantes. Por otro lado y teniendo en cuenta las cantidades de Mg liberadas tras el tratamiento ácido de la sepiolita molida, se sugiere como aplicación práctica de este estudio el uso de este silicato y otros similares mecánicamente tratados como enmendantes de suelos ácidos.

### Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado con la ayuda a la investigación concedida por la Junta de Andalucía.

### Referencias

- Abdul-Latif, N. y Weaver, C.E. (1969) Kinetics of acid-dissolution of palygorskite (attapulgite) and sepiolite. *Clays and Clay Minerals* 17, 169-178.
- Alvarez, A. (1984) Sepiolite: properties and uses. En "Palygorskite-Sepiolite Occurrence, Genesis and Uses", *Developments in Sedimentology* 37, A. Singer y E. Galán eds., Elsevier, Amsterdam, 87-135.
- Amudson, R.G. y Lund, J.L. (1985) Changes in the chemical and physical properties of a reclaimed saline-sodic soil in the San Joaquin Valley of California. *Soil Sci.* 40, 213-212.
- Arambarri, P. y Talibudeen, O. (1987) Changes in mineralogy of a cultivated marsh soil caused by simulated weathering. *J. Soil Sci.* 38, 13-17.
- Bernas, B. (1968) A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chem.* 40, 1682-1686.
- Corma, A.A., Misfud, A. y Pérez, J. (1986) Etude cinétique de l'attaque acide de la sepiolite: modifications des propriétés texturales. *Clay Min.* 21, 69-84.
- Cornejo, J., y Hermosín M.C. (1988) Structural alteration of sepiolite by dry grinding. *Clay Min.* 21, 69-84.
- Cornejo, J., Hermosín, M.C., White, J.L., Barnes, J.R. y Hem, S.L. (1983) Role of ferric iron in the oxidation of hydrocortisone by sepiolite and palygorskite. *Clays and Clay Minerals* 31, 109-112.
- Edwards, D.G. (1968) Cation effect on phosphate absorption from solution by *Trifolium Subterraneum*. *Aust. J. Biol. Sci.* 21, 1-11.
- Franklin, R.E. (1969) Effect of adsorbed cations on phosphorous uptake by excised roots. *Plant Physiol.* 29, 511-566.
- Galán, E. y Castillo, A. (1984) Sepiolite-Palygorskite in spanish tertiary basins: Genetical patterns in continental environments. En "Palygorskite-Sepiolite Occurrence, Genesis and Uses", *Developments in Sedimentology* 37 A. Singer y E. Galán eds. Elsevier, Amsterdam, 87-125.
- González, L., Ibarra, M.L., Rodríguez, A., Moya, J.S. y Valle, F.J. (1984) Fibrous silica gel obtained from sepiolite by HCl attack. *Clay Min.* 19, 93-98.
- Lindsay, W.L. (1979) Chemical Equilibria in Soils. Wiley, New York.
- Millot, G. (1970) Geology of Clays. Springer-Verlag, New York.
- Papirer, E., Dovernge, G. y Leroy, P. (1976) Modifications physico-chimiques du chrysotile par attaque chimie ménagée. I. En milieu aqueux. *Bull. Soc. Chim. France* 1976, 651-653.
- Quirk, J.P. (1978) Some physico-chemical aspects of soil structure stability: A review. En "Modification of Soil Structure", W.W. Emerson, R.D. Bond y A.R. Dexter eds. Wiley, New York, 3-16.
- Ramírez-Oterino, A., Cornejo, J. y Hermosín, M.C. (1984) Estudio cinético de la disolución ácida de la sepiolita. I Congreso Nacional de Ciencia del

- Suelo, Madrid, Ed. MOPU, Vol. 2, 959-970.
- Rendón, J.L., Cornejo, J. y Arambarri, P. (1983) Grinding-induced effects on goethite ( $\alpha$ -FeOOH). *J. Colloid Interface Sci.* **94**, 546-551.
- Russell, E.W. (1973) *Soil Conditions and Plant Growth*. Longman, London.
- Shainberg, I. (1973) Rate and mechanism of Na-montmorillonite hydrolysis in suspensions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **37**, 688-694.
- Van Olphen, H. (1963) *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley, New York.



## Estudio comparativo de diversos mecanismos de disolución ácida de sepiolita

Juan CORNEJO y María C. HERMOSIN

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla. C.S.I.C. Apartado 1052 E.P., Sevilla 41080. España.

**Abstract:** The rates of dissolution of sepiolite in 0.1 and 1.0N hydrochloric acid at different temperatures have been measured. The experimental results can be made to fit any of the different kinetic equations assumed. From a comparison of the results obtained by application of different kinetics models and both the "reduced time" master plots and the "ln.ln" methods, it is concluded that for at least reacted fraction  $\alpha \leq 0.6$ , acid dissolution of sepiolite is controlled by a first order process.

**Key words:** Kinetics, acid dissolution, mechanisms, sepiolite.

**Resumen:** En el presente trabajo se han aplicado una serie de ecuaciones cinéticas basadas en diferentes mecanismos de reacción a los resultados experimentales de la disolución ácida de sepiolita en ClH 0,1N y 1N, a diferentes temperaturas. De la comparación de los resultados obtenidos por aplicación de diferentes modelos cinéticos y los de representación gráfica de curvas standard de tiempo reducido y la de "ln.ln", se puede concluir que al menos para una fracción de sólido que ha reaccionado de  $\alpha \leq 0,6$ , la disolución ácida de sepiolita está controlada por un proceso de primer orden.

**Palabras clave:** Cinética, disolución ácida, mecanismo, sepiolita.

### Introducción

La sepiolita pertenece a un grupo de silicatos magnésicos con textura fibrosa cuya fórmula ideal puede escribirse  $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{32}(\text{OH})_4\text{nH}_2\text{O}$ . Los análisis estructurales realizados por Nagy y Bradley (1955) y Brauner y Preisinger (1956) indicaban que la estructura cristalina de este mineral podía esquematizarse como un agrupamiento de láminas tipo talco separadas por canales paralelos con dimensiones de 7x13 Å. Rautureau y Tchoubar (1976) encontraron algunas diferencias con el modelo anteriormente descrito, que pudieran considerarse como debidas al tratamiento del mineral en vacío.

Las propiedades superficiales y estructurales de este mineral han sido objeto de numerosos estudios y revisiones bibliográficas (Henin y Calliere, 1975; Serratosa, 1979; Singer y Galán, 1984; Hermosín y Cornejo, 1986a y b; Galán, 1987). Han proliferado asimismo en los últimos años estudios sobre activación de sepiolita por tratamientos ácidos (Fernández Alvarez, 1972; Jiménez Lopez et al. 1978; Rodríguez Reinoso et al, 1981; González et al., 1984; Corma et al., 1986). No obstante, no se han publicado demasiados estudios sobre cinética y mecanismo de la disolución ácida de sepiolita, aunque sí se han realizado trabajos de este tipo con la paligorskita, mineral fibroso análogo a la sepiolita. Así

Abdul-Latif y Weaver (1969) han estudiado en profundidad la disolución ácida de paligorskita y en menor medida de sepiolita. Estos autores concluyen que esta reacción sigue una cinética de primer orden con respecto a la concentración de magnesio, aluminio y hierro del sólido, así como a la concentración de ácido en la disolución. González et al. (1984) propusieron un modelo de difusión para la reacción de disolución ácida de la sepiolita, Ramírez Oterino, et al. (1984) uno de primer orden, mientras que Corma et al. (1986) postulan un mecanismo de difusión suponiendo geometrías de placa o cilindro. Por otro lado, Singer (1977) encontró una relación lineal entre el Si y Mg liberados de la paligorskita respecto a la concentración de ácido añadido. Quizás esta confusión de datos sobre cinética de disolución de silicatos fibrosos se deba a los tratamientos previos de la muestra que eran diferentes en cada caso.

El objetivo de este trabajo es el de obtener datos cinéticos de la disolución ácida de una sepiolita natural sin tratamiento previo, utilizando dos concentraciones de HCl (0,1 y 1,0N) y cuatro temperaturas (20, 25, 30 y 35 °C) y ensayar el ajuste de los mismos a diferentes modelos cinéticos para hacer un estudio comparativo de los mismos.

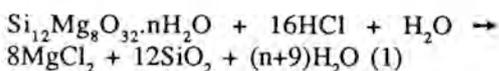
### Materiales y métodos

La sepiolita utilizada fue una muestra natural del yacimiento de Vallecas suministrada por Tolsa, S.A. La muestra se molió suavemente a mano y se tamizó para conseguir partículas de tamaño inferior a 80  $\mu$ . No se emplearon métodos de sedimentación para obtener fracciones de tamaños inferiores, porque se había observado previamente la existencia de un proceso de liberación de magnesio de sepiolita en agua. En estudios anteriores sobre disolución, como indican Lin y Clemency (1981), las muestras suelen molerse en húmedo, frac-

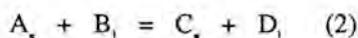
cionarse y lavarse para remover los finos, como paso previo al estudio de disolución, lo que puede originar pérdidas importantes de cationes, incluso cuando se emplean disolventes orgánicos polares como alcohol y acetona. El efecto de estas pérdidas en los resultados finales generalmente se ha ignorado, como ocurre en el estudio de Buchanan y Oppenheim (1968) sobre caolinita. Con objeto de evitar los problemas asociados con los citados tratamientos, en nuestro caso las partículas finas no se separan, aunque su presencia pueda afectar a la velocidad inicial de disolución.

El método utilizado en este trabajo fue semejante al de Abdul-Latif y Weaver (1969) con ligeras modificaciones y que consistió en poner 0,5 g de muestra seca en un bote de polipropileno de 250 ml al que se añadieron después 100 ml de HCl 0,1 ó 1N, introduciéndolo inmediatamente en un agitador orbital de temperatura controlada, durante diversos períodos de tiempo (1-5 h). Al final de cada período de agitación se retiró el bote enfriándolo rápidamente en hielo, para congelar la reacción. A continuación se centrifugó la suspensión, se filtró y se realizaron las determinaciones analíticas de las concentraciones de Mg, Al y Fe por espectroscopía de absorción atómica. Las cantidades de estos elementos en el residuo sólido se calcularon como la diferencia en porcentaje del contenido en la muestra original y el determinado en la solución. Estas experiencias se realizaron en duplicados, a temperaturas de 20, 25, 30 y 35 °C. El análisis de la muestra original se realizó previa disolución por el método triácido (Barnes, 1969) y en recipiente a presión siendo posteriormente determinados los elementos mayoritarios por absorción atómica.

El proceso de alteración ácida de la sepiolita se puede representar por la siguiente reacción:



esta reacción pertenece al grupo de reacciones heterogéneas del tipo:



donde los subíndices s y l indican respectivamente fase sólida y líquida.

El análisis cinético de las curvas isotermas en todos los procesos heterogéneos puede describirse por la ecuación general:

$$g(\alpha) = k.t \quad (3)$$

donde  $\alpha$  es la fracción que ha reaccionado en el tiempo t y k es la constante de velo-

cidad de la reacción. En la Tabla 1 se resumen diversas expresiones de la ecuación (3) tomadas de la literatura según el mecanismo supuesto para la reacción, como la de primer orden ( $F_1$ ), difusión ( $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  y  $D_4$ ), de interfase ( $R_2$  y  $R_3$ ) y nucleación "random" ( $A_2$  y  $A_3$ ). La representación gráfica de  $g(\alpha)$  frente a t (ecuación 3) debe conducir a una línea recta cuya pendiente es la constante k de velocidad de la reacción.

Con objeto de determinar la cinética a partir del análisis de una simple isoterma, se han usado dos métodos: el de las curvas patrón en función del tiempo reducido

Tabla 1. Constante de velocidad (k), Energía de activación ( $E_a$ ) y coeficiente de correlación (r), calculados a partir del análisis isoterma de la disolución ácida de sepiolita en HCl 1N, a diferentes temperaturas por aplicación de diferentes mecanismos.

Mecanismo	Función g ( $\delta$ )	k20	r	k25	r	k30	r	k35	r	$E_a$	r	m
R	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	0,0281	0,9997	0,0335	0,9992	0,0455	0,9999	0,0664	0,9994	10,3	0,9852	1,11
2	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	0,0193	0,9995	0,0232	0,9990	0,0320	0,9998	0,0480	0,9998	10,9	0,9844	1,07
F	$-\ln(1-\alpha)$	0,0612	0,9992	0,0746	0,9985	0,1067	0,9993	0,1699	0,9998	12,3	0,9892	1,00
1	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	0,0785	0,9948	0,0852	0,9978	0,0996	0,9970	0,1272	0,9953	5,7	0,9717	2,00
A	$(1-n(1-\alpha))^{1/3}$	0,0725	0,9894	0,0756	0,9947	0,0825	0,9933	0,0980	0,9907	3,5	0,9554	3,00
3	$\alpha^2$	0,0160	0,9218	0,0225	0,9826	0,0406	0,9892	0,0763	0,9961	18,9	0,9898	0,62
D	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	0,0087	0,9770	0,0126	0,9794	0,0240	0,9851	0,0491	0,9921	20,9	0,9886	0,57
2	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	0,0021	0,9724	0,0032	0,9757	0,0064	0,9800	0,0124	0,9926	21,6	0,9933	0,54
D	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	0,0021	0,9724	0,0032	0,9757	0,0064	0,9800	0,0124	0,9926	21,6	0,9933	0,54
3	$\alpha^2$	0,0160	0,9218	0,0225	0,9826	0,0406	0,9892	0,0763	0,9961	18,9	0,9898	0,62
D4	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$	0,0021	0,9676	0,0029	0,9781	0,0057	0,9832	0,0119	0,9901	21,0	0,9842	0,57

(Sharp et al., 1966; Delmon, 1969) que representa  $\alpha$  frente a  $t/t_{0,5}$  ( $t_{0,5}$  es el tiempo necesario para  $\alpha=0,5$ ) y el de "ln.ln" que requiere la determinación de la pendiente m de la ecuación:

$$\ln [-\ln(1-\alpha)] = \ln B + m \ln t \quad (4)$$

donde B y m son constantes relacionadas con el tipo de mecanismo. Los valores de m suministrados por Hancock y Sharp (1972) para los diferentes modelos señalados anteriormente se incluyen en la Tabla

1, siendo representativos de cada uno de los modelos.

## Resultados y discusión

En la Figura 1 se ha representado el grado de reacción ( $\alpha$ ) de la sepiolita en medio ácido (HCl 1N) en función del tiempo a distintas temperaturas, tomando  $\alpha$  como el Mg liberado, expresado como porcentaje del MgO inicial de la muestra. Unas gráficas semejantes a las anteriores se obtuvieron con los datos correspondientes

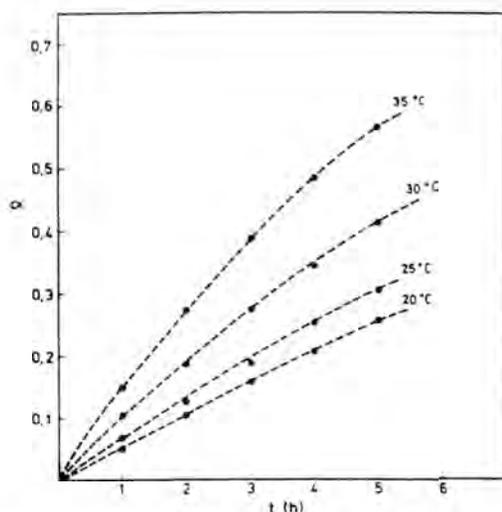


Figura 1. Variación del grado de MgO liberado de la sepiolita por HCl 1N, con el tiempo y la temperatura.

al empleo de HCl 0,1N, calculándose en este caso valores de la constante de velocidad aproximadamente la décima parte de los encontrados cuando se usó HCl 1N. Este resultado es similar al obtenido por Abdul-Latif y Weaver (1969) para paligorskita. Cuando se aplican las ecuaciones cinéticas indicadas en la Tabla 1 a los resultados experimentales que representan en la Figura 1, se obtienen, en todos los casos y a todas las temperaturas estudiadas, representaciones lineales con buenos coeficientes de correlación, lo que indica que los datos experimentales se adaptan bien a todas las ecuaciones cinéticas ensayadas como se muestra en la Tabla 1, si bien las definidas como  $A_2$  y  $A_3$  se ajustan peor que las demás. Los valores de energía de activación ( $E_a$ ), obtenidos al aplicar a cada una de las ecuaciones cinéticas anteriormente citadas la ecuación de Arrhenius, junto a los correspondientes coeficientes de correlación, se muestran en la Tabla 1.

A la vista de los resultados de la Tabla 1 parece haber más de un mecanismo capaz de explicar la reacción de disolución ácida

de la sepiolita en las condiciones estudiadas. En consecuencia, y como procedimiento para seleccionar el modelo cinético más adecuado al proceso estudiado, se ha usado la representación gráfica de tiempos reducidos, calculados de la Figura 1, comparándose en la Figura 2 para todas las curvas patrón. Asimismo, y con objeto de corroborar el modelo cinético obtenido como más probable para el proceso estudiado, se ha representado en la Figura 3  $\ln [-\ln(1-\alpha)]$  frente a  $\ln t$ , en función de los datos experimentales de acuerdo con el método "ln.ln", de donde se han calculado los correspondientes valores de  $m$  que se recogen en la Tabla 2. Los resultados de la Figura 2 parecen indicar que la disolución ácida de la sepiolita a temperaturas comprendidas entre 20 y 35 °C muestra un comportamiento ajustable a una cinética de primer orden para valores de  $\alpha \leq 0,6$ . Por otro lado, los resultados del análisis cinético de los datos de la isoterma al aplicar el método "ln.ln" parecen adaptarse en todo

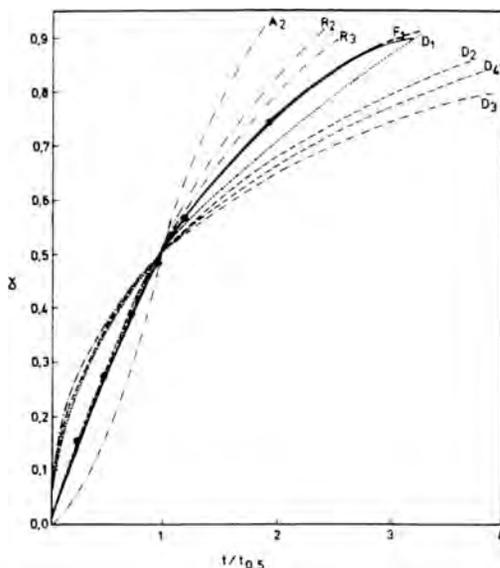


Figura 2. Comparación de los datos experimentales de la disolución ácida de la sepiolita a 35 °C con una serie de curvas standard de tiempo reducido.

Tabla 2. Resultados del análisis de la ecuación (4) a los datos de las isoterms de la Fig. 1.

T (°C)	m	r
20	1,04	0,9998
25	1,02	0,9982
30	0,98	0,9991
35	1,01	0,9998

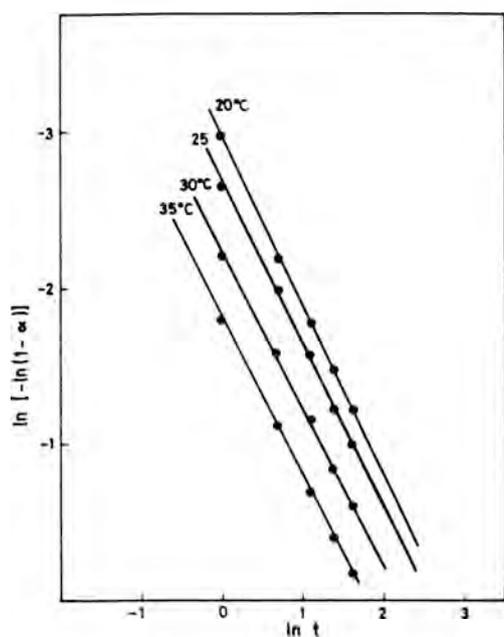


Figura 3. Representación gráfica de  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  frente a  $\ln t$  para la disolución ácida de sepiolita.

el rango de valores a una cinética de primer orden, como indican los valores de  $m$  obtenidos con los datos experimentales del presente estudio y comparados con los teóricos mostrados por Hancock y Sharp (1972) recogidos en la Tabla 1.

El valor de la energía de activación ( $E_a$ ) deducido al aplicar la ecuación correspondiente a una cinética de primer orden es de 12,3 Kcal/mol, que es algo más bajo que el

encontrado por Abdul-Latif y Weaver (1969) para paligorskita, indicando que la sepiolita es menos estable al ataque ácido que la paligorskita, como debe corresponder a su carácter trioctaédrico. Una explicación gráfica del proceso de disolución ácida de la sepiolita podría ser el que propone Levenspiel (1962) para sólidos muy porosos. Como la sepiolita es un sólido que posee una red no expandible, con gran cantidad de canales y, por tanto, estructura porosa, podría aplicarse el citado modelo de reacción continua considerándose una reacción lenta en un sólido poroso. En este modelo se supone que el sólido se ataca continua y progresivamente a través de toda la partícula al reaccionar el fluido en todo momento. La reacción descrita tendría lugar muy probablemente con diferente velocidad en diversos puntos de la partícula, aunque la suma total de todas ellas fuese la correspondiente a la calculada.

En resumen, puede concluirse que el proceso de disolución ácida de la sepiolita en las condiciones descritas parece estar determinado por un proceso cinético de primer orden, al ser el que mejor se adapta a los resultados obtenidos de todos los modelos ensayados.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido llevado a cabo gracias a la financiación concedida por la Junta de Andalucía.

#### Referencias

- Abdul-Latif, N. y Weaver, C.E. (1969). Kinetics of acid dissolution of palygorskite (attapulgitite) and sepiolite. *Clays and Clay Minerals*, 17, 169-178.
- Alvarez, A. (1984). Sepiolite: properties and uses. En A. Singer y E. Galán (Ed.). *Palygorskite sepiolite: Occurrences, Genesis and Uses*. Elsevier. Amsterdam.
- Bernas, B. (1968). A new method for de-

- composition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chem.*, 40, 1682-1686.
- Brauner, L. y Preisinger, A. (1950). Struktur und Entstehung des sepiolites. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 6, 120-140.
- Buchanan, A.S. y Oppenheim, R.C. (1968). The surface chemistry of kaolinite. I. Surface Leaching. *Aust. J. Chem.*, 21, 2367-2371.
- Corma, A.A.; Misfud, A. y Pérez, J. (1986). Etude cinétique de l'attaque acide de la sepiolite: modifications des propriétés texturales. *Clay Min.*, 21, 69-84.
- Delmon, B. (1969). Introduction a la Cinétique Heterogene. Ed. Tecnip, Paris.
- Fernández Alvarez, T. (1972). Activación de la sepiolita con ácido clorhídrico. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 11, 365-375.
- González, L.; Ibarra, L.M.; Rodríguez, A.; Moya, J.S. y Valle, F.J. (1984). Fibrous silica gel obtained from sepiolite by HCl attack. *Clay Minerals*, 19, 93-98.
- Hancock, J.D. y Sharp, J.M. (1972). Method of comparing solid state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, brucite and  $\text{BaCO}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 199-204.
- Henin, S. y Caillere, S. (1975). Fibrous Minerals in Soil Compounds. Vol.2. Inorganic Compounds. J.E. Gieseking (Ed.) Springer Verlag, Inc.
- Hermosín, M.C. y Cornejo, J. (1986a). Reacción de sepiolita calentada a 600 °C (anhidra) con diazometano. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 9, 131-134.
- Hermosín, M.C. y Cornejo, J. (1986b). Methylation of sepiolite and palygorskite with diazomethane. *Clays and Clay Minerals*, 34, 591-596.
- Jiménez López, J.; López González, J.D.; Ramírez Sáenz, A.; Rodríguez Reinoso, F.; Valenzuela Calahorro, C. y Zurita Herrera, L. (1978). Evolution of surface area in a sepiolite as a function of acid and heat treatments. *Clay Minerals*, 13, 375-382.
- Levenspiel, O. (1962). Chemical Reaction Engineering. Wiley, N.Y. p. 435.
- Lin, F.C. y Clemency, C.V. (1981). Dissolution kinetics of phlogopite. I. Closed system. *Clays and Clay Minerals*, 29, 101-108.
- Nagy, B. y Bradley, W.F. (1955). The structural scheme of sepiolite. *Am. Mineralogist*, 40, 885-892.
- Ramírez Oterino, A.; Cornejo, J. y Hermosín, M.C. (1984). Estudio cinético de la disolución ácida de la sepiolita. I Congreso Nacional de Ciencia del Suelo. Madrid. MOPU. Vol. 2, 959-970.
- Rautureau, M. y Tchoubar, C. (1976). Structural analysis of sepiolite by selected area electron diffraction relations with physico chemical properties. *Clays and Clay Minerals*, 24, 43-49.
- Rodríguez Reinoso, F.; Ramírez Sáenz, A.; López González, J.D.; Valenzuela Calahorro, C. y Zurita Herrera, L. (1981). Activation of a sepiolite with dilute solutions of  $\text{HNO}_3$  and subsequent heat treatment. *Clay Minerals*, 16, 315-323.
- Serratosa, J.M. (1973). Surface properties of fibrous clay minerals (palygorskite and sepiolite). Proc. Int. Clay Conf. Oxford, 99-109.
- Sharp, J.M.; Brindley, G.W. y Achar, B.N.N. (1966). Numerical data for some commonly used solid state reaction equations. *J. Am. Ceram. Soc.*, 49, 379-382.
- Singer, A. (1977). Dissolution of two Australian palygorskite in dilute acid. *Clays and Clay Minerals*, 25, 126-130.

## Evaluación de las fases no cristalinas en cerámicas arqueológicas por DRX

Javier HUERTAS, Francisco HUERTAS, José LINARES

Estación Experimental del Zaidín. C.S.I.C. Prof. Albareda 1. 18008 GRANADA.

**Abstract:** The semiquantitative mineralogical analysis of archaeological ceramics by XRD does not permit the estimation of amorphous phases if the reflecting power method is used. In the present work, calibration curves, specific for the diffraction equipment utilized, were obtained, and the regression equations of the percentages of each mineral phase on the areas of their diagnostic peaks were calculated.

Calibration curves were prepared for quartz, phyllosilicates, CaO and gehlenite. Calcite was determined by chemical analysis. Minor components were estimated taking into account their mass absorption coefficients. The amounts of amorphous phases was calculated by subtracting the amount of crystalline phases from 100.

The method was applied to artificial mixtures and the estimation of both crystalline and amorphous phases was good. If applied to fired sediments and archaeological ceramics, the method gives results which are in agreement with those expected from the firing processes.

**Keywords:** Amorphous phases, Archaeological ceramics, Semiquantitative analysis, X-ray diffraction.

**Resumen:** El análisis mineralógico semicuantitativo por DRX de cerámicas arqueológicas no permite la estimación de las fases amorfas si se emplea el método de los poderes reflectantes. En el presente trabajo se han elaborado curvas de calibrado del difractor, para obtener ecuaciones de regresión que permitan calcular el porcentaje de cada fase mineral en función de la medida del área de su pico diagnóstico.

Se han elaborado curvas de calibrado para cuarzo, CaO, filosilicatos y gehlenita. La calcita se determina químicamente. Las fases minoritarias se calculan teniendo en cuenta su coeficiente másico de absorción. La diferencia a 100% son los amorfos.

El método se ha aplicado a mezclas experimentales, obteniéndose una buena estimación de las fases cristalinas y de los amorfos. También se ha aplicado a sedimentos cocidos y cerámicas arqueológicas. Los resultados están de acuerdo con lo esperado en los procesos de cocción.

**Palabras clave:** Análisis semicuantitativo, Cerámicas arqueológicas, Difracción de rayos-X, Fases amorfas.

### 1. Introducción

El análisis mineralógico semicuantitativo por DRX de cerámicas arqueológicas suministra resultados muy valiosos para conocer el origen de los materiales arcillo-

sos, las temperaturas de cocción y tipo de procesos de cocción, etc.

Sin embargo, es normal encontrar resultados anómalos que son difícilmente explicables. Una razón que pudiera explicar esta divergencia puede ser la presencia

de fases amorfas o vítreas.

La aparición de fases amorfas debe ser normal durante la cocción de sedimentos arcillosos, ya que entre 500 y 700°C se producirá la deshidroxilación de los minerales de la arcilla (Brindley & Lemaitre, 1987), aunque hay casos en que algunas micas resisten temperaturas superiores. A temperaturas algo más altas, y si existen carbonatos, comienzan las reacciones para formar gehlenita, dióxido, wollastonita, etc., que pueden pasar por un estado inicial pre-cristalino (Capel et al., 1985). Finalmente a temperaturas superiores a 1000°C pueden formarse meniscos de vidrio o fundir en parte toda la pieza cerámica (Barahona, 1974; Barahona et al., 1985).

Si el método de análisis semicuantitativo no tiene en cuenta estas fases no cristalinas se pueden cometer errores muy importantes.

En este trabajo se propone un método para la deducción de la composición mineralógica y la cuantificación del vidrio existente en materiales cerámicos. Se basa en la medida de las áreas de una serie de reflexiones diagnóstico de los materiales cristalinos presentes en la cerámica y en el empleo de ecuaciones en las que se relacionan el área con el porcentaje de cada mineral.

Aunque en mineralogía se suelen emplear metodologías similares, sin embargo, no se conoce su aplicación a problemas de cerámicas arqueológicas.

## 2. Materiales

Para el establecimiento de las curvas de calibrado se han empleado los siguientes materiales:

- \* Cuarzo: Cuarzo Fisher, molido y tamizado entre 63 y 200  $\mu\text{m}$ .
- \* Calcita: PanReac, precipitada químicamente.
- \* CaO: Obtenido por calcinación prolongada de la calcita a 1000°C y conservado en atmósfera seca.

- \* Sedimentos: Se recogieron dos muestras de sedimentos arcillosos en las proximidades de la Cueva del Coquino (Loja, Granada), cuya composición es similar a la de materiales de origen cerámico. Uno se clasifica como calcáreo (SC2) y el otro como poco calcáreo (SC5).
- \* Iilita: Correspondiente a la fracción <2  $\mu\text{m}$  extraída de los sedimentos SC2 y SC5.
- \* Gehlenita: Preparada sintéticamente a partir de iilita y calcita cocidas 1000°C durante dos horas.

La granulometría de estos materiales es similar a la que se indica para el cuarzo Fisher

## 3. Métodos

### 3.1. Calibrado del equipo de difracción de rayos-X.

Para los análisis por DRX se ha empleado un difractómetro Philips PW 1730, equipado con contador de centelleo y discriminador de altura de impulsos. Se trabajó en las siguientes condiciones: 35 kV de tensión, 40 mA de intensidad, anticátodo de Cu, monocromador de grafito, rendija de ventana de 1°, rendija de contador de 0.1°, velocidad de registro de 2°/minuto, sensibilidad 10<sup>3</sup>, 2x10<sup>3</sup>, 4x10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup> y 2x10<sup>4</sup>, y constante de tiempo 2.

Empleando cuarzo Fisher se realizaron una serie de difractogramas a diferente sensibilidad para estudiar su influencia sobre las áreas de las reflexiones, encontrándose una buena proporcionalidad. También se seleccionó la reflexión 4.26 Å del cuarzo para la cuantificación del mismo ya que presenta menores influencias experimentales y mineralógicas. Se midieron las siguientes áreas para las reflexiones del cuarzo: 4.26 Å, 419 mm<sup>2</sup>; 2.45 Å, 159 mm<sup>2</sup>; 2.285 Å, 146 mm<sup>2</sup>; 2.23 Å, 80 mm<sup>2</sup>, y 2.12 Å, 114 mm<sup>2</sup>. Este y los restantes difractogramas se rodaron a una sensibilidad de 2x10<sup>3</sup>.

Para el estudio de las diversas espe-

cies mineralógicas se midieron las reflexiones siguientes: Cuarzo, 4.26 Å; Filosilicatos, 4.45 Å; Feldespato-K, 3.25 Å; Plagioclasa, 3.20 Å; Wollastonita, 2.98 Å; Gehlenita, 2.85 Å; y Cao, 2.405 y 2.78 Å, medidos a  $2 \times 10^3$ .

### 3.2. Determinación de la calcita

La calcita se determinó volumétricamente en cada muestra, por el método de Barahona et al. (1984), basado en la medida del  $\text{CO}_2$  desprendido al tratar la muestra con HCl (1:1). Se obtuvo 41% para el sedimento SC2 y 8% para el SC5.

### 3.3. Mineralogía de las muestras naturales.

Las cantidades de las fases minerales minoritarias se determinaron, en primera aproximación, por medida de áreas y reparto proporcional a la suma total de áreas. Esto se realizó para feldespato y plagioclasa.

Los componentes mayoritarios en los sedimentos se determinaron por DRX, empleando el método de dilución, en este caso con cuarzo. La razón de emplearlo es que su coeficiente másico de absorción es similar al del resto de los minerales presentes, por lo que su adición a la muestra no ocasiona una variación importante de la absorción y, por tanto, de la respuesta de la muestra.

Se parte de 400 mg de sedimento y se efectúan adiciones de cuarzo entre el 10 y 300 % del peso inicial de muestra. Cada mezcla se rueda por triplicado y todos los diagramas se obtienen, preferentemente, a la misma sensibilidad. En cada diagrama se miden las áreas de las reflexiones diagnóstico.

Mediante programas de ajuste matemático de curvas se estudia la variación del área de la reflexión diagnóstico de una fase mineralógica frente al porcentaje de cuarzo diluido en la muestra y supuesto cero el contenido de éste en el sedimento (%Q a 0). La extrapolación a área cero nos

da el contenido en el sedimento natural del mineral estudiado. Juntamente con la curva de regresión, se indica el error típico de la estima, cuyo valor viene dado por la siguiente ecuación (Spiegel, 1969):

$$s_{y.x} = \sqrt{\frac{\sum(Y - Y_{est})^2}{GL}}$$

siendo GL el número de grados de libertad del sistema (numero de parejas de datos menos número de parámetros a determinar). Así, para el cuarzo:

$$Y = \text{Area (4,26)} \quad X = \% \text{ Q a O}$$

SC2	Y = 41.41 + 3.08 X r = 0.983 Error típico = 16.38 $X_0 = 13.43$ Cuarzo en SC2 = 13.4%
SC5	Y = 45.99 + 2.81 X r = 0.987 Error típico = 8.70 $X_0 = 16.34$ Cuarzo en SC5 = 16.3%

En los sedimentos estudiados la única fase mineral desconocida ahora son los filosilicatos, que se pueden deducir por diferencia de la suma a 100%. La mineralogía resultante para el sedimento SC2 es: filosilicatos, 43%; cuarzo, 13%; Feldespato-K, 2%; plagioclasa, 1%, y calcita, 41%. Para el SC5 se obtiene: filosilicatos, 75%; cuarzo, 16%; feldespato-K, 1%, plagioclasa, trazas, y calcita, 8%.

## 4. Curvas de calibrado

En principio se elaboraron curvas de calibrado para muestras calcáreas y no calcáreas, según procedieran de la dilución del sedimento SC2 o del SC5, respectivamente. No obstante se observó que los datos de área frente a porcentaje de mineral forma-

ban una serie continua entre ambos grupos de muestras. Por esta razón se reunieron y ajustaron como un único conjunto (tabla 1).

La curva de calibrado del CaO se estableció por medio de la preparación de mezclas CaO - cuarzo, entre 0 y 40 % de CaO, y la medida de las áreas de las reflexiones 2.78 y 2.405 Å (tabla 2).

Para establecer la curva de la gehlenita se procedió de forma similar a como se hizo inicialmente con el cuarzo. Se cocieron los

Tabla 1. Dilución de los sedimentos con cuarzo. Porcentaje de cuarzo y filosilicatos, y sus áreas respectivas.

	Area %Q	Area 4.26 A	Area %Fil.	Area 4.45 A
SC2	13,4	40,9	42,6	72,4
"	13,4	49,0	42,6	88,8
"	13,4	42,6	42,6	71,0
"	21,3	78,3	38,7	73,1
"	21,3	80,5	38,7	76,1
"	21,3	80,5	38,7	70,5
"	33,4	114,4	32,8	57,8
"	33,4	114,0	32,8	57,8
"	33,4	100,3	32,8	57,6
"	42,3	139,5	28,4	49,1
"	42,3	113,4	28,4	57,8
"	42,3	153,5	28,4	65,6
"	65,4	209,1	17,0	38,4
"	65,4	200,2	17,0	41,6
"	65,4	230,4	17,0	32,7
"	78,4	289,8	10,7	27,5
"	78,4	287,3	10,7	25,0
"	78,4	306,8	10,7	30,2
SC5	16,0	46,0	75,0	130,0
"	16,0	46,0	75,0	108,0
"	16,0	48,0	75,0	112,0
"	23,6	65,0	68,2	100,0
"	23,6	84,0	68,2	121,0
"	23,6	65,0	68,2	130,0
"	35,4	102,0	57,7	120,0
"	35,4	104,0	57,7	100,0
"	35,4	126,0	57,7	108,0
"	44,0	150,0	50,0	100,0
"	44,0	150,0	50,0	90,0
"	44,0	127,0	50,0	95,0
"	58,0	189,0	37,5	85,0
"	58,0	196,0	37,5	81,0
"	58,0	190,0	37,5	83,0
"	72,0	290,0	25,0	57,0
"	72,0	279,0	25,0	56,0
"	72,0	280,0	25,0	57,0

Q= Cuarzo; Fil.= Filosilicatos

Tabla 2. Area de las reflexiones del CaO.

% CaO	Area 2.78 A	Area 2.405 A
5,0	7,0	23,4
5,0	10,6	25,2
10,0	20,4	56,0
10,0	22,0	66,0
20,0	38,0	100,0
20,0	36,0	100,0
30,0	57,0	136,0
30,0	54,0	134,0
40,0	56,8	166,0
40,0	63,0	158,0

sedimentos a 1000°C durante dos horas y se realizaron diluciones con gehlenita sintética. Los valores empleados se recogen en la tabla 3.

Las curvas de calibrado obtenidas para estas cuatro fases minerales se presentan en la tabla 4.

Además de estas fases minerales mayoritarias, en piezas cerámicas se pueden encontrar otros minerales. La cuantificación de éstos se puede realizar mediante las curvas de calibrado obtenidas para los mayoritarios. La respuesta de los rayos-X a un determinado mineral depende, entre otros factores, de su estructura cristalina y de su composición (Klug & Alexander, 1954). La influencia de la composición a través de la absorción de la radiación por la materia se refleja en el Coeficiente Másico de Absorción (CMA). Podemos aproximar la cuantificación de una especie mineral por medio de la curva de calibrado correspondiente a otra fase de estructura cristalina y CMA parecidos. Dada la concentración relativamente baja de estos minerales, el error cometido en la cuantificación será inferior al error debido a las medidas en el difractograma.

A partir de la composición química de cada uno de los minerales y los valores del CMA de los diversos elementos (Klug & Alexander, 1954), se puede calcular el CMA de los minerales que nos interesen, por ser el CMA una propiedad aditiva. Los

Tabla 3. Dilución con gehlenita de los sedimentos cocidos. Área de la gehlenita.

Sedimento SC2		Sedimento SC5	
% G	Área 2.85 A	% G	Área 2.85 A
48,0	161,7	12,0	28,0
48,0	158,1	12,0	29,3
48,0	158,1	12,0	38,9
50,0	148,8	15,8	48,4
50,0	144,0	15,8	57,0
50,0	144,0	15,8	44,8
52,0	156,0	19,3	68,4
52,0	150,0	19,3	61,2
52,0	162,0	19,3	47,6
56,8	171,0	28,0	82,4
56,8	184,8	28,0	91,0
56,8	172,8	28,0	102,0
62,7	174,0	38,7	120,9
62,7	195,2	38,7	118,4
62,7	198,0	38,7	128,0
70,0	207,0	52,0	176,4
70,0	198,0	52,0	165,0
70,0	212,4	52,0	165,0

G. = Gehlenita

Tabla 4. Ecuaciones de ajuste Área-% Mineral.

X(%)	Y(Área)	Ecuación	r	E.tip.	n°
Fil.	4.46A	$\ln Y = 1.449 + 0.734 \ln X$	0.986	8.33	(1)
Q	4.26A	$Y = -1.139 + 3.277 X$	0.983	10.46	(2)
Geh.	2.85A	$\ln Y = 1.002 + 1.032 \ln X$	0.986	9.53	(3)
CaO	2.78A	$Y = 0.731 + 1.634 X$	0.996	1.95	(4)
	2.405A	$\ln Y = 1.734 + 1.042 \ln X - 0.030 (\ln X)^2$	0.992	7.99	(5)

Fil. = filossilicatos; Q. = cuarzo; Geh. = gehlenita  
r = coef. correlación; E.tip. = error típico; n° = ecuación

resultados obtenidos son: Ilita, 43; Cuarzo, 35; Feldespato-K, 49; Plagioclasa (Anortita), 54; Calcita, 74; Dolomita, 20; Wollastonita, 79; Diópsido, 33; y Gehlenita, 71. Así pues, feldespato-K y plagioclasa se pueden cuantificar en la curva del cuarzo, mientras que la wollastonita se puede cuantificar en la curva de la gehlenita. Para corregir la variación de absorción debida a la diferencia de composición, el área del mineral que se va a calcular se multiplica

por el CMA del mineral para el que se calculó la curva, dividido por el CMA del propio mineral. Así, para el feldespato, su área se multiplica por  $CMA (SiO_2) / CMA (F-K)$ .

De esta manera, a partir de la medida de áreas de las reflexiones de un análisis mineralógico por DRX y de una calcimetría, se pueden cuantificar las fases minerales presentes en una pieza cerámica. Por diferencia hasta 100% se calculan el contenido en vidrio y amorfos (fig. 1).

Para comprobar la fiabilidad del método se prepararon cuatro mezclas con calcita, cuarzo y material amorfo en cantidades conocidas. Seguidamente se les aplicó el esquema de trabajo propuesto. En la tabla 5 se puede observar el acuerdo obtenido entre la composición real de las mezclas y la estimada. Por esto se puede decir que el método es apropiado para análisis semicuantitativo por DRX, determinándose las fases cristalinas y las amorfas, en cerámicas arqueológicas y materiales de composición y fabricación similares.

## 5. Aplicaciones arqueológicas

Se han preparado una serie de piezas cerámicas elaboradas con el sedimento SC2. Se han cocido durante 2 horas, a 700, 800, 900, y 1000°C. Posteriormente se cuantificó la mineralogía por DRX, según el método de los poderes reflectantes y reparto de

Tabla 5. Aplicación del método propuesto a mezclas experimentales de composición conocida.

Nº	Real			Estimado		
	Calc.	Q.	Amf.	Calc.	Q.	Amf.
1	55	5	40	55	5	40
2	55	17	28	55	18	27
3	55	26	19	55	27	18
4	55	35	10	55	35	10

Nº de mezcla; Calc. = Calcita; Q. = Cuarzo; Amf. = Amorfos

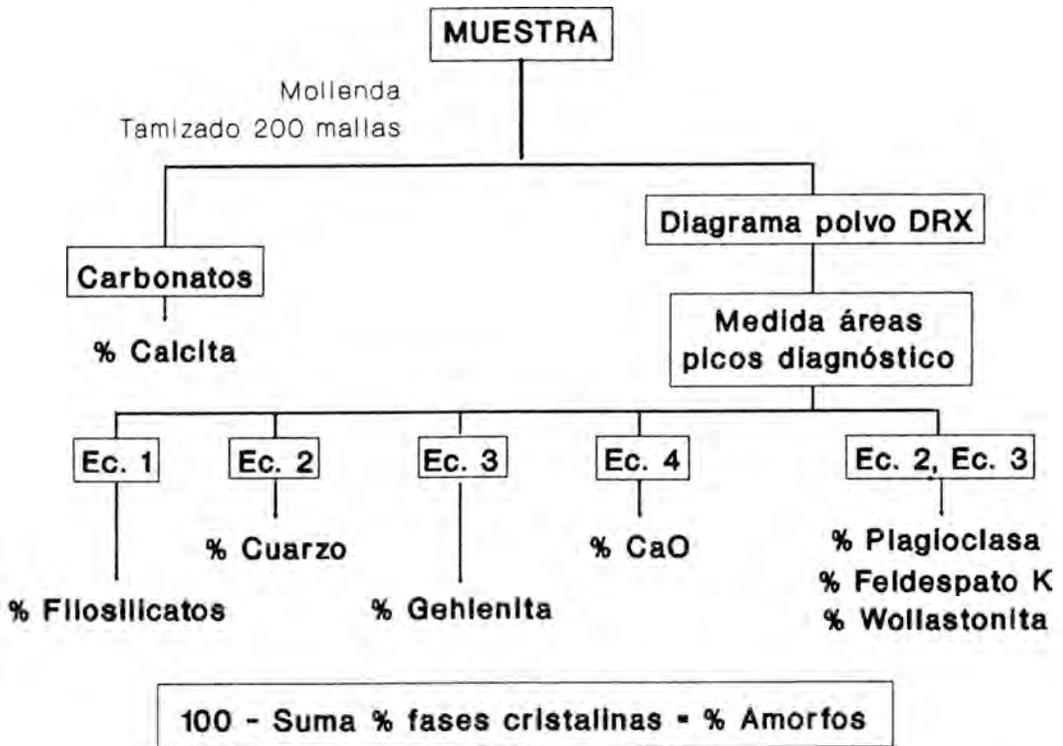


Figura 1. Esquema de trabajo.

áreas a 100, y siguiendo el método propuesto en este trabajo. Los resultados se dan en la tabla 6. Para comparar con el proceso real se estudia la evolución de las áreas de los picos diagnóstico de los minerales.

Durante el proceso de cocción se produce la destrucción de los filosilicatos y carbonatos, así como la formación de fases de alta temperatura, como consecuencia de las reacciones en estado sólido. En cuanto al material amorfo, se forma a partir del material resultante de la destrucción de especies minerales y debe cristalizar para formar las fases de alta temperatura.

La cuantificación por reparto a 100 de la suma de áreas plantea ya el citado problema del vidrio. Se observan también dos anomalías con respecto a la evolución de las áreas. La primera es el "aumento" que experimenta el porcentaje de ilita al

ascender la temperatura hacia los 900°C. En segundo lugar, se observa un aumento del cuarzo con la temperatura, que no se corresponde con la variación del área de su pico. La aparición de fases de alta temperatura se refleja adecuadamente.

Ambos problemas no surgen al cuantificar según el método ahora propuesto, ya que refleja convenientemente la variación de las fases minerales y resuelve la cuantificación de amorfos. La ilita se destruye de manera progresiva durante el calentamiento; a 900°C se estabiliza, quedando sólo una pequeña cantidad. El cuarzo disminuye ligeramente, pudiendo decirse que permanece casi constante. Las fases de alta temperatura aparecen entre 800 y 900°C, pero con porcentajes mayores que por el método anterior.

Los vidrios experimentan un aumento espectacular hasta que la temperatura alcan-

Tabla 6. Análisis mineralógico del sedimento SC2 cocido. Diferencias entre el método convencional y el propuesto.

T (°C)		Fil	Q	F-K	Plag	Calc	W+D	Gehl	CaO	Hem	Suma	Amf
Natural	A (mm <sup>2</sup> )	78	44	10	5	-	-	-	-	-		
	% <sup>(1)</sup>	50	7	1	1	41	-	-	-	-	100	?
	% <sup>(2)</sup>	43	13	2	1	41	-	-	-	-	100	0
700	A (mm <sup>2</sup> )	60	28	13	6	-	-	-	20	7		
	% <sup>(1)</sup>	56	11	2	1	27	-	-	2	1	100	?
	% <sup>(2)</sup>	29	9	3	2	27	-	-	4	1	75	25
800	A (mm <sup>2</sup> )	51	21	11	7	-	-	-	52	23		
	% <sup>(1)</sup>	68	10	3	1	7	-	-	7	4	100	?
	% <sup>(2)</sup>	23	7	3	2	7	-	-	10	4	56	44
900	A (mm <sup>2</sup> )	9	20	8	13	-	21	33	68	22		
	% <sup>(1)</sup>	23	21	5	4	8	6	9	17	7	100	?
	% <sup>(2)</sup>	3	7	2	3	8	7	11	14	7	62	38
1000	A (mm <sup>2</sup> )	10	25	13	8	-	75	88	72	28		
	% <sup>(1)</sup>	19	16	5	2	4	14	17	14	9	100	?
	% <sup>(2)</sup>	3	8	3	2	4	25	29	15	9	98	2

(<sup>1</sup>) Mineralogía según el método de poderes reflectantes

(<sup>2</sup>) Mineralogía según el método aquí propuesto

Fil. filossilicatos; Q. cuarzo; F-K. feldespato K; Plag. plagioclasa; Calc. calcita (calculada químicamente); W+D. wollastonita + diópsido; Gehl. gehlenita; Hem. hematites; Amf. amorfos.

za los 800°C, a causa de la destrucción de fases cristalinas, como es la ilita. A partir de esta temperatura disminuyen rápidamente hasta casi desaparecer, como consecuencia del inicio de las reacciones de formación de fases de alta, las cuales consumen preferentemente el vidrio con respecto al material ordenado, y dan lugar a la recristalización de la muestra.

También se ha aplicado el método propuesto a un grupo de cerámicas arqueológicas, procedentes de la Cueva del Coquino (Loja, Granada) y de composiciones diversas. En la tabla 7 se muestran las discrepancias entre los resultados obtenidos por ambas metodologías de análisis. Destacan en el método propuesto los

menores valores estimados para los filossilicatos y la estimación de los amorfos, ambos de acuerdo con los fenómenos producidos durante la cocción.

Para el empleo de las ecuaciones en otro equipo de difracción u otras condiciones de trabajo, se necesita corregir las áreas de las reflexiones. Para ello es necesario rodar un diagrama de cuarzo y correlacionar las áreas de sus reflexiones con las presentadas en la metodología de este trabajo. Se obtiene así un factor de proporcionalidad que permite situar los difractogramas en condiciones similares a aquellas en que se obtuvieron las ecuaciones de cálculo de fases minerales.

Tabla 7. Análisis mineralógico de cerámicas arqueológicas. Diferencias entre el método convencional y el propuesto.

Muestra		Fil	Q	F-K	Plag	Calc	W+D	Gehl	CaO	Suma	Amf
I-1	A (mm <sup>2</sup> )	50,9	60,6	21,8	38,8	-	-	4,9	-		
	% (1)	71,0	16,0	6,0	3,0	3,0	-	1,0	-	100	?
	% (2)	24,0	19,0	2,0	1,0	3,0	-	2,0	-	51	49
I-47	A (mm <sup>2</sup> )	48,5	28,6	-	9,7	-	-	14,5	-		
	% (1)	46,0	6,0	-	1,0	46,0	T	1,0	T	100	?
	% (2)	22,0	9,0	-	2,0	46,0	T	7,0	T	86	14
I-93	A (mm <sup>2</sup> )	31,1	46,5	9,7	6,5	-	4,9	-	-		
	% (1)	68,0	22,0	4,0	1,0	5,0	T	-	T	100	?
	% (2)	13,0	15,0	1,0	2,0	5,0	2,0	-	T	38	62
II-129	A (mm <sup>2</sup> )	60,0	55,3	6,5	33,9	-	-	-	-		
	% (1)	59,0	16,0	1,0	3,0	21,0	-	-	-	100	?
	% (2)	29,0	17,0	2,0	7,0	21,0	-	-	-	76	24
S-273	A (mm <sup>2</sup> )	52,4	46,6	9,3	22,3	-	-	4,9	-		
	% (1)	77,0	14,0	4,0	2,0	2,0	-	1,0	-	100	?
	% (2)	24,0	15,0	1,0	5,0	2,0	-	1,0	-	48	52
S-264	A (mm <sup>2</sup> )	60,6	45,6	14,5	7,3	-	9,7	8,7	-		
	% (1)	73,0	15,0	1,0	1,0	8,0	1,0	1,0	-	100	?
	% (2)	30,0	14,0	3,0	2,0	8,0	3,0	3,0	-	63	37

(1) Mineralogía según el método de poderes reflectantes

(2) Mineralogía según el método aquí propuesto

Fil. filosilicatos; Q. cuarzo; F-K. feldespato K; Plag. plagioclasa; Calc. calcita (calculada químicamente); W+D. wollastonita + diópsido; Gehl. gehlenita; Hem. hematites; Amf. amorfos; T. trazas.

## Referencias

- Barahona, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- y colaboradores (Grupo de Trabajo y Normalización de Métodos Analíticos del C.S.I.C.), (1984): Determinaciones analíticas en suelos. Normalización de Métodos IV: Determinación de carbonatos. I Congreso Nacional de Suelos, Madrid, 1,
- , Huertas, F., Pozzuoli, A. & Linares, J. (1985): Firing properties of ceramic clays of Granada Province, Spain. *Miner. Petrogr. Acta*, 29-A, 577-590.
- Brindley, G.W. & Lemaître, J. (1987): Thermal, oxidation and reduction reactions of clay minerals, in "Chemistry of clays and clay minerals". A.C.D. Newman, Mineralogical Society monograph n° 6, ed. Longman Scientific & Technical, 319-370.
- Capel, J., Huertas, F. & Linares, J. (1985): High temperature reactions and use of Bronze Age pottery from La Mancha, Central Spain. *Miner. Petrogr. Acta*, 29-A, 563-575.
- Klug, H.P. & Alexander, L.E. (1954): X-ray diffraction procedures. For polycrystalline and amorphous materials. John Wiley & Inc, Nueva York, U.S.A., 716p.
- Spiegel, M.R. (1969): Teoría y problemas de estadística. Serie de Compendios Schaum. McGraw-Hill, Colombia, 377p.

## La DRX y el análisis de imagen en el estudio de cerámicas arqueológicas. Aplicación a las cerámicas neolíticas de Alonso Norte (Alcañiz, Teruel)

M<sup>a</sup> Dolores GALLART MARTI; M<sup>a</sup> Pilar MATA CAMPO y Francisco LOPEZ-AGUAYO

Dpto. Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza. Pza. S. Francisco s/n. 50009 Zaragoza.

**Abstract:** XRD and image analyser are two complementary techniques to study archaeological ceramics, since it is possible to obtain several data on the nature of the used materials, firing temperature and the alterations during burial, as well as to study the temper from a morphological point of view. In both instances it is necessary the statistical treatment of the results, especially by cluster analysis.

The application of these techniques to 16 samples of neolithic potteries of "Alonso Norte" (Alcañiz, Teruel) has allowed to establish two different groups of ceramics, with calcite and quartz as tempers; in both instances it appears to have a temper addition.

**Key words:** X-ray diffraction, Image analyser, Neolithic ceramics.

**Resumen:** La DRX y el análisis de imagen son dos técnicas complementarias en el estudio de cerámicas arqueológicas, ya que, de una parte, se pueden obtener datos sobre la naturaleza de los materiales usados, temperaturas de cocción y alteraciones ocurridas en el enterramiento y, de otra, estudiar el desgrasante desde un punto de vista morfológico. En ambos casos, es necesario el tratamiento estadístico de los resultados, especialmente con análisis cluster.

La aplicación de estas técnicas a 16 muestras de cerámicas neolíticas de un yacimiento del área de Alcañiz (Teruel) ha permitido establecer dos grupos diferentes de cerámicas, con calcita y cuarzo como desgrasantes; en ambos casos parece existir una adición de desgrasante.

**Palabras clave:** Difracción de Rayos X, Análisis de Imagen, Cerámicas Neolíticas.

### Introducción

La aplicación del análisis mineralógico al estudio de cerámicas arqueológicas es un método que se ha venido desarrollando sistemáticamente para el conocimiento de aspectos tales como: naturaleza de los materiales utilizados, temperatura de cocción, alteraciones producidas en el enterramiento, etc., (Gallart y López-Aguayo, 1988b). En este sentido, el análisis semi-cuantitativo por DRX posibilita la clasifi-

cación de cerámicas en un yacimiento determinado, usando técnicas estadísticas adecuadas, análisis cluster, (Gallart y López-Aguayo, 1988a). Toda esta información, junto con el análisis del desgrasante, permite el conocimiento de su tecnología de fabricación.

El análisis del desgrasante y la textura de la cerámica, se ha venido estudiando con técnicas petrológico-sedimentarias, centrándose principalmente en medidas y distribuciones de tamaños. Actualmente el uso de

técnicas de análisis de imagen (Middleton et al., 1985), permite obtener, de manera rápida y fiable, gran número de parámetros (diámetros, áreas, contornos, ángulos, etc.), que son directamente informatizados. Esto permite también la clasificación de las cerámicas en razón de la distribución de los tamaños de grano (Leese, 1983) y el análisis sistematizado de parámetros morfológicos.

### Metodología

El método aplicado de trabajo consiste en:

a) Estudio microscópico de las cerámicas con un estereomicroscopio Citoval Zeiss Jena, que incluye el análisis de la decoración, color, textura, tratamiento de las superficies y tipo de desgrasante utilizado.

b) Análisis mineralógico cualitativo y semicuantitativo por DRX con un equipo Philips, modelo PW 1730. La caracterización mineralógica se realizó aplicando las técnicas de polvo cristalino y agregado orientado. Para el reconocimiento de los minerales de la arcilla se efectuó la eliminación de calcita con ácido acético 2N, así como los tratamientos usuales con etilenglicol.

c) Análisis textural con un analizador de imagen modelo IMCO 500 Kontron Bild Analyse consistente en la digitalización de 16 microfotografías (fig.1) de secciones cerámicas, un proceso de segmentación para obtener una imagen binaria de los granos de desgrasante, a partir de la cual se midieron los parámetros, área, perímetro, diámetro máximo y diámetro mínimo. El número total de granos medidos para las muestras oscila entre 200 y 300.

d) Tratamiento estadístico que incluye la aplicación del análisis cluster para la clasificación de las cerámicas según su composición mineralógica. Por otra parte, el elevado número de datos obtenidos del análisis textural obliga a un procesamiento

informático y estadístico de los mismos. Trabajos previos (Middleton et al., 1985; Streeten, 1982; Leese, 1983) demuestran la necesidad de seleccionar los parámetros de una forma adecuada, por lo que en este trabajo se eligieron, diámetro máximo (mm.), área (mm<sup>2</sup>), relaciones diámetro mínimo / diámetro máximo (esfericidad) y relaciones áreas/perímetro (redondez: consistente en la relación entre el área circular, deducida del perímetro, y el área real).

El análisis estadístico incluye el cálculo de las medias, máximos y mínimos y distribuciones de frecuencia de los diámetros máximos y las áreas, y el análisis cluster de la distribución de frecuencia del diámetro máximo.

### Materiales

El material cerámico procede de las excavaciones en el yacimiento arqueológico de Alonso Norte, (Alcañiz, Teruel), (Benavente & Andrés, 1985). Consta de pequeños fragmentos muy erosionados y bastante deteriorados. Las formas de las vasijas son difícilmente reconstruibles. No existe una estratigrafía en profundidad del yacimiento y, por lo tanto, los materiales se hallaron en un mismo nivel, a escasa profundidad de la superficie del suelo (30-40 cm.). Los criterios seguidos para hacer una selección de este material están basados en el grado de conservación y en la decoración. De esta forma se seleccionaron 16 fragmentos cerámicos cuyas siglas de excavación son: AN.2D'-434, AN.1C'-995, AN.3C'-669, AN.3A'-522, AN.1C'-996, AN.2A'-523, AN.2D'-432, AN.1C'-1, AN.2D'-431, AN.3B'-647, AN.1A-3, AN.1C'-995, AN.2D'-430, AN.3B'-646, AN.2D'-433, AN.3A-2. En este trabajo se ha simplificado la nomenclatura numerándolas del 1 al 16.

Las características externas de las cerámicas están resumidas en la tabla I. Las superficies de los fragmentos cerámicos se encuentran bastante deterioradas, no obs-

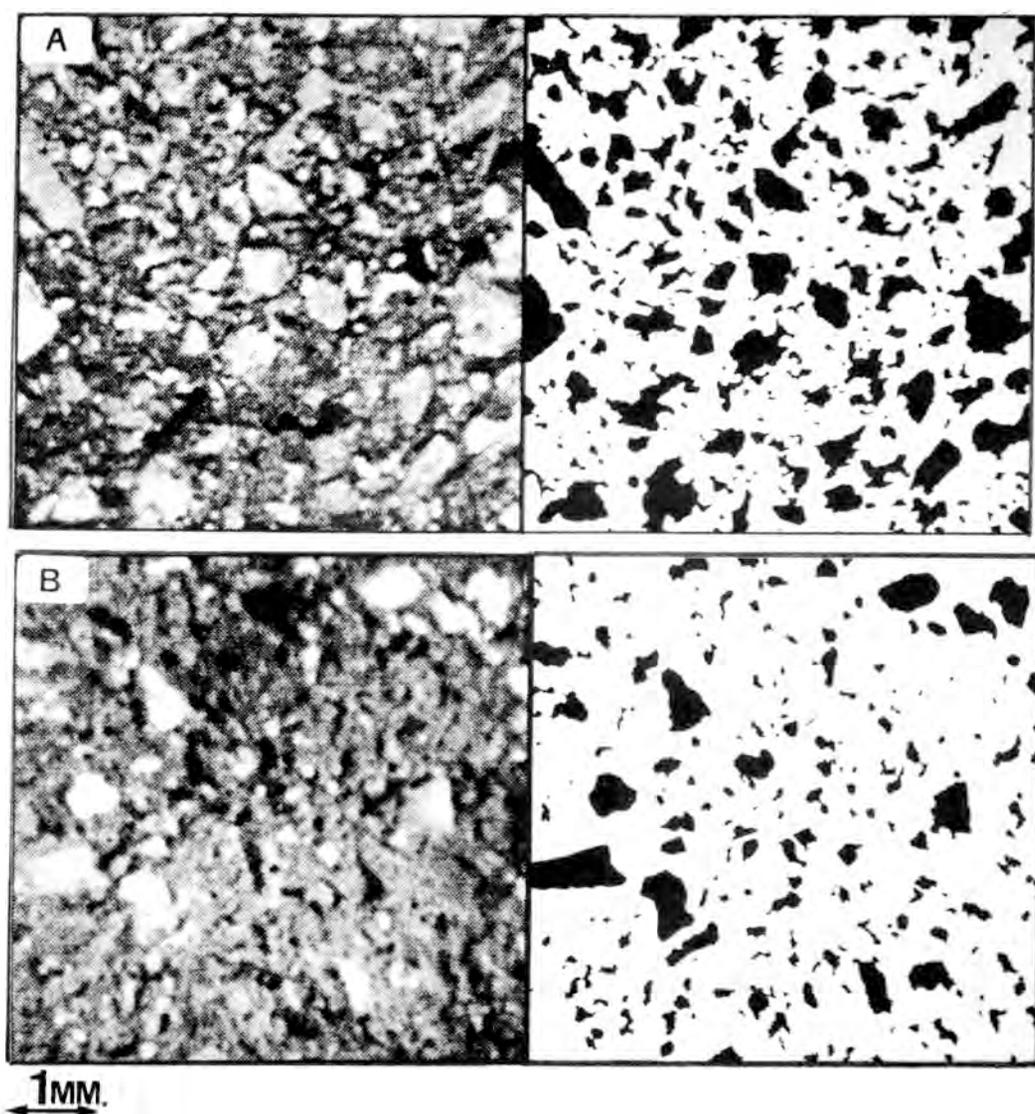


Figura 1: A -Muestra 11 (desgrasante calcita). B -Muestra 13 (desgrasante cuarzo)

Izda: imágenes digitalizadas de los fragmentos cerámicos. Dcha: imágenes segmentadas donde se observan los granos de desgrasante medidos.

tante, la abundancia de afloramientos de granos del desgrasante de la pasta parece indicar que fueron simplemente alisadas.

Los tipos de decoración son principalmente impresiones combinadas con acanalados. En algunas aparecen unas perforaciones de forma cónica, probablemente

realizadas con un punzón desde la parte exterior del recipiente, estando ya totalmente seco, antes de la cocción o incluso después de la misma.

La coloración de las pastas varía en la gama de negros y grises y la de pardos y pardo rojizos, siendo frecuente el gris y

Tabla 1. Características exteriores de las cerámicas

MUESTRA	DECORACION	SUPERFICIES	ESPESOR	COLOR
1	ACANALADA IMPRESA	ALISADAS	6-9	PARDO OSCURO.DOS PEQUEÑAS CAPAS EXTERIOR E INTERIOR PARDO ROJIZAS
2	ARRANQUE ASA CORDON	ALISADAS	9.5	GRIS OSCURO.PEQUEÑA CAPA EXT.PAR- DO ROJIZA.CAPA INT. PARDUZCA.
3	ACANALADA IMPRESA	ALISADAS	7.8	GRIS OSCURO.DOS PEQUEÑAS CAPAS INT.Y EXT. PARDO ROJIZAS.
4	ACANALADA IMPRESA	ALISADAS	8-8.5	GRIS OSCURO.DOS PEQUEÑAS CAPAS INTERIOR Y EXTERIOR PARDAS.
5	INCISA	ALISADAS	7-7.5	PARDO PEQUEÑA CAPA EXTERIOR PARDO ROJIZA.CAPA INTERIOR GRIS.
6	-	ALISADAS	5.6-7.5	NEGRO
7	ACANALADA IMPRESA	ALISADAS	9.3-10.2	GRIS OSCURO.DOS PEQUEÑAS CAPAS EX TERIOR E INTERIOR PARDO ROJIZAS
8	IMPRESA	ALISADAS	8.6-9.1	PARDO - ROJIZA
9	ACANALADA IMPRESA	ALISADAS	8.6-9.2	PARDO OSCURO.DOS PEQUEÑAS CAPAS EXTERIOR E INTERIOR PARDO ROJIZA
10	IMPRESA	ALISADAS	8.6-10	NEGRO
11	IMPRESA PERFORACION	ALISADAS	8.6-10	GRIS OSCURO
12	PERFORACION	ALISADAS	8.5-9.7	GRIS OSCURO
13	IMPRESA AM- PLIOS ACANA.	ALISADAS	7.3-7.7	PARTE EXTERIOR PARDO ROJIZA PARTE INTERIOR PARDO OSCURA
14	IMPRESA	ALISADAS	7.4-7.8	PARDO ROJIZO
15	IMPRESA	ALISADAS	9.7	PARDO OSCURO.DOS PEQUEÑAS CAPAS EXTERIOR E INTERIOR PARDO ROJIZAS
16	ACANALADA E IMP.TRIANGUL.	ALISADAS	6-7.5	GRIS OSCURO.PEQUEÑA CAPA EXTERIOR PARDO ROJIZA

pardo oscuro en la parte media de las paredes vistas en sección y los pardo rojizos en las partes exterior e interior. Los espesores de las paredes de los recipientes no son inferiores a los 6 mm. ni superiores a los 10 mm.. Se observa que en un mismo fragmento puede haber variaciones en la medida del espesor de las paredes hasta de 3 mm. Esto puede deberse claramente al modelado a mano de las vasijas, así como a la parte del vaso a la que corresponda el fragmento medido.

### Discusión de resultados

Los resultados del análisis mineralógico por difracción de rayos X (tabla II) permiten distinguir dos tipos de pastas distintas (fig.2). Esta agrupación se confirma con el análisis cluster (fig.3).

#### Tipo a:

Las muestras: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14 y 15, tienen la siguiente composición mineralógica: calcita, cuarzo, ilita e interestratificados clorita-esmectita. La muestra 4 y en menor cantidad la 1 contienen también dolomita. En todas las muestras la calcita se encuentra en mayor proporción que el resto de los minerales. El cuarzo aparece en menor cantidad en las muestras 4, 5 y 10.

#### Tipo b:

Las muestras 13 y 16 tienen una com-

posición mineralógica consistente en: Cuarzo, calcita, feldespatos alcalinos, ilita e interestratificados clorita-esmectita.

La presencia de dolomita en las cerámicas del primer grupo indica que las temperaturas alcanzadas durante la cocción no superan los 700 °C. (Doval & Martín Pozas, 1974).

Por lo que respecta a los minerales de la arcilla, se puede observar la existencia de ilita y de interestratificados clorita/esmectita. El carácter asimétrico de las reflexiones de la ilita parece indicar la existencia de una posible transformación degradante, que bien podría estar relacionada con la etapa de enterramiento, lo que concordaría con el desarrollo de un interestratificado al azar de clorita y esmectita procedente de una clorita inicial remanente del proceso de cocción. Si se aceptan los datos de Brown (1961) sobre la temperatura de transformación de la clorita, según su cristalinidad, entre 450°C y 600°C, el proceso de activación sufrido por este material justificaría la formación del interestratificado en esta etapa. Por otra parte, la presencia de este último mineral apoya el dato obtenido de temperatura de cocción (en torno a 600°C). Una visión más general de la acción del proceso de enterramiento sobre la composición mineralógica de las cerámicas está recogida en Courtois (1973).

No obstante, las experiencias llevadas

Tabla 2. Composición mineralógica por DRX.

M.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
C.	61	64	64	57	73	62	73	58	65	77	60	62	6	68	71	-
Q.	16	11	11	2	4	7	9	14	11	1	14	15	31	6	10	39
M.	23	25	25	19	23	31	18	27	24	21	26	23	30	26	19	30
F.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	32	-	-	31
D.	-	-	-	22	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-

C(calcita); Q(cuarzo); M(arcilla); F(feldespatos); D(dolomita).

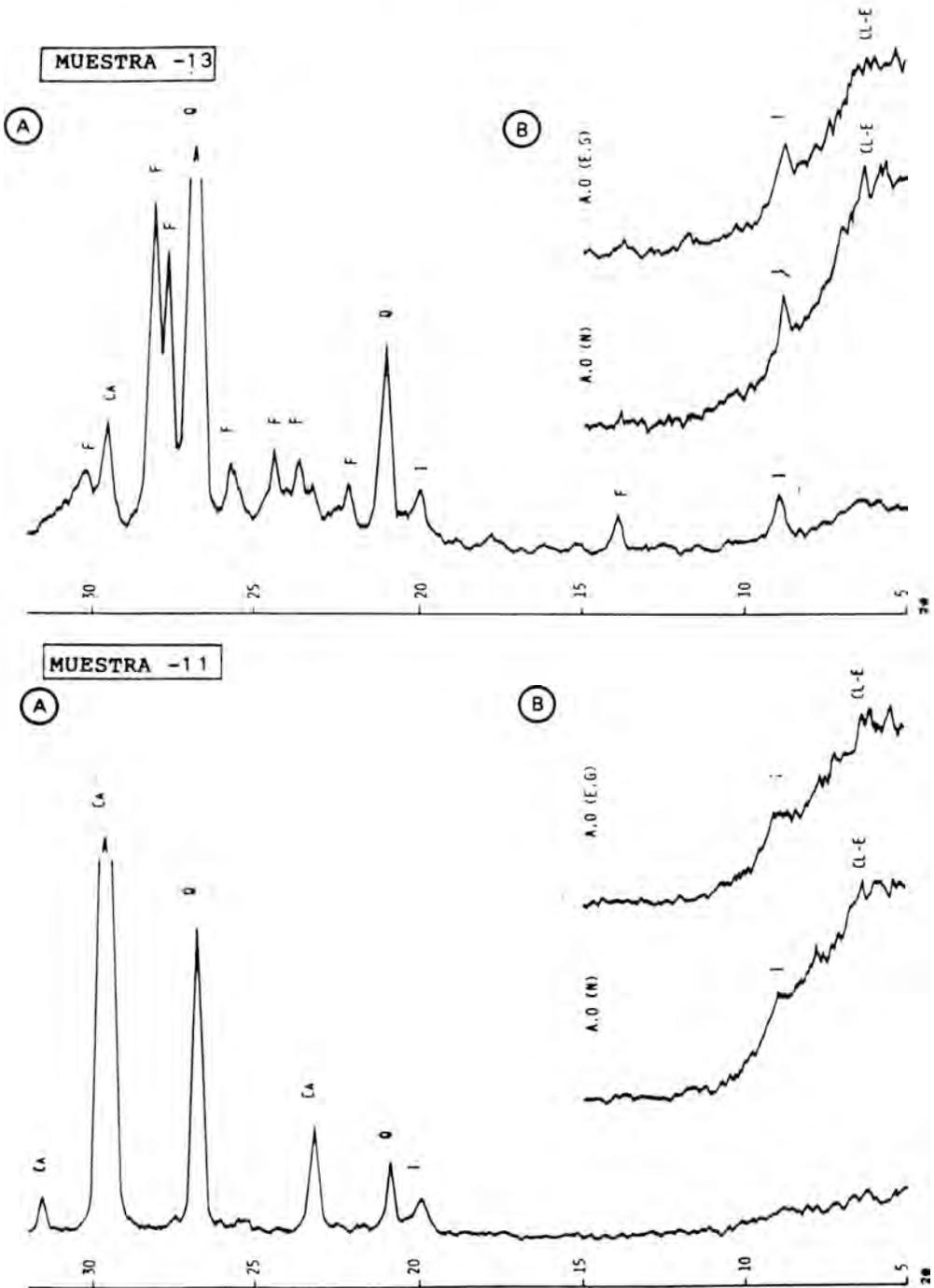


Figura 2: (A). Diagrama de polvo .Q.(cuarzo); C.(calcita); F.(Feldspato); I.(Ilita)  
 (B). Diagrama de la fracción menor de 20 micras. A.O.(N) - Agregado orientado normal . A.O.(E.G.) - Agregado orientado tratado con etilenglicol. I.(ilita); CL-E.(interstratificados clorita esmectita).

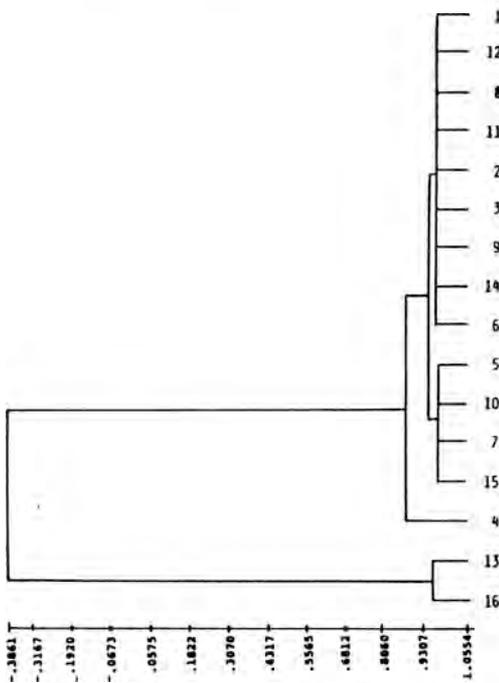


Figura 3: Representación gráfica del análisis cluster, basado en los porcentajes del análisis mineralógico por DRX.

a cabo por algunos investigadores para la determinación de la temperatura de cocción alcanzada en las cerámicas puede ser de gran utilidad. Efectivamente, cuando la ilita está presente, se puede obtener información adicional sobre la temperatura de cocción a partir de la relación de alturas de las reflexiones 001/110 (Maggetti & Rossmannith, 1981 y Maggetti, 1982). Si esta relación es superior a 0.3, la temperatura de cocción ha sido inferior a 600 °C. Si, por el contrario, esta relación es inferior a 0.3 la temperatura de cocción ha sido supe-

rior a 600 °C. De las 14 muestras que se han agrupado como pertenecientes al tipo a, 9 tienen valores superiores a 0.3, mientras que 5 lo tienen entre 0.2-0.3 (tabla III). Estos resultados, unidos a la presencia de dolomita y de un interestratificado con clorita, parecen incidir en que la temperatura alcanzada durante la cocción de las cerámicas estaría en torno a los 600 °C-650 °C.

De acuerdo con algunos autores (Picon 1973), en condiciones de temperatura de cocción relativamente bajas, el color de las pastas cerámicas ricas en cal está relacionado fundamentalmente con el tipo de atmósfera del horno. En las cerámicas estudiadas en este trabajo, la coloración más frecuente es gris o pardo oscura en la parte interior de las paredes y pardo rojiza en las superficies interior y exterior. Esto apuntaría a un tipo de horno, una hoguera al aire libre, que tendría, en una primera fase, una atmósfera de cocción reductora al estar en contacto los gases de la combustión con las cerámicas, lo cual produciría una coloración de negros y grises en las pastas. Posteriormente, durante la fase de enfriamiento, el oxígeno del aire penetraría en la hoguera originando una atmósfera de cocción oxidante y tiñendo de pardo rojizo las superficies. En los fragmentos totalmente pardo-rojizos esta última fase sería lo suficientemente prolongada para afectar todo el espesor de las paredes. Las cerámicas totalmente negras se conseguirían cubriendo la hoguera con tierra e impidiendo la entrada de oxígeno durante la fase de enfriamiento.

En relación con el análisis textural,

Tabla 3. Relación de alturas de las reflexiones 001/110 de la ilita.

MUESTRA	1	2	3	4	5	6	7	8
	0.25	0.20	0.41	0.54	0.50	0.25	0.25	0.42
MUESTRA	9	10	11	12	13	14	15	16
	0.30	0.26	0.58	0.41	0.93	0.57	0.50	0.76

parece conveniente destacar como de interés: el número de granos medidos por muestra, el tamaño medio del diámetro máximo y el porcentaje de desgrasante con respecto a la matriz, recogidos en la figura 4.

La distribución de frecuencia de los diámetros máximos (fig. 5) no responde, en general, a una distribución normal, tanto en mm. como en unidades  $O$ , lo que parece indicar que el material arcilloso ha sufrido algún tipo de manipulación. En conjunto, se observa una mayor acumulación de granos en diámetros menores que pertenecerían al material arcilloso original (Kilka, 1988) estando el resto añadidos artificialmente (Magetti, 1982).

El análisis cluster de los porcentajes de distribución del diámetro máximo (fig.6), no presenta diferencias significativas entre los diferentes restos cerámicos, lo que parece indicar similitud en la tecnología de fabricación (Darvill & Timbe, 1982).

El estudio morfométrico de los granos de desgrasante permite distinguir las cerámicas con desgrasante de calcita de las de cuarzo. En la figura 7, se muestra la variación de la redondez de los granos con respecto al diámetro máximo, en ambas muestras se observa que los granos de menor tamaño presentan una gran variación; sin

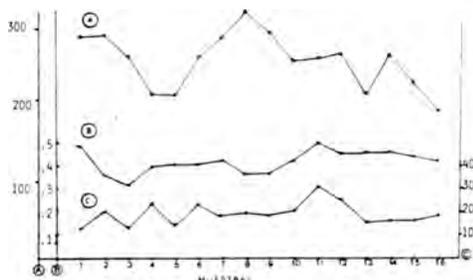


Figura 4: Valores obtenidos para cada muestra:

- A. Número de granos
- B. Tamaño medio del diámetro máximo
- C. Porcentaje de desgrasante / matriz.

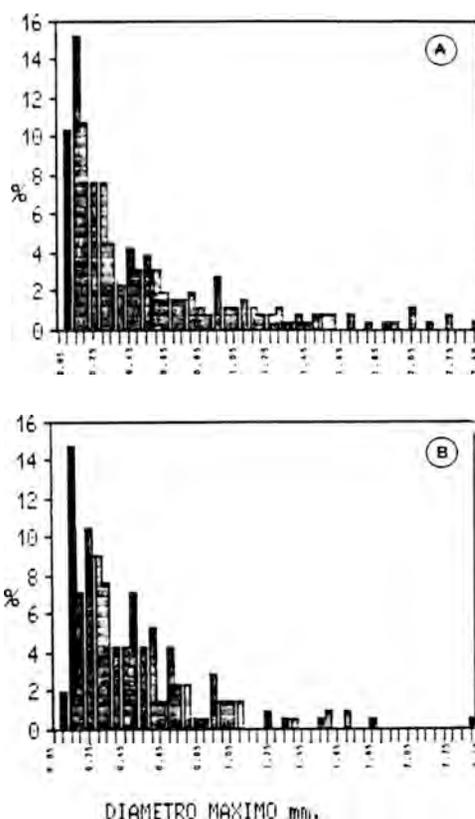


Figura 5: Distribuciones de frecuencia del diámetro máximo:

- A: Muestra 11 (desgrasante calcita)
- B: Muestra 13 (desgrasante cuarzo)

embargo conviene destacar la notable diferencia entre los granos de cuarzo y calcita de diámetros más grandes. Los de calcita son más angulosos mientras que los de cuarzo son más redondeados, lo que se explica por la diferencia de dureza del cuarzo con respecto a la calcita y la mayor facilidad de este último mineral a la exfoliación durante el proceso de trituración.

La relación diámetro mínimo/diámetro máximo (esfericidad) no aporta datos significativos debido a la equidimensionalidad de los granos (formas romboédricas).

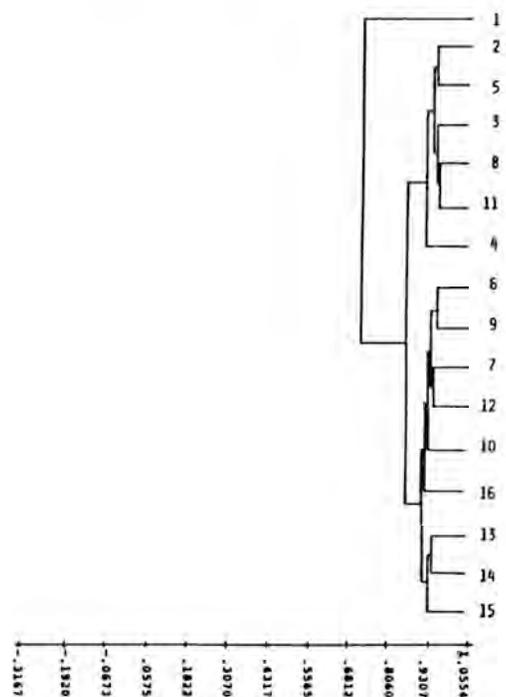


Figura 6: Representación gráfica del análisis cluster basada en la distribución de frecuencia de los diámetros máximos.

### Consideraciones finales

Con las dos metodologías utilizadas (análisis mineralógico y textural) se establecen los mismos grupos cerámicos y se complementa la caracterización del material original y la tecnología de fabricación.

El hecho de que existan dos tipos distintos de composición mineralógica en las cerámicas estudiadas no es indicativo de que haya habido una producción local y otra de origen foráneo. En la literatura se encuentran numerosas citas en el sentido de que los antiguos alfareros usaron diferentes arcillas en el mismo lugar (Maggetti & Schwab, 1982; Maggetti, 1982 y Wilson, 1978). No obstante, en el caso que aquí se trata, debe considerarse el hecho de que las cerámicas que tienen como desgrasante

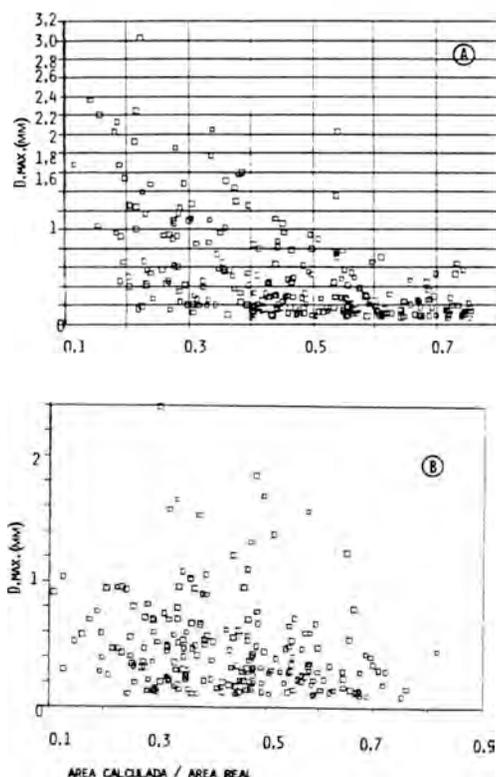


Figura 7: Representación del diámetro máximo frente a la redondez (area claculada / area medida).

- A. Muestra 11 (desgrasante calcita)
- B. Muestra 13 (desgrasante cuarzo)

cuarzo son menos numerosas que las que tienen como desgrasante calcita. Podría pensarse en dos lugares para el abastecimiento de la materia prima, uno de estos lugares podría ser el cauce del río Guadalupe, que discurre cercano al yacimiento. En cualquier caso, sólo una ampliación de estos estudios a materiales cerámicos procedentes de otros yacimientos arqueológicos cercanos al de Alonso Norte, así como un estudio mineralógico de los distintos depósitos arcillosos de la localidad, pueden suministrar datos suficientes para establecer el origen local o alóctono de estas cerámicas.

Por otra parte en el trabajo llevado a cabo en la cueva de Chaves (Huesca) Gallart & López-Aguayo, 1988a), se ha podido comprobar que solamente en el nivel I correspondiente al nivel de cerámicas impresas no cardiales, aparecen unos tipos de pasta conteniendo calcita como desgrasante en forma muy semejante a las cerámicas del tipo de Alonso Norte. Este nivel está en correspondencia con el nivel IIa del que se obtuvo en 1975 una datación absoluta por el C-14 de 4280-4170 a.C. (Baldellou, 1983).

Finalmente, para llegar a una generalización de los resultados obtenidos habría que extender la aplicación de esta metodología a un mayor número de yacimientos arqueológicos.

## Referencias

- Baldellou, V. (1983): Comentario a los materiales neolíticos. *Bolskan* 1, 67-94
- Benavente, J.A. & Andrés, T. (1985): El yacimiento neolítico de Alonso Norte (Alcañiz, Teruel): Informe preliminar. *Bajo Aragón, Prehistoria*, VI, 205-218.
- Brown, G. (1961): The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. Mineral. Soc. Ed. London, 544 pp.
- Courtois, L. (1973): Phénomènes de régénération après cuisson de certaines céramiques anciennes. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 276, 2931-2933.
- Darvill, T. & Timby, J.C. (1982): Textural analysis: A review of potentials and limitations. In "Current research in ceramics: Thin section studies". Eds. I. Freestone, T. Potter y C. Johns. British Museum Occasional Paper, 32, pp. 73-87.
- Doval, M. & Martín Pozas, J.M. (1974): Sobre el mecanismo de descomposición térmica de la dolomita. *Est. Geol.*, 30, 435-440.
- Gallart, M.D. & López-Aguayo, F. (1988a): Análisis mineralógico de las cerámicas neolíticas de la Cueva de Chaves (Casbas, Huesca). *Bolskan*, 5, 5-26.
- \_\_\_\_\_ (1988b): Mineralogía de cerámicas de la edad del Bronce de la Cueva del Moro (Olvena, Huesca). *Bolskan*, 5, 27-38.
- Kilka, T. (1988): Groupes de reference des poteries Romaines D'Aegerten (Canton de Berne-Suisse): Caracteristiques mineralogiques, Chimiques et techniques. *Revue d'Archéometrie*, 12, 71-80.
- Leese, M.N. (1983): The statistical treatment of grain size data from pottery. In "Proc. 22nd. Symp. on Archaeometry. Bradford. A. Aspinall & S.E. Warren. Eds.. pp.47-55.
- Maggetti, M. (1982): Phase analysis and its significance for technology and origin. In "Archaeological Ceramics" J.S. Olin & A.D. Franklin. Eds. Smith. Inst. Press, 121-233.
- \_\_\_\_\_ & Rossmanith, M. (1981): Archaeothermometry of kaolinitic clays. *Revue d'Archéometrie*, III, Suppl. 185-194.
- \_\_\_\_\_ & Schwab, H. (1982): Iron Age fine pottery from Châtillon-s-Glane and the Heuneburg. *Archaeometry*, 24, 1:21-36.
- Middleton A.P. ; Freestone, I.C. y Leese, M.N. (1985): Textural analysis of ceramic thin sections: evaluation of grain sampling procedures. *Archaeometry* 29, 1, 64-74.
- Picon, M. (1973): Introduction a l'étude technique des céramiques sigillées de Lezoux. Univ. Dijon. Centre de recherches sur les techniques greco-romaines, 2.
- Streeten, A.D.F. (1982): Textural analysis: an approach to the characterisation of sand tempered ceramics. In "Current research in ceramics: Thin section studies". (Eds. I. Freestone, T. Potter y C. Johns. British Museum Occasional Paper, 32, pp. 123-134.
- Wilson, A.L. (1978): Elemental analysis of pottery in the study of its provenance: A review. *Journal of Archaeological Science* 5, 219-236.

## Hidrolisis de materiales cerámicos. Estudio preliminar

Rafael NUÑEZ GOMEZ(\*), Josefa CAPEL MARTINEZ(\*\*), Emilio REYES CAMACHO(\*)

(\*) Estación Experimental del Zaidín (C.S.I.C.), Prof. Albareda 1 18008 Granada.

(\*\*) Departamento de Prehistoria, Arqueología e Historia antigua, Universidad de Granada.

**Abstract:** This preliminar work shows that the hydrolysis favors the neoformation of phyllosilicates, the reordering of the crystalline structure of some minerals formed during firing process, and appearance of new minerals as the tobermorite.

**Resumen:** El estudio preliminar, efectuado hasta el momento, ha puesto de manifiesto que la hidrólisis favorece la neoformación de filosilicatos, reordenación de la estructura cristalina de algunos minerales formados durante la cocción y aparición de nuevas fases minerales como la tobermorita.

**Palabras clave:** Cerámica, hidrólisis, arqueología, mineralogía.

### Introducción

La cocción de un sedimento arcilloso para dar lugar a un material cerámico, supone la creación de un material pseudo-lítico, resistente. Es obvio que este material se verá afectado, tanto en su uso como durante su enterramiento posterior, por procesos hidrolíticos que volverán a formar unos productos de alteración más o menos parecidos a los de partida.

Suponer que la mineralogía de una pieza cerámica no ha cambiado desde que fue cocida hasta que es encontrada en una excavación, puede ser, a veces, totalmente erróneo. El no tener en cuenta estos aspectos puede inducir a error en la determinación de temperaturas de cocción y origen de las piezas cerámicas.

Este trabajo forma parte de los estudios que se están realizando sobre el complejo cerámico del yacimiento de la Edad del sobre de los Millares (Almería).

### Material y métodos

Para realizar este estudio se ha seleccionado un sedimento natural que, por su composición mineralógica, podía ser apto para la fabricación de piezas cerámicas y que además pudo ser utilizado en la fabricación de las cerámicas de los Millares. A partir de él se han fabricado pequeñas piezas que han sido cocidas a 700, 800, 900 y 1000°C durante 48 horas y en atmósfera oxidante.

Estas piezas cocidas se sometieron a hidrólisis en reactores a presión "Phaxe serie 2000", a 150°C y 4,5 atmósferas de presión, utilizando agua destilada y evitando el contacto directo de la pieza con el líquido. Se ha muestreado cada 100 horas hasta un total de 1200 horas (se incluye un primer punto de hidrólisis a las 50 horas). Para el caso de las piezas cocidas a 700°C solo se pudo alcanzar hasta las 800 horas debido a problemas técnicos con los reac-

tores.

Las distintas muestras así obtenidas fueron estudiadas por DRX (utilizando un difractómetro Philips PW 1730, con radiación  $\text{CuK}\alpha$  y monocromador de grafito para eliminar la radiación de fondo) para conocer su composición mineralógica.

Los valores de las áreas de los picos diagnóstico representan la media de las determinaciones independientes.

## Resultados y discusión

A partir de los datos mineralógicos (Tablas 2 a 5), obtenidos por DRX, se ha efectuado una representación gráfica de las áreas ( $\text{mm}^2$ ) de los picos diagnóstico frente al tiempo de hidrólisis para aquellos minerales que se han visto afectados, claramente, por el proceso de alteración (Fig.1 a 5). En la identificación de las fases minerales presentes se han utilizado las tablas editadas por Brindley y Brown (1981).

Tabla 1. Picos diagnóstico usados en la lectura de los diagramas de rayos-x

	Pico Diagnóstico (Å)
Filossilicatos	4.45
Cuarzo	4.26 (*)
Feldespato Potásico	3.21 - 3.25
Plagioclasa	3.18 - 3.20
Calcita	3.03
Dolomita	2.88
Hematitee	2.69
Oxido Cálcico	2.40
Hidróxido Cálcico	2.63
Gehlenita	2.85
Diopside	2.99
Wollastonita	2.98
Magneita	2.74
Tobersorita	11.50

(\*) El cuarzo se ha medido en el pico a 4.26 Å para evitar el solapamiento del pico a 3.35 Å de la illita.

Por lo que respecta a los filossilicatos, es interesante destacar que el proceso de hidrólisis es más importante en la muestra cocida a 800°C que en las restantes (Fig.1).

Si se tienen en cuenta los datos bibliográficos existentes (Newman, 1987; Wilson, 1987; entre otros) el proceso de deshidroxi-

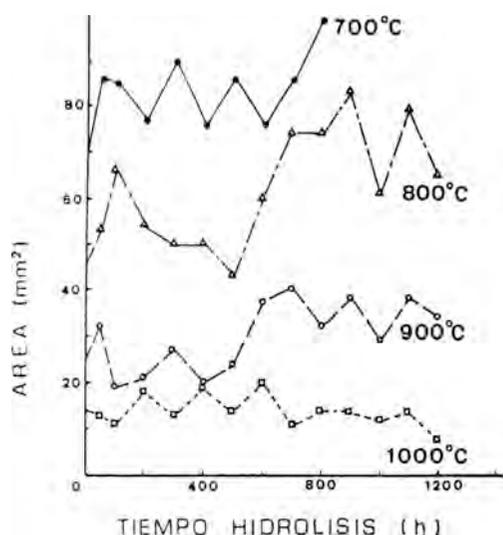


Figura 1. Comportamiento de los filossilicatos con la hidrólisis.

lación de los minerales de la arcilla se enmarca dentro de unos márgenes que oscilan entre los 400°C-500°C para la caolinita, 600°-700°C para la illita, mientras que las esmectitas lo hacen entre 500°-700°C. Por su parte, las cloritas presentan dos momentos de deshidroxilación, entre 400°-650° y 800°-850°C (Brindley y Ali, 1950). Paralelamente, la destrucción de su red cristalina se produce a partir de los 550°C en el caso de la caolinita y en torno a los 850°C para los restantes filossilicatos. Es evidente, por tanto, que en arcillas fundamentalmente ilíticas, como son las muestras aquí estudiadas, la temperatura de 800°C es el punto crítico a partir del cual se producirán los cambios más importantes tanto desde un punto de vista de formación de nuevas fases cristalinas como desde la reconstrucción de formas minerales silicatadas a partir de la alteración por hidrólisis.

A medida que se produce un aumento en la temperatura de cocción de la pieza cerámica (muestras cocidas a 900° y 1000°C) el proceso de formación de nuevas fases cristalinas de alta temperatura es

más efectivo y en consecuencia la obtención de productos de alteración resulta menos favorecida.

Por otra parte, a medida que la temperatura de cocción es mayor la cantidad de vidrio que se forma aumenta, siendo realmente importante en cerámicas cocidas a partir de 1000°C; entre 700° y 900°C este hecho tiene menor relevancia.

De acuerdo con todo ello, es perfectamente comprensible que sea en la muestra a 800°C en donde se favorezca más, durante el ataque hidrolítico, la neoformación de filosilicatos, neoformación que es menor en las muestras cocidas a 900° y 1000°C en donde, junto al vidrio, se han neoformado fases minerales denominadas fases de alta temperatura como son: diópsido, wollastonita y gehlenita. La muestra cocida a 700°C presenta una cantidad menor de filosilicatos neoformados debido a que a esta temperatura aún no se ha producido la ruptura de la red cristalina de gran parte de los minerales de la arcilla (Barahona, 1974; Linares et al. 1983, Capel et al., 1985)

Otro mineral primario que se neoforma en el proceso de hidrólisis es la calcita, a partir del óxido cálcico procedente de la destrucción de la misma con la cocción. Esta fase mineral, cuya temperatura de destrucción oscila entre los 700 - 850°C (según granulometría), con la alteración tiende a reconstruirse, aspecto que queda especialmente patente en la muestra cocida a 700°C en donde se observa un aumento progresivo de la misma (Fig.2, Tabla 2). En la muestra cocida a 800°C, una parte de la calcita ha reaccionado ya para dar gehlenita, por lo que su reconstrucción es menos significativa. La tendencia a disminuir que se observa en esta muestra a partir de las 800 horas de tratamiento hace pensar que una hidrólisis excesiva de la muestra cerámica implica una nueva destrucción de carbonatos.

Por lo que respecta a la neoformación de fases minerales por efecto de la hidrólisis, las experiencias realizadas en el labora-

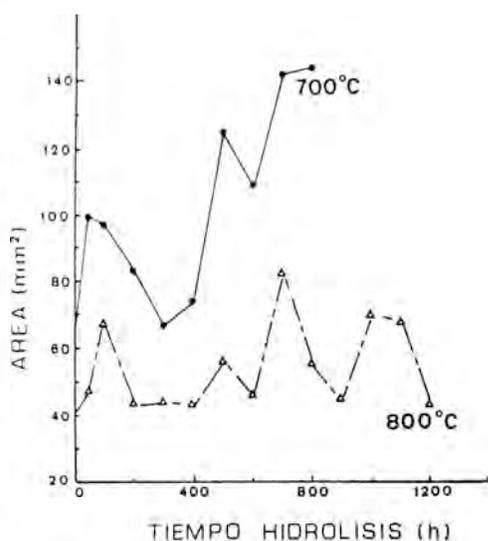


Figura 2. Variación del contenido en calcita con la hidrólisis.

torio han permitido constatar la aparición de tobermorita [ $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], (Megaw & Kelsey, 1956; Kalousek & Roy, 1957; Diamond et al. 1966) que se hace evidente en las primeras horas de alteración para aumentar progresivamente a medida que aumenta el tiempo de la misma (Fig. 3). El mayor tiempo de hidrólisis que

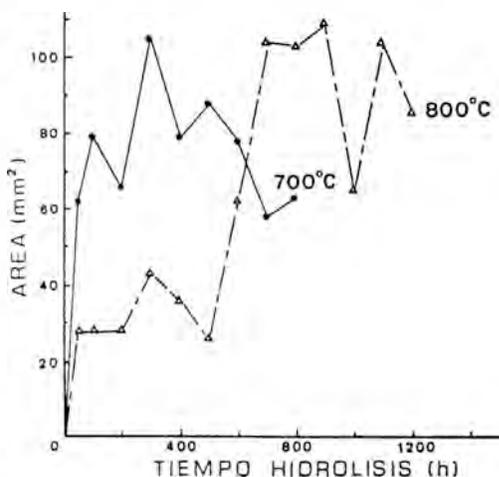


Figura 3. Neoformación de tobermorita.

se necesita para conseguir iguales cantidades de este mineral en la muestra cocida a 800°C es explicable porque a esta temperatura parte de los minerales primarios en proceso de destrucción, han reaccionado formando gehlenita (Tabla 3) hecho que no ocurre en la muestra cocida a 700°C. Las muestras cocidas a 900° y 1000°C no presentan neoformación de Tobermorita (Tablas 4 y 5).

Por lo que respecta a la gehlenita, fase que aparece como producto de cocción a partir de los 800°C (Tablas 3, 4 y 5), presenta un comportamiento, al ser hidrolizada, similar al de la calcita. Si observamos la Fig.4, se aprecia como la gehlenita formada en la muestra cocida a 800°C, presenta en las primeras 600 horas de alteración un aumento significativo, aumento que no es tan importante en las muestras cocidas a 900 y 1000°C.

Se podría afirmar que la gehlenita formada a 900°C, al haber alcanzado durante el periodo de cocción una estructura bien cristalizada, la hidrólisis, en los tiempos utilizados en nuestra experiencia, no va a modificar de forma importante el producto de partida, mientras que en la cocida a 1000°C, dado el carácter metaestable que

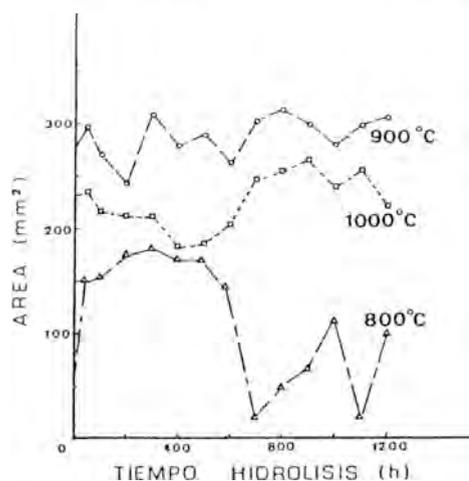


Figura 4. Comportamiento de la gehlenita con la hidrólisis.

tiene esta fase mineral (Capel et al., 1985) la hidrólisis favorece principalmente su destrucción. En la de 800°C, las condiciones de trabajo del ataque hidrolítico (150°C de temperatura y 4,5 atmósferas de presión) favorecen una reconstrucción inicial y posteriormente su alteración.

Por último, la magnesita, fase mineral no presente en la arcilla original sino que aparece a partir de la destrucción de la dolomita, en las muestras cocidas a 700° y 800°C se va a ver sustancialmente modificada por la hidrólisis. En la muestra a 700°C se observa un aumento de la misma en las primeras horas de tratamiento para alterarse posteriormente. Igual comportamiento se aprecia en la de 800°C, en donde tras la hidrólisis se tiende a cierta reconstrucción. En la muestra cocida a 900°C, se neoforma con el tratamiento hidrolítico.

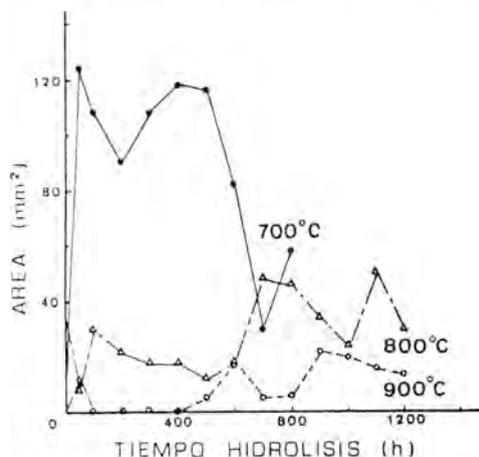


Figura 5. Comportamiento de la magnesita con la hidrólisis.

Por lo que respecta a las restantes fases minerales presentes en una matriz cerámica la alteración por hidrólisis no modifica sustancialmente su contenido original (Tablas 2, 3, 4 y 5).

## Conclusiones

Los datos obtenidos hasta el momento

Tabla 2. Composición mineralógica de la muestra cocida a 700°C e hidrolizada. Los valores se expresan en áreas (mm<sup>2</sup>). (Fil.= filossilicatos, Qz.= cuarzo, F.k.= feldespato potásico, Plag.= plagioclasa, Magn.= magnesita, Hem.= hematites, D.+W.= diópsido y wollastonita, Gehl.=gehlenita, Tob.=tobermorita, Calc.= calcita, Dol.= dolomita.)

700°C	Fil.	Qz.	F.k.	Plag.	Magn.	Hem.	Calc.	Dol.	Tob.
	72	90	59	29	14	27	87	17	-
HIDROLISIS									
50 h	86	67	38	32	124	39	99	22	82
100 h	85	66	45	15	108	40	97	11	79
200 h	77	48	51	28	90	43	83	20	66
300 h	90	57	44	22	108	37	87	23	105
400 h	76	68	47	22	118	30	74	12	79
500 h	86	65	50	8	116	41	125	9	88
600 h	76	73	41	27	82	28	109	9	78
700 h	88	59	69	26	30	29	142	58	-
800 h	39	64	44	7	58	27	144	63	-

Tabla 3. Composición mineralógica de la muestra cocida a 800°C e hidrolizada. Los valores se expresan en áreas (mm<sup>2</sup>).

800°C	Fil.	Qz.	F.k.	Plag.	Magn.	Hem.	Calc.	Geh.	Tob.
	45	84	61	10	34	107	40	66	-
HIDROLISIS									
50 h	53	87	32	8	8	34	47	148	28
100 h	66	85	21	12	30	46	67	153	28
200 h	54	74	27	8	22	45	43	175	28
300 h	50	89	31	18	18	34	44	180	43
400 h	50	98	32	32	18	51	43	189	38
500 h	43	81	31	27	12	29	56	166	28
600 h	60	64	39	26	18	44	48	138	82
700 h	74	58	58	5	48	48	82	21	104
800 h	74	61	35	7	46	41	55	48	103
900 h	83	59	51	9	34	31	45	86	109
1000 h	61	84	55	10	24	53	70	111	85
1100 h	79	78	52	6	50	38	88	20	104
1200 h	65	69	36	-	30	48	43	99	86

indican que al efectuar el estudio de una cerámica hay que tener en cuenta una serie de factores que pueden modificar su composición mineralógica inicial. Tal y como se ha puesto de manifiesto en este trabajo, la hidrólisis es un agente importante modificador de la misma. La aparición de nuevas fases mineralógicas, como es la tobermorita, la reconstrucción de otras ya existentes (filossilicatos, carbonatos, gehle-

Tabla 4. Composición mineralógica de la muestra cocida a 900°C e hidrolizada. Los valores se expresan en áreas (mm<sup>2</sup>).

900°C	Fil.	Qz.	F.k.	Plag.	Magn.	Hem.	D.+W.	Geh.	Tob.
	25	102	14	14	-	32	63	277	-
HIDROLISIS									
50 h	32	107	21	20	12	41	82	286	-
100 h	19	79	13	15	-	36	99	270	-
200 h	21	98	13	18	-	26	75	242	-
300 h	27	119	25	24	-	36	85	308	-
400 h	20	102	19	23	-	39	80	278	-
500 h	24	117	26	30	T	50	89	289	-
600 h	37	98	32	21	18	37	75	282	15
700 h	40	94	32	8	T	40	63	302	13
800 h	32	104	18	33	6	44	81	312	-
900 h	38	90	19	13	22	46	72	289	20
1000 h	29	82	23	22	20	37	78	279	-
1100 h	38	99	23	30	18	49	85	298	-
1200 h	34	101	36	34	14	53	86	306	-

Tabla 5. Composición mineralógica de la muestra cocida a 1000°C e hidrolizada. Los valores se expresan en áreas (mm<sup>2</sup>).

1000°C	Fil.	Qz.	F.k.	Plag.	Magn.	Hem.	D.+W.	Geh.
	14	98	12	63	T	36	139	231
HIDROLISIS								
50 h	13	96	16	66	T	27	178	234
100 h	11	90	14	45	-	20	155	216
200 h	16	90	16	56	-	23	162	211
300 h	13	94	38	74	12	32	172	210
400 h	19	78	16	53	-	18	172	182
500 h	14	78	25	81	-	23	187	185
600 h	20	78	25	68	-	28	189	203
700 h	11	90	22	46	T	28	124	245
800 h	14	106	9	58	10	32	136	253
900 h	14	87	10	69	T	37	183	264
1000 h	12	9	9	68	-	35	161	238
1100 h	14	107	-	69	-	32	173	255
1200 h	8	71	30	64	14	32	168	221

nita y magnesita) o bien la desaparición, por una hidrólisis acusada, de estos últimos son elementos que unido a la existencia de un material amorfo, distorsionarán los datos que se obtengan de tipo mineralógico, principalmente, químico, etc, para intentar aclarar cambios, sobre todo en el campo de la arqueología, en relación con técnicas de manufacturación, temperaturas de cocción, y especialmente en relación con el uso dado a las vasijas cerámicas.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT a través del proyecto PB88-0477

### Referencias

- Barahona, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral Univ. Granada, nº 49. 398 p.
- Brindley, G.W. & Brown, G. (1981): Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London, 495 p.
- Capel, J., Huertas, F., Linares, J. (1985): High temperature reactions and use of Bronze Age pottery from La Mancha, Central, Spain. *Clay and Clay minerals* XXIX-A, 563-577.
- Diamond, S., White, J.L., Dolch, W.L. (1966): Effects of isomorphous substitution in hydrothermally-synthesized tobermorite. *American Mineralogist*, 51, 388-401.
- Kalousek, G.L. & Roy, R. (1957): Crystal chemistry of Hydrous Calcium Silicates: II, Characterization of interlayer water. *Journal American Ceramic Society*, 40, nº 7. 236-239.
- Linares, J., Huertas, F., Capel, J. (1983): La arcilla como material cerámico. Características y comportamiento. *Cuadernos Prehistoria Univ. de Granada*, nº 8 479-490.
- Megaw, H.D. & Kelsey, C.H. (1956): Crystal structure of Tobermorite. *Nature*, nº 4504. 390-391.
- Newman, A.C.D. (1987): Chemistry of clays and clay minerals. *Mineralogical Society*, nº 6, Newman ed., New-York, 480 p.
- Wilson, M.J. (1987): Determinative methods in clay mineralogy. Wilson ed., New-York, 208 p.

## Microestructura y microanálisis de fases minerales cristalizadas en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias

Iñigo de VICENTE MINGARRO (1); Pío CALLEJAS GOMEZ (1); Jesús Ma. RINCON LOPEZ (1).

(1) Instituto de Cerámica y Vidrio. C.S.I.C.. Ctra. Nac. III a Valencia, km 24,300. 28500 Arganda del Rey. Madrid.

**Abstract:** The crystalline phases produced by thermal treatments on glasses and glass-ceramics obtained from specimens of canary volcanic rocks have been studied. By melting these rocks at 1450°C, different original glasses, which were submitted to slow cooling controlled desvitrification, have been obtained. Thus, the resulting "petrurgical" glass-ceramics were characterized by XRD and SEM/EDX. These type of materials are formed by a feldspatic and piroxenic crystalline phase plus a residual glassy phase. Otherwise, olivinic and iron/titanium enriched crystalline phase have been identified.

**Key words:** Microstructure, Microanalyses, Basalts glass-ceramics, Pyroxene, Feldspar, Olivine, Iron/titanium phase.

**Resumen:** Se han estudiado las fases cristalinas que aparecen en materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de rocas volcánicas alcalinas de las Islas Canarias. Por fusión de estas rocas a 1450°C, se obtuvieron unos vidrios que posteriormente fueron sometidos a desvitrificación controlada a una velocidad lenta de enfriamiento de 2°C/min. Así fueron obtenidos unos materiales "petrúrgicos" constituidos por una fase cristalina mayoritariamente piroxénica y feldespática y una fase vítrea residual. Se han identificado, además, fases cristalinas olivínicas y fases enriquecidas en hierro y titanio (magnetita, ilmenita y hematites). Todas ellas han sido caracterizadas por DRX y por SEM/EDX.

**Palabras claves:** Microestructura, Microanálisis, Vitrocerámicos de Basalto, Piroxeno, Feldespató, Olivino, Fases Ti-Fe.

### 1. Introducción

Desde que en 1957 se llevó a cabo la primera patente de materiales vitrocerámicos por la Corning Glass, se han realizado muchos trabajos de investigación y desarrollo sobre estos materiales por sus importantes aplicaciones tecnológicas. Los materiales vitrocerámicos, se obtienen por la nucleación y cristalización controlada de

vidrios. Existen dos grupos de vidrios que pueden dar lugar a materiales vitrocerámicos: 1) vidrios obtenidos a partir de materias primas puras conteniendo fundamentalmente óxidos de litio y/o magnesio (Mc Millan, 1982) y 2) vidrios obtenidos por la fusión de materias primas naturales, minerales y rocas, (García-Verdusch, 1980). En este segundo grupo es donde los mecanismos de nucleación y cristalización no están

muy bien establecidos. A este grupo pertenecen los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de rocas basálticas y que presentan una elevada resistencia al desgaste por abrasión, (Lupeky & Volden, 1964; Beall & Rittle, 1976).

El objetivo de este trabajo es estudiar la formación de materiales vitrocerámicos a partir de rocas volcánicas alcalinas de las Islas Canarias. Para ello, se ha investigado el mecanismo de cristalización por enfriamiento relativamente lento de los vidrios originales obtenidos por fusión de estas rocas, caracterizando después, la microestructura y composición de las fases cristalinas formadas.

## 2. Materiales y métodos

Se han seleccionado ocho rocas volcánicas de las Islas de El Hierro (HI-06), La Gomera (LG-16), Tenerife (TF-1 y TF-2), Gran Canaria (GC-02 y GC-19), Fuerteventura (FT-1) y Lanzarote (LZ-11), (Queralt, 1988; Pérez Arencibia, 1989 y Vicente, 1990). En primer lugar, se han caracterizado las mismas petrográficamente y geoquímicamente por los métodos habituales. Para conocer su aptitud y comportamiento de fusión, fueron realizados ensayos de microscopía de calefacción hasta los 1500°C en un fotomicroscopio LEITZ II-AP. Por fusión de las muestras seleccionadas en un horno superkanthal, modelo swedish furnace AB pob 505 de alta temperatura (1600°C), y en crisoles refractarios silicoaluminosos, se han obtenidos ocho vidrios originales en los que también se realizaron ensayos de microscopía de calefacción así como ensayos de ATD, (Análisis Térmico Diferencial), en una termobalanza METTLER, para conocer su tendencia a la desvitrificación. Una vez caracterizados los vidrios originales, fueron fundidos de nuevo a 1450°C, manteniéndose a esta temperatura durante treinta minutos para lograr una mejor homogeneización del vidrio. Posteriormente, se procedió al tratamiento térmico

de desvitrificación por enfriamiento desde 1450°C hasta 800°C a una velocidad de 2°C/min, sacándose la muestra a esta temperatura del horno al aire, (Fig. 1).

La microestructura de los productos cristalizados, ha sido observada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición de las fases se ha analizado por microanálisis de rayos X por dispersión de energías (EDX), utilizando el programa ZAF para óxidos con patrones internos de TRACOR. Para ello se ha utilizado una configuración SEM/EDX ZEISS DSM 950/TRACOR NORTHEM. Las muestras fueron preparadas por embutición, pulidas, atacadas ligeramente por FH diluido y recubiertas con una fina capa de oro en un vaporizador EMSCOPE SC 500.

## 3. Resultados y discusión

### 3.1. Petrografía y Geoquímica

Petrográficamente, (Fig. 2), las rocas seleccionadas se caracterizan por ser todas ellas holocristalinas con texturas más o menos traquíticas y, en general, por la ausencia de fenocristales desarrollados con una matriz cripto o microcristalina. La mineralogía de la matriz y de los fenocristales o microfenocristales es muy similar. Los términos basálticos, (HI-06, TF-1, TF-2, FT-1 y LZ-11), son piroxénico-feldespá-

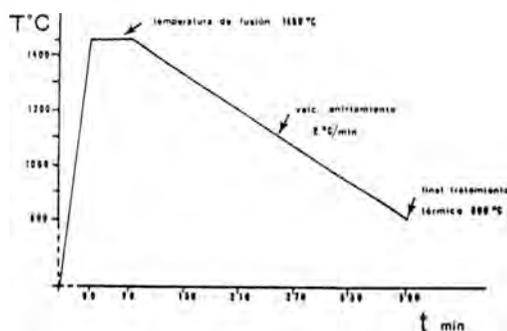


Figura 1. Esquema del Tratamiento Térmico seguido en los vidrios de partida, obtenidos a partir de las rocas volcánicas seleccionadas.

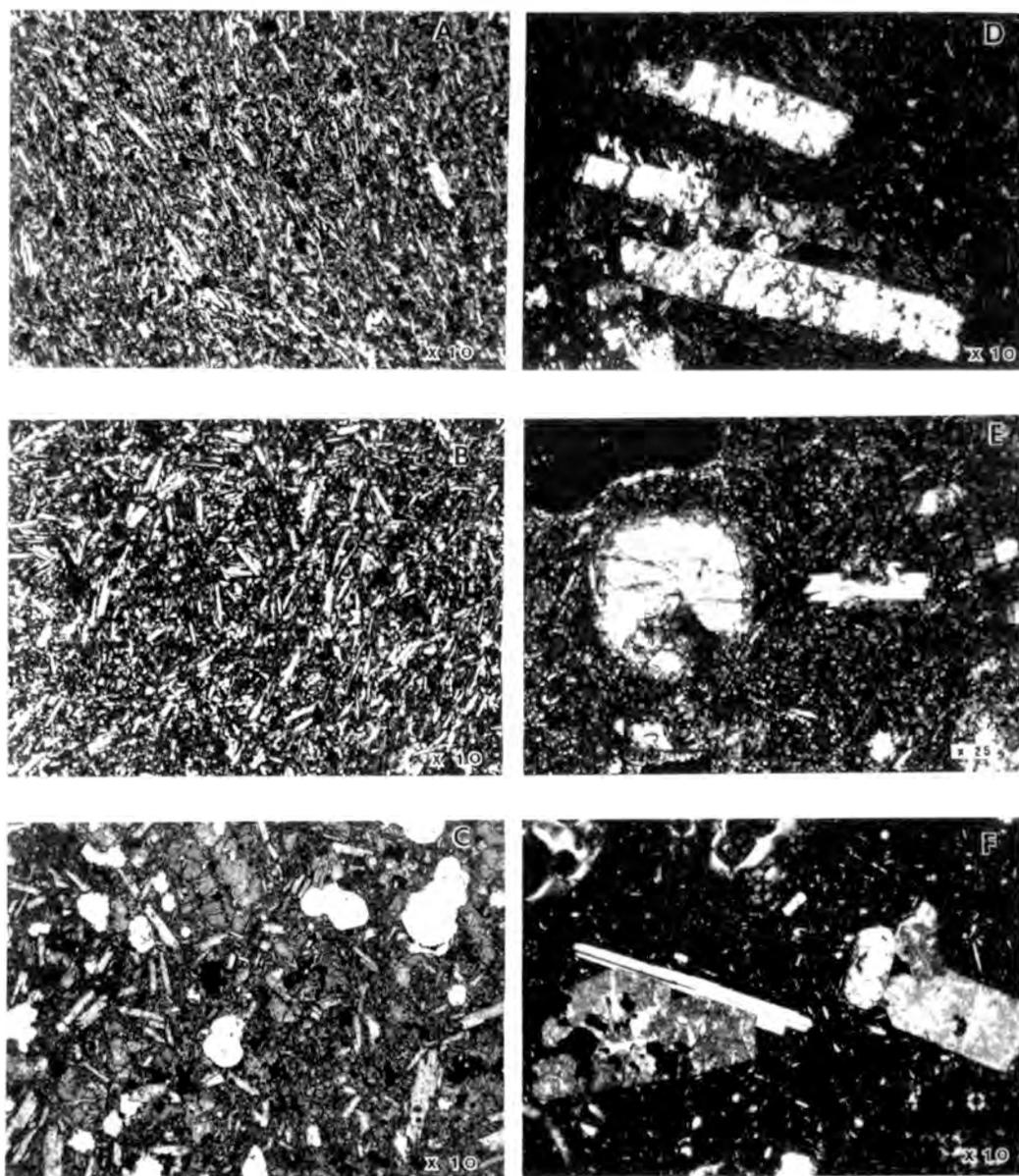


Figura 2. Petrografía de las rocas volcánicas seleccionadas como materias primas. A) HI-06; B) LG-16; C) GC-02; D) GC-19; E) LZ-11 y F) TF-1. Nícoles cruzados en los casos B, D, E y F. ( Ver texto ).

ticos, en algunos casos con texturas afániticas, no distinguiéndose fenocristales de la matriz, (HI-06 y TF-2). En otros aparecen como microfenocristales, (FT-1 y LZ-11) y sólo en un caso presenta gran abundancia

de ellos, (TF-1). Los piroxenos suelen ser augitas en cristales hipidiomorfos a aliotromorfos, de color pardo y ligeramente pleocróicos. La plagioclasa se presenta normalmente en formas idiomorfas, tabulares,

macladas polisintéticamente y en algunos casos, (TF-1), en fenocristales muy desarrollados. En menor abundancia y no en todas ellas, aparecen cristales de olivino muy alterado tanto en microfenocristales como constituyente de la matriz. Los minerales opacos, principalmente magnetita, son muy abundantes y también se presentan tanto en la matriz como en pequeños microfenocristales.

Las muestras LG-16 y GC-02 son traquibasaltos con plagioclasa mayoritaria y clinopiroxeno y magnetita en menor proporción. La muestra LG-16, presenta textura traquítica destacando de la matriz algunas microplacas de plagioclasa. La muestra GC-02, en cambio, presenta fenocristales de plagioclasa y en menor proporción clinopiroxenos, maclados, y microfenocristales de magnetita. Por último, la muestra GC-19 es una fonolita, holocristalina con matriz microcristalina y con textura traquítica. El % de fenocristales es muy bajo, menos del 10 %. Estos son de sanidina y presentan un aspecto bastante caótico. La matriz también está constituida básicamente por cristales de feldespato potásico.

Por otro lado, en la Tabla 1 se muestran los análisis químicos de las rocas seleccionadas junto con la composición normativa, y en la Fig. 3, aparecen proyectadas en el diagrama TAS para rocas volcánicas, (Le Bas et al., 1986). Estudiando los datos químicos y geoquímicos se puede concluir que todas ellas tienen un marcado carácter alcalino, exceptuando las muestras FT-1 y LZ-11 que presentan Hy normativa y que, por tanto, habría que hablar de basaltos subalcalinos aunque no tienen Q normativo y sí Ol normativo, característico de basaltos olivínicos toleíticos, (Yoder & Tilley, 1962; Morse, 1980). Son, por tanto, rocas con un alto grado de subsaturación que, atendiendo a su contenido en  $\text{SiO}_2$ , se clasifican como rocas básicas (45 % - 52 % de  $\text{SiO}_2$ ), excepto la GC-19 que se trata de una roca intermedia con un contenido en  $\text{SiO}_2$  aproximadamente del 56 %. En la

Tabla 1 se dan también los índices FEMG, ID e IC de cada una de ellas.

### 3.2. Comportamiento de Fusión y Desvitrificación

El comportamiento de fusión, (Vicente et al., 1990), es tal que estas rocas funden entre 1200°C y 1350°C, presentando una brusca variación de viscosidad con la temperatura excepto la muestra GC-19 que presenta una variación de viscosidad suave tanto la roca como el vidrio original. Este comportamiento está directamente relacionado con la tendencia a la desvitrificación de los vidrios originales. Así, y por los ensayos de ATD realizados, (Vicente et al., 1990), se ha comprobado que los vidrios de partida presentan picos exotérmicos, cristalización de fases, entre los 850°C y 1170°C, menos el vidrio VOGC-19 que apenas tiene tendencia a la desvitrificación siendo un vidrio térmicamente muy estable.

Es de destacar que, aunque según los estudios realizados los vidrios originales VOLG-16 y VOGC-02 presentan una buena tendencia a la desvitrificación, no se comportan luego como tales, probablemente

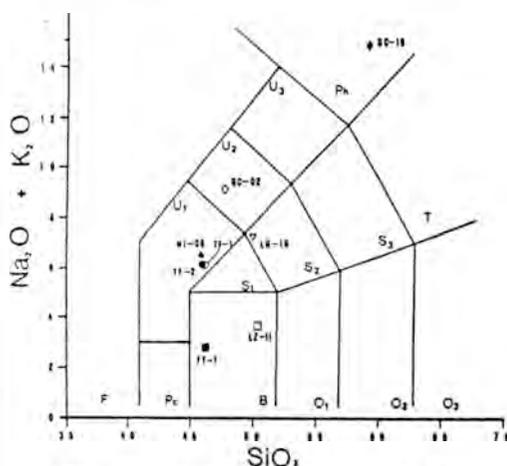


Figura 3. Clasificación TAS, (Le Bas et al., 1986), de las ocho rocas seleccionadas. HI-06, TF-1 y TF-2, tefritas; LG-16, andesita traquibasáltica; GC-02, fonotefrita; GC-19, fonolita; FT-1 y LZ-11, basaltos sub-alcalinos.

Tabla 1. Análisis químico y Norma C.I.P.W., de las rocas seleccionadas como materias primas.

	HI06	LG16	TF1	TF2	GC02	GC19	FT1	LZ11
SiO <sub>2</sub>	45.73	49.17	45.34	45.09	44.85	56.07	44.92	49.82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.33	17.38	15.76	16.54	14.71	20.28	11.66	13.46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.10	4.87	5.47	4.97	5.84	2.10	3.85	3.02
FeO	8.09	4.77	6.26	6.23	3.44	0.39	9.23	9.63
MnO	0.19	0.22	0.16	0.20	0.17	0.30	0.16	0.13
MgO	4.79	3.17	5.05	4.67	3.72	0.16	10.21	9.08
CaO	10.00	8.00	9.85	9.78	8.19	0.81	10.60	9.21
Na <sub>2</sub> O	4.49	5.16	3.75	4.58	4.73	8.41	2.12	3.04
K <sub>2</sub> O	2.00	2.02	2.27	1.15	3.84	5.69	0.63	0.61
TiO <sub>2</sub>	3.82	2.58	3.42	3.47	3.39	0.25	3.35	2.33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.08	0.97	0.81	0.98	0.98	0.17	0.40	0.44
CO <sub>2</sub>	0.10	0.19	0.11	0.13	1.34	0.33	0.18	0.31
SO <sub>3</sub>	0.04	0.04	0.07	0.05	0.04	0.05	0.02	0.02
P. F.	0.59	1.25	1.44	1.45	5.63	5.43	2.75	0.91
TOTAL	100.3	99.76	99.71	99.71	100.8	100.4	100.0	99.99
<b><u>NORMA C.I.P.W.</u></b>								
Or	11.82	11.94	13.41	8.57	22.69	33.62	3.72	3.60
Ab	19.15	35.95	20.19	24.35	19.74	38.21	17.94	25.72
An	18.51	18.31	19.47	20.30	7.57	0.79	20.44	21.29
Ne	10.21	4.18	6.25	7.80	10.99	17.85	0.00	0.00
Di	18.99	10.90	18.45	16.61	14.15	0.02	22.75	15.70
Hy	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.23	20.30
Ol	6.57	2.59	3.91	4.09	1.89	0.27	9.94	1.93
Mt	4.49	7.06	7.93	7.21	1.82	1.51	5.58	4.38
Hm	0.00	0.00	0.00	0.00	4.59	1.06	0.00	0.00
Ilm	7.25	4.90	6.50	6.59	6.44	0.47	6.36	4.42
Ap	2.50	2.25	1.88	2.27	2.27	0.39	0.93	1.02
Cc	0.23	0.43	0.25	0.30	3.05	0.75	0.41	0.70
FEMG	0.29	0.08	0.09	0.11	0.00	0.00	0.20	0.21
ID	41.17	52.06	39.85	40.72	53.42	89.68	21.66	29.32
IC	35.63	30.54	39.48	38.22	23.62	1.09	50.15	45.25

HI-06.- Basalto afanítico plg-px. Isla de El Hierro

LG-16.- Basalto plagioclásico. Traquibasalto. Isla de La Gomera.

TF-1.- Basalto plg-px. Isla de Tenerife.

TF-2.- Basalto plg-px. Isla de Tenerife.

GC-02.- Basalto plg-px, muy alterado. Isla de Gran Canaria.

GC-19.- Fonolita. Isla de Gran Canaria.

FT-1.- Basalto olivínico. Isla de Fuerteventura.

LZ-11.- Basalto plg-px. Isla de Lanzarote.

te debido a que necesitan más tiempo, es decir una velocidad de enfriamiento más lenta, para provocar si no la aparición de gérmenes cristalinos, sí el desarrollo de núcleos y crecimiento de los mismos.

3.3. Fases Minerales, Microestructura y Microanálisis

En la Fig. 4 se muestran los difractogramas de rayos X de los materiales vitrocerámicos obtenidos. Comparándolos se

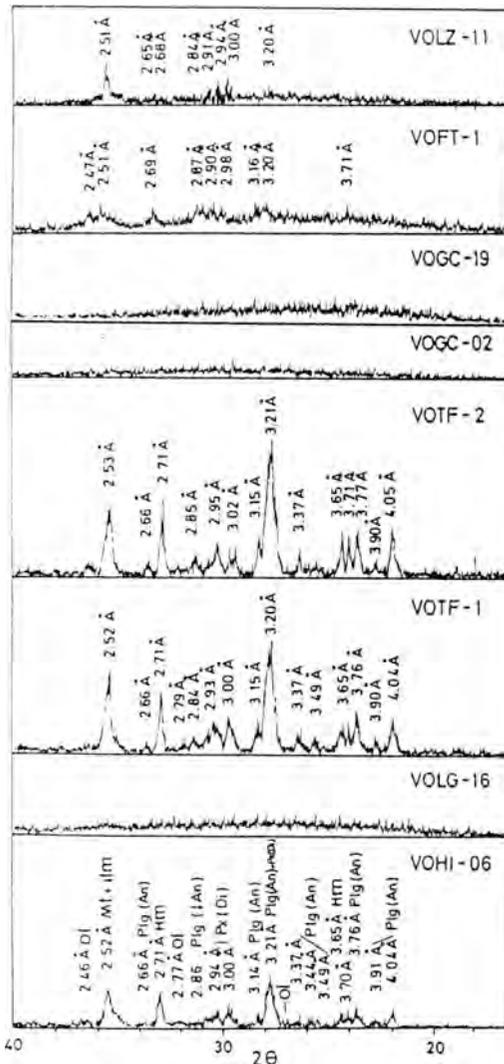


Figura 4. Difractogramas obtenidos en los ocho vidrios desvitrificados.

observa que hay tres muestras con un alto grado de cristalización estando la fase de vidrio residual muy reducida, (VOHI-06, VOTF-1 y VOTF-2); dos muestras en las que también hay desvitrificación pero en menor grado con una fase vítrea residual entre el 50 y 60 %, (VOFT-1 y VOLZ-11) y por último, tres muestras (VOLG-16, VOGC-02 y VOGC-19), cuyos difractogramas son típicos de materiales amorfos, aunque en las dos primeras se puede hablar de una cristalización incipiente observada tanto por microscopía óptica, (VOLG-16) como por microscopía electrónica de barrido (VOLG-16 y VOGC-02).

Las fases cristalizadas identificadas por DRX son fundamentalmente piroxenos, de la serie diopsido-hedbergita, plagioclasas, tipo labradorita-bitownita y en menor proporción y sólo en algunas muestras aparece fase olivino (forsterita). Presentes en todos los casos y muy abundantes, aparecen fases de Fe y/o Ti bien cristalizadas pero con tamaños inferiores a una micra y que se han identificado como ilmenita, magnetita y hematites.

La microestructura observada por SEM de estos materiales, muestra que en general contienen una elevada fracción de volumen de fase cristalina con texturas dendríticas, dendrítico-esferulíticas, tabulares y cristales con hábitos cúbicos; estos últimos dispersos y algunas veces orientados.

Según su aspecto microestructural se distinguen dos grupos: a) vitrocerámicos con microestructuras de tipo eutectoide y b) vitrocerámicos con un bajo porcentaje de fase cristalizada y microestructuras de tipo "celular" y/o "microcraqueadas". Dentro del primer grupo, se incluyen aquellos vitrocerámicos obtenidos a partir de las rocas más basálticas, (Fig. 3), VOHI-06, VOTF-1, VOTF-2, VOFT-1 y VOLZ-11. Como se observa en la Fig. 5, este tipo de materiales muestran texturas similares a las de tipo eutéctico en las que un enfriamiento relativamente lento de composiciones cercanas a los eutécticos de los sistemas

Di-An y Fo-An, produce una red de cristalizaciones interconectadas de piroxeno y feldespato, (Woodruff, 1973; Morse, 1980). A su vez, en los crecimientos dendríticos, dados más frecuentemente en la fase piroxeno, (Fig. 5 C-2), hay una clara diferencia

de contraste entre el eje de las fibrillas de las dendritas y el frente de avance de la cristalización dendrítica. Este contraste indica la existencia de un gradiente de concentración, fundamentalmente de hierro, desde el eje al extremo de los brazos

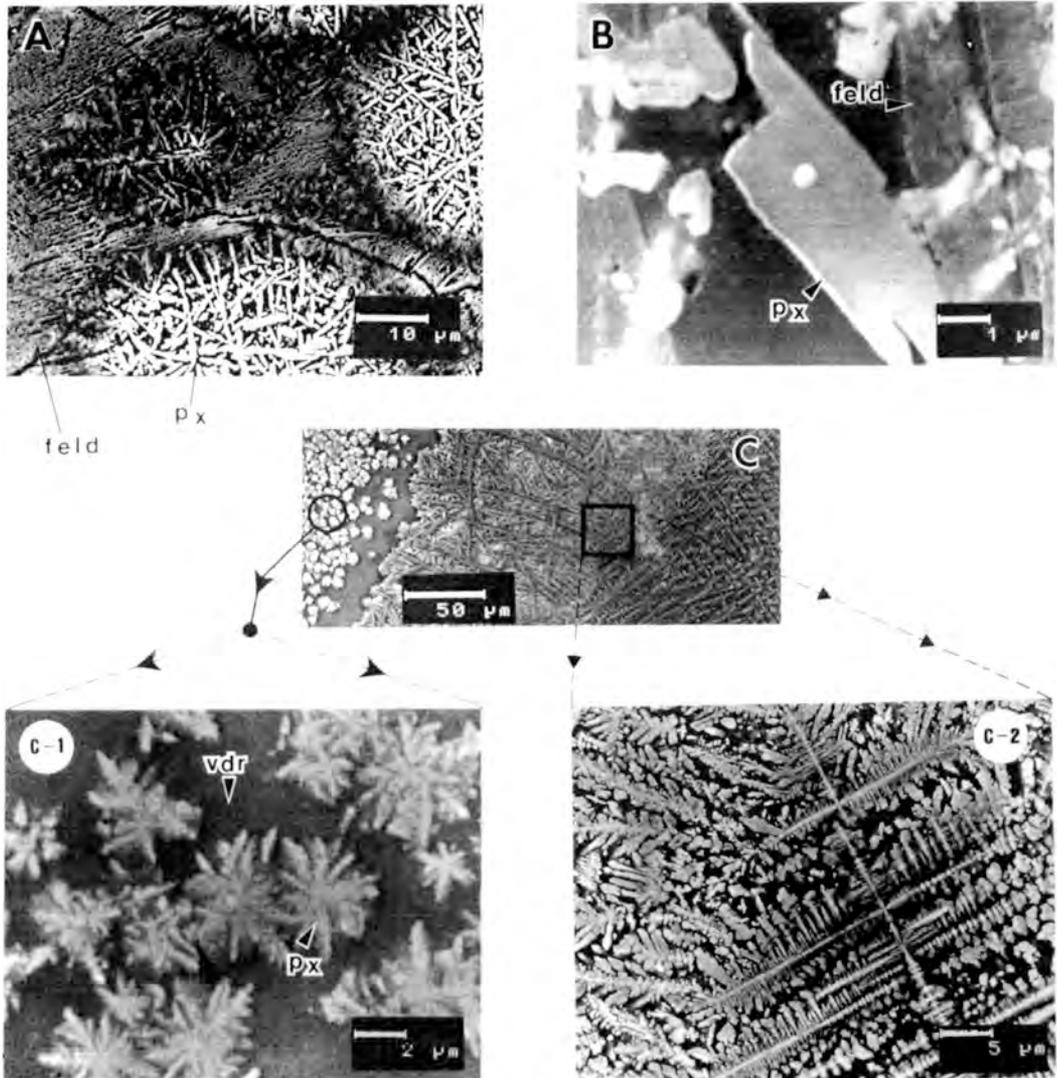


Figura 5. Micrografías, SEM, de las microestructuras que presentan los materiales vitrocristalinos obtenidos. A) VOHI-06, B) VOTF-1 y C) VOFT-1.

dendríticos. Dado que el hierro es un elemento muy difusible en este tipo de vidrios, es de esperar que este gradiente de composición sea la causa de este tipo de crecimiento de acuerdo con lo observado, no sólo en fundidos de silicatos, (Lofgren, 1983), sino también en otro tipo de materiales que presentan crecimientos dendríticos, (Woodruff, 1973).

También en piroxenos, se han observado texturas esferulíticas incipientes cuando el % de fase vítrea es aún más elevado, como ocurre en ciertas áreas de la muestra VOFT-1, (Fig. 5 C-1). Otras veces, (Fig. 5 B), el piroxeno se presenta en hábito tabular, más frecuente en las muestras VOTF-1 y VOTF-2.

La fase plagioclasa se presenta en formas tabulares más o menos idiomorfas y alargadas o aparece como un tapizado o enrejado cubriendo gran parte de las muestras, (Fig. 5 A). La plagioclasa y el piroxeno se distinguen por el diferente contraste cuando ambos se dan en formas tabulares, siendo mayor en el piroxeno al ser una fase más rica en Fe, por lo que da tonos más claros en las micrografías.

En cuanto a las fases de Fe y/o Ti, se presentan siempre con formas cúbicas más o menos desarrolladas, unas veces orientadas y otras dispersas tanto en la fase vítrea como asociadas a otras fases cristalinas.

Según los datos de DRX, se ha identificado también fase olivino (forsterita) en las muestras VOTF-1, VOTF-2 y VOFT-1. Aparece en pequeños cristales tabulares, astillados, asociados siempre con fases de Fe y/o Ti en interfases vítreas creciendo perpendicularmente a estos últimos. Microestructuralmente, son muy semejantes a los sintetizados en ensayos experimentales por nucleación heterogénea de composiciones basálticas sintéticas, (Berkebile & Dawty, 1982).

Excepto en el caso de la fase olivino, no se ha observado ningún criterio microestructural por el cual se pueda establecer que los mecanismos de nucleación de las fases cristalizadas se ajusten a mecanismos de nucleación heterogénea, y ni siquiera en lo que respecta a la fase olivino, se tienen criterios definitivos. Es por esto que, si bien no se puede hablar de un mecanismo de nucleación homogénea "sensu stricto", sí parece que se trata de una nucleación "per se", sin ningún agente nucleante determinado.

En las Tablas 2, 3 y 4, se presentan los resultados de los microanálisis EDX obtenidos para estos materiales. Así, la Tabla 2 recoge los microanálisis promedio para cada muestra. Estos microanálisis dan una idea comparativa entre la composición química global de cada material vitrocerámico y

Tabla 2. Microanálisis promedios SEM/EDX de los materiales vitrocerámicos obtenidos. El contenido en Fe está expresado en  $Fe_2O_3$  (total).

	VOHI06	VOLG16	VOTF1	VOTF2	VOGC02	VOGC19	VOFT1	VOLZ11
SiO <sub>2</sub>	49.14	53.22	51.13	53.24	50.94	66.43	54.70	52.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.42	16.35	13.32	16.30	16.82	18.73	15.70	14.56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.92	12.89	13.76	11.93	7.88	3.79	11.60	9.84
MnO	-	-	0.29	0.38	-	0.28	-	-
MgO	3.07	2.39	2.56	1.74	4.59	-	4.60	8.49
CaO	10.08	7.94	10.74	10.60	7.95	1.41	8.30	7.67
Na <sub>2</sub> O	2.39	1.61	2.21	1.66	5.54	8.11	1.10	4.50
K <sub>2</sub> O	1.78	2.05	1.88	1.30	2.71	6.58	0.90	0.55
TiO <sub>2</sub>	4.21	3.56	4.13	3.68	3.37	3.55	3.10	2.02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.13	-	-	0.31	0.54	0.10	-

Se utiliza la misma nomenclatura que para las rocas, anteponiendo el prefijo VO-. (Ver

Tabla 3. Microanálisis promedios SEM/EDX realizados en las fases piroxenos. El contenido en Fe está expresado en  $Fe_2O_3$  (total).

	VOHI06	VOLG16	VOTF1	VOLZ11	VOFT1	VOFT1
SiO <sub>2</sub>	48.50	53.64	52.59	55.21	53.51	53.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.29	16.27	6.94	14.79	14.30	16.40
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.27	13.06	8.60	7.79	17.90	8.40
MnO	-	-	0.25	-	-	-
MgO	4.87	1.90	10.13	8.81	2.80	5.10
CaO	9.72	8.38	16.31	8.73	6.20	12.10
Na <sub>2</sub> O	4.48	1.06	0.98	1.69	0.60	0.90
K <sub>2</sub> O	1.36	2.40	0.69	0.53	1.40	0.50
TiO <sub>2</sub>	3.52	3.07	3.34	2.40	2.70	2.90
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.34	-	0.16	-	0.40

idem que en TABLA 2. (Ver TABLA 1).

sirven de referencia para comparar con los microanálisis puntuales de las fases cristalizadas y con los análisis químicos de las materias primas a partir de las cuales se han obtenido estos materiales vitrocrystalinos. En este estudio comparativo se ha visto que existe una cierta volatilización de los elementos alcalinos y una casi completa desgasificación al obtener el vidrio original. Asimismo el hierro, dado como  $Fe_2O_3$  total, está fundamentalmente en estado férrico ya que el proceso de fusión se ha realizado en condiciones oxidantes. Por último, aquellos óxidos que se encuentran en concentraciones inferiores al 0.5 % son difícilmente detectados por el sistema EDX utilizado, pues su límite de detección es de este orden.

En la Tabla 3, están recogidos los microanálisis promedios realizados en la fase piroxeno de distintas muestras. Aunque por DRX la fase piroxeno sintetizada pertenece a la seri Diópsido-Hedembergita, desde el punto de vista microanalítico existen ciertas contradicciones. Por regla general se observa que estos piroxenos presentan contenidos deficientes en CaO y MgO, según lo que cabría esperar, así como altos contenidos en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O y siendo más variables en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Se han realizado estudios comparativos y estadísticos de estos resultados con piroxenos analizados

del archipiélago canario, (Brandle et al., 1974) pertenecientes a rocas semejantes a las utilizadas en este estudio, y con análisis de piroxenos dados en la bibliografía, (Deer et al., 1975, 1978). Como resultado, se ha visto que, así como en algunos casos los microanálisis obtenidos entrarían en el rango de composiciones típicas de salitas y ferrosalitas, teniendo siempre presente su deficiencia en CaO, en otros casos parecen ser piroxenos tipo augitas subcálcicas, tita-naugitas e incluso augitas sódicas con contenidos algo altos en TiO<sub>2</sub> y K<sub>2</sub>O.

Dada la variabilidad química que se da en estos microanálisis y teniendo en cuenta

Tabla 4. Microanálisis promedios SEM/EDX realizados en las fases plagioclasas. El contenido en Fe está expresado en  $Fe_2O_3$  (total).

	VOTF1	VOTF2
SiO <sub>2</sub>	54.57	58.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.60	21.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.83	2.85
MnO	0.19	-
MgO	-	-
CaO	14.02	13.29
Na <sub>2</sub> O	4.47	2.58
K <sub>2</sub> O	0.71	1.07
TiO <sub>2</sub>	0.61	0.59
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-

idem que en TABLAS 2 y 3. (Ver TABLA 1).

que estos piroxenos pobres en CaO son más típicos de composiciones más calcoalcalinas, no parece lógico que se obtengan por síntesis a partir de la desvitrificación en vidrios como los aquí tratados.

De la fase feldespática, se dan en la Tabla 4 los microanálisis medios realizados en las muestras VOTF-1 y VOTF-2. Se ha seguido, igualmente, la misma sistemática que en el apartado anterior, obteniéndose en este caso mejores resultados. De esta forma se puede concluir que estos microanálisis corresponden a términos intermedios de la serie Ab-An, tipos labradorita o bitownita, si bien los contenidos en  $Al_2O_3$  son algo más bajos mientras que los contenidos en  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  y  $TiO_2$  son algo más altos que los consultados. Los resultados microanalíticos se corresponden plenamente con los de DRX para las tres muestras donde se han identificado plagioclasas como fase principal junto con piroxenos, (VOHI-06, VOTF-1 y VOTF-2). Los mayores contenidos en  $Fe_2O_3$  y  $TiO_2$  que presentan estos microanálisis se deben a que magnetitas e ilmenitas crecen intersticialmente entre las placas tabulares o bien están incluidas en ellas en cristales de muy pequeño tamaño.

Por último, las fases de magnetita e ilmenita no resultan microanalíticamente muy definidas al ser difícil precisar su composición química debido a que su pequeño tamaño, inferior a 1 micra, sobrepasa los límites de resolución analítica del sistema SEM/EDX utilizado.

Como conclusión, parece que en los materiales vitrocrystalinos obtenidos, según el proceso descrito a partir de las rocas volcánicas canarias seleccionadas, desvitrifican principalmente fases piroxénicas y feldespáticas, fases de Fe y/o Ti, así como también fase olivino no determinada microanalíticamente pero sí detectada por DRX. Desde el punto de vista microestructural, presentan formas relativamente variadas y típicas de cristalizaciones eutectoides. Asimismo, los piroxenos sintetizados presen-

tan como característica principal un deficiente contenido en CaO y MgO, aspecto en el que se está profundizando en su estudio para el mejor control tanto microestructural como microanalítico.

## Referencias

- Beall, G.H. & Rittler, H.L. (1976): Basalt glass-ceramics. *Ceramic Bulletin*, 55, 6, 579-582.
- Berkrbile, C.A. & Dawty, E. (1982): Nucleation in laboratory charges of basaltic composition. *Amer. Miner.*, 67, 886-889.
- Brandle, J.L.; Fernández Santín, S. & López Ruiz, J. (1974): Mineralogy of the materials from Teneguia volcano, La Palma, Canary Islands. *Est. Geol.*, vol. *Teneguia*, 41-49.
- Deer, W.A.; Howie, R.A. & Zussman, J. (1975): An introduction to the Rock Forming Minerals. Logman ed., London, 528 p.
- \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_ (1978): Single-Chain Silicates. In "Rock Forming Minerals", vol. 2A. Logman ed., London, 668 p.
- García-Verdusch, A. (1980): Materiales obtenidos a partir de rocas y escorias fundidas. Jornadas Científicas sobre la Cerámica y Vidrio. Sección de Ciencia Básica de la S.E.C.V. con la Universidad de Oviedo y el Dpto de Química Inorgánica, Fac. Ciencias.
- Le Bas, M.J.; Le Maitre, R.; Streckeisen, A. & Zanetmn, B. (1986): A chemical classification of volcanic rocks based on the total Alkali-Silica Diagram. *Jour. of Petrol.*, 27, 3, 745-750.
- Logfren, G.E. (1983): Effect of heterogeneous nucleation on basaltic textures: a dynamic crystallization study. *Jour. of Petrol.*, 24, 3, 229-255.
- Lupecky & Volden, J. (1964): The cast basalt industry. *Ann. Cer. Soc. Acad. Sci.*, 1086.
- Mc Millan, P.W. (1982): Glass-Ceramics.

- Pergamon Press, London.
- Morse, A. (1980): *Basalt and Phase Diagrams*. Springer-Verlag ed., New York.
- Pérez Arencibia, J.C. (1988): *Aplicaciones Cerámicas y Petrúrgicas de materias primas de las Islas Canarias*. Tesis Doctoral. Universidad de La Laguna.
- Queralt i Mitjans, I. (1988): *Dinámica Mineral de los Procesos de Desvitrificación en vidrios basálticos*. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona.
- Vicente Mingarro, I. (1990): Tesis Doctoral, en fase de preparación.
- Vicente, I.; Callejas, P. & Rincón, J.Ma. (1990): Caracterización de basaltos canarios como materia prima para la fabricación de vidrio y materiales vitrocerámicos. En "Ciencia y Tecnología de materiales Cerámicos y Vítreos. España'89". Ed. Faenza Editrice Ibérica y Soc. Esp. Ceram. Vidr., Castellón. España.
- Woodruff, P. (1973): *The solid-liquid Interface*. Ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Yoder, H.S. & Tilley, C.E. (1962): Origin of basalt magmas: An experimental study of natural and synthetic rock system. *Jour. of Petrol.*, 3, 3, 342-532.



## Hozarco: un ejemplo de mineralización de Pb-Zn-Hg de edad pérmica (Cordillera Cantábrica, NW de España)

Enrique MARTINEZ-GARCIA<sup>1</sup>, Carlos LUQUE<sup>2</sup>, Rolf BURKHARDT<sup>3</sup> y Manuel GUTIERREZ-CLAVEROL<sup>1</sup>

1 Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, Arias de Velasco s/n, 33005 OVIEDO, España.

2 Unidad Central de Geología, Hunosa, UJO (Asturias), España.

3 Ingecon, Plaza Mayor, 9, SALAMANCA, España.

**Abstract:** In the Cantabrian Mountains, a great deal of mineral deposits are generally hosted by Hercynian basement or Permian cover rocks. In the eastern domain, these deposits are usually Hg-rich, with parageneses like Pb-Zn-Cu-Ba-Hg. One of them, the Hozarco deposit allows stratigraphic, tectonic, and metallogenic observations leading to establish its age of formation. This is a vein deposit within a fracture bounding the basement, made up of Carboniferous limestones at the mine site, from the post-Hercynian cover, which consists of basal white quartzites, of Stephanian C-Autunian age, unconformably followed by a succession of deep red limestone conglomerates, caliche, sandstones, and lutites of probable Upper Permian age. Pinkish sandstones and siliceous conglomerates of Lower Triassic age (Bunt facies) unconformably cover the fracture without any traces of mineralization in them. This fact allows setting the age of the metallogenetic epoch to be post-Upper Permian and pre-Lower Triassic. As this type of mineralization has not been described in the Cantabrian Mountains in Mesozoic sediments, it can be concluded the the main mineralizing stage happened at the end of the Permian System.

**Key words:** Cantabrian, Metallogeny, Permian, Carboniferous, Lead, Zinc, Mercury, Fault

**Resumen:** En la Cordillera Cantábrica existen numerosas mineralizaciones, encajadas en el basamento hercínico o en sedimentos de edad pérmica. En la parte oriental, éstas se caracterizan por su riqueza en Hg, con paragénesis del tipo Pb-Zn-Cu-Ba-Hg. En la Mina de Hozarco, se pueden efectuar observaciones estratigráficas, tectónicas y metalogénicas que permiten precisar la edad de la misma. La mineralización es de tipo filoniano y rellena una fractura que separa el basamento, constituido por calizas de edad carbonífera en los alrededores de la mina, de la cobertera, en la que se encuentra un tramo basal de cuarcitas blancas del Estefaniense C-Autuniense y una sucesión de conglomerados calcáreos, areniscas, caliches y lutitas de color rojo intenso y probable edad Pérmico superior. Las areniscas y conglomerados silíceos del Triásico inferior (Bunt) fosilizan la fractura y no muestran signos de mineralización. Esta circunstancia permite establecer que la edad de la etapa metalogénica es post-Pérmico superior y pre-Triásico inferior. Dado que en la Cordillera Cantábrica no se observan signos de este tipo de mineralizaciones en sedimentos mesozoicos, se puede concluir que la principal etapa mineralizadora que dió lugar a la mayor parte de los yacimientos, tuvo lugar a finales del Pérmico.

**Palabras clave:** Cantábrica, Metalogenia, Pérmico, Carbonífero, Plomo, Zinc, Mercurio, Fall.a

## I. Introducción

En la Zona Cantábrica se encuentran numerosas mineralizaciones de metales básicos que han sido objeto de explotación desde el Neolítico. Gran parte de ellas se encuentran en relación con rocas de edad pérmica o carbonífera (Martínez García, 1981b, 1983a; Luque & Martínez García, 1983). La edad de estas mineralizaciones ha sido objeto de discusión desde antiguo, siendo para unos paleozoicas (Forster, 1974), mientras que para otros eran mesozoicas o incluso terciarias (Jullien, 1974). Sin embargo, las dataciones utilizadas eran erróneas, o basadas en suposiciones falsas sobre la edad de las rocas implicadas. Por todo ello es necesaria una descripción más detallada de las características de estas mineralizaciones desde el punto de vista geológico y mineralógico para sacar conclusiones concretas sobre la edad y origen de las mismas.

La mineralización estudiada en este trabajo pertenece a un grupo situado en las inmediaciones de los Picos de Europa (Luque, 1974; Martínez García, 1981a, b, 1983b), alrededor de la cobertera posthercínica, caracterizada por la presencia de sedimentos del Estefaniense C-Autuniense (Martínez García *et al.*, *in litt.*) y Pérmico en la base, recubiertos en discordancia por el Trias inferior (Burkhardt, 1976; Martínez García, 1981a, 1983a). Estos yacimientos e indicios están asociados a fallas tardihercínicas o cabalgamientos y son especialmente abundantes en las proximidades de la discordancia entre los sedimentos pérmicos y el basamento hercínico. Suelen estar constituidos por rellenos de fracturas o de cavidades cársticas con baritina-cinabrio (Suarías, Alles), calcopirita (Onís), baritina-esfalerita-galena-cinabrio-calcopirita (Hozarco, Argayón, Merodio, Cotos Rubios, etc.), minerales de Cu-Co-Ni (Ortiguero, Arenas de Cabrales, Niserías), esfalerita-galena-cinabrio (Puertas, Poo de Cabrales, Tresviso), etc. (Fig. 1).

Todas estas mineralizaciones se presentan cerca del contacto con materiales pérmicos de diversas unidades litológicas, predominando los sedimentos rojos de edad probable Pérmico superior. Las investigaciones realizadas recientemente sobre las cuencas de esta edad en la Cordillera Cantábrica (Martínez García, 1983a, 1990; Martínez García *et al.*, *in litt.*) permiten un mejor conocimiento de la evolución estructural de las mismas y su relación con las mineralizaciones.

## 2. Características geológicas

La mina de Hozarco se encuentra enclavada en el oeste de Cantabria, dentro del Desfiladero de La Hermida, sobre el Río Deva y cerca de la cima del Pico Hozarco. La sucesión estratigráfica existente en el área es la descrita para los Picos de Europa (Martínez García, 1981a, 1990; Martínez García & Wagner, 1982; Villa & Martínez García, 1989; Wagner & Martínez García, 1982; Martínez García *et al.*, *in litt.*) y consta de un basamento hercínico y una cobertera postectónica (Fig. 2).

El basamento está constituido por una sucesión con numerosos hiatos que comienza con las Calizas y Dolomías de Láncara y Areniscas y Pizarras de Oville del Cámbrico medio y superior, seguidas por las Cuarcitas de Barrios del Ordovícico inferior. Sobre estas se apoyan disconformemente las Areniscas del Devónico superior (Areniscas de La Ermita), de espesor variable, seguidas por pizarras y liditas negras del Tournaisiense (Formación Vegamián, 3-8 m), calizas nodulosas rojas del Viseense (Formación Genicera, 10-25 m), calizas negras fétidas laminadas del Serpujoviense-Bashkiriense (Formación Barcaliente, 300-500 m), calizas blancas de grano fino del Bashkiriense-Vereyense (Formación Valdeteja, 100-200 m), calizas tableadas negras y calizas blancas y rojas bioclásticas del Kashiriense-Kasimoviense inferior (Formación Picos de Europa, 500-800 m,

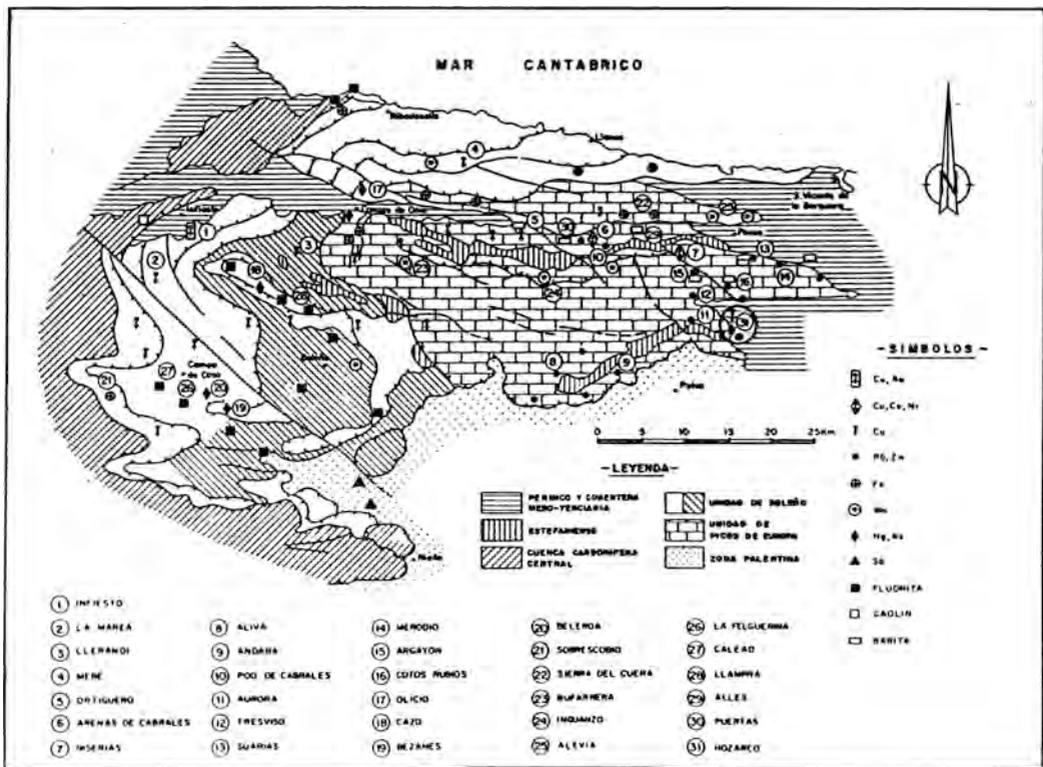


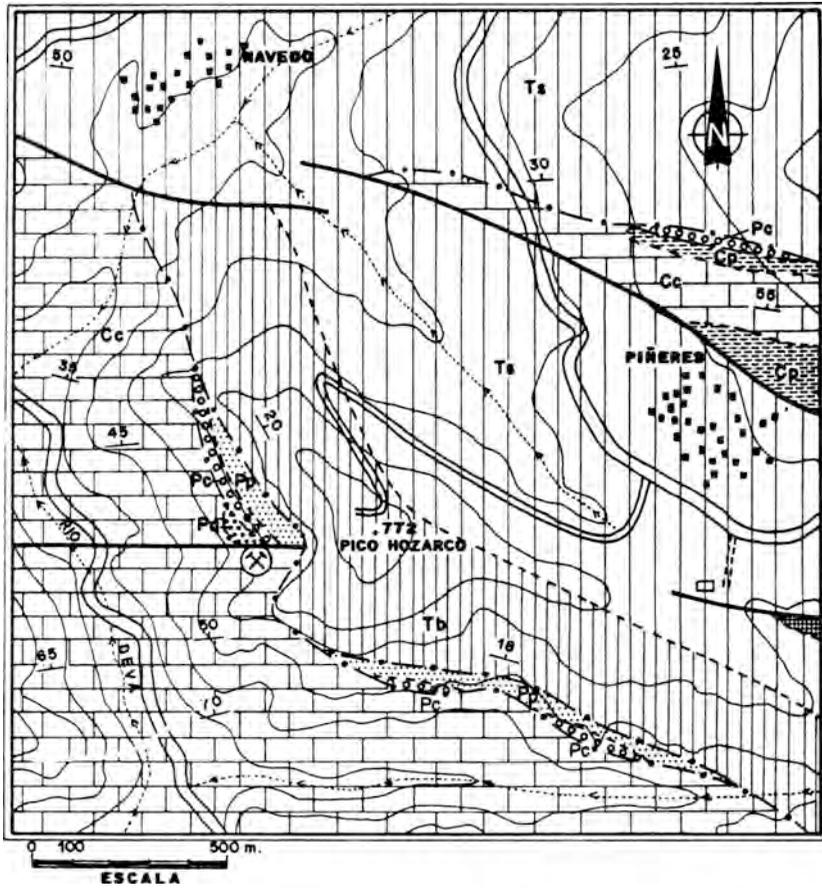
Figura 1. Esquema general de distribución de mineralizaciones epigenéticas en la Zona Cantábrica oriental.

Formación Gamonedo, 40 m, Formación Pen, 80 m, Formación Dobros, 40 m), areniscas, calizas y conglomerados calcáreos del Kasimoviense superior (Formación Puentellés, 50-500 m) y, por último, pizarras, areniscas y conglomerados también del Kasimoviense superior (Formación Cavanadi, 100-300 m).

La cobertera comienza con cuarcitas blancas de unos 30 m de espesor, con algunas intercalaciones lutíticas, que habían sido consideradas de edad pérmica (Martínez García, 1983a) o cretácica (Navarro & Leiva, 1986) y en las cuales se encontró recientemente flora de edad Estefaniense C-Autuniense en la localidad de Mestas de Con (Martínez García *et al.*, *in litt.*). Discordantes sobre ellas aparecen conglomerados calcáreos grises, areniscas, rocas vol-

cánicas, lutitas negras y calizas del Pérmico inferior (Autuniense), de espesor variable entre escasos metros y cerca del centenar. Sobre estas rocas se encuentra otra sucesión discordante constituida por conglomerados calcáreos, caliches, areniscas, lutitas y limolitas de color rojo intenso de edad probable Pérmico superior (Saxonienense), cuyo espesor varía entre unos pocos y unos cientos de metros. Por último se apoyan discordantemente areniscas, conglomerados silíceos y lutitas de color rojizo del Triásico inferior (Bunt), seguidas por rocas carbonatadas del Muschelkalk, arcillas y evaporitas del Keuper y dolomías y lutitas negras del Jurásico.

El yacimiento de Hozarco, que ha sido explotado de manera rudimentaria, se encuentra encajado en una fractura de direc-



**LEYENDA**

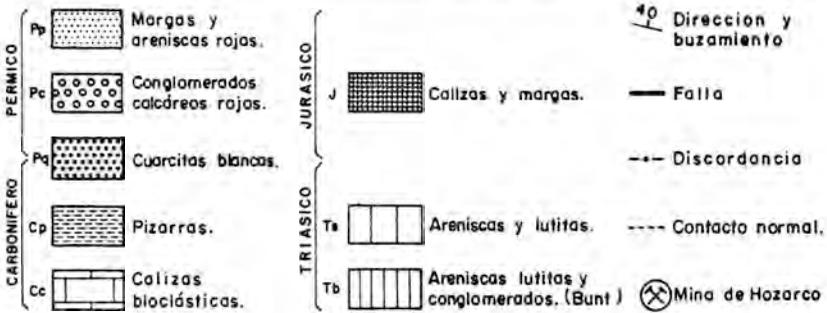


Figura 2. Mapa geológico de los alrededores del Yacimiento de Hozarco (Cantabria).

ción aproximada E-W que pone en contacto las rocas carbonatadas del basamento (Formación Picos de Europa), con los conglomerados calcáreos, caliches, areniscas y lutitas del Pérmico superior. Sobre las calizas del basamento y debajo de la sucesión del Pérmico superior se encuentran unos 15 m de cuarcitas blancas semejantes a las datadas en Mestas de Con como del Estefaniense C-Autuniense. La fractura mineralizada muestra rellenos de varios metros de espesor, de calcita espática y escalenoédrica, en los que se encuentran las bolsadas, de dimensiones métricas, de los distintos minerales (esfalerita, galena, cinabrio, baritina, calcopirita, etc.), y está fosilizada por los sedimentos del Triásico inferior en facies Bunt (Fig. 3).

### 3. Mineralogía del yacimiento

La mineralización presenta características morfológicas y paragenéticas similares a las de la mayor parte de las del Sector de Picos de Europa. Es bastante común la presencia de una ordenación textural bandeda, a veces con un cierto grado de ritmicidad, entre los constituyentes minerales, así como encostramientos (texturas en "cockade") y, especialmente, abundante brechificación (brechas tectónicas y de colapso), derivadas todas ellas del relleno de espacios abiertos, producidos, tanto por acción tectónica como por procesos cársticos. También aparece en ocasiones diseminada en las calizas de edad carbonífera notablemente silicificadas, cerrando la

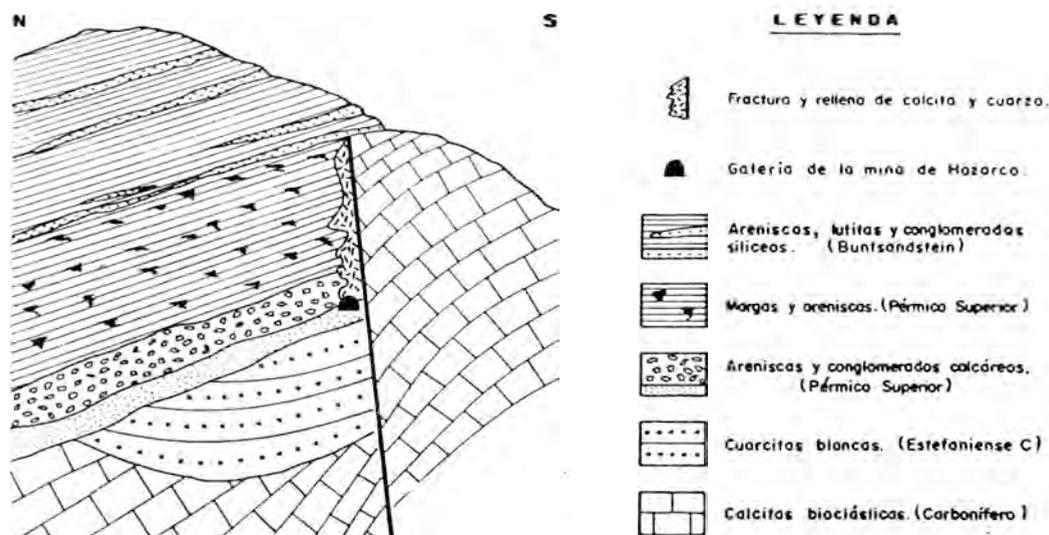


Figura 3. Corte geológico esquemático del Yacimiento de Hozarco (Cantabria).

porosidad intercrystalina. En los materiales pérmicos es a su vez evidente la existencia de mineralización con distribución irregular que ha aprovechado principalmente las direcciones de fracturación.

En Hozarco se da una notable variedad

mineralógica, cuya distribución paragenética se muestra en la Tabla I y que corresponde a: minerales de la fase sulfurada principal, de alteración supergénica y de la ganga

### 3.1. *Minerales de la fase sulfurada principal*

#### 3.1.1. *Pirita y calcopirita*

La primera se presenta, bien como cristales idiomorfos a subidiomorfos, a veces con hábito cúbico, de pequeño tamaño, diseminados en la roca carbonatada, o como cristales xenomorfos de mayor tamaño que muestran una notable fisuración. Estos últimos aparecen dispersos en la roca encajante o en filoncillos de relleno de fracturas. La calcopirita, más escasa se encuentra diseminada, tanto en la roca encajante, como en calcita o cuarzo.

#### 3.1.2. *Esfalerita*

Se presenta según dos variedades, de las que una es tardía y de tonalidad clara, con tendencia acaramelada, en cristales de tamaños variables, desde submicroscópicos hasta centimétricos. Los primeros suelen aparecer dispersos en la roca encajante calcárea, mientras que los últimos son característicos de las zonas brechificadas rellenas por calcita, constituyendo pequeñas masas o filoncillos.

La segunda variedad consiste en una esfalerita oscura, relacionada con cuarzo idiomorfo que rellena huecos frecuentemente con textura bandeada. Aparece normalmente meteorizada, de forma que solo permanecen pequeños relictos del sulfuro primario. Se trata, al igual que sucede en otras mineralizaciones de Picos de Europa (Argayón, Suarías, Cotos Rubios, Tresviso, Roza, etc.) de una variedad del sulfuro de Zn rica en Hg, en la que se observan al microscopio reflexiones internas rojizas, debidas a la liberación de este metal durante los procesos de meteorización, con formación de cinabrio pulverulento de tamaño muy fino.

El valor medio obtenido para el parámetro de red a partir de la determinación difractométrica de distintas muestras, es de 5.4205 Å (Luque, 1985), sensiblemente mayor que el de la esfalerita pura, que es de 5.4093Å (Charbonnier & Murat, 1974). La presencia de Hg en solución sólida en el

ZnS origina una aparente modificación de la red, similar a la definida para otras localidades de los Picos de Europa y Cantabria, tales como Cabanzón, Argayón, Poo de Cabrales, Suarías, etc. (Barbanson *et al.*, 1985; Luque, 1985). Los porcentajes ponderales de Hg que sustituyen al Zn están comprendidos, en Hozarco, entre el 5 y 7 %.

#### 3.1.3. *Galena*

Se presenta como cristales aislados idiomorfos, agregados de tamaño milimétrico a centimétrico, en geodas con crecimiento centrípeto de cuarzo idiomorfo o de calcita de hábito romboédrico asociados con esfalerita oscura. Cristales más reducidos están también dispersos en la roca carbonatada silicificada, conteniendo a veces inclusiones de esfalerita que muestran intercrecimientos esqueléticos.

#### 3.1.4. *Cinabrio*

Se encuentra bajo dos tipologías:

a) Cristales de cinabrio de tamaño milimétrico, xenomorfos a subidiomorfos que aparecen diseminados en la caliza gris silicificada, asociados con el resto de los sulfuros. Contienen frecuentes inclusiones de calcopirita, pirita, galena o esfalerita acaramelada. Pequeños cristales de cinabrio se localizan también dispersos en calcita recristalizada que se desarrolla en el contacto de la caliza. En este caso aparece asociado con cristales aislados de calcopirita.

Debe señalarse que Hozarco es, dentro del área de los Picos de Europa, una de las pocas localidades que presenta cinabrio cristalino con tamaños superiores a 25  $\mu$ m.

b) Una segunda tipología, la más frecuente en Picos de Europa, es como cinabrio pulverulento relacionado con la meteorización de la variedad oscura de esfalerita a smithsonita. Aparece tapizando huecos con estructura cavernosa, así como asociado a otros productos de alteración. También está disperso en los minerales de la ganga (calcita, cuarzo, minerales arcillosos, etc.) relleno de la porosidad intercrystalina.

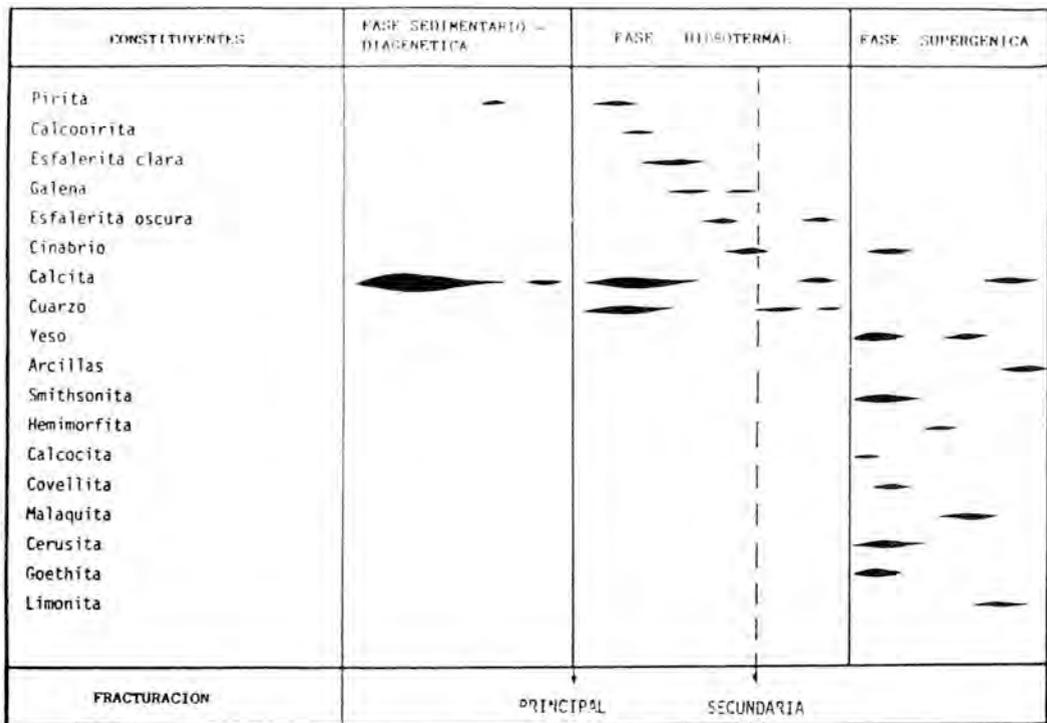


Figura 4. Sucesión mineral del Yacimiento de Hozarco (Cantabria).

Es característica también la aparición de cinabrio pulverulento incluido o depositado en los límites de cristales de yeso. A veces, el cinabrio, forma finos agregados que se distribuyen en los límites de grano de los cristales primarios de esfalerita, dando lugar a intercrecimientos esqueléticos y ocasionalmente a agrupaciones con disposición arborescente o dendrítica.

### 3.2. *Minerales de alteración supergénica*

Además del ya mencionado cinabrio pulverulento, son significativos los minerales procedentes de la meteorización de los sulfuros primarios. Por la meteorización de la esfalerita es frecuente la aparición de smithsonita oquerosa y de hemimorfita, en agrupaciones aciculares dispersas.

Es frecuente la aparición de cerusita, que forma una banda externa blanca milimétrica sobre los bordes de los grandes

cristales de galena. Presenta estructuras de tendencia colofórmica, dando lugar a un bandeado diferenciable al microscopio que comprende, de dentro hacia afuera, cerusita de tonalidad marrón, de grano muy fino, seguida de cerusita azulada y, finalmente, una banda de color gris con estructuras zonadas rectilíneas o curvadas. La alteración progresa, a veces, siguiendo la exfoliación de la galena.

Como resultado de la meteorización de la calcopirita se encuentran calcocita y covellita, directamente asociadas al sulfuro primario, o bien en forma de pequeños cristales dispersos, así como goethita o sobre todo malaquita, constituyendo impregnaciones o costras sobre los minerales de alteración o de la ganga.

Finalmente cabe destacar la presencia de goethita, que seudomorfiza la pirita o muestra textura masiva, así como de limo-

nita en masas terrosas de carácter superficial.

### 3.3. *Minerales de la ganga*

Los constituyentes de la ganga que acompañan a los minerales descritos son la calcita, cuarzo, yeso y arcillas.

La calcita se presenta formando filoncillos o rellenos en la roca encajante, con el mayor contenido en sulfuros primarios. Con carácter más tardío se forma calcita de hábito romboédrico o escalenoédrico de gran tamaño, carente de mineralización primaria, aunque contiene minerales de alteración supergénica. Finalmente se encuentra calcita columnar o fibrosa, de relleno de oquedades de disolución cárstica, en agregados centimétricos o costras.

En el cuarzo se diferencian tres tipologías, cuarzo microcristalino diseminado irregularmente en la caliza, dándole un aspecto jaseroide, cuarzo subidiomorfo a idiomorfo, con texturas de crecimiento columnar, a veces con disposición bandeadas, otras rellenando huecos originados por procesos de brechificación de la roca encajante y, por último, cuarzo idiomorfo transparente, en cristales de hábito prismático hexagonal bipiramidado, asociados con calcita romboédrica y formando parte de los rellenos más tardíos de las texturas geopeetales o de las masas con morfología filoniana.

Los cristales de yeso muestran tendencia idiomorfa y carácter tardío, formados en oquedades, junto a smithsonita e impregnados con cinabrio pulverulento.

Los minerales arcillosos se presentan también con carácter tardío, rellenando huecos, especialmente en relación con procesos de circulación cárstica. Predominan los de composición caolinítica, con moderados contenidos de illita, entremezclándose con carbonatos, cinabrio pulverulento y limonita, por lo que adquieren una tonalidad pardo-rojiza.

## 4. Relaciones con la tectónica y edad de

## la mineralización

La edad de la Formación Puentellés ha sido establecida como Kasimoviense superior (Villa, 1989; Villa y Martínez García, 1989), equivalente al Estefaniense B (Martínez García & Wagner, 1971), lo que nos indica que la Orogénesis Hercínica en este sector terminó después del Estefaniense B, habiendo producido diversos cabalgamientos vergentes al Sur (Maas, 1974; Burkhardt, 1976; Martínez García & Rodríguez Fernández, 1984). El que la cobertera postectónica comience con cuarcitas blancas de edad Estefaniense C-Autuniense restringe dicha Orogénesis Hercínica en los Picos de Europa a una etapa anterior al Estefaniense C-Autuniense (Martínez García *et al.*, *in litt.*). Con posterioridad, comienza una etapa distensiva, con producción de fallas normales que dan lugar a la formación de cuencas, donde se conservan los materiales del Estefaniense C-Autuniense (San Tirso, Mestas, Hozarco) y umbrales en que estos son erosionados, con depósito del Pérmico inferior directamente sobre el basamento (Sotres, Panes, Viñón) y efusión, en ciertas cuencas, de potentes sucesiones volcánicas (Viñón, Langreo). Al final de Pérmico inferior tiene lugar una nueva distensión y formación de cuencas y umbrales, de tal manera que el Pérmico superior se deposita sobre el basamento (Caravia, Xivares), el Estefaniense C-Autuniense (Hozarco, Argayón, Panes), o el Autuniense (Viñón, Pola de Siero). Por último, una nueva distensión, anterior al Triásico inferior, que fosiliza las fracturas originadas, abre vías de acceso a numerosas mineralizaciones de F, Ba, Fe, Mn, Co, Ni, Pb, Zn, Cu, Hg, U, etc. en toda la Cordillera Cantábrica, de tipo filoniano en el basamento y en la cobertera, de relleno cárstico en el basamento calcáreo, o estratiformes en la cobertera (Caravia, Berbes, Villabona, etc. de fluorita-baritina). No se han citado, hasta ahora, yacimientos de este tipo en sedimentos triásicos o posteriores.

## 5. Conclusiones

1.- La mineralización de Hozarco está constituida por la paragénesis Pb-Zn-Hg-Cu-Ba y es representativa de una gran parte de las mineralizaciones existentes en la Cordillera Cantábrica. Está constituida por pirita, calcopirita, esfalerita, galena y cinabrio, entre los minerales primarios, cerusita, calcocita, covellita, goethita, malaquita, azurita, como secundarios y calcita, cuarzo, yeso y arcillas, en la ganga.

2.- Dicha mineralización encaja en una fractura que afecta a sedimentos carboníferos y del Pérmico superior siendo fosilizada por materiales del Triásico inferior que ni se encuentran afectados por la fractura ni presentan mineralización.

3.- La etapa metalogénica coincidió con una etapa distensiva posterior al Pérmico superior y anterior al Triásico inferior. La ausencia de sedimentos post-pérmicos mineralizados en la Región Cantábrica indica que dicha etapa debe ser responsable de la mayor parte de las mineralizaciones semejantes encontradas en la misma.

## 6. Referencias

- Barbanson, L., Saulas, D. & Touray, J.C. (1985): Les blendes mercurifères de la région de Cabezón de la Sal (Santander, Espagne). *Bull. Minéral.* 108, 483-486
- Burkhardt, R. (1976): Geologie und lithologie der Permotriassischen schichtabfolgen und deren Paläozoischer Rahmengesteine im bereich ostlich der Picos de Europa im Kantabrischen Gebirge, Nordspanien. Dokt. Diss., Technische Universität München, 1-119.
- Charbonnier, M. & Murat, M. (1974): Sur la détermination des diagrammes de phase à température ambiente des sulfures mixtes appartenent aux systemes Zn-Cd-S, Zn-Hg-S et Cd-Hg-S., *C. R. Acad. Sc. Paris*, 278, 259-261
- Forster, A. (1974): Die Flusspatlagerstätten Asturiens, Nordspanien, und Deren Genese. *Geol. Rundsch.*, 63, 212-263.
- Jullien, J. (1974): Recherches sur les minéralisations fluorées liées a l'évolution du bassin Permo-Triassique des Asturies (Espagne). These Doct., Université de Paris IV, 1-29.
- Luque, C. (1974): Los yacimientos de Hg Astur-Leoneses. *Bol. Inst. Est. Asturias* 19, 3-11.
- Luque, C. (1985): Las mineralizaciones de mercurio de la Cordillera Cantábrica. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1-1571
- Luque, C. & Martínez García, E. (1983): Depósitos minerales en el Carbonífero de la Cordillera Cantábrica. In: Martínez Díaz C. (coord.) *Carbonifero y Pérmico de España*, Inst. Geol. Min. España, Madrid, 163-188
- Maas, K. (1974): The Geology of Liébana, Cantabrian Mountains, Spain. Deposition and deformation in a flysch area. *Leidse. Geol., Meded.*, 49: 379-465
- Martínez García, E. (1981 a): El Paleozóico de la Zona Cantábrica oriental (Noroeste de España). *Trabajos de Geología*, Univ. Oviedo, 11, 95-127
- Martínez García, E. (1981b): Tectónica y mineralizaciones pérmicas en la Cordillera Cantábrica oriental (Noroeste de España). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 2 (II), 263-270
- Martínez García, E. (1983a): El Pérmico de la Región Cantábrica. In: Martínez Díaz, C. (coord.) *Carbonifero y Pérmico de España*. Inst. Geol. Min. Esp., Madrid, 389-402
- Martínez García, E. (1983b): Permian mineralizations in the Cantabrian Mountains (NW Spain). In: Schneider, H. J. (ed.) *Mineral Deposits of the Alps and of the Alpine Epoch in Europe*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 259-274
- Martínez García, E. (1990): Upper Stephanian and Permian Development in the

- Cantabrian Mountains (NW Spain). Comparison with other Western European Occurrences. *Field Worksh. Carb. Permian Seq. Pramollo-Nassfeld Basin (Carnic Alps)*, Pramollo 1990, Preprint, 44-67
- Martínez García, E. & Wagner, R.H. (1971): Marine and continental deposits of Stephanian age in Eastern Asturias (N.Spain). In: R.H.Wagner (ed.), *The Carboniferous of Northwest Spain*, Oviedo, *Trabajos de Geología*, Univ. Oviedo 1, 285-305.
- Martínez García, E. & Wagner, R. H. (1982): Una cuenca marina del Estefaniense superior en el Noroeste de España. *Trabajos de Geología*, Univ. Oviedo 12, 119-124.
- Martínez García, E. & Rodríguez Fernández, L. R. (1984): Explicación de la hoja nº 56 (Carreña-Cabrales) del Mapa Geológico Nacional (MAGNA). *Inst. Geol. Min. Esp.*, 1-45.
- Martínez García, E., Wagner, R.H. & García Ramos, J. C. (*in litt.*): La cobertera paleozóica posthercínica del Oriente de Asturias (NW de España). *Geogaceta*, 10
- Navarro, D. & Leyva, F. (1986): Explicación de la Hoja del Mapa Geológico Nacional a escala 1:50.000 (MAGNA) nº 31 (Ribadesella). *Inst. Geol. Min. España*, 1-109
- Villa, E. (1989): Fusulináceos carboníferos del Este de Asturias (N de España). Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 1-378
- Villa, E. & Martínez García, E. (1989): El Carbonífero superior marino de Dobros (Picos de Europa, NW de España) y su contenido en Fusulináceos. *Trabajos de Geología*, Univ. Oviedo 18, 77-94.
- Wagner, R. H. & Martínez García, E. (1982): Description of an early Permian flora from Asturias and comments on similar occurrences in the Iberian Peninsula. *Trabajos de Geología*, Univ. Oviedo 12, 273-287.
- Este trabajo ha sido subvencionado por el Proyecto de la DGICYT nº PB86-0239.

## Geología y génesis de las mineralizaciones de mercurio asociadas a volcanitas básicas en el sector de Corchuelo (Devónico superior del sinclinal de Almadén)

Jose BORRERO DOMINGUEZ (1), Pablo HIGUERAS HIGUERAS (2)

(1) Instituto Andaluz para la Reforma Agraria. Dirección General Técnica. Av. República Argentina 25, 41011 Sevilla.

(2) Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. Escuela Universitaria Politécnica de Almadén. Plaza de Manuel Meca 1. 13400 Almadén (Ciudad Real).

**Abstract:** The present paper describes the Corchuelo mercury mineralizations, located in the core of the Almadén syncline, some 7 Kms east of this town, in Upper Devonian volcanic rocks. The mineralization, devoid of economic interest, appear as a secondary paragenesis, together with carbonates, chlorite and silica, in several volcanic rocks, including vesiculate basaltic lava flows, autobreccias, ignimbritic pyroclastic rocks and dolerites.

In our proposed genetic model, a relationship between the mercury mineralizations, and the late-magmatic alteration produced by CO<sub>2</sub>-rich fluids contained in the alkaline magma is established. This fluids could also be related with the explosive volcanic activity producing the pyroclastic deposits.

**Key words:** Hercynian. Alkaline volcanism. Alterations. Upper Devonian. Mineral showings. Mercury.

**Resumen:** En el presente trabajo se describen las mineralizaciones de mercurio existentes en el sector de Corchuelo, situadas en materiales volcánicos del Devónico Superior, en el núcleo sinclinal de Almadén, a unos 7 Km. al E. de esta localidad. Las mineralizaciones, de escasa importancia económica, aparecen constituyendo, junto con carbonatos, clorita y sílice, una paragénesis secundaria en diversas rocas volcánicas: lavas basálticas vacuolares, autobrechas, piroclastos ignimbriticos y diabasas.

El modelo genético propuesto relaciona la mineralización de mercurio con la alteración tardimagmática producida por fluidos ricos en CO<sub>2</sub> contenidos en el propio magma alcalino, que serían responsables también de la actividad volcánica explosiva que produce los depósitos piroclásticos.

**Palabras en clave:** Hercínico. Volcanismo alcalino. Alteraciones. Devónico Superior. Indicios mineros. Mercurio.

### 1. Introducción

El Sector de Corchuelo se sitúa a unos 7 Km. al E de Almadén, entre los arroyos Tamujar y Corchuelo y, desde el punto de vista geológico, en la zona central del Sinclinal de Almadén, enclavado en la parte

más meridional de la Zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico (Julivert et al., 1.974), figura 1.

Esta zona se caracteriza por la existencia de materiales Precámbricos de tipo "Esquisto grauwáquico" (fundamentalmente del Grupo I de Alvarez-Nava et al.,

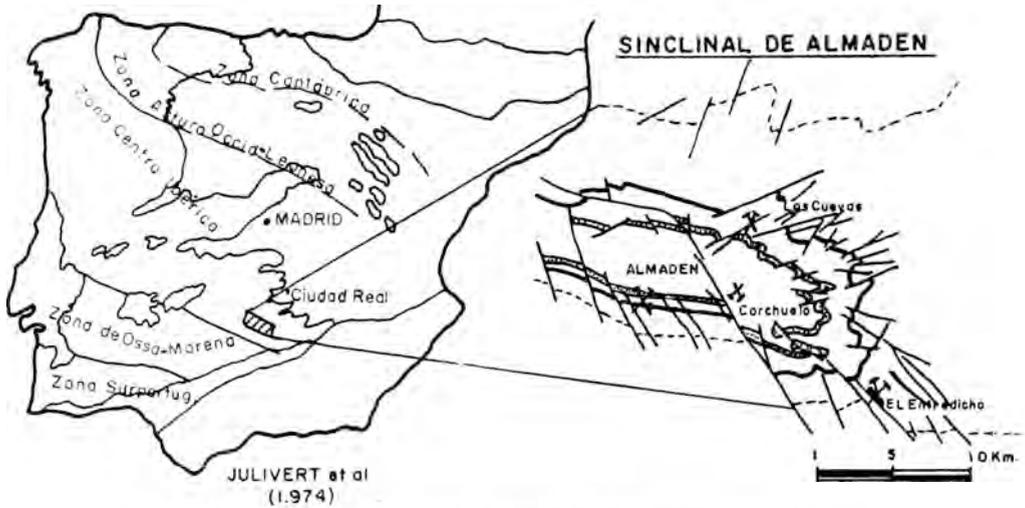


Figura 1. Situación geográfica y geológica del sector de Corchuelo.

1988), sobre los que afloran, en discordancia angular y erosiva, materiales Paleozoicos, que desde el Ordovícico Inferior (Tremadoc) hasta el Silúrico Inferior son predominantemente detríticos, con intercalaciones esporádicas de volcánicas básicas; destacan en este intervalo de la secuencia sedimentaria una serie de niveles cuarcíticos, entre los que destaca la Cuarcita de Criadero, de edad probable Llandoveryense Inferior, y que es la roca encajante de las principales mineralizaciones de mercurio del distrito (Gallardo-Millán et al., 1991). A partir del Emsiense empiezan a hacerse frecuentes los materiales volcánicos, que llegan a ser mayoritarios en el Devónico Superior (Frasniense), a partir de una laguna estratigráfica que abarca todo el Devónico Medio (Pardo & García-Alcalde, 1984).

Entre los estudios geológicos recientes sobre el área de Almadén centrados en sus mineralizaciones y mercurio, y en los materiales volcánicos en que encajan las mineralizaciones estudiadas, cabe destacar los de Saupé (1990), Vergés (1983), Hernández (1985), Rytuba et al. (1988), Sainz de Baranda (1988), Sainz de Baranda & Lunar (1989) y Borrero & Higuera (1991).

Como síntesis general de los trabajos citados, se puede mencionar el establecimiento del carácter alcalino del volcanismo, por Sainz de Baranda (1988), Sainz de Baranda & Lunar (1989) y Saupé (1990), en base a contenidos en elementos inmóviles (Ti, Zr, P, Nb) y espectro de Tierras Raras, frente al carácter toleítico a calcoalcalino postulado por Saupé (1973) y Vergés (1983) en base a elementos mayores, así como la caracterización de dos hipótesis genéticas contradictorias para las mineralizaciones de mercurio: la defendida por Saupé (1990), que establece como fuente del mercurio los materiales pizarrosos ordovícicos infrayacentes a la Cuarcita de Criadero, y la defendida por Hernández o 3 (1985), Rytuba et al. (1988) y Borrero & Higuera (1991), que consideran un origen mantélico para este metal.

## 2. Geología del área de estudio

En la zona de Corchuelo se ha realizado una cartografía a escala 1:10.000, que se ha sintetizado en el plano de la figura 2. En la misma podemos observar que buena parte de la zona está recubierta por un material postorogénico de características

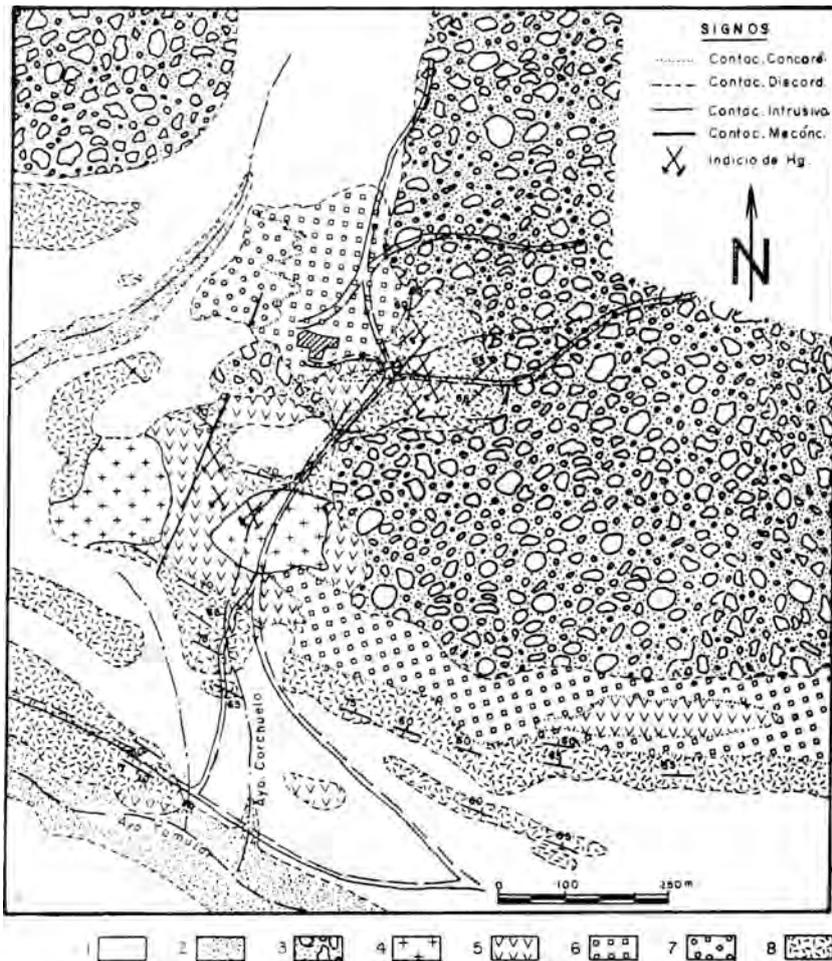


Figura 2. Plano geológico-minero del sector de Corchuelo. 1.- Coluviones. 2.- Aluviones. 3.- Carbonífero. 4.- Diabasas con indicios de cinabrio en zonas alteradas. 5.- Lavas basálticas vacuolares azules. 6.- Brecha cementada por carbonatos y sílice. 7.- Lavas basálticas vacuolares verdes. 8.- Piroclastos lapilli interestratificados con carbonatos, con cinabrio ocasional. X: indicio de cinabrio.

glaciares, constituido por grandes bloques cuarcíticos de volumen incluso superior a  $1 \text{ m}^3$ , embalados en una matriz heterométrica, lutítico-arenosa. A estos materiales se les atribuye una edad Carbonífero Superior (García Sansegundo et al., 1987). Por debajo de estos materiales afloran rocas volcánicas y subvolcánicas, que corresponden al Frasniense, y concretamente al Grupo Superior Volcánico de Pardo & García Alcalde (1984); en estos materiales hemos

diferenciado los litotipos que, de muro a techo, a continuación describimos:

1.-*Piroclastos (lapilli)*. Son las facies que se sitúan a muro de la secuencia volcánica local. En estos materiales se reconoce un bandeo equivalente a la estratificación, y que corresponde a los ciclos depositados durante la emisión del material piroclástico en la actividad volcánica Frasniense; el tamaño de grano varía de toba fina a lapilli (figura 3A), y se pueden interpretar como

ciclos ignimbríticos en el sentido de Wilson & Walker (1982). Al microscopio (figura 3B) se reconoce una roca clástica, constituida por fragmentos volcánicos de o 3 matriz vítrea, muy vesiculados, con fantasmas de fenocristales de olivino y de

microlitos de plagioclasa; estos clastos están embalados en una matriz o cemento de carbonato ankerítico con clorita, albita, dolomita, cuarzo y sericita. Esta misma asociación mineralógica constituye también el relleno de las vacuolas, y reemplaza a

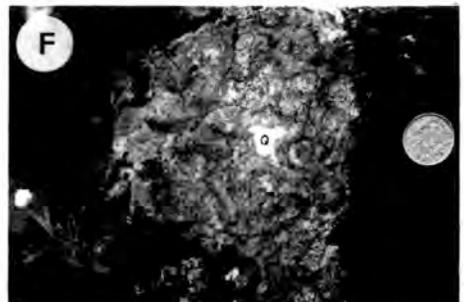
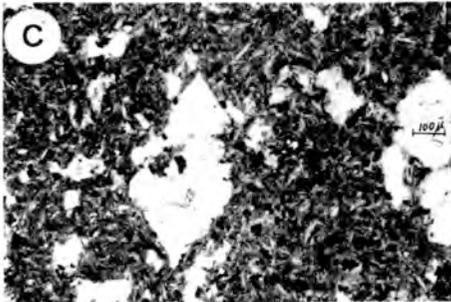
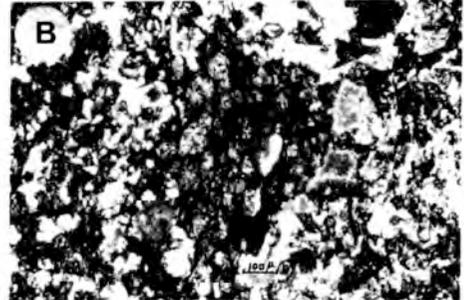


Figura 3. A: Aspecto de visu de los piroclastos lapilli; se aprecian ciclos con diferentes granulometrías. B: Piroclastos lapilli con fragmentos volcánicos vítreos muy vesiculados. C: Lavas basálticas olivínicas vacuolares. D: Aglomerados con grandes clastos volcánicos. E: Brecha cementada por carbonatos y cuarzo (Q). F: Idem anterior; se aprecia el carácter intersticial del cuarzo.

los fenocristales en los clastos. En algunos casos se reconoce además cinabrio, asociado a esta paragénesis tardía.

Interestratificados con los niveles piroclásticos se reconocen niveles carbonatados de color oscuro, con abundante materia orgánica, y que presentan abundante fauna de braquiópodos marinos, que han permitido datar estos materiales como Frasnense (Pardo 1983).

2.-*Lavas vacuolares azules*, con colores de alteración pardos. Concordante y estratigráficamente por encima de los materiales descritos se deposita una colada de lavas basálticas olivínicas con frecuentes vacuolas, con coloración azul oscura en los afloramientos frescos, y tonalidades pardas en zonas con alteración supergénica.

Al microscopio presenta textura porfídica, con fenocristales alterados, que parecen corresponder en su mayor parte a olivino muy alterado, en una matriz de grano fino con plagioclasas y ferromagnesianos también alterados, y con abundantes opacos (figura 3C).

Presentan vacuolas y vesículas de gran tamaño (de hasta 2.5-3 mm.) con relleno de carbonatos-clorita-sílice-cinabrio. La clorita a su vez presenta textura vacuolar o vesicular, dentro de las propias vacuolas, respecto al carbonato. Esta misma paragénesis reemplaza a los fenocristales, y, en parte, a la matriz.

3.-*Aglomerados y brechas cementados por carbonatos*. En cambio lateral de facies con las lavas descritas, y estratigráficamente por encima de los piroclastos afloran aglomerados y brechas volcánicas (autobrechas) cementadas por carbonatos.

Los aglomerados presentan frecuentes cantos volcánicos muy redondeados, que en ocasiones superan los diez centímetros de diámetro (figura 3D), en su mayoría de naturaleza basáltica, en una matriz volcánica con cierta influencia detrítica.

Las brechas están constituidas por fragmentos volcánicos muy homogéneos desde el punto de vista textural y composicional,

embalados en una matriz-mesostasis constituida fundamentalmente por carbonato; figuras 3E y 3F. La figura 3F muestra el aspecto microscópico de la roca; los fragmentos corresponden a una roca volcánica básica, porfídica, de matriz vítrea, con fantasmas de fenocristales de plagioclasa y ferromagnesianos (piroxeno y olivino), y microlitos de plagioclasa con una cierta tendencia fluidal. La matriz o cemento está constituida por ankerita fundamentalmente, y presenta pequeñas formas vacuolares rellenas por clorita; también aparecen en esta situación dolomita y cuarzo, más tardíos, en el relleno de huecos dejados por la ankerita. Esta misma asociación mineralógica reemplaza a los fenocristales de olivino y piroxeno, y rellena las vacuolas en los clastos.

4.-*Lavas verdes porfídicas*, con abundantes vacuolas. En cambio lateral de facies con los aglomerados volcánicos, y sin que se reconozca su relación espacial concreta con las lavas azules, aflora una colada de lavas de color verde oliva y con frecuentes vacuolas, rellenas principalmente por carbonato ankerítico, clorita y sílice.

Al microscopio presentan textura porfídica hipocristalina y vacuolar, de matriz parcialmente vítrea, y están fuertemente alteradas. Se reconocen entre los fantasmas de fenocristales formas que podrían corresponder a plagioclasas, a olivino y a piroxenos, lo que indicaría una composición de basalto olivínico piroxénico. Presentan una alteración tardimagmática que se traduce en carbonatación (con ankerita como carbonato predominante), cloritización también importante, silicificación y sericitización.

5.-*Diabasas*. En el centro, aproximadamente, del plano de la figura 2, aflora una pequeña masa, de forma subcircular, de una roca granuda y textura ofítica, que podría corresponder un episodio subvolcánico penicontemporáneo con el volcanismo. En esta roca también hemos reconocido granillos de cinabrio, diseminado y rellenando fracturillas milimétricas, acompañado de

carbonatos.

Al microscopio, en muestras con mineralización de cinabrio, se observa una fuerte alteración, que ha obliterado los caracteres texturales de los minerales primarios, si bien son reconocibles secciones que podrían corresponder a olivinos, plagioclasas y piroxenos. El proceso de alteración conlleva la presencia de sílice microcristalina, clorita y carbonatos ankerítico y dolomítico como asociación característica. También la presencia de cinabrio se relacionaría con este proceso de alteración.

### 3. Mineralizaciones

Las mineralizaciones estudiadas corresponden a cinabrio diseminado en las rocas volcánicas, y en el relleno de vacuolas, fracturillas, etc; su importancia económica intrínseca es limitada, dado que su contenido en mercurio es bastante bajo: hasta 0.90% Hg en 10 muestras tomadas y analizadas de estas manifestaciones. No obstante, su caracterización y estudio puede aportar datos de gran interés sobre el origen de este tipo de mineralizaciones relacionadas con el volcanismo (Borrero & Higuera, 1990).

Tal como hemos establecido en el apartado de geología, es evidente la relación del cinabrio con la alteración de la roca, ya que aparece siempre ligado con la asociación mineralógica característica de este proceso: carbonato ankerítico, clorita, dolomita, sericita y cuarzo, y, en especial, con la clorita, en todas las situaciones en las que se encuentra esta paragénesis: sustitución de ferromagnesianos, y de la matriz de volcanitas, relleno de vacuolas, como matriz-mesostasis de los piroclastos, así como en el relleno de fracturillas. Únicamente no se ha observado cinabrio en el cemento de las autobrechas más desarrolladas (figura 3E).

Con respecto a la distribución espacial de las mineralizaciones, hay que señalar que es muy irregular, apareciendo como indi-

cios puntuales, cuya situación se muestra en el plano geológico de la figura 2. En el mismo podemos ver que, como se ha descrito en el epígrafe de geología, prácticamente todos los litotipos son roca encajante de mineralización.

Sin embargo, la alteración que presentan las rocas encajantes es general en el conjunto del área estudiada, afectando a todos los materiales, tanto a los de carácter lávico como a los piroclastos, a las autobrechas, e incluso a las rocas de textura diabásica; no se han reconocido patrones zonales en la distribución geográfica de este proceso, si bien sería de gran interés la caracterización a gran escala de esta distribución, mediante técnicas geoquímicas basadas en contenido en carbonatos, como las propuestas por Grant (1986) y Davies et al. (1990).

### 4. Interpretación genética

Los datos hasta ahora expuestos permiten establecer que las mineralizaciones estudiadas se relacionan con el proceso de alteración de las rocas volcánicas y subvolcánicas en las que encajan. Aquí vamos a intentar establecer que relación más con o 3 creta se establece entre los tres procesos implicados: volcanismo, alteración y mineralizaciones, en base a los datos de tipo petrológico de que se dispone.

En primer lugar, el hecho de que el volcanismo sea de tipo alcalino, como han puesto de manifiesto Sainz de Baranda (1988) y Saupé (1990), en base a su contenido en elementos inmóviles (Ti, Zr, Nb, P), y a su espectro de TR, casi lineal y con una pendiente moderada (Saupé, 1990), implica una relación directa del magma con una zona de generación con contenidos relativamente altos en  $\text{CO}_2$ , como indican Egger (1974 y 1978) y Wyllie (1979) para la formación de basaltos alcalinos pobres en  $\text{SiO}_2$ , como los aquí representados.

Por otra parte, la liberación de  $\text{CO}_2$  en proximidad de la superficie en este tipo de

magmas ha sido propuesta como un mecanismo desencadenante de erupciones de alta explosividad (ver discusión en Cas & Wright, 1987, pp. 34-35, y Fisher & Schmincke, 1984, pp. 43-47). La presencia en nuestro área de estudio de: A) lavas muy vesiculadas, con carbonatos como principal mineral de relleno, junto a clorita, sílice, etc; B) autobrechas cementadas por carbonato también acompañado de clorita, sílice...; y C) piroclastos que aparecen interestratificados con rocas carbonatadas, y muy afectados en general, como el resto de las rocas del área, por carbonatación, son datos que sugieren una conexión directa entre el presumiblemente alto contenido en CO<sub>2</sub> del magma basáltico alcalino, el proceso eruptivo, y la alteración que presentan las rocas, y, por tanto, con la mineralización de <sup>3</sup> cinabrio que observamos estrechamente relacionada con este último proceso.

Esta interpretación se ve apoyada por los datos isotópicos de Rytuba et al. (1988), referidos a C<sup>13</sup> en calcitas en venillas relacionadas con la mineralización, que indican que el CO<sub>2</sub> procede de fuentes profundas.

Podemos, por tanto, establecer como proceso genético más probable para las mineralizaciones de mercurio del sector de Corchuelo un mecanismo hidrotermal ligado a los propios fluidos magmáticos de las rocas básicas alcalinas en las que encajan.

Otro dato que merece destacarse es que mientras en las rocas de edad silúrica las mineralizaciones son frecuentes y con contenidos muy elevados en mercurio (Minas de Almadén y El Entredicho, indicios menores diversos), en el Devónico Inferior solamente se reconoce un yacimiento de cierta importancia (Las Cuevas), y en el Devónico Superior tenemos mineralizaciones de carácter puntual, de importancia económica muy limitada. Este hecho, interpretado como debido a un progresivo agotamiento de mercurio en el área fuente (manto superior para Rytuba et al., 1988, pizarras ordovícicas para Saupé, 1990), es

una cuestión que requiere un esclarecimiento en base a estudios de tipo petrogenético, que permitan establecer la evolución geoquímica espacial y temporal del magmatismo, su filiación concreta, y la de las mineralizaciones relacionadas.

### Agradecimientos

A Minas de Almadén y Arroyanes S.A. por su autorización para publicar estos datos.

### Referencias

- Alvarez-Nava, H., García Casquero, J.L., Gil Toja, A., Hernández Urroz, J., Lorenzo, S., López Díaz, F., Mira, M., Monteserín, V., Nozal, F., Pardo, M.V., Picart, J., Robles, R., Santamaría, J., Solé, J.F. (1988). Unidades litoestratigráficas de los materiales precámbrico-cámbricos en la mitad sudoriental de la zona Centro-Ibérica. *Comm. del II Congreso Nal. de Geología*. V. I, 19-22.
- Borrero, J. & Higuera, P. (1990). Nuevos conocimientos sobre la geología y metalogénesis de los yacimientos de mercurio de Almadén (Ciudad Real). *Bol. Geol. y Minero* 101, 6, 48-67.
- Cas, R.A.F. & Wright, J.V. (1987). *Volcanic Successions*. Allen & Unwin. London. 528 pg.
- Davies, F.J., Whitehead, R.E., Huang, J. & Nawaratne, S. (1990). A comparison of progressive hydrothermal carbonate alteration in Archean metabasalts and metaperidotites. *Mineral. Deposita*, 25: 65-72.
- Eggler, D.H. (1974). Effect of CO<sub>2</sub> on the melting of peridotite. *Carnegie Inst. Wash. Yearbook* 73, 215-224.
- Eggler, D.H. (1979). Effect of CO<sub>2</sub> upon partial melting of peridotite in the system Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> to 35 kb, with an analysis of melting in a peridotite-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>

- system. *Am. Jour. Sci.* 278, 305-343.
- Fisher, R.V. & Schmincke, H.-U. (1984). *Pyroclastic rocks*. Springer Verlag. Berlín. 472 pg.
- Gallardo-Millán, J.L.; Higuera, P.; Molina, J.M. (1991). Análisis estratigráfico de la Cuarcita de Criadero en el sinclinal de Almadén. Comunicación presentada en la XI reunión sobre la Geología del Oeste Peninsular. La Rábida.
- García Sansegundo, J., Lorenzo, S., Ortega, E. (1987). Memoria explicativa del Mapa Geológico Nacional, Hoja nº 781 (Almadén). ITGE. Madrid.
- Grant, J.A. (1986). The isocon diagram-A simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 81: 1976-82.
- Hernández, A. (1984). Estructura y génesis de los yacimientos de mercurio de Almadén. Tesis Doctoral Univ. Salamanca.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A., Conde, L.E. (1972). Memoria explicativa del Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares, Escala 1:1.000.000. ITGE. Madrid.
- Pardo, M.V. (1983). Bioestratigrafía del Devónico de Almadén. Tesis de Licenciatura. Univ. de Oviedo.
- Pardo, M.V. & García Alcalde, J. (1984). Bioestratigrafía del Devónico de la Región de Almadén (Ciudad Real, España). *Trab. Geol. Univ. Oviedo*, 14, 79-120.
- Rytuba, J.J., Rye, R.O., Hernández, A.M., Dean, J.A., Arribas Sr., A. (1988). Genesis of Almaden type mercury deposits, Almaden, Spain. Abstract for the International Geologic Congress Poster Session. *Earth Science Projects of the US/Spain Cooperative Program*. Washington.
- Sainz de Baranda, B. (1988). Estudio de las mineralizaciones de Zn-Pb-Cu asociadas a los materiales volcánicos alcalinos devónicos en el Sinclinal de Almadén (Ciudad Real). Tesis de Licenciatura. Univ. Complutense de Madrid. 239 pág.
- Sainz de Baranda, B. & Lunar, R. (1989). El volcanismo alcalino prehercínico del Sinclinal de Almadén. *Estudios Geológicos* 45, 337-348.
- Saupé, F. (1973) La géologie du gisement de mercure d'Almaden (Province de Ciudad Real, Espagne). Thèse Sci. Terre Univ. Nancy Mém., v. 29, 366 pg.
- Saupé, F. (1990). Geology of the Almaden mercury deposit, Province of Ciudad Real, Spain. *Econ. Geol.* 85, 482-510.
- Vergés, J. (1983). Estudio del complejo volcano-sedimentario del Devónico Superior y la estructura de la terminación oriental del Sinclinal de Almadén (Ciudad Real). *Libro Jubilar J. M. Ríos, T. 3*, 215-229.
- Wilson, C.J.N., Walker, G.P.L. (1982). Ignimbrite depositional facies: the anatomy of a pyroclastic flow. *J. Geol. Soc. London*, 139: 581-592.
- Wyllie, P.J. (1979). Magmas and volatile components. *Amer. Mineral.* 64, 469-500.

## Caracterización mineralógica de la tremolita asbestiforme de Valverde del Camino (Huelva)

Juan Carlos FERNANDEZ CALIANI (1) y Emilio GALAN HUERTOS (2)

(1) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Sevilla. 21819 La Rábida (Huelva)

(2) Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química, Universidad de Sevilla C/. Prof. García González, s/n. 41071 Sevilla.

**Abstract:** Tremolite-filled veinlets occur within a deeply tectonized, serpentinized and amphibolized peridotite body which intrudes Devonian slates of the Valverde del Camino anticlinorium, in the South-Iberian Pyrite Belt.

Veins can be up to 10 cm thick. Tremolite fibres are as long as 4 cm, with thicknesses between 0.1 mm (asbestiform variety) and 1 cm. The more fibrous aggregates are white and are oriented either at right angles to the wall rocks (cross-fibre) or subparallel to the trend of the vein (slip-fibre).

The tremolite mineralization is very pure with only chlorite and serpentine. Tremolite is poor in calcium, although the asbestiform variety is richer in this element. The fibrous varieties are similar to serpentine asbestos of short-medium type, but their scarcity precludes economic recovery.

**Key words:** Tremolite, Asbestos, Ultramafic rocks, Iberian Pyrite Belt, Huelva.

**Resumen:** En el borde meridional de la Faja Pirítica existen filones de tremolita fibrosa relacionados con un pequeño cuerpo peridotítico serpentizado, anfibolizado e intensamente diaclasado, que intruye en las pizarras devónicas del anticlinorio de Valverde del Camino. Los filones pueden llegar hasta los 10 cm de potencia y las fibras de tremolita alcanzan hasta 4 cm de longitud y espesores variables entre la décima de milímetro (variedad asbestiforme) y el centímetro. Los agregados fibrosos son de color blanco y se disponen transversalmente a las paredes de las venas ("cross-fibre") o bien subparalelos ("slip-fibre"), según la orientación de los filones.

La mineralización de tremolita es de gran pureza, acompañada de clorita y serpentina. La tremolita es ligeramente deficiente en calcio, si bien las fibras de hábito asbestiforme están más enriquecidas en este elemento. Son fibras similares a las de los asbestos de serpentina de tamaño medio-corto, pero debido a su escasa representación no tienen interés económico.

**Palabras clave:** Tremolita, Asbestos, Rocas ultrabásicas, Faja Pirítica Ibérica, Huelva.

### Introducción

El término asbesto o amianto se usa, en sentido amplio, para designar a un grupo de silicatos de hábito fibroso que difieren en su composición química, estructura cristalina, morfología y otras propiedades

físico-mecánica, pero que tienen en común el poder separarse fácilmente en fibras de diferente longitud y diámetro por medios mecánicos.

La tremolita, cuando cristaliza con hábito fibroso de suficiente longitud es una de las cuatro variedades de asbestos anfi-

bólicos que se conocen en la naturaleza junto con la antofilita, crocidolita (o riebeckita asbestiforme) y cummingtonita.

Sin embargo, el 94 % de los asbestos que se consumen en el mundo es crisotilo (Lefond, 1983), mineral del grupo de la serpentina que posee una calidad industrial, determinada por la longitud de las fibras, muy superior a la de los asbestos de anfíbol. Se utiliza preferentemente en la fabricación de fibrocemento, textiles, papeles y plásticos, y, si bien por motivos ecológicos y sanitarios (asbestosis) se está restringiendo cada vez más su uso industrial, por el momento no se han encontrado productos sustitutivos satisfactorios que combinen sus excelentes propiedades: forma fibrosa alargada, elevada resistencia y flexibilidad, baja conductividad térmica y eléctrica, durabilidad química y mecánica, y relativa incombustibilidad (Zoltai, 1981).

Actualmente no existe producción española de asbestos y en el pasado fue insignificante y de baja calidad. Sólo destacan algunos indicios en el macizo de Ojén (Málaga), con un volumen estimado de 30.000- 35.000 Tm de asbestos de crisotilo (ENADIMSA, 1986).

En la provincia de Huelva existen varios indicios de asbestos de tremolita en los términos de Santa Olalla del Cala, Cañaveral de León, El Granado, Alájar y Valverde del Camino, e incluso en esta última localidad llegó a explotarse mineral procedente de la concesión "Angeles", otorgada a la empresa Guadianamor en 1.942. Esta mineralización es objeto de la presente publicación.

Algunos estudios mineralógicos de asbestos de tremolita y serpentina procedentes del suroeste de España se pueden encontrar en Doetsch et al. (1971) y Valero et al. (1981).

### Localización geográfica y geológica

La mineralización de tremolita estudiada se localiza en el paraje conocido como

El Villar, cerca de la aldea Sotiel Coronada y a unos 7 Km al oeste de Valverde del Camino, en la provincia de Huelva (Fig. 1).

Desde el punto de vista geológico se encuentra en el borde meridional de la Faja Pirítica del Suroeste Ibérico (Zona Surportuguesa del Macizo Hespérico), relacionado con un cuerpo intrusivo básico del anticlinorio de Valverde del Camino.

En este sector están bien representadas las tres grandes unidades litoestratigráficas propuestas por Schermerhorn (1971) para la Faja Pirítica, a escala regional: a) Grupo de Pizarras y Cuarzitas (Devónico superior), b) Complejo Volcánico-sedimentario (Carbonífero inferior) y c) Grupo Culm (Carbonífero medio-superior). Estos materiales están afectados, al menos, por tres etapas principales de deformación, resultantes de la tectónica polifásica hercínica (Routhier et al., 1980; Ribeiro et al., 1983) y han sufrido un metamorfismo regional de grado bajo (Schermerhorn, 1975; Munha, 1983).

### Mineralización de rocas asociadas

Las intrusiones básicas de la Faja Pirítica se presentan normalmente como sills o cuerpos lenticulares estratiformes cuyo emplazamiento está controlado por discontinuidades tales como superficies de discordancia, discordancias o diferencias de competencia entre dos horizontes (Lécolle, 1977). El carácter intrusivo de estos cuerpos se pone de manifiesto por la presencia de una aureola de metamorfismo de contacto en las rocas encajantes que no suele exceder de 5 m, constituida por facies de pizarras moteadas y corneanas con andalucita y/o cordierita (Aye, 1975).

Las rocas subvolcánicas de los sills tienen una textura ofítica o subofítica, con grandes cristales xenomorfos, poiquilíticos de augita que forman el armazón de la roca, englobando cristales tabulares desorientados de plagioclasa albitizada que están en contacto entre sí formando un entrelazado. Los huecos intersticiales están ocupados por

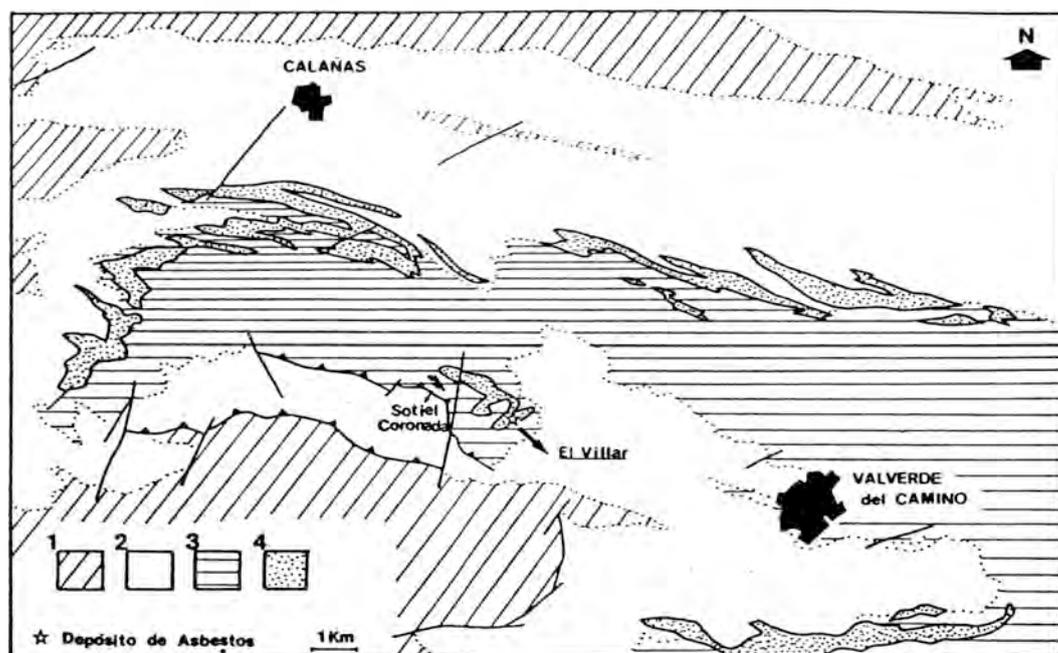


Figura 1.- Localización geológica del indicio de tremolita estudiado (basado en IGME, 1982).

- 1: Grupo Culm (Carbonífero medio-superior)
- 2: Complejo Volcánico-Sedimentario (Carbonífero inf.)
- 3: Grupo de Pizarras y Cuarcitas (Devónico superior)
- 4: Rocas básicas intrusivas (diabasas albitizadas)

minerales secundarios como clorita, anfíbol de la serie tremolita-actinolita, epidotas, sericita y opacos.

La mineralización de tremolita está íntimamente relacionada con un pequeño cuerpo peridotítico de un sill diferenciado que intruye en los materiales pizarrosos y cuarcíticos del Devónico superior. Este sill se extiende desde El Villar hasta el norte de Sotiel Coronada (Fig. 1).

Se trata de una mineralización de tipo filoniano sobre la que se tienen tres pequeños registros mineros antiguos. Los filones presentan un espesor variable hasta 10 cm y están orientados con direcciones predominantes N-S, N60°E y N130°E, y buzamientos hacia el W o al S (Fig. 2). Esta mineralización filoniana podría estar relacionada con la tectónica de fracturación tardihercínica de la Zona Surportuguesa,

con el desarrollo de un sistema de fracturas N-S y dos sistemas conjugados NE-SW y NW-SE, descritos por Sáez et al. (1989) en relación con mineralizaciones hidrotermales de Sn-W-As de la Faja Pirítica. La existencia de mesofracturas abiertas favoreció la circulación de fluidos hidrotermales y la removilización de Mg y Ca a partir de las rocas encajantes.

La tremolita se presenta en agregados fibrosos, de morfología recta o curvada, que pueden alcanzar hasta 4 cm de longitud. El tipo de fibra está controlado por la orientación de los filones (Fig. 3). La cristalización de tremolita produce el relleno de las fracturas por el crecimiento unidireccional de fibras cruzadas ("cross-fibre") en zonas tensionales y fibras deslizadas ("slip-fibre") en planos donde se ha producido una cizalla o aplastamiento, de acuerdo con el

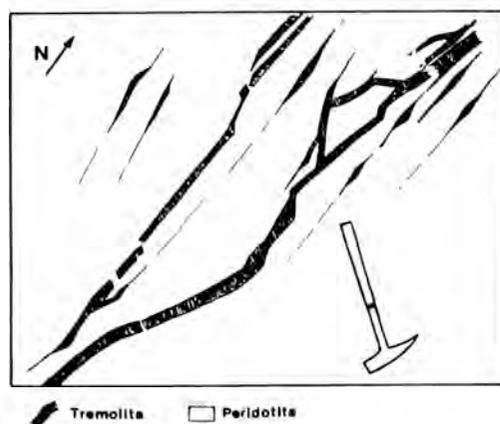


Figura 2.- Aspecto de una sección de la mineralización filoniana.

modelo de Anhauser (1976). Las fibras oblicuas se pueden explicar por un cambio progresivo en la orientación de los esfuerzos principales durante la actividad tectónica, pasando gradualmente de "cross-fibre" a "oblique-fibre".

Las rocas encajantes son peridotitas, de tipo wehrlita, total o parcialmente serpentinizadas y anfíbolizadas. Están constituidas esencialmente por granos redondeados de olivino pseudomorfizados por serpentina, iddingsita y anfíbol asbestiforme; otro componente primario esencial es augita, que suele aparecer alterado y, a veces, sustituido por homblenda marrón. Los productos de alteración mejor desarrollados son minerales del grupo de la serpentina (antigorita), anfíboles fibrosos de la serie tremolita-actinolita, cloritas y epidotas; como minerales accesorios aparecen opacos (magnetita) y apatito.

Estas rocas ultrabásicas, con texturas de acumulados que evidencian diferenciación gravitatoria, posiblemente constituyen la parte central o basal del sill, tal como se han interpretado las peridotitas que afloran en otros sectores (flanco norte del anticlinal de Puebla de Guzmán y al sur de Tharsis) de la Faja Pirítica (IGME, 1982).

Según Lécalle (op. cit.), la paragénesis

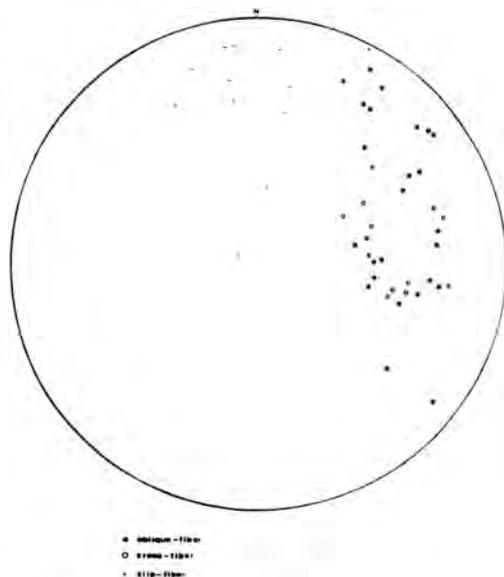


Figura 3.- Representación polar de 50 filones mineralizados por fibras de tremolita.

autometamórfica de las metabasitas (albita-epidota-tremolita-clorita) muestra que las rocas han sufrido temperaturas superiores a los 350 °C y presiones que rebasan los 4 Kb (metamorfismo de grado bajo, facies de los esquistos verdes). Así pues, las mineralizaciones de tremolita asbestiforme de la zona de Valverde del Camino, según el contexto geológico en que se presentan, se pueden clasificar en el tipo II de Ross (1981), que se refiere a depósitos de asbestos asociados a intrusiones básicas y ultrabásicas estratiformes que han sido metamorfizadas.

### Caracterización mineralógica y textural

Para la realización del presente trabajo se han seleccionado algunas muestras representativas de tremolita y sus rocas encajantes (tabla 1), se ha determinado la composición química y se han efectuado análisis mineralógicos por difracción de rayos-X, microscopía óptica de luz polarizada y

Tabla 1.- Características de las muestras estudiadas.

MUESTRAS	HABITO	TIPO de FIBRA	COLOR
Tremolita en fracturas:			
V-1	fibroso	cross-fiber	blanco
V-2	fibroso	cross-fiber	blanco
V-3	fibroso	slip-fiber	blanco
Tremolita en boladitas:			
V-4	masivo	--	blanco
V-5	masivo	--	verde
Roca huésped:			
V-6			

microscopía electrónica de barrido, al objeto de obtener una información suficiente que permita caracterizar mineralógica y texturalmente a estos minerales asbestiformes.

### Análisis químico

Los análisis químicos de las muestras se han efectuado por espectrofotometría de absorción atómica, excepto la sílice que ha sido determinada por gravimetría. Los resultados obtenidos (Tabla 2) son similares para las muestras de tremolita fibrosa (V-1, V-2 y V-3); sin embargo, en la V-4 y sobre todo en la V-5 se aprecian mayores diferencias químicas debido a la presencia de otras fases minerales, como se verá posteriormente.

Las fórmulas estructurales de la tremolita (Tabla 2) han sido calculadas en base a 23 oxígenos y 2 (OH,F,Cl), siguiendo las recomendaciones de Leake (1978). El estudio cristalquímico de las fórmulas estructurales pone de manifiesto que se trata de un anfíbol cálcico ( $Ca+Na_b \geq 1.34$ ;  $Na_b < 0.67$ ), aunque el contenido en Ca es ligeramente bajo, a excepción de la muestra V-2. Las posiciones tetraédricas están ocupadas por Si y Al, y sólo en la muestra V-2 esta ocupación es incompleta, si bien es posible que exista algo de Ti y entre también en esa posición estructural, de acuerdo con Fediukova (1967). Las posiciones octaédricas están ocupadas mayoritariamente por Mg con Fe y Mn, y los cationes de mayor radio iónico (Ca, Na, K) se sitúan en los huecos M4, que, según Yamaguchi (1985),

pueden ser completados por los cationes excedentes en las posiciones octaédricas ( $R^{2+}$ ).

La clasificación química de los anfíboles cálcicos (Leake, 1978) se realiza en función del contenido en Si y de la relación Mg/Mg+Fe. Según este criterio, las muestras se encuentran en el campo composicional de la tremolita ( $Si > 7.5$  y  $Mg/Mg+Fe = 0.91$ ), muy próximas al límite que la separa de la actinolita.

### Estudio por difracción de rayos-X

Para el estudio cristalográfico se prepararon, sobre lámina de vidrio, varias muestras de polvo desorientado de asbestos y se obtuvieron los difractogramas en un equipo de difracción Philips PW 1130/90, microprocesador PW 1710, operando a 20 mA, 40 Kv y usando radiación de Cu y filtro de Ni en todos los casos. Las condiciones instrumentales fueron:  $2^\circ$  de  $2\theta$  / minuto como velocidad de exploración, 20 mm / minuto como velocidad de papel, sensibilidad  $1 \times 10^3$  y rendijas automáticas.

La caracterización mineralógica por difracción de rayos-X pone de manifiesto que las muestras V-1, V-2 y V-3 corresponden a tremolitas de elevada pureza, pero en la V-4 y V-5 se ha detectado, además, otras fases como clorita y serpentina.

El refinamiento de los parámetros de celdilla de las muestras monominerálicas de tremolita se ha realizado mediante la aplicación del programa de cálculo por mínimos cuadrados APD-1700. Como datos de entrada se han empleado los valores de  $2\theta$  correspondientes a las primeras 38 reflexiones y como parámetros reticulares de referencia se han utilizado los que aparecen en la ficha ASTM número 13-437, aceptándose como hipótesis una estructura de simetría monoclinica, tipo C2/m.

Las dimensiones de la celdilla unidad de las diferentes muestras y las de la tremolita standard se dan en la tabla 3. Se observa que las diferencias entre los pará-

	V-1	V-2	V-3	V-4	V-5	V-6
SiO <sub>2</sub>	56.49	55.66	56.74	54.28	53.19	40.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.55	0.52	1.05	2.93	3.39	7.17
MgO	23.72	23.30	22.39	23.18	18.57	22.18
CaO	8.53	10.81	8.70	6.84	1.30	1.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.83	0.86	1.79	6.14*	10.01*	10.02
FeO	4.88	4.31	4.25	n.d.	n.d.	5.50
MnO	0.18	0.14	0.22	0.15	0.18	0.23
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.32
NiO	0.02	0.02	0.04	0.01	0.08	n.d.
Na <sub>2</sub> O	0.36	0.23	0.41	1.61	0.31	0.15
K <sub>2</sub> O	0.09	0.06	0.08	0.17	0.08	0.03
P.C.	3.78	3.78	4.26	4.50	12.49	13.14
TOTAL	99.45	99.70	99.95	99.82	99.81	100.52
Si	7.92	7.84	7.95			
Al <sup>iv</sup>	0.08	0.09	0.05			
Σ (Tet.)	8.00	7.93	8.00			
Al <sup>vi</sup>	--	--	0.04			
Fe <sup>3+</sup>	0.08	0.09	0.18			
Fe <sup>2+</sup>	0.57	0.51	0.50			
Mn	0.02	0.02	0.02			
Mg	4.96	4.89	4.67			
Cr	--	--	--			
Ni	--	--	--			
Σ (Oct.)	5.63	5.51	5.41			
R <sup>2+</sup> en M4	0.63	0.51	0.41			
Ca	1.28	1.62	1.31			
Na	0.08	0.06	0.12			
K	0.02	0.01	0.01			
Σ (M4)	2.01	2.20	1.85			

\* Fe total

$$R^{2+} = Fe^{2+} + Mg + Mn$$

Tabla 2.- Análisis químico de elementos mayoritarios y algunos trazas, y fórmulas estructurales de las muestras monominerálicas de tremolita, calculadas en base a 23 oxígenos.

Tabla 3.- Parámetros reticulares refinados.

Muestra	a <sub>0</sub> (Å)	b <sub>0</sub> (Å)	c <sub>0</sub> (Å)	β
Standard	9.84	18.02	5.27	104.57°
V-1	9.834	18.042	5.270	104.613°
V-2	9.840	18.019	5.264	104.695°
V-3	9.839	18.060	5.274	104.752°

metros a y c son muy pequeñas, del orden de la milésima de Å para el eje a y del orden de la centésima de Å para el eje c; sin embargo, se tiene mayores diferencias para los valores de b, que refleja variaciones de hasta 4 centésimas de Å. En general, se puede considerar que el refinamiento de los parámetros está bien ajustado para todas las muestras.

*Microscopía Óptica y electrónica*

El estudio petrográfico se ha realizado en un fotomicroscopio de luz polarizada provisto de platina universal.

La tremolita se presenta en cristales incoloros de hábito fibroso, con algunas diminutas inclusiones de minerales opacos; algunas fibras se encuentran teñidas por una pátina marrón rojiza de óxidos de Fe y Mn y, a veces, están alteradas a minerales arcillosos (¿talco?).

La orientación de los índices y las determinaciones absolutas del ángulo de extinción (Z^C) y del ángulo de los ejes ópticos (2V), propiedades diagnósticas fundamentales de los anfíboles, se han efectuado mediante la platina universal. Los resultados Z^C = 15° y 2Vx = 85°, trasladados al diagrama de Tröger (1979) muestran unos índices de refracción: Nx = 1.607;

Ny = 1.618 y Nz = 1.630, y birrefringencia (Δ) = 0.023.

Hay que resaltar también la existencia, en algunas láminas, de serpentina fibrosa de tamaño de fibra muy reducido y en mucha menor proporción que la tremolita.

Al microscopio electrónico de barrido se han observado con detalle ciertos aspectos morfológicos de la tremolita y se ha re-

alizado análisis químico puntual por EDAX.

Los cristales de tremolita son prismas muy alargados, fracturados transversalmente, y agrupados en bloques de aspecto fibroso (Fig. 4). En algunos casos (Fig. 5), las fibras presentan una disposición irregular y ofrecen una apariencia masiva ("mass-fibre"). Sobre los cristales de tremolita (Fig. 6) también se observan verdaderas fibras de asbestos. Se trata de fibras similares a las de los asbestos de crisotilo de tamaño medio-corto pero, debido a su escasa representación, no tienen interés económico.

Los bloques de fibras pueden englobar algunos cristales de clorita (muestra V-5) que aumentan su contenido en Fe y coloración verdosa. En la muestra V-3, los bloques poseen un recubrimiento de óxidos de Mn. El contenido en Ca de la muestra V-2 es mucho más elevado que en el resto de

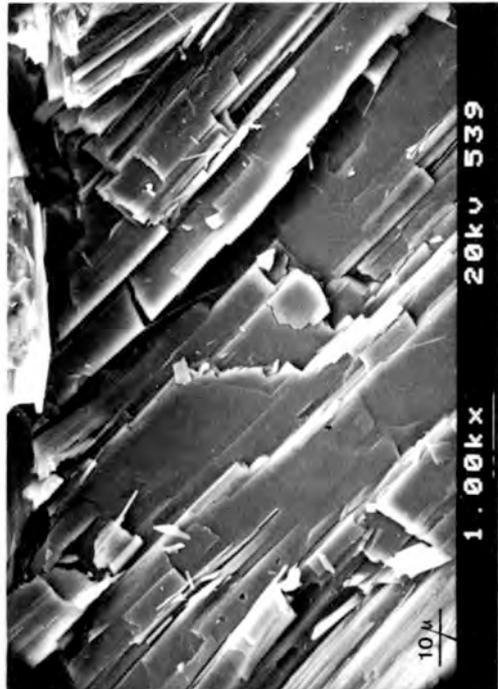


Figura 4.- Aspecto morfológico de un bloque de cristales prismáticos alargados de tremolita.



Figura 5.- Asbestos de tremolita, con fibras orientadas irregularmente, de apariencia masiva.



Figura 6.- Detalle de las fibras de la tremolita asbestiforme.

las tremolitas; en general, las fibras de hábito asbestiforme, de menor diámetro y mayor longitud y flexibilidad, están más enriquecidas en dicho elemento.

En **resumen**, la caracterización química, mineralógica y textural de la tremolita de Valverde del Camino ha permitido el reconocimiento de una variedad asbestiforme, de origen probablemente hidrotermal, asociada a rocas ultrabásicas de la Faja Pirítica Ibérica.

#### Referencias

- Anhauser, C.A. (1976): The nature of chrysotile asbestos occurrences in Southern Africa: A review. *Econ. Geol.* 71, 96-116.
- Aye, F. (1975): Mise en évidence d'un sill basique de grandes dimensions dans la ceinture pyriteuse sud-ibérique (Calañas-El Buitrón, Huelva, Espagne). *C. R. Acad. Sci. Paris* 281, 965-968.
- Doetsch, J., Rivas, G., Morrondo, M., Alpanseque, B., Rivoir, L. y Cueto, A. (1971): Estudio de tremolitas complejas procedentes del suroeste de España. *Bol. Geol. Min. Esp.* 82 (6), 520-533.
- ENADIMSA (1986): La Minería Andaluza. Junta de Andalucía. 2 tomos, 989 pp.
- Fediukova, E. (1967): Tremolite from Petrovice in Silesia (Czechoslovaquia). *Acta Univ. Carolinae-Geologica* 3, 223-231
- IGME (1982): Síntesis Geológica de la Faja Pirítica del SO de España. Serv. Pub. Mtro. Industria y Energía. Col. Mem. 98, 106 pp.
- Leake, B.E. (1978): Nomenclature of amphiboles. *Canad. Mineral.* 16, 501-520.
- Lécolle, M. (1977): La Ceinture Sud-Ibéri-

- que: un Exemple de Province a Amas Sulfurés Volcanosedimentaires. These Univ. P. et M. Curie, Paris, 609 pp.
- Lefond, S.J. (1983): Industrial Minerals and Rocks. Am. Inst. Mining, Metall. and Petroleum Engineers. 5th Ed. N.Y. 1446 pp.
- Munha, J. (1983): Low grade metamorphism in the Iberian Pyrite Belt. *Mem. Serv. Geol. Port.* 19, 39-81.
- Ribeiro, A., Oliveira, J.I. y Silva, J.B. (1983): La estructura de la Zona Sur-Portuguesa. En: Libro Jubilar J.M. Ríos, Inst. Geol. Min. Esp. tomo 1, 656 pp.
- Ross, M. (1981): The geologic occurrences and health hazards of amphibole and serpentine asbestos. In: D.R. Veblen ed., Amphiboles and Other Hydrous Pyriboles-Mineralogy, Soc. Amer. Revs. in Mineral. 9A, 279-323.
- Routhier, M.P., Aye, F., Boyer, C., Lécalle, M., Molière, P., Picot, P. et Roger, G. (1980): La Ceinture Sud-Ibérique a Amas Sulfurés dans sa Partie Espagnole Médiane. *Mem. B.R.G.M.* 94, 265 pp.
- Sáez, R., Requena, A., Fernández-Caliani, J.C. y Ruiz de Almodóvar, G. (1989): Control estructural de las mineralizaciones Sn-W-As del Bajo Corumbel, La Palma del Condado, Huelva. *Studia Geol. Salmant.* 4, 189-203.
- Schermerhorn, L.J.G. (1971): An outline stratigraphy of the Iberian Pyrite Belt. *Bol. Geol. Min.* 82-84, 239-268.
- Schermerhorn, L.J.G. (1975): Pumpellyite facies metamorphism in the Spanish Pyrite Belt. *Petrologie*, 1, 71-86.
- Tröger, W.E. (1979): Optical Determination of the Rock-Forming Minerals. 4 th ed. Schweizerbart. Stuttgart, 188 pp.
- Valero, A., González García, F., García Ramos, G. y Coy-Yll, R. (1981): Mineralogía de los asbestos de tremolita y serpentina de la zona de Calera de León (Badajoz). *Soc. Esp. Min.* 2, 151-166.
- Yamaguchi, Y. (1985): Hornblende-cum-mingtonite and hornblende-actinolite intergrowths from Koyama calc-alkaline intrusion, Susa, southwest Japan. *Amer. Mineral.* 70, 980-986.
- Zoltai, T. (1981): Amphibole asbestos mineralogy. In: D.R. Veblen ed., Amphiboles and Other Hydrous Pyriboles-Mineralogy. Soc. Amer. Revs. in Mineral. 9A, 237-278.



## Variaciones de elementos traza (Pb, Zn, Sr, Mn y Fe) en rocas carbonatadas próximas a las mineralizaciones de esfalerita-galena de la zona centro de Cantabria (España)

José Ignacio BRAVO FERNANDEZ

Dpto. de Geología. Univ. de Oviedo. 33005 Oviedo. Arias de Velasco, s/n 33005 Oviedo (España)

**Abstract:** Analysis of trace elements (Pb, Zn, Sr, Fe y Mn) in Lower Cretaceous carbonate rocks from the central area of Cantabria (Peña Cabarga and La Cavada), always in the environment of the Sphalerite-Galena mineralisations, have been carried out to elucidate the evolutive model of these mineralisations.

The low content in Sr is concerned to domains of late dolomitisation. Values of Fe, Mn and Zn are lower than those of more western areas; this indicates that, since the host rock is poor in iron, it is poor in zinc too because these two elements are related to each other, since after the dolomitisation process a certain enrichment in Fe, Mn and Zn occurs, indicating that these deposits have a rather late diagenetic origin.

Finally, Pb values are quite higher than the Zn ones and so the Zn/Pb+Zn ratio let us to define, according to Sangster (1983), and for the dolomite of La Cavada, the deposits being Subtype 2 (basin lead - rich).

**Key words:** Trace elements, Carbonate rocks, Mineralisations, Aptian, Zinc-Lead, Cantabria.

**Resumen:** En la zona centro de Cantabria (Peña Cabarga y La Cavada), se han realizado análisis de elementos traza (Pb, Zn, Sr, Fe y Mn) en rocas carbonatadas del Cretácico Inferior, y siempre en el entorno de las mineralizaciones Esfalerita-Galena con el fin de establecer el modelo evolutivo de las mismas.

En relación con los elementos estudiados, los bajos contenidos de Sr se corresponden con dominios de dolomitización tardíos. En cuanto a los valores de Fe, Mn y Zn, se puede decir que también están por debajo de los que se encuentran en zonas más occidentales; esto indica que al ser la roca caja (dolomía ferrosa) pobre en hierro, también lo es en zinc por estar ambos elementos ligados entre sí, ya que después de los procesos de dolomitización aparece un enriquecimiento de Fe, Mn y Zn, lo que indica que estos yacimientos tienen más bien un origen diagenético tardío.

Por último, los valores de Pb son bastante superiores a los del Zn por lo que la relación Zn/Pb+Zn nos conduce a definir, según Sangster (1983), y para las dolomías de La Cavada, como yacimientos MTV Subtipo 2 (cuenca rica en plomo).

**Palabras clave:** Elementos traza, Rocas carbonatadas, Mineralizaciones, Aptiense, Cinc-Plomo, Cantabria.

### 1. Introducción

El presente estudio trata de comparar los resultados obtenidos en determinados

elementos traza: Fe, Mn, Zn, Pb y Sr, en la zona centro de Comunidad Autónoma de Cantabria respecto a los valores ya determinados de estos mismos elementos en

zonas más occidentales (Reocín, Novalés, La Florida...), y de ésta manera poder tener más datos que nos permitan conocer aún mejor el tipo de mineralizaciones que estamos tratando.

El número total de muestras analizadas han sido 35, todas ellas están ubicadas en el entorno de los yacimientos de Esfalerita-Galena la mayoría de los mismos actualmente no se encuentran en explotación; todas ellas se han recogido dentro del Cretácico Inferior, y corresponden a las zonas de Peña Cabarga y La Cavada con 15 y 20 muestras, respectivamente; todas las muestras se encuentran muy próximas entre sí y los valores medios obtenidos en cada uno de los elementos anteriormente citados, tanto en calizas como en dolomías, para las dos áreas citadas, son muy parecidos, a excepción del Zn en las dolomías de La Cavada que presentan valores sensiblemente superiores a los obtenidos en Peña Cabarga para éste mismo elemento y en la misma litología. Por ello, y pensando en la gran uniformidad de datos que hay, a la hora de hacer análisis multivariante (Cluster de Variables) ambas zonas se han considerado como una sola.

## 2. Situación geográfica y geológica del área estudiada

Las muestras estudiadas se han recogido en afloramientos correspondientes a calizas y dolomías del Aptiense dentro de la facies urgoniana y en todo momento se ha procurado que sean lo más homogéneas posibles. Todas ellas se encuadran en la zona centro de la Comunidad Autónoma de Cantabria, entre las Hojas 35 y 59 (Santander y Villacarriedo) del Mapa Geológico de España a escala 1:50.000, estando las mismas comprendidas entre los paralelos  $43^{\circ} 19'$  y  $43^{\circ} 24'$ , y los meridianos  $3^{\circ} 40'$  y  $3^{\circ} 51'$ . Aparte de la situación geográfica que aparece reflejada en la Fig. 1, se expone una leyenda con sus correspondientes litologías y un esquema geológico basado

en las Hojas anteriormente citadas del IGME en donde se enmarcan las dos zonas estudiadas: 1-Peña Cabarga y 2-La Cavada, siendo la primera la más occidental respecto de la segunda. Las minas más importantes -la mayoría inactivas- que se encuentran en estas áreas son: Astuminsa, Valtriguera, Pepits, S<sup>ta</sup> Marina, etc., y alguna que se encuentra en explotación como es la de "Very Good".

## 3. Metodología de trabajo

Todas las muestras analizadas corresponden a calizas y dolomías de manera que se ha procurado que sean lo más homogéneas posibles. En todas ellas, se ha seguido el mismo método; en primer lugar se han triturado en un molino de anillos tipo Erzog. Después se han pesado 0,5 gs de muestra en un vaso de precipitado al que le añadimos 20 ml. de  $\text{NO}_3\text{H}$  (5,6 N) y lo llevamos a una plancha a evaporación procurando que la temperatura no sea superior a los  $65^{\circ}\text{C}$  -para evitar salpicaduras- con lo que evitaremos pérdida de contenido inicial. Una vez que llegamos a precipitación -sequedad- debemos procurar que el mismo no esté más de un minuto en la plancha para que no precipite el hierro. La siguiente operación consiste en disolver dicho precipitado con  $\text{NO}_3\text{H}$  (3N) y filtrarlo en un matraz de 100 ml que se enrrasa con agua destilada. A partir de aquí se hacen las lecturas para los elementos minoritarios (Pb, Zn, Sr y Mn) a partir de los correspondientes patrones. Para los elementos mayoritarios -Fe, Mg y Ca- se diluyen 5 ml de los matraces anteriores y se enrrasan en otros nuevos otra vez a 100 ml para evitar que las lecturas sean excesivamente altas. Debemos procurar evitar interferencias y para ello emplearemos disolución "tampón" (CINa, en agua destilada) y por otro lado usaremos  $\text{NO}_3\text{H}$  tanto a la hora de enrrasar los matraces como en los mismos patrones. Las lecturas se han realizado en un aparato de espectrometría de absorción

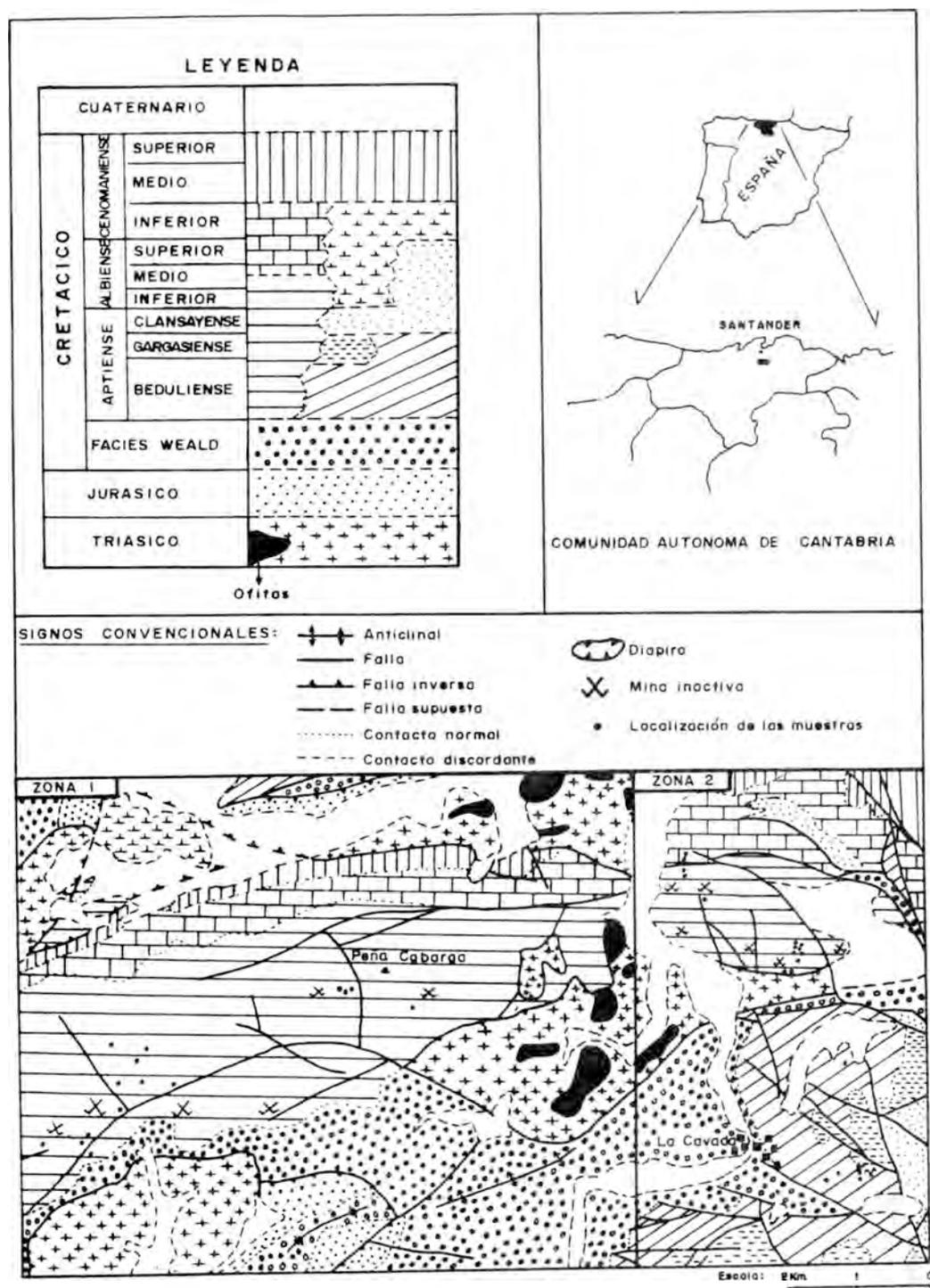


Figura 1. Situación geográfica y geológica del área estudiada Zonas 1 y 2 (Peña Cabarga y La Cavada).

atómica - equipo Philips- modelo Pye Unicam SP 2.9. Todas las muestras obtenidas han sido contrastadas en el Gabinete de Higiene y Sanidad de la Conserjería de la Comunidad Autónoma del Principado de Asturias.

#### 4. Características petrográficas de la roca encajante

En relación con las muestras estudiadas, dolomías y calizas, son en las primeras donde se enmarcan las mineralizaciones que constituyen la roca encajante, si bien es importante considerar las segundas debido a que de alguna manera han sufrido procesos de dolomitización acusados; estas últimas -las calizas- representan el 30% del total de las mismas y son fundamentalmente wackstone-packstone fosilíferas ricas en orbitolínidos y miliólidos; ello nos induce a pensar que se han originado en una plataforma somera en condiciones más o menos restringidas.

En cuanto a las dolomías, constituyen el 70% restante y son esencialmente grainstone y carbonato cristalino. Las primeras, presentan sombras de fósiles que se observan mal debido a la fuerte recristalización de las mismas. Las segundas -carbonatos cristalinos-, están formadas por doloesparitas muy recristalizadas con tamaños en sus cristales muy variados, oscilan entre 70 y 400 micras por lo que los procesos de dolomitización son bastante acusados. En general este tipo de litología tiene poco contenido en hierro (por tinción selectiva) y baja porosidad, siendo la intercrystalina y la "vuggy" las más abundantes, esta última, puede ser abierta o cerrada, en el primer caso puede tener un reducido de dolomita, y en el segundo puede estar cerrada por calcita o bien tener un reducido de dolomita y cerrada posteriormente por calcita. Es evidente que estas muestras no presentan las porosidades tan elevadas como se aprecian en zonas más occidentales tales como Novales y Reocín donde la porosidad tipo

"caverna" es muy frecuente en gran parte de las dolomías que constituyen la roca encajante de las mineralizaciones ricas en Esfalerita-Galena.

#### 5. Geoquímica

Los valores obtenidos en ppm de los elementos analizados (Fe, Mn, Zn, Pb y Sr) aparecen reflejados en la Tabla 1, en donde se observa que las medias en ambas zonas son superiores en las dolomías respecto a las calizas para los tres primeros elementos -Fe, Mn y Zn-, mientras que para los otros dos -Pb y Sr-, son las segundas las que presentan valores más altos.

##### 5.1. El Hierro y el Manganeseo

Ambos elementos no presentan altos contenidos dado que los valores de sus medias -en ambas zonas-, son de 0,17 y 0,84% para el hierro, y de 67 y 474 ppm para el manganeseo, según se trate de calizas o dolomías, respectivamente. Estos valores, siempre mayores en éstas últimas litologías, se encuentran algo por debajo de lo que consideran como normales ciertos autores (Ostron, 1957; Rose et al., 1979),

Tabla 1. Valores medios, en ppm, para calizas y dolomías de los distintos elementos analizados en las zonas estudiadas.

ELEMENTOS	ZONAS	LITOLOGÍAS			
		CALIZAS	VALOR MEDIO	DOLOMIAS	VALOR MEDIO
Fe	Peña Cabarga	1000	1700	9300	8400
	La Coveda	2400		7600	
Mn	Peña Cabarga	48	67	521	474
	La Coveda	86		427	
Pb	Peña Cabarga	93	88	82	82
	La Coveda	83		82	
Zn	Peña Cabarga	15	21	16	37
	La Coveda	27		56	
Sr	Peña Cabarga	143	170	12	13
	La Coveda	197		14	

que dan en rocas carbonatadas valores de 1,13 y 1,38% para el hierro, y para el manganeso de 1400 y 1000 ppm, respectivamente. De todas formas, los resultados aquí obtenidos son inferiores a los que se han determinado en zonas más occidentales como en Reocín, donde Bravo et al. (1989) cita contenidos del 2,28% de hierro y 868 ppm para el manganeso, ambos en dolomías, y Bustillo y Ordóñez (1985), en áreas cercanas a Novales y en este mismo tipo de litología, dan valores algo superiores, con un 4% de hierro y 1200 ppm para el manganeso. Otros autores que también dan valores superiores en zonas más occidentales de las estudiadas aquí, para estos mismos elementos y en estas litologías -ankeríticas-, son Vadala (1981), Barbanson et al. (1983) y Bravo (1988).

### 5.2. El Cinc y el Plomo

Estos elementos se encuentran en relación inversa en función del tipo de litología -calizas y dolomías-; mientras en las primeras es más abundante el plomo, en las segundas lo es el cinc (ver Tabla 1).

El Zn, presenta valores medios de 21 y 37 ppm según se trate de calizas o dolomías para ambas zonas estudiadas. Destacan este último tipo de litología, el contenido de 58 ppm en La Cavada, frente a las 16 ppm de Peña Cabarga; ello es debido, muy posiblemente, a que en la primera zona señalada las muestras tomadas están más próximas a las mineralizaciones que en la segunda, y por esto, se puede decir que sus contenidos son mayores por tener el cinc un mayor grado de dispersión.

Las 37 ppm de valor medio en cinc para las dolomías de ambas zonas, están dentro de lo que los distintos autores consideran como normales, Runnels y Schleicher (1956) y Ostron (1957) dan valores de 40 y 35 ppm, muy próximos a los datos que aquí se reflejan, pero muy inferiores a los ya citados en zonas más occidentales como la de Reocín cuyas medias para éste mismo elemento dan 46 y 124 ppm (Bravo et

al., 1989) en calizas y dolomías, o las que cita Bustillo (1985) en el anticlinal de Caborredondo con valores de 16 y 157 ppm, para éste mismo tipo de litologías, respectivamente.

El Pb, presenta valores medios de 88 y 82 ppm en las calizas y dolomías. Estos contenidos al revés de lo que ocurría con el cinc, son superiores en las primeras litologías frente a las segundas, y sus contenidos están en el mismo rango de los calculados en zonas más occidentales, Reocín y Novales, donde los valores de sus medias son de 81 y 59 ppm para la primera zona, y 108 y 100 ppm para la segunda (Bravo et al., 1989), y siguiendo siempre el mismo orden, primero el de las calizas y segundo el de las dolomías. Estos valores están por encima de lo que diversos autores consideran como normales, según Ostron (1957) y Rose et al. (1979) dan valores medios en rocas carbonatadas de 26 y 5 ppm, respectivamente. Es evidente que de los datos expuestos, los valores en plomo tanto aquí como en zonas más occidentales, están por encima de lo que los distintos autores consideran como normales, por ello podremos afirmar el carácter favorable de éste elemento cara a la prospección geológica.

De los resultados obtenidos para estos dos elementos -Zn y Pb-, se deduce que mientras el primero presenta aquí valores más bajos, sobre todo respecto a las dolomías de las zonas más occidentales, el segundo elemento se mantiene en parámetros muy parecidos y siempre por encima de los valores que se consideran como normales; por ello a partir de las relaciones  $Zn/Pb+Zn$  (Sangster, 1983), y considerando exclusivamente el valor del Zn en las dolomías de La Cavada, el valor de ésta, es de 0,4 por lo que dicha relación se sitúa por debajo de la que presentan estos yacimientos MTV (Mississippi Valley Type) en zonas más occidentales, ver Fig. 2, en donde se observan tres tipos muy bien diferenciados: 1º- Cratónico\* (0-0,3), 2º- Tipo Cuenca (0,3-0,75) y 3º- Plataforma rica en cinc

(0,75-1). Aquí estamos claramente en el tipo 2º, y dentro de éste hay dos subgrupos, el primero cuya relación está comprendida entre 0,3 y 0,5 (Cuenca rica en plomo), y el segundo con una relación Zn/Pb+Zn de 0,5-0,75 (Cuenca rica en cinc), tal como se refleja en las localidades de Mezica, Reocín y Pine Point de la Fig. 2.

Estos valores dados por Sangster (1983)

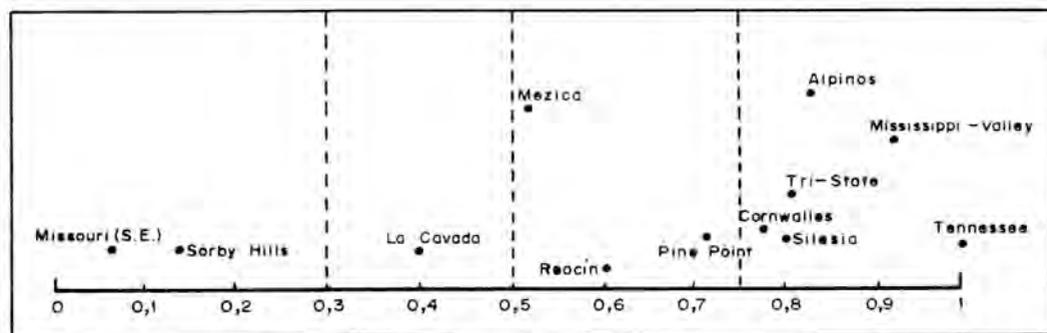


Figura 2. Relaciones Zn/Pb+Zn en yacimientos MTV, según los distintos tipos: 1-Cratónico(0,0,3), 2-Cuenca(0,3-0,75) y 3-Plataforma rica en Zn(0,75-1) (Modificado de Sangster, 1983).

### 5.3. El Estroncio

Los valores medios para ambas zonas en calizas y dolomías son de 170 ppm para las primeras, y 13 ppm en las segundas. Estos contenidos se encuentran muy por debajo de los que figuran en otras áreas más occidentales tales como las del anticlinal de Caboredondo en donde Bustillo y Fort (1986), dan valores de 250 ppm para las calizas, y de 48 ppm para las dolomías; valores muy parecidos a los que cita Bravo (1990), en zonas próximas - Novales, Reocín, La Florida...- donde las medias calculadas para éstas litologías son de 307 ppm para las primeras, y 48 ppm para las segundas. Es evidente, y siempre ocurre así, que los contenidos de estroncio en las calizas son superiores a los que presentan las

\* entre paréntesis figuran los valores para cada uno de los tipos de yacimientos MTV que aparecen en la figura 2.

como leyes en zonas mineralizadas, se pueden aplicar en el entorno de las mismas a raíz de los datos obtenidos en ppm por Bravo (1987) en donde en dichos medios carbonatados las relaciones de los valores de Pb y Zn son bastante similares a las obtenidas en zonas mineralizadas propiamente dichas.

dolomías, siendo aún menores los contenidos en éstas últimas cuanto más avanzados sean los procesos de dolomitización.

Por tal motivo, éste elemento es sin duda alguna uno de los más importantes en el estudio de las rocas carbonatadas ya que sus valores en las dolomías- están relacionados con procesos diagenéticos ligados a dos tipos de modelos: 1) Penecontemporáneos -asociados a procesos evaporíticos- y 2) Diagenéticos -originados por mezclas de aguas de diferente origen-.

El primer modelo, no sólo es admitido en rocas cuyo origen es calcáreo-aragonítico (Adams y Rhodes, 1960; Friedman, 1980) formados en medios evaporíticos en donde los contenidos medios de estroncio son de unas 5800 ppm (Milliman, 1974), sino en dolomías de precipitación directa a partir de aguas marinas (Clayton et al., 1968; Behrens y Land, 1972) en sistemas básicamente abiertos donde los contenidos

medios de estroncio son del orden de las 324 ppm (Jacobson y Usdowski, 1976).

En el segundo modelo -diagenético por mezclas de aguas- cabe señalar dos etapas; la primera surge de la dolomitización de las rocas calcáreas o aragoníticas de origen primario (Baker et al., 1982; Veizer, 1983) en aguas de origen meteórico y en sistemas diagenéticos semiabiertos (Pingitore, 1978) que en opinión de los autores anteriormente citados tendrían bajos contenidos de estroncio -276 ppm-; se trataría de calizas con valores bajos en magnesio. La segunda etapa, surge de los procesos de dolomitización de las calizas anteriores pobres en magnesio- que dan lugar a una disminución mayor de los contenidos de estroncio con valores de unas 65 ppm, a partir de mezclas de aguas meteóricas y marinas, en sistemas básicamente abiertos (Veizer y Demovic, 1974).

Los valores aquí tratados, están muy por debajo de los que citan dichos autores, y en función de los datos de las medias obtenidas en ambas zonas con 170 ppm en las calizas, y 13 ppm para las dolomías, se puede decir que -apoyandonos en los estudios petrográficos realizados, y considerando que en las muestras estudiadas no se han detectado dolomías primarias-, los procesos de dolomitización han debido de ser acusados.

### 6. Cluster de variables

Este tipo de programa nos permite agrupar cada una de las variables con el resto de las demás, independientemente de que su relación sea directa o inversa. Se trataría de agruparlas por el método de la distancia mínima quedando reflejados los datos en el correspondiente *diagrama triangular*, ver Fig. 3a, en donde se observan una serie de valores que nos indican los "índices de agregación" que van de desde el 0 al 100 para variables cuya proximidad sea nula o total. Dado que las zonas estu-

diadas se encuentran muy cercanas entre si, ambas se han considerado como una sola a la hora de hacer el correspondiente programa. Para una mejor visualización del correspondiente diagrama triangular, se ha construido un *dendograma*, véase la Fig. 3b, donde se ven claramente un total de seis clusters formados.

Destacan entre los más importantes el correspondiente al del Ca y Mg por un lado, y el del Mn y Fe por el otro, con índices de agregación de 92 y 88, respectivamente.

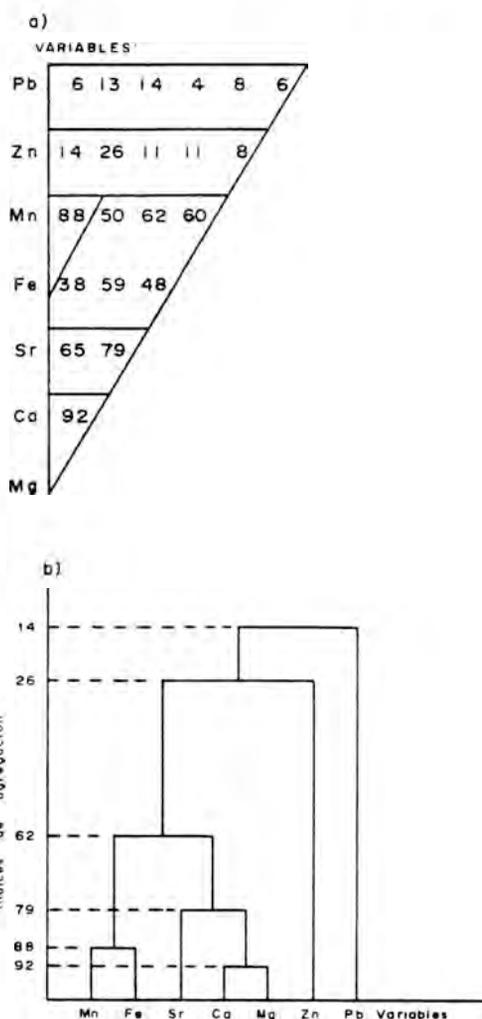


Figura 3. Cluster de Variables: a) Construcción triangular b) Dendograma.

Ambas agrupaciones parecen evidentes ya que en los procesos de dolomitización el Mg y el Ca siempre aparecerán ligados entre sí, y por otra parte, el Fe y el Mn son dos elementos que geoquímicamente aparecen siempre muy unidos ya que entre otras muchas razones presentan un radio iónico parecido.

Uno de los aspectos más importantes a destacar y que justificaría el propio programa, sería ver cual es el comportamiento del Zn y del Pb frente a las demás variables. En ambos casos, los elementos con los que tienen mayor proximidad son con el Fe y el Mn (ver Fig. 3a) con índices de agregación de 26 y 14 en relación con el cinc, y de 14 y 13 para el plomo, respectivamente.

## 7. Conclusiones

Una vez expuestos los datos de los apartados anteriores, caben señalar las siguientes conclusiones:

1<sup>a</sup>) Los bajos contenidos de Sr aquí obtenidos, están ligados a procesos de dolomitización acusados que se corresponden con los estudios petrográficos realizados en las muestras estudiadas, aunque no excluimos la existencia de dolomías penecontemporáneas, en el presente trabajo no se han encontrado. Por este motivo es más normal pensar en procesos de dolomitización tardíos que van ligados con bajos contenidos de éste elemento.

2<sup>a</sup>) Dado que los contenidos de las medias en Fe, Mn y Zn, son inferiores a los que presentan éstos elementos en zonas más occidentales Reocín, Novalés, La Florida..., y en la medida de que estas variables están muy relacionadas entre sí, fundamentalmente en las dolomías ferrosas, y siendo en éstas donde encajan las mineralizaciones ricas en Esfalerita-Galena, se puede decir que el grado de dispersión de éstos elementos es menor en las zonas aquí estudiadas, que en las que se encuentran más al occidente. Por otra parte, y a raíz de los estudios petrográficos realizados, se

observa un grado menor de porosidad por lo que la circulación de fluidos mineralizantes ha debido de ser menor en estas zonas que en las situadas más al occidente.

3<sup>a</sup>) Respecto a las relaciones Zn/Pb+Zn (según Sangster, 1983) y pensando que los contenidos de Pb son similares -no así los de Zn que son muy inferiores- a los que se encuentran en zonas más occidentales; para las dolomías de La Cavada tenemos valores de 0,4, por lo que el yacimiento sería del tipo 2 subgrupo a (Cuenca rica en plomo) por estar éste valor comprendido entre 0,3 y 0,5. La zona de Reocín, que se situaría más al occidente, estaría en el tipo 2 subgrupo b (Cuenca rica en cinc) ya que la relación pasaría a ser de 0,5 a 0,75 al tener contenidos en Zn más altos (ver Fig. 2).

4<sup>a</sup>) Del análisis cluster realizado, se saca de conclusión de que tanto el Zn como el Pb con las variables que tienen mayor proximidad, son con el Fe y el Mn; ésto permite reafirmar la alta relación del cinc con el hierro y dado que éste último elemento aparece ligado a las dolomías, son en éstas donde se encuentran los valores más altos de cinc, sobre todo en las más ankeríticas, por ello y de los estudios petrográficos realizados se puede decir que los procesos de dolomitización tardíos acompañan contenidos más altos de hierro y de cinc, y al ser sus valores más bajos en relación a las zonas más occidentales, podríamos pensar que éstas mineralizaciones -én Zn- son geoquímicamente menos favorables que las situadas más al occidente teniendo también un marcado carácter tardío.

## Referencias

- Adams, J.E. & Rhodes, M.L. (1960): Dolomitization by ssepage refluxion. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* **44**, 1912-1920.
- Baker, P.A., Gieskes, J.M. & Elderfield, H.(1982): Diagenesis of carbonates in

- deep-sea sediments. Evidence from Sr/Ca ratios and interstitial dissolver. *J. Sed. Petrol.* **52**, 71-78.
- Barbanson, L., Saulas, D., Touray, J.C. & Vadala, P. (1983): Distribution à différentes échelles et chronologie relative des carbonates de l'Aptien de la province de Santander: relation entre auréole et ferrifère et minéralisations Zn-Pb du type Réocin. *Chron. Rech. Min.* **43**, 39-48.
- Behrens, E.W. & Land, L. (1972): Subtidal holocene dolomite, Baffin Bay, Texas. *J. Sed. Petrol.* **42**, 155-161.
- Bravo, J.I. (1987): Investigación geoquímica en yacimientos Pb-Zn en medios carbonatados de Cantabria (España). Tesis doctoral, 615 p.
- Bravo, J.I. (1988): La ankeritización en las dolomías del Aptiense en el entorno de las mineralizaciones Pb-Zn del NO de Cantabria. *Geogaceta* **5**, 8-10.
- \_\_\_\_\_ (1990): Estudio de los contenidos de estroncio en las rocas carbonatadas del Cretácico Inferior del NO de Cantabria (España). *Geogaceta* **7**, 49-51.
- \_\_\_\_\_, García Iglesias, J. & Loredó Pérez, J. (1989): Estudio geoquímico de formaciones carbonatadas con yacimientos estrato-ligados Zn-Pb, del Cretácico Inferior de Cantabria. *Bol. Soc. Esp. Min.* **12**, 295-301.
- Bustillo, M. (1985): Contribución al conocimiento de las mineralizaciones Pb-Zn del tipo de Reocín en el sector Oeste de Cantabria. *Est. Geol.* **41**, 127-138.
- \_\_\_\_\_ & Fort, R. (1986): Evolución geoquímica del estroncio en los procesos de dolomitización: Aplicación a las dolomías del Cretácico Inferior de la zona oeste de Cantabria. *Bol. Geol. Min. T.XCVII-V*, 662-671.
- \_\_\_\_\_ & Ordóñez, S. (1985): Los yacimientos Pb-Zn del tipo Reocín en el sector O. de Cantabria: Estudio comparativo y aspectos genéticos. *Bol. Geol. Min. T.XCVI*, 626-631.
- Clayton, R.N., Jones, B.F. & Berner, R.A. (1968): Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 415-432.
- Friedman, G.M. (1980): Dolomite is an evaporite mineral: evidence from the rock record and from seamarginal ponds of the Red-Sea. In: Concepts and Models of Dolomitization, Zenger et al. (eds.). S.E.P.M. **28**, 69-80.
- Jacobson, R.L. & Usdowski, H.E. (1976): Partitioning of strontium between calcite, dolomite, and liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.* **59**, 171-185.
- IGME (1976): Hoja nº 35 (Santander) de escala 1:50.000 del Mapa Geológico de España. Segunda serie-Primera edición.
- IGME (1978): Hoja nº 59 (Villacarriedo) de escala 1:50.000 del Mapa Geológico de España. Segunda serie-Primera edición.
- Milliman, J.M. (1974): Recent sedimentary carbonates. Part 1: marine carbonates. Springer-Verlag, Berlín, 375 p.
- Ostron, M.E. (1957): Trace elements in Illinois Pennsylvanian limestones. *Geol. Surv. Circ.* **243**, 34 p.
- Pingitore, N.E. (1978): The behaviour of Sr<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> during carbonate diagenesis: theory and applications. *J. Sed. Petrol.* **48**, 799-814.
- Rose, A.W., Hawkes, H.E. & Webb, J.S. (1979): Geochemistry in mineral exploration. 2ª ed. Academic Press Inc., New York, 657 p.
- Runnels, R.T. & Schleicher, J.A. (1956): Distribution of strontium in dolomites from French Jura. *Nature* **208**, 1310-1311.
- Sangster, D.F. (1983): Mississippi Valley-type deposits: a geological melange. In: Kisvarsanyi, G. (eds.) International Conference on Mississippi Valley-type Lead-Zinc deposits. Univ. Missouri-Rolla., 7-19.
- Vadala, P. (1981): Le gîte de ZnS-PbS a gangue ankeritique de Réocin (Santander, Espagne). Tectonique diapirique,

phénomènes karstiques et minéralisations. Thèse de 3 cycle. Univ. Orléans, 288 p.

Veizer, J. (1983): Chemical diagenesis of carbonates: theory and application of

trace element technique. S.E.P.M., short course n° 10, 3-100.

\_\_\_\_\_ y Demovic, R. (1974): Strontium as a tool in facies analysis. *J. Sed. Petrol.* **44**, 93-115.

## Contenido en metales pesados de los sedimentos actuales del río Nervion (Vizcaya)

María J. IRABIEN y Francisco VELASCO

Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apdo. 644, 48080 BILBAO

**Abstract:** Belonging to a program of studies planned to evaluate the environmental characteristics of several Basque rivers, the Nervión River recent sediments have been analyzed for heavy metal contents (Fe, Mn, Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Cu, Cd), by means of atomic absorption spectrometry. The comparison of the measured values with the natural background shows an evident enrichment of these elements, and anthropogenic contribution appears as a major source.

**Key words:** Heavy Metals, Pollution, Recent Sediments, Nervión River, Vizcaya.

**Resumen:** Dentro de un programa de estudios destinado a evaluar las características medioambientales de varios ríos del País Vasco, se ha analizado, mediante espectrometría de absorción atómica, el contenido en metales pesados (Fe, Mn, Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Cu, Cd) de los sedimentos actuales del río Nervión (Vizcaya). La comparación de los valores obtenidos con el fondo geoquímico regional muestra un evidente enriquecimiento en estos elementos, apareciendo la contribución antrópica como su principal fuente.

**Palabras clave:** Metales Pesados, Contaminación, Sedimentos Actuales, Río Nervión, Vizcaya.

### Introducción

Los ríos del País Vasco han sufrido con especial intensidad las consecuencias del gran desarrollo industrial y demográfico de esta región en el último siglo. Cobra especial relevancia la situación del río Nervión, considerado como la "columna vertebral" de la industria vizcaína y alavesa. En sus márgenes, especialmente en la zona de estuario, se han establecido algunos núcleos urbanos e industriales de gran importancia (Bilbao, Baracaldo, Sestao), cuyos vertidos han alterado en gran manera sus características naturales. En este ámbito se ha abordado la determinación de los contenidos de metales pesados presentes en estos sedimentos actuales.

El río Nervión discurre por las provincias

de Alava y Vizcaya, recorriendo hasta su desembocadura en el mar Cantábrico una distancia de 78 Km. Junto a sus principales afluentes (Ibaizábal, Cadagua) drena una superficie total aproximada de 1900 Km<sup>2</sup>. Desde el punto de vista geológico (fig.1), en esta cuenca se encuentran representados materiales sedimentarios cretácicos de naturaleza areniscosa, calcárea y margosa, siendo escaso el afloramiento de materiales terciarios y triásicos. Los estudios mineralógicos realizados (Irabien y Velasco, 1990) indican que estos sedimentos fluviales se componen de cuarzo, calcita, filosilicatos y feldespatos. La illita se revela como el mineral de la arcilla mayoritario, apareciendo en menor proporción clorita, caolinita e interestratificados tipo illita/esmectita y clorita/vermiculita.

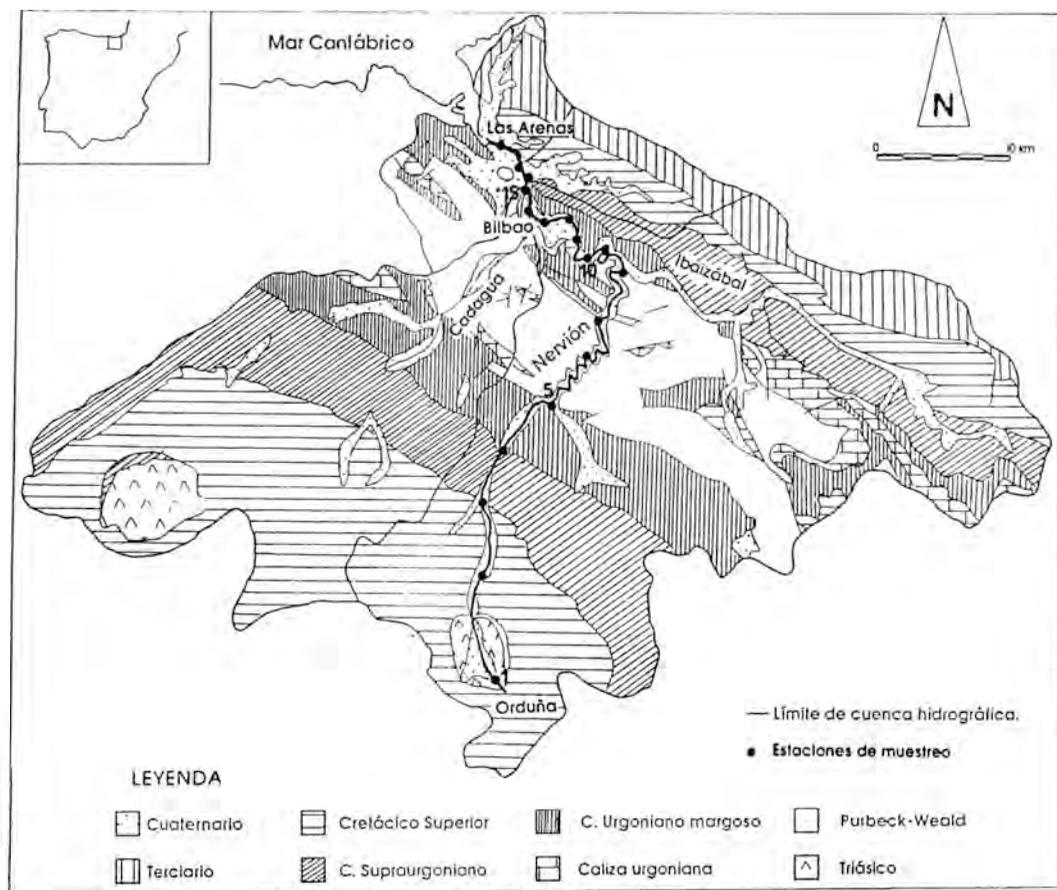


Figura 1. Mapa geológico del área vertiente al Nervión y situación de las estaciones de muestreo.

### Metodología

A lo largo del cauce del río Nervión se han establecido 18 puntos de recogida de muestras (fig.1), prestando especial atención al estuario, con una mayor densidad de estaciones. Este área de influencia marina se caracteriza por unas condiciones hidrodinámicas que favorecen el depósito de los materiales más finos. Por otro lado, en sus márgenes se registra un fuerte aumento en los niveles de población e industria.

El material recogido pertenece al primer centímetro de sedimento no consolidado, en contacto con el agua y el aire. Esta superficie, a diferencia de los sedimentos de las capas

inferiores, está sometida a unas especiales condiciones físico-químicas, lo que puede provocar el desarrollo de fenómenos (resuspensión, absorción, etc) capaces de alterar las características originales presentes en el momento del depósito (Menegazzo et al, 1987).

Las muestras de sedimento han sido atacadas con ácido nítrico (Delvalle, 1989) para el posterior análisis de los contenidos en Fe, Mn, Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Cu y Cd mediante espectrofotometría de absorción atómica.

### Resultados

Los resultados del análisis del contenido en metales pesados realizado sobre muestra

total de los sedimentos actuales del río Nervión se han representado en la figura 2. Destaca el amplio intervalo de concentraciones en el que aparecen los elementos estudiados, registrándose importantes diferencias de abundancia entre muestras pertenecientes a estaciones situadas en lugares muy próximos.

El cadmio (elemento destacable por su gran toxicidad) se mantiene en general por debajo de los límites de detección establecidos por la metodología de análisis utilizada (3 ppm). Sin embargo, en cuatro estaciones del estuario se supera este nivel, llegando a alcanzar en una de ellas un máximo de 69 ppm. Los contenidos de plomo, cobre y zinc reflejan una tendencia a aumentar en las zonas más bajas del río, con la existencia de un valor máximo en la estación 15 (coincidiendo con una alta concentración de níquel y cobalto). En lo que respecta al hierro y manganeso, muestran una cota de máxima concentración en la estación 10, mientras que el cromo lo hace en la 9.

Considerando los valores medios obtenidos a partir de los análisis de sedimento realizados, se puede establecer el siguiente orden de abundancia entre los metales traza:

$$\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cd}$$

No obstante, teniendo en cuenta los máximos puntuales absolutos encontrados, el orden es diferente:

$$\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Co}$$

En la matriz de correlación (Tabla I) correspondiente al análisis multivariante entre estos elementos destacan los altos coeficientes entre plomo, cobre y zinc ( $r > 0.96$ ). Así mismo, estos tres elementos muestran una importante correlación con otros metales como el níquel ( $r > 0.71$ ) y cobalto ( $r > 0.63$ ). Por otro lado, destaca el par formado por el hierro y manganeso ( $r = 0.727$ ), que presenta coeficientes muy bajos en relación con el resto de los metales.

**Discusión**

Los resultados expuestos reflejan la existencia de importantes cantidades de metales

Tabla 1. Matriz de correlación entre los metales pesados analizados.

	Pb	Zn	Cu	Co	Cr	Ni	Mn	Fe
Pb	1							
Zn	.967	1						
Cu	.978	.966	1					
Co	.741	.63	.712	1				
Cr	.13	.092	.122	.529	1			
Ni	.716	.724	.827	.493	.062	1		
Mn	-.108	-.054	-.052	.197	.291	-.076	1	
Fe	-.035	.016	.013	.165	.156	.088	.727	1

pesados acumulados en los sedimentos actuales del cauce del río Nervión, especialmente en la zona de influencia mareal. En este área se produce una mayor acumulación de material de grano fino, especialmente apto para la retención de estos elementos (Castaing et al, 1986; Moore et al, 1989). Si se comparan los valores obtenidos con los correspondientes al fondo geoquímico regional (fig.2) establecido por Seebold et al (1982), se observa un fuerte enriquecimiento en todos los metales estudiados. Este hecho se hace patente incluso en los tramos más altos del río, señalando la gran influencia ejercida por las actividades antrópicas sobre este medio natural. Las concentraciones de plomo, cobre y zinc se mantienen cercanas a los niveles de base en las estaciones próximas a su nacimiento, mientras que en el estuario llegan a multiplicarlo por 40 (plomo y cobre) y por 100 (zinc). Por otro lado, en la mayoría de las muestras analizadas el hierro y manganeso también sobrepasan los valores establecidos como naturales. Sin embargo, hay que tener en consideración que en esta estimación del fondo geoquímico regional no se ha tenido en cuenta la existencia de importantes mineralizaciones locales de siderita y óxidos de hierro (distrito minero de Bilbao).

Según la información suministrada por el Consorcio de Aguas del Gran Bilbao, los aportes de metales pesados por vertidos industriales realizados en 1984 en el estuario del Nervión siguen el siguiente orden de magnitud, muy similar al encontrado en los sedimentos estudiados:

$$\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd}$$

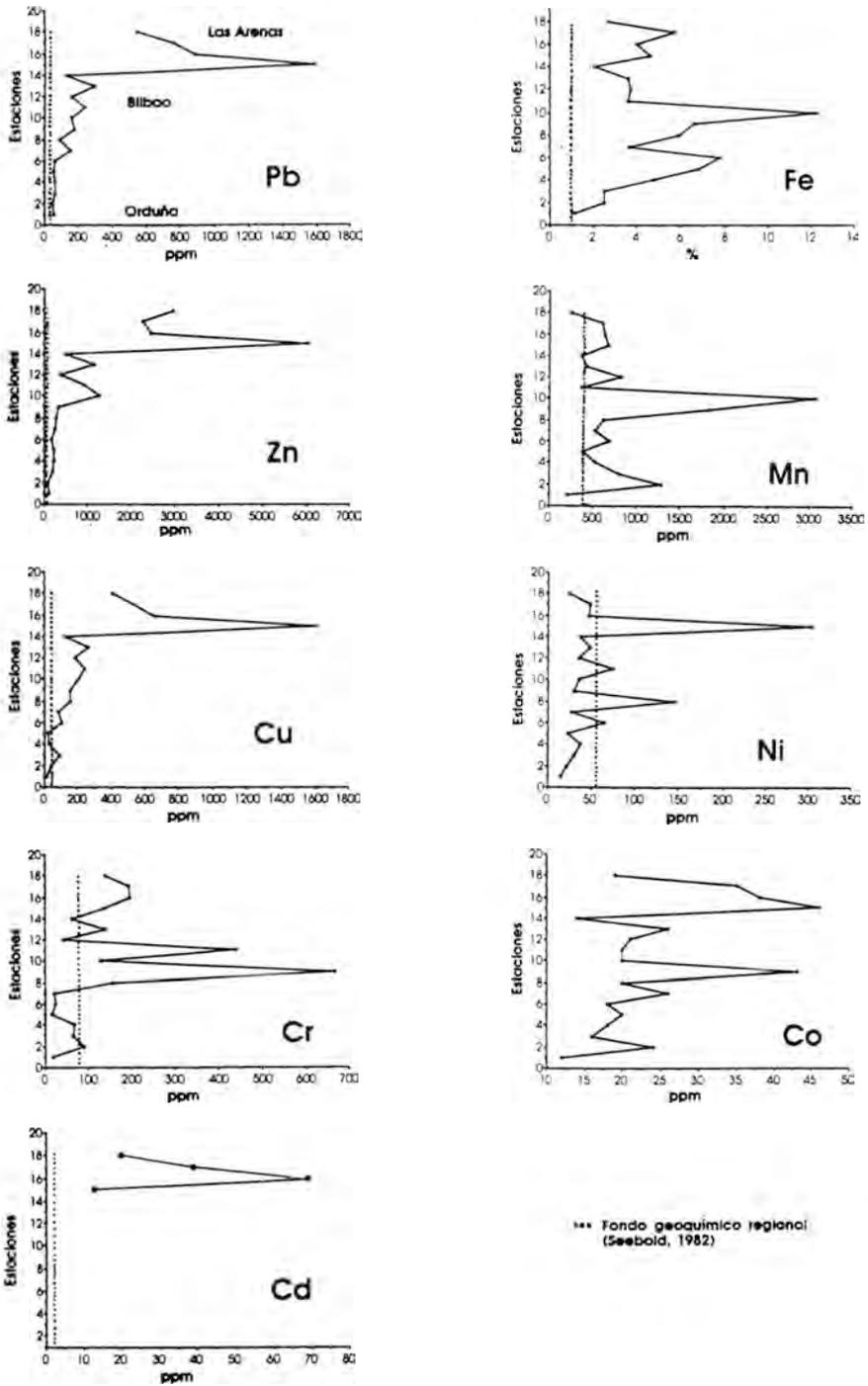


Figura 2. Distribución de metales pesados en los sedimentos actuales del río Nervión.

Así mismo, se ha establecido que los contenidos de plomo, cobre y zinc en estos aportes artificiales presentan unos coeficientes de correlación muy altos ( $r > 0.95$ ), al igual que en los materiales analizados. Por lo tanto, estos sedimentos constituyen un reflejo fiel de las condiciones medioambientales a las que está sometido el río. Algunos autores proponen que la aparición de esta asociación de metales (plomo-cobre-zinc) constituye un producto típico del drenaje de fuentes mixtas de origen urbano e industrial (Förstner & Müller, 1973).

Por otro lado, otro hecho a considerar es la baja correlación del par hierro-manganeso con el resto de los metales analizados. Si bien algunos investigadores han propuesto que la formación de envueltas de óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso puede favorecer en gran medida los procesos de retención de metales pesados (Brook & Moore, 1988), la actuación de este mecanismo no parece quedar reflejada en este estudio.

De acuerdo con los datos obtenidos, los vertidos realizados por el gran número de poblaciones e industrias que se asientan en los márgenes del río, principalmente dedicadas a la elaboración y transformación primaria de metales, aparecen como la fuente principal de elementos pesados en la cuenca. Sin embargo, una parte del enriquecimiento en plomo puede tener su origen en la entrada por vía atmosférica (Christensen & Chien, 1981; Ritter & Rinefierd, 1983), al ser un producto residual de la combustión de la gasolina. El cadmio aparece de manera puntual en cantidades altas, en estrecha relación con la ubicación de empresas productoras y consumidoras de pigmentos.

La estación 15, donde se ha determinado una fuerte concentración de metales, se sitúa en la desembocadura del río Cadagua, en cuyos márgenes están asentados grandes núcleos de industria siderúrgica pesada. En su unión con el Nervión crea una zona de baja energía, muy apta para el depósito de los materiales en suspensión. Por otro lado, el gran enriquecimiento en hierro y manganeso determinado en la estación 10 corresponde a un área con

importantes explotaciones de mineral de hierro.

Como conclusión se puede afirmar que en la actualidad las características geoquímicas de los sedimentos del río Nervión son consecuencia directa, tanto a nivel cuantitativo como cualitativo, de los vertidos artificiales que recibe de forma continuada. De esta manera, la gran variabilidad de los valores obtenidos indica de forma inequívoca la influencia de los aportes puntuales producidos por focos localizados entre las distintas estaciones de muestreo. Esta relación se hace especialmente relevante en la zona de influencia marina, que presenta unos niveles de contenidos en metales pesados comparables a los determinados por diversos autores en algunos estuarios con mayores índices de contaminación en el mundo (Aoyama et al, 1982; Bryan et al, 1980; Förstner & Müller, 1973).

## Referencias

- Aoyama, I., Urakan, I. & Kawara, O. (1982): Local redistribution and partial extraction of heavy metals in bottom sediments of an estuary. *Environ. Pollut.* 4, 27-34.
- Brook, E.J. & Moore, J.N. (1988): Particle-Size and Chemical Control of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn in Bed Sediment from the Clark Fork River, Montana (USA). *Sci. Total Environ.* 76, 247-266.
- Bryan, G.W.; Langston, W.J. & Hummestone, L.G. (1980): The use of biological indicators of heavy metal contamination in estuarine sediments from South-West Britain. *Oc. Pub. Mar. Biol. Ass. U.K.* 1.
- Castaing, P., Assor, R., Jouanneau, J.M. y Weber, O. (1986): Heavy Metal Origin and Concentration in the Sediments of the Point á Pitre Bay (Guadeloupe-Lesser Antillas). *Environ. Geol. Water Sci.* 8, 4, 175-184.
- Christensen, E. & Chien, N.K. (1981): Fluxes of Arsenic, Lead, Zinc and Cadmium to Green Bay and Lake Michigan sediments. *Environmental Science & Technology*, 15, 5, 553-558.

- Delvalle, D. (1989): Geochemical and mineralogical analysis of stream and lake sediments from a tropical watershed (Panama Canal watershed). *Heidelberger Geowiss. Abh.*, 27, 147 p.
- Förstner, U. & Müller, G. (1973): Heavy Metal Accumulation in River Sediments: A Response to Environmental Pollution. *Geoforum* 14, 53-61.
- Irabien, M.J. & Velasco, F. (1990): Caracterización mineralógica de los sedimentos actuales del río Nervión (Vizcaya). *Geogaceta*, 8, 104-106.
- Menegazzo, L.; Molinaroli, E., Pistolato, M. & Rampazzo, G. (1987): Geochemistry of recent sediments in the Lagoon of Venice. *Rend. SIMP* 42, 59-72.
- Moore, J.N., Brook, E.J. y Johns, C. (1989): Grain size partitioning of metals in contaminated coarse-grained river floodplain sediment: Clark Fork river, Montana, USA. *Environ. Geol. Water Sci.* 14, 2, 107-115.
- Ritter, C.J. y Rinefield, S.M. (1983): Natural Background and Pollution Levels of Some Heavy Metals in Soils from the Area of Dayton, Ohio. *Environ. Geol.*, Vol. 5, 2, 73-78.
- Seebold, J.I.; Labarta, C. & Amigó, J.M. (1982): Heavy metals in the sediments of the Bilbao estuary. *Anal. Tech. in Environ. Chem.* 2. 459-463

## Geología y Geoquímica (REE y trazas) del filón de fluorita Ana Mary (Lanuzá, Huesca)

Ignacio SUBIAS PEREZ, Constanza FERNANDEZ-NIETO

Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. 50.009 ZARAGOZA

**Abstract:** Lanuzá fluorite ore occurs as vein within the carbonate materials from Lower Devonian (fc. Pacino). It can be distinguished a sulphurous phase constituted by pyrite and chalcopyrite and other phase composed by calcite and fluorite. Goethite, malachite and azurite are formed in a supergenic stage.

From electron microprobe analysis data (Co/Ni and Ga/Ge ratios) of pyrite and chalcopyrite have been deduced that these minerals are generated in a hydrothermal environment at 180 °C temperature.

It has been deduced from REE data that fluorite and calcite-related have been likely formed from acid igneous rocks-related fluids. Preferential concentration of LREE and variations in the Tb/La vs Tb/Ca and Yb/La vs Yb/Ca ratios suggest that both Ca-minerals have been generated in an early stage of crystallization and show a little fractionation of REE. On the other hand calcites which constitute wall-rocks show typical features of biogenic calcites.

**Key words:** fluorite, calcite, chalcopyrite, pyrite, REE, geothermometer, Pirineo, Lanuzá (Huesca).

**Resumen:** El yacimiento de Lanuzá presenta una morfología filoniana, y encaja en materiales carbonatados del Devónico inferior (fc. Pacino). Presenta una mineralogía formada por una fase constituida por pirita y calcopirita y otra formada por calcita y fluorita, apareciendo goethita, malaquita y azurita como producto de alteración de los sulfuros. Se han realizado análisis cuantitativos de calcopirita y pirita por microsonda electrónica, pudiendo deducirse de las relaciones Co/Ni y Ga/Ge que estos minerales se formaron en un medio hidrotermal a una temperatura de unos 180 °C.

De los estudios de fraccionamiento de REE se ha podido deducir que las fluoritas, así como las calcitas asociadas a ellas se han generado en un medio abierto a partir de un fluido relacionado, probablemente, con rocas ígneas ácidas. El enriquecimiento en LREE y la escasa variación en las relaciones Tb/La vs Tb/Ca y Yb/La vs Yb/Ca indican una precipitación temprana de ambos minerales y la existencia de un fraccionamiento prácticamente nulo.

Por otra parte, la calcita que constituye la roca encajante presenta rasgos característicos de las calcitas biogénicas.

**Palabras clave:** fluorita, calcita, calcopirita, pirita, Tierras Raras, geotermómetro, Pirineo, Lanuzá (Huesca).

### 1. Introducción

El filón "Ana Mary" se encuentra si-

tuado en el extremo septentrional de la provincia de Huesca, cerca del pueblo de Lanuzá, a unos 2 Km de Sallent de Gálle-

go. Las primeras referencias sobre la actividad de esta mina se remontan a 1953. Fue explotada hasta 1970, extrayéndose unas 600 t/año de mineral de las que un 85% fueron de fluorita.

Este yacimiento, entre otros de fluorita, fue estudiado por Martín (1979) en su tesis doctoral. El presente trabajo aporta nuevos datos geológicos, mineralógicos y geoquímicos.

## 2. Geología y Mineralogía

En el área afloran las facies Mandilar, Pacino y Formigal, de edad Devónico Inferior (Subías et al., 1989), que están fuertemente plegadas, formando un anticlinal vergente al SW de dirección N130°E (fase hercínica principal). Se observa, además, una esquistosidad de dirección N70°E con fallas asociadas de la misma dirección (tercera fase hercínica). Esta estructura se encuentra limitada por un cabalgamiento tardihercínico. Aunque algunos autores (Martín, op. cit.; Thibieroz, 1982) sitúan la mineralización en el Devónico medio, se ha comprobado que las fluoritas encajan en el Devónico inferior, concretamente en las facies Pacino (Fig. 1).

La morfología del yacimiento es filoniana, con una corrida de unos 200 m en dirección N80°E y una potencia que oscila

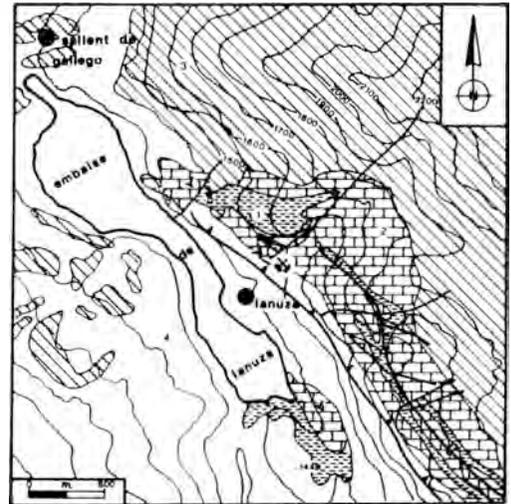


Figura 1. Mapa geológico de los alrededores de Lanuza: Devónico inferior: (1: fc. Mandilar, 2: fc. Pacino, 3: fc. Formigal); Cuaternario: 4.

entre 20 cm y 1,3 m. La máxima potencia coincide con una zona de relevo de dos fracturas. Existe un conjunto de diques diabásicos de dirección N90°E a N120°E que cortan toda la serie, observándose en el interior de la mina dos diques de tipo sodaclasa-diabasa (Wensink, 1962) y de edad estefaniense-pérmico (Debon, 1975) que son cortados por el filón de fluorita (Fig. 2).

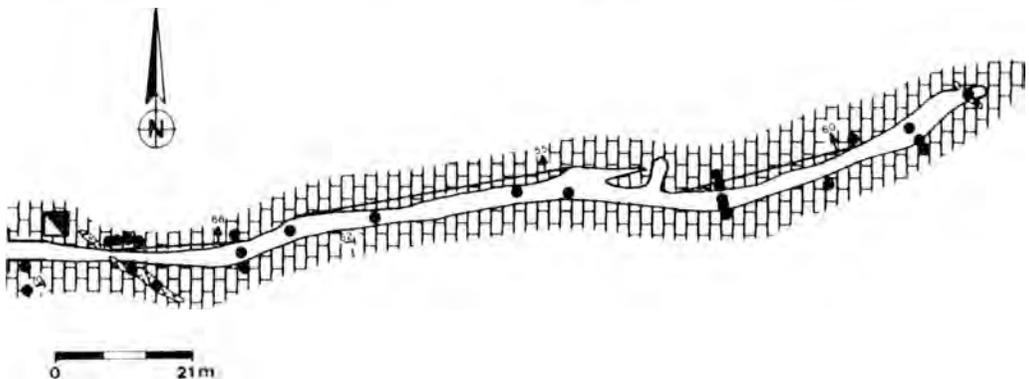


Figura 2. Esquema en planta de la galería de Lanuza. Los círculos negros indican situación de las muestras estudiadas.

Se han estudiado muestras de la mineralización y del encajante por diferentes técnicas: difracción de rayos-X, microscopía de luz transmitida y reflejada, microsonda electrónica, ICP y activación neutrónica. No ha sido posible realizar estudios microtermométricos sobre inclusiones fluidas, aunque se espera tener datos en un futuro próximo.

La mineralización está constituida principalmente por fluorita, de color blanco, que rellena la mayor parte del filón. Este mineral está limitado por unas salbandas discontinuas de un máximo de 10 cm de potencia, constituidas por calcita y dolomita espáticas, blancas. Entre los carbonatos y la roca encajante aparece una asociación de sulfuros formando pequeños lentejones de potencia centimétrica y paralelos al filón, que a veces engloban restos de materiales encajantes. Estos sulfuros se encuentran también (en casos aislados) como disseminaciones en la fluorita, calcita y dolomita.

La asociación mineralógica está constituida por cuarzo, goethita, pirita y calcopirita, siendo este último el mineral más abundante. La pirita aparece, bien como inclusiones de cristales euhédricos en la calcopirita, o bien como granos redondeados dentro de la roca encajante. Del estudio textural se ha podido deducir que la calcopirita es el primer mineral en formarse; se presenta en forma masiva y ocasionalmente como inclusiones irregulares en los granos de pirita. La goethita aparece ocupando pequeñas fracturas en la calcopirita y como aureolas de alteración de algunos granos de pirita. Por último, se observa una fase supergénica compuesta por malaquita y azurita, producto de la alteración de la calcopirita (Fig. 3).

Se han estudiado los filosilicatos presentes tanto en la roca encajante como junto a la mineralización (Tabla 1) y se han comparado con los de la serie Devónica (Subías et al., 1989), obteniéndose resultados similares, lo que podría indicar que estos minerales no han resultado afectados

por los procesos mineralizadores.

### 3. Geoquímica de Elementos de Tierras Raras (REE) en fluoritas y calcitas

Marchand et al. (1976) indican que la fluorita actúa como un amplificador lineal de la composición de los elementos traza de la solución madre en ausencia de sustancias fuertemente complejantes, por lo que el estudio de los lantánidos aporta información sobre el ambiente y la dinámica del medio de depósito de la fluorita. El contenido en elementos de Tierras Raras (REE) de la fluorita y de la calcita se ha determinado en los laboratorios del Royal Holloway and Bedform New College de la Universidad de Londres, siguiendo el método propuesto por Walsh et al. (1981), y en los laboratorios Acme (Vancouver, Canadá); mientras que los análisis por Activación Neutrónica (INAA) se realizaron en los laboratorios ActLabs (Ontario, Canadá).

Las muestras analizadas son las fluoritas (Tabla 2) tanto del borde como del centro del filón Ana Mary y dos tipos de calcita (Tabla 3): una correspondiente a la caliza de las facies Pacino, que constituye la roca de caja del yacimiento y otra correspondiente a la calcita situada en las salbandas del filón de fluorita. Se han denominado calcita I y calcita II, respectivamente.

En las Figuras 4 y 5 se recogen los diagramas normalizados con la condrita de

	1ª Fase	2ª Fase	Alteración
calcopirita	■		
pirita	■		
calcita		■	
fluorita		■	
goethita			■
malaquita			■
azurita			■

Figura 3. Sucesión paragenética encontrada en la mina de Lanuza.

Tabla 1. Parámetros cristaloquímicos y composición química deducida por DRX.

MUESTRA	bo (Å)	d 001 (Å)	I.C. (°2θ)	Na/Na+K *	Fe+Mg **	Al (VI) *	Si *	Al (IV) *
NML-32 e	8,951	9,973	0,12	0,12	0,00	4,00	6,43	1,57
NML-33 e	8,964	9,985	0,08	0,08	0,00	4,00	6,29	1,71
NML-14 e	8,951	9,971	0,13	0,13	0,00	4,00	6,45	1,55
NML-16 e	8,964	9,965	0,15	0,15	0,00	4,00	6,52	1,48
NML-9 f	8,960	9,975	0,11	0,11	0,00	4,00	6,41	1,59
NML-15 f	8,951	9,985	0,08	0,08	0,00	4,00	6,29	1,71

\* Evans & Guidotti (1966); \*\* Guidotti (1984); \* Ernst (1963).

Los datos se han calculado en base a 22 oxígenos.

f: muestras de fluorita; e: muestras de encajante.

Tabla 2. Contenidos y relaciones entre REE de las fluoritas de Lanuza.

Análisis	Condrita	NL32 ■ ICP	NL33 ■ ICP	NL14 ■ ICP	NL16 ■ ICP	NJ128 ■ ICP	NL19 * INAA	NL28 * INAA	NL16 * ICP	NL17 * ICP	NLE * ICP
La	0,340	8,61	3,78	2,59	4,45	3,53	34,00	3,00	31,10	72,70	4,00
Ce	0,910	15,55	6,16	3,31	8,14	5,90	43,00	4,00	67,40	110,70	12,60
Pr		1,99	0,79	0,46	1,09	0,61	--	--	9,46	12,24	1,04
Nd	0,640	6,80	3,30	1,80	4,30	2,40	20,00	--	38,20	42,84	4,54
Sm	0,195	1,10	0,45	0,08	0,83	0,29	3,20	0,40	7,78	5,82	1,12
Eu	0,073	0,58	0,13	0,11	0,53	0,12	1,10	--	2,80	1,68	0,70
Gd	0,260	1,48	0,60	0,54	1,74	0,43	--	--	7,90	4,37	1,68
Tb	0,047	--	--	--	--	--	0,60	0,50	--	--	--
Dy	0,300	0,98	0,50	0,38	1,13	0,40	--	--	7,08	3,12	1,36
Ho		0,14	0,07	0,07	0,16	0,05	--	--	1,21	0,53	0,21
Er	0,200	0,41	0,26	0,19	0,41	0,21	--	--	3,04	1,06	0,40
Yb	0,220	0,24	0,18	0,07	0,16	0,15	0,66	0,11	2,14	0,79	0,19
Lu	0,034	0,04	0,03	0,03	0,03	0,02	0,10	--	0,27	0,09	0,02
Σ REE	3,219	37,92	16,25	9,63	22,97	14,11	102,06	7,51	178,38	255,94	27,86
Eu*		0,41	0,17	0,09	0,40	0,11			2,56	1,70	0,61
Eu/Eu*		1,40	0,77	1,21	1,33	1,05			1,09	0,91	1,14
Ce*		18,59	8,31	5,47	9,98	7,44			62,03	115,69	7,74
Ce/Ce*		0,84	0,74	0,60	0,82	0,79			1,09	0,96	0,61
%Ca		40,05	40,05	40,05	40,05	40,05	36,00	36,00	40,05	40,05	40,05
La/Sm		7,8E+00	8,4E+00	3,2E+01	5,4E+00	1,2E+01	1,1E+01	7,5E+00	4,0E+00	1,2E+01	3,6E+00
Gd/Lu		3,7E+01	2,0E+01	1,8E+01	5,8E+01	2,2E+01			2,9E+01	4,9E+01	8,4E+01
Yb at		1,4E-03	6,3E-04	4,0E-04	9,2E-04	8,7E-04	3,8E-03	1,0E-03	1,2E-02	4,6E-03	1,1E-03
Ca at		1,0E+00	1,0E+00	1,0E+00	1,0E+00	1,0E+00	9,0E-01	9,0E-01	1,0E+00	1,0E+00	1,0E+00
La at		6,2E-02	2,7E-02	1,9E-02	3,2E-02	2,5E-02	2,4E-01	2,2E-02	2,2E-01	5,2E-01	2,9E-02
Yb/Ca		1,4E-07	6,3E-08	4,0E-08	9,3E-08	8,7E-08	4,2E-07	1,0E-07	1,2E-06	4,6E-07	1,1E-07
Yb/La		2,2E-02	2,3E-02	2,2E-02	2,9E-02	3,4E-02	1,6E-02	4,6E-02	5,5E-02	8,7E-03	3,8E-02

■: calcita I; \*: calcita II; --: no analizado

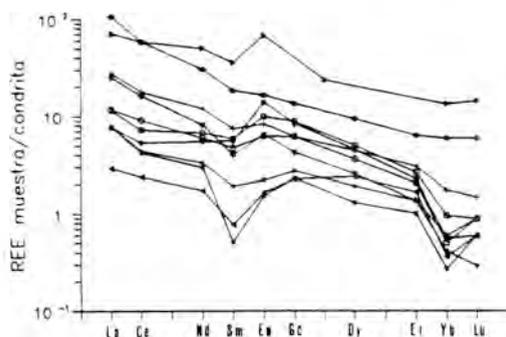


Figura 4. Espectros de distribución de REE de las fluoritas de filón de Lanuza.

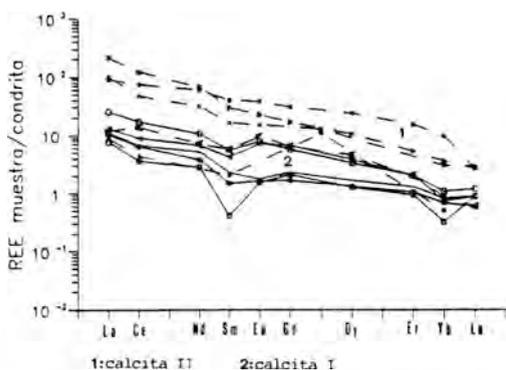


Figura 5. Espectros de distribución de REE de las calcitas I y II de la mina de Lanuza.

Wakita et al. (1971) para la fluorita y los dos tipos de calcita. La similitud en los espectros de distribución de fluorita y calcita II sugiere que probablemente ambos minerales sean cogenéticos o bien que se haya producido entre ellos un intercambio de REE.

Por otra parte, Möller et al. (1976) afirman que al formar los REE pesados (HREE) complejos más estables que los REE ligeros (LREE), una alta concentración en HREE implica un alto grado de fraccionamiento, lo que indica que los minerales cálcicos precipitarían en un estado tardío en la evolución de la solución mineralizadora. Por el contrario, una concentración preferente de los LREE sugiere

una cristalización temprana de estos minerales cálcicos. Según este razonamiento la relación  $Tb/La$  y  $Yb/La$  en fluoritas y calcitas respectivamente debe ser menor de 1. Si observamos los espectros de distribución tanto de la calcita como de la fluorita de Lanuza, se aprecia un enriquecimiento en LREE y un valor para las relaciones citadas que oscila entre 0.01 y 0.1. Ganzeyev & Sotskov (1976) indican que las fluoritas hidrotermales que ellos analizan presentan un alto contenido en LREE y muestran espectros de distribución decrecientes con el número atómico, resultados que coinciden con las características expuestas anteriormente para el caso de las fluoritas del filón de Lanuza.

A grandes rasgos, los espectros de distribución de REE de las fluoritas y de las calcitas II son similares al correspondiente a un granito calcoalcalino (Grappin et al. 1979) y a los correspondientes a fluoritas (Grappin et al., op. cit.) y calcitas (Anderson, 1984) hidrotermales. Por otra parte, el hecho de que los espectros de las diferentes muestras de fluorita y calcita II sean similares entre sí, permite deducir que ambas se han formado en un medio abierto (Marchand et al, op. cit.).

Otro hecho a destacar es la presencia de una anomalía negativa en Ce y positiva en Eu, sin que exista una correlación significativa entre ellas. En el caso del Eu se obtiene un valor medio de 1.27 en la relación  $Eu/Eu^*$  para las fluoritas, de 1.29 para las calcitas II y de 1.25 para las calcitas I. La anomalía positiva en Eu puede explicarse considerando una de estas tres posibilidades: 1) que sea heredada, 2) que la cristalización de los minerales cálcicos se produzca en un medio oxidante, considerando que tanto la temperatura como el pH se mantienen constantes, y, 3) que no existan variaciones en  $fO_2$  y el depósito de estos minerales se produzca a temperatura  $<250^\circ C$ , ya que, como indica Sverjensky (1984), a esta temperatura la química del Eu está dominada por el estado trivalente.

Tabla 3. Contenidos y relaciones entre REE de las calcitas de Lanuza.

Análisis	Condrita	ML9 *	ML2 *	ML5 *	ML3 *	ML14 *	ML15 *	ML14 *	ML12 *	ML13 *	ML-1A *	ML2 *
		ICP	INAA	INAA								
La	0,340	35,82	4,03	3,89	0,99	2,64	2,63	2,61	8,55	9,43	24,00	5,00
Ce	0,910	53,41	8,26	6,56	2,15	3,99	3,82	4,84	14,75	16,23	12,60	5,00
Pr		5,68	0,83	0,86	0,25	0,42	0,52	0,67	1,38	1,91	--	--
Nd	0,640	19,50	3,80	4,30	1,10	2,10	1,90	3,50	5,20	7,60	32,00	5,00
Sm	0,195	3,58	0,91	1,14	0,15	0,37	0,10	1,08	0,78	1,44	6,90	1,10
Eu	0,073	1,19	0,45	0,72	0,12	0,16	0,11	1,00	0,47	0,60	4,90	0,70
Gd	0,260	3,48	1,59	2,28	0,58	0,71	0,59	2,16	1,09	1,58	--	--
Tb	0,047	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1,10	0,50
Dy	0,300	2,79	1,07	1,49	0,71	0,57	0,39	1,36	0,76	1,31	--	--
Ho		0,49	0,18	0,23	0,13	0,10	0,05	0,20	0,13	0,22	--	--
Er	0,200	1,25	0,41	0,52	0,33	0,27	0,20	0,45	0,27	0,61	--	--
Yb	0,220	1,29	0,11	0,21	0,08	0,09	0,06	0,12	0,13	0,38	2,89	0,07
Lu	0,034	0,20	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,05	0,48	--
Σ REE	3,219	128,68	21,67	22,23	6,61	11,43	10,39	18,01	33,54	41,36	83,77	16,87
Eu*		1,16	0,39	0,53	0,11	0,17	0,10	0,51	0,30	0,49		
Eu/Eu*		1,03	1,14	1,35	1,10	0,95	1,08	1,98	1,57	1,22		
Ce*		73,16	8,99	8,98	2,29	5,71	5,59	6,32	17,72	20,43		
Ce/Ce*		0,73	0,92	0,73	0,94	0,70	0,68	0,77	0,83	0,79		
Tb*		0,53	0,23	0,32	0,11	0,11	0,08	0,30	0,16	0,25		
%Ca		51,33	52,16	52,35	51,33	51,33	51,33	51,33	51,33	51,33	51,33	51,33
La/Sm		10,01	4,43	3,41	6,60	7,14	26,30	2,42	10,96	6,55	3,48	4,55
La/Yb		27,77	36,64	18,52	12,38	29,33	43,83	21,75	65,77	24,82	8,30	71,43
Tb at		3,4E-03	1,4E-03	2,0E-03	6,8E-04	6,8E-04	5,3E-04	1,9E-03	9,9E-04	1,5E-03	6,9E-03	3,1E-03
Ca at		1,2E+04	1,3E+04	1,3E+04	1,2E+04							
La at		2,6E-01	2,9E-02	2,8E-02	7,1E-03	1,9E-02	1,9E-02	1,9E-02	6,2E-02	6,8E-02	1,7E-01	3,6E-02
Tb/Ca		2,8E-07	1,1E-07	1,5E-07	5,6E-08	5,6E-08	4,4E-08	1,5E-07	8,2E-08	1,2E-07	5,7E-07	2,6E-07
Tb/La		1,3E-02	4,8E-02	7,1E-02	9,5E-02	3,6E-02	2,8E-02	1,0E-01	1,6E-02	2,3E-02	4,0E-02	8,7E-02

\*: borde de filón; #: centro de filón; --: no analizado.

En el caso del Ce, los valores medios de la relación Ce/Ce\* son de 0.78 para las fluoritas, de 0.85 para las calcitas II y de 0.75 para las calcitas I. La anomalía negativa en Ce indica un medio oxidante, con una  $fO_2$  suficiente para que el Ce esté en estado tetravalente (menos móvil que el Ce<sup>3+</sup>) puesto que es fácilmente adsorbido por otros minerales (Möller & Morteani, 1983). Por otra parte, según Parekh et al. (1977) se podría explicar la anomalía negativa en Ce de las calcitas I invocando un enmascaramiento de la anomalía positiva en Ce del agua marina, y por lo tanto de los carbonatos generados en medio marino, por parte de materiales con un alto contenido en Ce como los minerales de la arcilla.

Las variaciones en el valor del fraccionamiento global (La/Yb) de los REE, así

como la inexistencia de una relación lineal entre Tb/Ca y Tb/La hace suponer que el modelo de depósito fue complejo.

Se pueden obtener datos sobre la génesis y condiciones de depósito con los variogramas (Möller & Morteani, op. cit.) entre las relaciones Tb/Ca vs Tb/La en fluoritas o de Yb/Ca vs Yb/La en calcitas. En nuestro caso, al disponer de datos analíticos de ICP y de INAA, hemos comprobado que el contenido en Tb obtenido por INAA no difiere del extrapolado a partir de los contenidos en Gd y Dy (Herrero, 1989) obtenidos por ICP. Por otra parte señalar que sólo se ha determinado el contenido en Ca de algunas muestras de este estudio, por lo que para aquellas en las que no se dispone de este dato, se ha tomado el contenido estequiométrico de Ca, tanto de fluorita como

de calcita, para obtener las relaciones Tb/Ca y Yb/Ca.

Los diagramas de variación confeccionados con los valores de Tb y de Yb son similares para la fluorita y la calcita II, y permiten situarlas en el dominio hidrotermal (Fig. 6 y 7). En ambas figuras se observa que tanto el componente vertical (interacción con la roca de caja) como el horizontal (removilización) son prácticamente inexistentes. Este hecho puede explicarse considerando que la cristalización de la fluorita se ha producido en un medio abierto, con circulación de un fluido cuya composición no ha variado sustancialmente durante el tiempo de depósito (Marchand et al., 1977 y Grappin et al., 1979).

La calcita que constituye la roca de caja ocupa una zona cercana al campo de las calizas biogénicas (Fig. 7); el enriquecimiento en REE respecto a los sedimentos calcáreos, se podría deber principalmente a la presencia de contaminantes como los minerales de la arcilla, existentes en dichas rocas.

#### 4. Geoquímica de elementos menores en piritas y calcopiritas

Se han realizado análisis cuantitativos por microsonda electrónica de las calcopiritas y las piritas de Lanuza. A partir de los datos de microanálisis se ha deducido la fórmula de estos sulfuros, (Tabla 4) en base a dos átomos de azufre. En esta misma tabla se han recogido los valores obtenidos para aquellos elementos, susceptibles de ser utilizados bien como geotermómetros o bien como indicadores del medio de depósito.

Los análisis de calcopirita han arrojado los siguientes resultados: Co (0 - 0.017%), Ni (0 - 0.011%), Ge (0 - 0.078%), Ag (0 - 0.017%), As (0.007 - 0.195%). No se ha detectado la presencia de Ga, In, Sb, Zn o Pb. Se ha representado la relación Co/Ni de las calcopiritas en el diagrama Co-Ni utilizado por Loftus-Hill & Solomon (1967), Bralía et al. (1979) y Xuexin (1984) para la

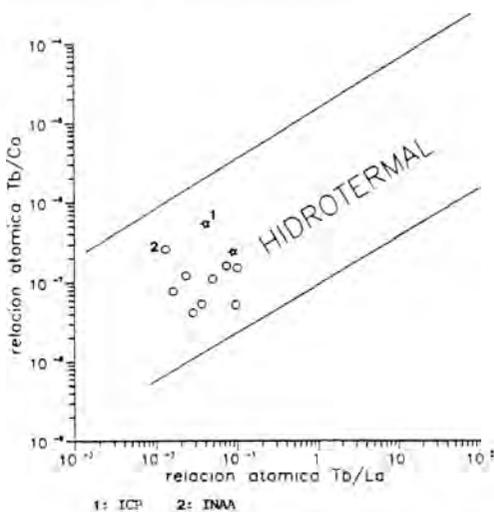


Figura 6. Diagrama Tb/La vs Tb/Ca (Möller et al., 1976) para las fluoritas de Lanuza.

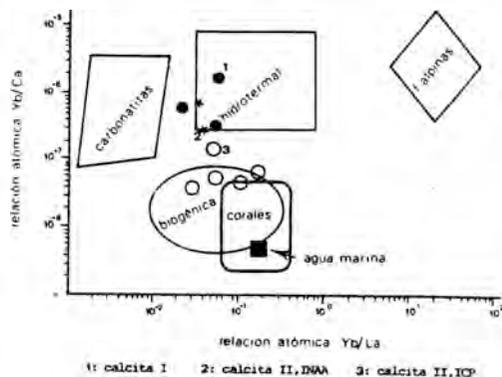


Figura 7. Diagrama Yb/Ca vs Yb/La (Parekh & Möller, 1977) para las calcitas de Lanuza.

determinación del medio de depósito de piritas de diferentes yacimientos, observándose que los de Lanuza se sitúan en el campo asignado por estos autores a los procesos hidrotermales s.l. (Fig. 8).

Respecto a la pirita, parece importante destacar la existencia de pequeñas cantidades de Cu, hasta 1,807% y de Ag, hasta 0.694%. En cuanto al resto de elementos analizados se observa una gran variabilidad

Tabla 4. Resultados de los análisis realizados por microsonda electrónica en los sulfuros de la mina de Lanuza.

Muestra	Co	Ni	Co/Ni	Ga	Ge	lg(Ga/Ge)	Fórmula
<b>calcopiritas</b>							
L4CP-1	0,001	--	--	--	0,005	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,97</sub> X <sub>0,04</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Co+Ag+Ge
L4CP-2	0,003	--	--	--	0,035	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,97</sub> X <sub>0,04</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Co+Ag+Ge
L4CP-3	0,014	0,003	4,66	--	0,028	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,97</sub> X <sub>0,05</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Co+Ni+Ag+Ge
L4CP-4	0,015	0,009	1,66	--	0,050	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,99</sub> X <sub>0,04</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Co+Ni+Ag+Ge
L4CP-5	0,008	0,007	1,14	--	0,023	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,97</sub> X <sub>0,04</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Co+Ni+Ag+Ge
L4CP-6	0,017	0,011	1,54	--	0,078	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,99</sub> X <sub>0,04</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Co+Ni+Ge
L2CP-7	0,014	0,002	7,00	--	0,061	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,99</sub> X <sub>0,04</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Co+Ni+Ge
L2CP-9	0,013	--	--	--	0,040	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,97</sub> X <sub>0,04</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Co+Ni+Ge
J29CP-2	0,009	--	--	--	--	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,99</sub> X <sub>0,04</sub> S <sub>2</sub> X = Co+As
<b>piritas</b>							
L4PI-1	--	--	--	0,003	0,012	-0,60	Fe <sub>0,99</sub> X <sub>0,01</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Cu+Ag+Ga+Ge
L4PI-2	0,003	--	--	--	0,035	--	Fe <sub>0,99</sub> X <sub>0,01</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Cu+Ag+Co
L4PI-3	0,019	0,012	1,58	0,024	0,039	-0,22	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,02</sub> X <sub>0,01</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Co+Ni+Ag+Ga+Ge
L2PI-7	0,018	0,007	2,57	0,009	0,054	-0,78	Fe <sub>0,99</sub> X <sub>0,01</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Cu+Ag+Co+Ni+Ga+Ge
L2HPI-8	0,017	0,013	1,30	0,005	0,022	-0,64	Fe <sub>0,99</sub> X <sub>0,01</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Cu+Ag+Co+Ni+Ga+Ge
J29PI-0	--	0,026	--	--	--	--	Fe <sub>0,99</sub> X <sub>0,01</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Cu+Ag+Ni
J29PI-1	--	0,053	--	--	--	--	Fe <sub>0,99</sub> X <sub>0,01</sub> S <sub>1,99</sub> As <sub>0,01</sub> X = Cu+Ag+Ni
J29PI-2	--	0,056	--	--	--	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,03</sub> X <sub>0,01</sub> S <sub>2</sub> X = Ag+Ni
J29PI-3	--	0,072	--	--	--	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,03</sub> X <sub>0,01</sub> S <sub>2</sub> X = Ag+Ni
J29PI-4	--	--	--	--	--	--	Fe <sub>0,99</sub> Cu <sub>0,03</sub> X <sub>0,01</sub> S <sub>2</sub> X = Ag+Ni

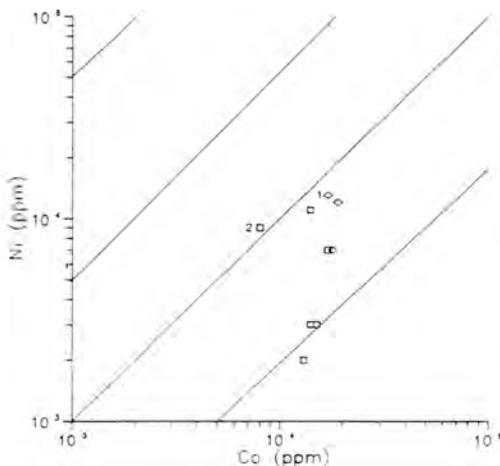


Figura 8. Diagrama Co/Ni para las piritas (1) y calcopiritas (2) de Lanuza. (Xuexin, 1984).

en sus contenidos. La relación Co/Ni presenta también esta característica, que según Bralía et al. (op. cit.) es típica de los yacimientos hidrotermales; por otra parte el

valor medio de esta relación es muy próximo al que Price (1972), da como característico para este tipo de yacimientos. La proyección en el diagrama Co-Ni de los datos obtenidos permite situar estas piritas dentro del dominio hidrotermal, si bien como advierte Bralía et al. (op. cit.) este hecho "por sí sólo no permite inferir un mecanismo genético preciso." (Fig. 8).

Puesto que en algunos análisis de pirita se ha detectado la presencia de Ga y Ge, se ha aplicado el geotermómetro basado en la relación  $\lg(Ga/Ge)$  en esfaleritas, desarrollado por Möller et al. (1983) y Möller (1985). Se ha podido obtener cuatro datos de temperatura, que oscilan entre 183 °C y 167 °C (Fig. 9). Se debe tener en cuenta que la relación Ga/Ge indica la temperatura de las soluciones iniciales en sus áreas fuente, y que, por lo tanto, los valores de temperaturas de homogeneización obtenidas en inclusiones fluidas primarias, deberán ser algo inferiores. Martín (1979) obtiene temperaturas de homogeneización para las inclusiones fluidas de las fluoritas de Lanu-

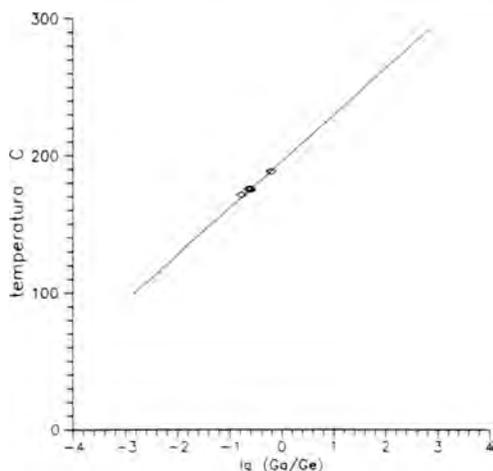


Figura 9. Relación  $\lg(\text{Ga}/\text{Ge})$  vs temperatura en las piritas de Lanuza. La línea representa el equilibrio moscovita-clorita-cuarzo (Möller, 1985).

za, que oscilan entre  $70^\circ$  y  $85^\circ$  C (10 medidas) y entre  $86^\circ$  y  $105^\circ$  C (10 medidas).

## 5. Conclusiones

Contrariamente a lo que opinan algunos autores (Martin op. cit., Thibieroz, op. cit.), la mineralización encaja en Devónico inferior (facies Pacino). Es posterior al emplazamiento de los diques diabásicos este-fanienses.

La relación Co/Ni de los sulfuros indica que la asociación metálica se ha formado, probablemente, en un medio hidrotermal. La relación Ga/Ge permite inferir la temperatura inicial de la pirita, que oscila entre  $190$  y  $160^\circ$  C. La oscilación de los valores de los elementos traza podría indicar una procedencia hidrotermal.

Tanto las fluoritas como las calcitas II presentan un enriquecimiento en LREE que sugiere un estadio temprano de cristalización. Las calcitas I muestran un espectro casi horizontal, lo que sugiere un fraccionamiento prácticamente nulo.

De los espectros de distribución de las

fluoritas y de las calcitas II, se puede deducir que se formaron a partir de un fluido relacionado con rocas ígneas ácidas, en un medio abierto y que ambos minerales son cogenéticos.

La fluorita analizada en este estudio se sitúa dentro del campo hidrotermal del diagrama Tb/La vs Tb/Ca. Las calcitas II también se sitúan en este dominio en el variograma Yb/La vs Yb/Ca. Por otra parte, la proyección de los datos correspondientes a las calcitas I, nos permite localizarlas en el campo biogénico.

La escasa variación en las relaciones Tb/La-Tb/Ca y Yb/La-Yb/Ca, sugiere que la asimilación de los REE por parte de la roca de caja y la removilización fueron muy escasas. Se observa también un ligero componente diagonal que indica la existencia de un escaso fraccionamiento.

La presencia de una anomalía positiva en Eu y negativa en Ce en las fluoritas y en las calcitas II, indica que la  $f\text{O}_2$  fue suficientemente alta como para que el  $\text{Eu}^{3+}$  y el  $\text{Ce}^{4+}$  fueran las especies dominantes, y que la temperatura fue menor  $250^\circ$  C.

## Referencias

- Anderson, P. (1984): General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. in: "Rare earth geochemistry", Anderson, P, ed. Developments in geochemistry, 2. Elsevier/Bralia, A., Sabatini, G., Traja, F. (1979): A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. *Min. Dep.*, **14**, 353-374.
- Debon, F. (1975): Les massifs granitoïdes à structure concentrique de Cauterets-Panticosa (Pyrenées Occidentales) et leurs enclaves: une étude pétrographique et géochimique. Thèse Doct. Univ. Nancy I, 420p.
- Ganzeyev, A.A. & Sotkskov, Y.P. (1976): Rare earth elements in fluorites of different origin. *Geokhimiya*, **3**, 330-395.
- Grappin, C., Treuil, M., Yaman, S., Tou-

- ray, J.C. (1979): Le spectre des terres rares de la fluorine en tant que marqueur des propriétés du milieu de dépôt et des interactions entre solutions minéralisantes et roches sources. Exemple pris dans le district de la Marche Occidentale (France). *Min. Dep.*, **14**, 297-309.
- Herrero, J.M. (1989): Las mineralizaciones de Pb,Zn,F en el sector occidental de Vizcaya. Mineralogía, geoquímica y metalogénia. Tesis Doctor I, Univ. País Vasco, 285 p.
- Loftus-Hill, G. & Solomon, M. (1967): Cobalt, Nickel and Selenium in sulphides as indicators of ore genesis. *Min. Dep.*, **2**, 228-242.
- Marchand, L., Joseph, D., Touray, J.C. (1976): Cryteres d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides-application au gîte de Maine (71-Cordesse, France). *Min. Dep.*, **11**, 357-379.
- Martin, F. (1979): Les gisements de fluorine post-hercyniens (karstiques et filoniens) dans le paléozoïque de la région du Portalet (Pyrénées Atlantiques - Province de Huesca). Thèse Doctoral Spécialité, Univ. Paris VI, 190 p.
- Möller, P. (1985): Develop and application of the Ga-Ge geothermometer for sphalerite from sediment-hosted deposits. *Monograph series on Mineral Deposits*, **25**, 15-30.
- \_\_\_\_\_, Parekh, P.P., Schneider, J. (1976): The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluospar genesis. *Min. Dep.*, **11**, 111-116.
- \_\_\_\_\_, Dulski, P., Schneider, H.J. (1983): Interpretation of Ga and Ge contents in sphalerite from the Triassic Pb-Zn deposits of the Alps. in: "Mineral deposits in the Alps and Alpine epoch." Schneider, H.J. (ed.), Springer-Verlag.
- \_\_\_\_\_ & Morteani, G. (1983): On the geochemical fractionation of REE during the formation of Ca-minerals and its application to problems of the genesis of ore deposits. in: "The significance of trace elements in solving petrogenetic problems & controversies", Prof. S.S. Augusthitis, ed. Theophrastus publications, S.A., Athens, Greece.
- Parekh, P.P., Möller, P., Dulski, P., Baush, W.M. (1977): Distribution of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of limestones. *Earth Planet. Sci. Letters*, **34**, 39-50.
- Price, B.G. (1972): Minor elements in pyrites from the Smithers Map area, B.C. and exploration applications of minor elements studies. Thesis Univ. British Columbia, 270 pp.
- Sverjenky, D.A. (1984): Europium redox equilibria in aqueous solutions. *Earth & Planetary Sci. Lett.*, **67**, 70-78.
- Subías, I., Fernández-Nieto, C., González López J.M. (1990): Mineralogía de la serie devónico-carbonífera de Sallent de Gállego (Pirineo Aragonés). *Bol. Soc. Esp. Min.*, **13**, 183-194.
- Thibieroz, J. (1982): Typologie des gîtes de fluorine. Répartition des gisements en France et dans les régions voisines. *Bull. B.R.G.M.* (2), secc II, **4**, 437-449.
- Walsh, J.M., Buckley, F., BARKER, J. (1981): The simultaneous determination of the rare earth elements in rock using inductively coupled plasma source spectrometry. *Chem. Geol.*, **33**, 141-153.
- Wakita, H., Rey, P., Schmitt, R.A. (1971): Abundances of the 14 rare-earth elements and 12 other trace-elements in Apollo 12 samples: five igneous and ore breccia rocks and four soils. *Proc. 2<sup>nd</sup> Lunar Sci. Conf.*, 1319-1329.
- Wensink, H. (1962): Paleozoic of the upper Gallego and Ara valleys, Huesca province, Spanish Pyrenees. *Est. Geol.*, **XVIII**, 1- 4.
- Xuexin, S. (1984): Minor elements and ore genesis of the Fankou lead-zinc deposit, China. *Min. Dep.*, **19**, 95-104.

## Mineralizaciones de Hg-As-Sb en el borde occidental de la cuenca carbonífera central de Asturias y su relación con la tectónica: el yacimiento de El Terronal-La Peña

Carlos LUQUE CABAL (1), Enrique MARTINEZ GARCIA (2), Jesús GARCIA IGLESIAS (3) y Manuel GUTIERREZ CLAVEROL (2)

(1) Unidad Central de Geología. HUNOSA. Ujo (Mieres), Asturias

(2) Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo, 33005 Oviedo

(3) Dpto. de Explotación y Prospección de Minas. Universidad de Oviedo, 33004 Oviedo

**Abstract:** In the Central Coal Basin of Asturias there are various epithermal Hg-As-Sb mineralizations hosted by Middle-Upper Westphalian sediments of which an outstanding example is the Terronal-La Peña mine. Mineral parageneses in them reflect a common origin, with prevailing cinnabar, realgar and stibnite in a carbonaceous or siliceous gangue. They also show associated silicic and argillitic alteration processes. Structural analysis of mineralized veins in the Terronal-La Peña deposit leads to interpret it as Riedel fractures of a dextral brittle shear zone.

**Key Words:** Epithermal, cinnabar, realgar, stibnite, shear, metallogenesis, Central Coal Basin, Cantabrian Zone, Spain.

**Resumen:** En el borde occidental de la Cuenca Carbonífera Central de la Zona Cantábrica se encuentran diversas mineralizaciones epitermales de Hg-As-Sb, encajadas en sedimentos del Westfaliense medio-superior, de las que es un ejemplo sobresaliente la mina de El Terronal-La Peña. Las asociaciones minerales evidencian una génesis común, con predominio de cinabrio, realgar y estibina, en ganga carbonatada o silíceas, estando acompañadas por procesos de alteración silícica y argilítica. El análisis de las fracturas mineralizadas en dicho yacimiento permite interpretarlas como pertenecientes a un sistema de Riedel producido por una zona de cizalla frágil dextra.

**Palabras clave:** Epitermal, cinabrio, realgar, estibina, cizalla, metalogénesis, Cuenca Carbonífera Central, Zona Cantábrica, España.

### 1. Introducción

Las mineralizaciones de mercurio de la Zona Cantábrica se distribuyen a lo largo de varios sectores (Fig. 1), concentrándose preferentemente en la parte occidental de la Cuenca Carbonífera Central (CCC), con las que se asocian otras de arsénico y antimonio. Han sido explotadas en distintos periodos desde la época romana, principalmente

en la segunda mitad del siglo XIX y entre 1940 y 1972. En esta última etapa se alcanzaron producciones cercanas a los 10.000 frascos anuales.

Las primeras descripciones referidas a dichos depósitos minerales se remontan al siglo pasado, destacando, entre otras, las de Schulz (1838 y 1858), Paillette *et al.* (1845), Casiano de Prado (1855), Fuertes Acevedo (1880) y Dory (1894).

El primer análisis sobre las características mineralógicas y metalogenéticas de estas mineralizaciones se debe a Anger *et al.* (1968). Luque (1985) realiza un detallado estudio de todos los yacimientos e indicios de Hg de la Cordillera Cantábrica. La conexión de estos depósitos con los principales accidentes tectónicos tardihercínicos ha sido puesta en evidencia por Luque (1974), Luque & Martínez García (1985) y Gutiérrez Claverol *et al.* (1988).

## 2. Características geológicas generales

La CCC representa una de las principales unidades geológicas en que se subdivide la Zona Cantábrica. Su sector occidental está constituido principalmente por materiales de edad carbonífera (Westfaliense medio-superior), correspondientes a sedimentos detríticos (areniscas, lutitas, conglomerados silíceos o calcáreos y niveles de carbón), incluyendo, ocasionalmente, depósitos carbonatados. Dentro de esta cuenca se han diferenciado dos grupos: Lena y Sama, siendo frecuente en el primero la presencia de niveles carbonatados, mientras que en el segundo abundan las capas de carbón alternando con terrígenos.

Estos sedimentos carboníferos, plegados durante la orogénesis Hercínica, forman un vasto sinclinorio de dirección general N-S. En su parte septentrional aparecen recubiertos por materiales de edad pérmica que incluyen niveles volcánicos (cuenca de San Tirso-Cabranes), así como por otros detríticos del Cretácico. Están afectados por varios sistemas de fracturación tardihercínicos, con direcciones predominantes: NE-SW, E-W y NW-SE, de las que las fallas de La Carrera, Aramo y Ventaniella son, respectivamente, las más significativas (Fig. 2).

Básicamente, las mineralizaciones existentes se concentran en la proximidad de las fallas de La Carrera y La Peña (Fig. 2), que con un trazado NNE-SSW, algo arqueado, recorren todo el borde occidental

de la cuenca carbonífera. Este sistema tiene gran importancia ya que en el sector septentrional parece condicionar, sobre todo la falla de La Carrera, la sedimentación de los materiales pérmicos. Dicha falla ha sufrido un importante rejuego durante la orogénesis alpina, ya que se presenta como una falla inversa buzando unos 60° al NW cerca de Langreo.

Asimismo, hay que destacar los otros dos sistemas, a los que pertenecen, entre otras, las fallas del Aramo (con mineralizaciones de Cu-Co y fluorita) y de Repedroso o del Caudal. Algunas mineralizaciones, se sitúan en zonas de conjunción de los sistemas de fracturación mencionados.

## 3. Descripción de las mineralizaciones

Uno de los rasgos más destacables de las mineralizaciones de Hg-As-Sb de la CCC es su disposición alineada, denominada por Schulz (1858) como "faja cinábrica". En efecto, la distribución de las mineralizaciones de mercurio guarda una estrecha relación con un importante lineamiento estructural (Gutiérrez Claverol *et al.*, *op. cit.*) que viene a corresponder, en gran medida, con la denominada falla de La Carrera-Viñón-Villaviciosa (Luque & Martínez García, *op. cit.*).

De Norte a Sur se pueden diferenciar diversos depósitos minerales (Fig. 2) que, básicamente, se pueden agrupar en los siguientes tipos:

1.- *Mineralizaciones tipo Terronal-La Peña.* Comprende, además de la que da el nombre, las de La Vallina, La Campa del Trave y Los Ruedos, que encajan en materiales detríticos carboníferos relativamente cercanos a sedimentos pérmicos.

El yacimiento de El Terronal-La Peña se encuentra a 1,5 km al N de Mieres, habiendo sido el de mayor transcendencia minera de la zona.

La mineralización se distribuye en, al menos, seis cuerpos conglomerático-bre-

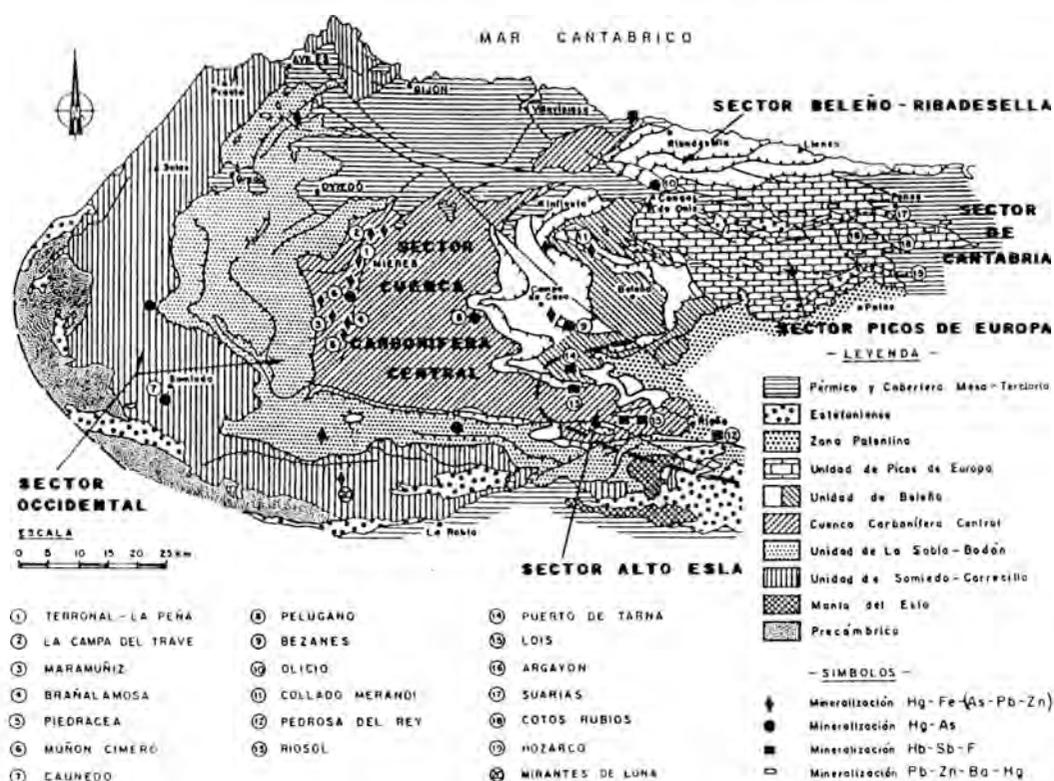


Figura 1. Sectores con mineralización de Hg-As-Sb en la Zona Cantábrica

choides (denominados Esperanza, Aumento a Peña, Brecha Nueva, Peña 1, Peña 2 y Stol) que se disponen según una compleja estructura anticlinal fallada en su núcleo (Fig. 3). Estos niveles presentan una morfología lenticular y se corresponden con depósitos de origen fluvial situados, dentro de la serie estratigráfica, unos 300 m por debajo del límite inferior de Carbonífero productivo (Grupo Sama).

El cinabrio se reparte de forma irregular, tanto disperso como en filoncillos dentro de los niveles conglomerático-brechoides mencionados. Se aprecia una mayor concentración mineral con el incremento en el contenido de materia orgánica y carbonatos en la matriz detrítica. Acompañan a la mineralización procesos epigenéticos de alteración silícica y argilítica.

Además de cinabrio aparece, de forma

ocasional, metacinnabrio, así como pirita, melnikovita, esfalerita, guadalcazarita, galena, estibina, marcasita y, excepcionalmente, Au nativo (García Iglesias & Sancho, 1974), cuya sucesión mineral se sintetiza en la Tabla 1. Cabe resaltar la existencia de notables contenidos de As sustituyendo al Fe en la estructura de la pirita epigenética.

En La Vallina el cinabrio se presenta en filoncillos, cristales dispersos o pequeños agregados, impregnando, tanto una capa de carbón, especialmente en su techo, como niveles conglomeráticos silíceos (Pudinga de San Antonio). La presencia de cinabrio apenas modifica las características petrográficas del carbón, pues no se aprecian variaciones sensibles en la reflectividad de la vitrinita, indicando una baja temperatura de formación del sulfuro.

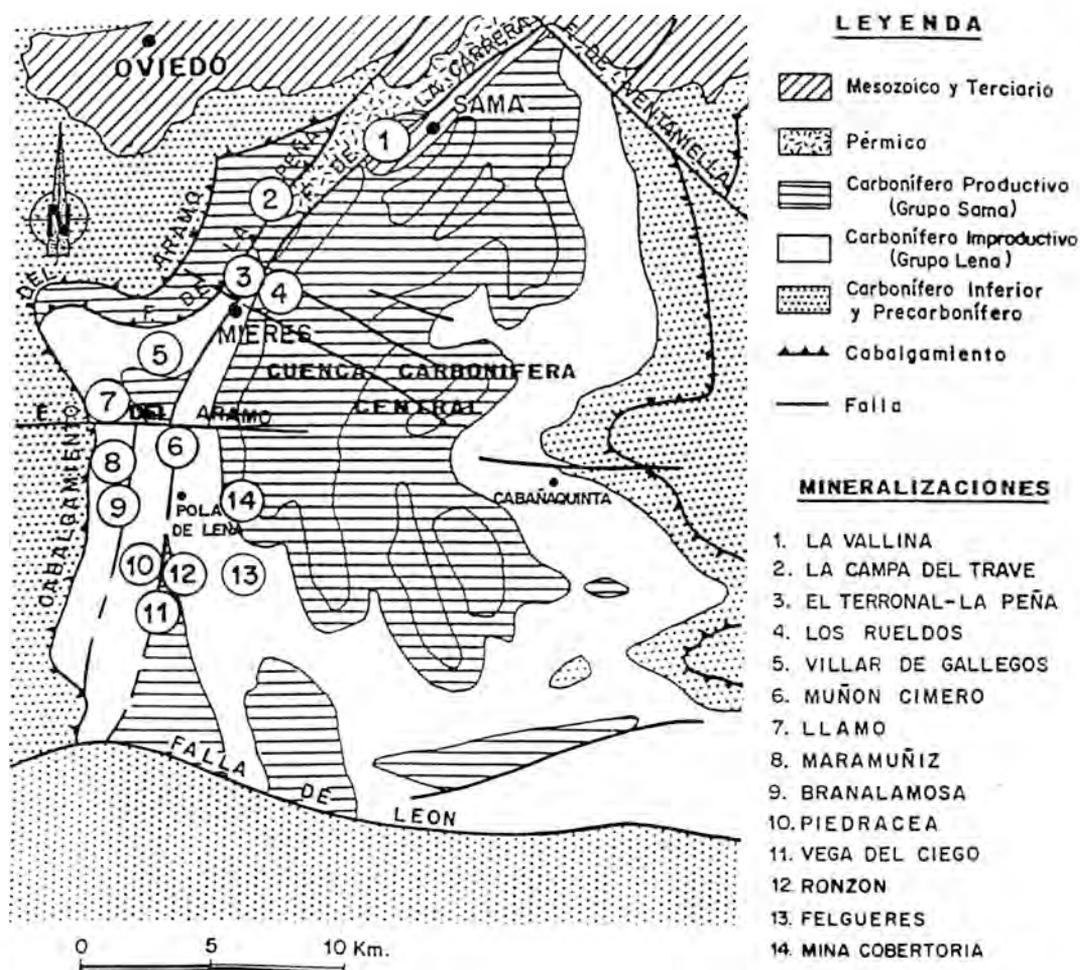


Figura 2. Distribución de las mineralizaciones de Hg-As-Sb en la Cuenca Carbonífera Central de Asturias

En La Campa del Trave la mineralización de Hg se sitúa próxima al contacto entre materiales carboníferos (areniscas y lutitas arenosas, muy brechificadas) y pérmicos (con abundantes materiales volcánicos de naturaleza tobácea). El cinabrio aparece en venas irregulares, rellenando las zonas brechificadas, o disperso en los niveles areníticos, intensamente diaclasados. Está acompañado por pirita, melnikovita, marcasita, calcopirita, esfalerita, guadalcazarita y galena, así como por minerales secundarios (smithsonita, hidrozincita, hemimorfita, cerusita, goethita y malaqui-

ta), dentro de una ganga cuarzosa y caolínica. Por último, en Los Ruedos la paragénesis es similar, destacando la presencia de estibina.

2.- *Mineralizaciones tipo Muñón Cimero.* Constituyen una segunda agrupación que abarca los indicios y yacimientos de Villar de Gallegos, Muñón Cimero, Llamo, Maramuñíz, Branalamosa, Piedracea y Vega del Ciego (Fig.2), encajando prioritariamente en rocas carbonatadas.

La mineralización de Muñón Cimero se localiza a unos 5 km al NNW de Pola de

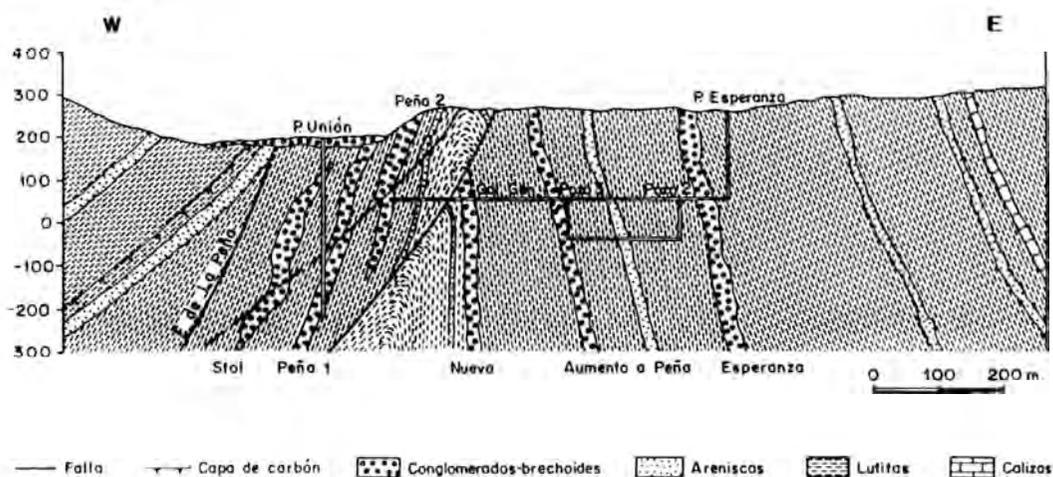


Figura 3. Perfil geológico del yacimiento de El Terronal-La Peña (Mieres)

Tabla 1. Paragénesis y sucesión mineral de las mineralizaciones tipo de El Terronal-La Peña (Mieres) y Muñón Cimero (Pola de Lena).

CONSTITUYENTES	FASE SEDIMENTARIO-DIAGENETICA	FASE HIDROTHERMAL	FASE SUPERGENICA-KARSTICA
Cuarzo	•••••		
Pirita - Melnikovita	•••••	•••••	
Marcasita		•••••	
Calcopirita		•••••	
Esfalerita		•••••	
Galena		•••••	
Estibina		•••••	
Metacinnabrio		•••••	
Cinnabrio		•••••	
Mercurio nativo		•••••	
Rejalgar		•••••	
Oro nativo		•••••	
Calcita - Dolomita	•••••	•••••	•••••
Talco		•••••	
Fluorita		•••••	
Caolinita	•••••	•••••	
Goethita - Limonita			•••••
Jarosita - Melanterita			•••••
Yeso			•••••
FRACTURACION	PRINCIPAL	SECUNDARIAS	

Lena y representa otro importante yacimiento que ha sido objeto de explotación hasta comienzos de la década de los años setenta.

La estructura general es compleja, estando constituida por un anticlinal, de dirección N-S, afectado en su flanco occidental por un sistema de fallas NE-SW, con el que interfiere otro transversal E-W (falla del Aramo).

La mineralización comprende cinabrio, rejalgar y, en mucha menor proporción, oropimente. Aparece en stockworks o masas irregulares de calcita encajadas en los niveles carbonatados del Grupo Lena, generalmente ricos en materia orgánica y bituminosa. Las mayores concentraciones minerales aparecen, bien cuando las calizas se encuentran más afectadas por la tectónica, o cuando impregnan un nivel de carbón situado al muro de uno de los tramos calcáreos (Luque, 1985).

Acompañan a los sulfuros mencionados, pirita y marcasita, siendo también frecuente, en zonas superficiales, la presencia de pararejalgar, que ha sido reiteradamente confundido con oropimente.

Villar de Gallégoes corresponde a un pequeño indicio en el que el cinabrio, asociado a pirita, aparece en impregnaciones o en filoncillos de relleno de fisuras dentro de las areniscas del Grupo Lena.

Los indicios de Llamó (en las inmediaciones de la Falla del Aramo) y Maramuñiz se encuentran próximos al de Muñón Cimero. Encajan en calizas brechificadas del Grupo Lena, que muestran un elevado contenido en materia orgánica y llegan a estar impregnadas con pequeñas gotas de Hg nativo aprovechando la porosidad intercrystalina.

En Brañalamosa, la mineralización se localiza en una zona muy tectonizada que afecta al contacto entre areniscas y calizas del Grupo Lena. El cinabrio se encuentra en pequeños filones de calcita junto con caolinita, así como diseminado en las rocas encajantes, o incluso en superficies de diaclasación. Está acompañado por calco-

pirita, pirita, marcasita, rejalgar y finas gotas de Hg nativo. Entre los minerales de la ganga, destaca la aparición, además de calcita, cuarzo y caolinita, de pequeños cristales de fluorita de tonalidad azulada o violácea.

La mineralización de Piedracea ofrece características paragenéticas y morfológicas semejantes a la precedente. El cinabrio encaja, principalmente, en calizas dolomitizadas, así como en filones de calcita, siendo significativo su mayor contenido, respecto a las mineralizaciones colindantes, en pirita-melnikovita, así como la presencia de esfalerita, calcopirita y galena.

El depósito de mercurio conocido más meridional de la CCC se sitúa en Vega del Ciego. Muestra una gran similitud morfológica y composicional con los anteriormente descritos, aunque puntualmente se asocia con minerales de cobre (calcopirita, tenanita, schwazita, covellina, calcocita, malaquita, etc.) y antimonio (estibina). Encaja, como la mayoría de los indicios de este tipo, en niveles calcáreos del Grupo Lena que están afectados por la falla de La Carrera.

*3.- Mineralizaciones tipo Ronzón.* Se encuentran representadas por dos mineralizaciones de Sb-Hg de reducidas dimensiones, denominadas Ronzón y Felgueres

En Ronzón la mineralización está constituida básicamente por minerales de antimonio. Encaja en niveles carbonatados y muestra una morfología irregular, disponiéndose en filones o cuerpos lenticulares de calcita. La estibina se presenta tanto masiva, con textura granular, como en cristales idiomorfos aislados o en agregados fibroso-radiados. Está acompañada por pirita, marcasita y, en menor proporción, cinabrio y rejalgar. También se encuentran presentes minerales de alteración de sulfuros, especialmente de antimonio, tales como cervantita y estibiconita.

El indicio de Felgueres, situado 2,5 km al SE de anterior, posee características morfológicas y paragenéticas similares. La

estibina, como sulfuro más importante, se presenta en cristales idiomorfos frecuentemente maclados, así como en agregados poligonales o aciculares (Gumiel *et al.*, 1985). La mineralización, que se encuentra relacionada con una zona de importante fracturación tectónica de las calizas carboníferas, está acompañada por intensos procesos de silicificación.

4.- *Otros indicios.* La presencia de anomalías de As, Sb y Hg ha sido puesta de manifiesto en distintas zonas puntuales, dentro de los niveles carboníferos próximos a la falla de La Carrera y fracturas asociadas.

Diversos valores anómalos se han detectado en varias explotaciones de carbón. Así, se observan contenidos sustanciales de piritita rica en As o rejalar en capas de carbón de Mina Vanguardia (SE de Pola de Lena), ya conocidos desde el siglo pasado (Fuertes Acevedo, *op. cit.*). Asimismo, se han hallado, mediante análisis de elementos traza realizados sobre capas de carbón, concentraciones elevadas de Hg, As y Sb en los ámbitos mineros de Mieres, Aller y Lena (García Loygorri *et al.*, 1972, Fernández de Castro *et al.*, 1988), inmediatos a la mencionada zona de fractura.

#### 4. Características estructurales

En el yacimiento de El Terronal-La Peña, la estructura general se corresponde con un anticlinal de eje N-S y fallado en la zona de charnela (Fig. 3). En el ámbito de la mineralización convergen las dos direcciones de plegamiento hercínicas existen-

tes, una la mencionada N-S y otra transversal aproximadamente E-W. Es la deformación frágil, sin embargo, la que condiciona la mineralización.

En las minas de El Terronal-La Peña se han analizado 81 fallas y diaclasas reconocidas en los niveles conglomerático-brechoides. De las diferentes soluciones que se pueden establecer para la distribución de las fracturas, la más favorable estadísticamente es aquella que discrimina 5 "clusters" o agrupaciones características (Tabla 2).

Las fracturas correspondientes a las agrupaciones 1, 2, 4 y 5 suelen presentarse mineralizadas, mientras que las de la nº 3 deben de pertenecer, fundamentalmente, a superficies de estratificación de los conglomerados, difícilmente diferenciables en una litología de carácter masivo.

Esta distribución de las estructuras frágiles se puede interpretar como originada por el efecto de una zona de cizalla dextra de dirección NE-SW, que desarrolla una fracturación según un modelo de Riedel (Fig. 4), donde:

T : fracturas tensionales (se corresponden con el cluster nº 1)

R : cizallas de Riedel principales (cluster nº 5), que son las más frecuentemente mineralizadas

R' : cizallas conjugadas con las anteriores (cluster nº 2)

P y X: sistemas de cizallas sintéticas y antitéticas secundarias (clusters nº 3 y 4, respectivamente).

La anisotropía de los conglomerados brechoides, originada por la estratificación,

Tabla 2. Distribución de fracturas mineralizadas en el yacimiento El Terronal-La Peña.

CLUSTER Nº	DIREC.BUZAM. MEDIA	DIREC.APROX. FRACTURACION	BUZAMIENTO MEDIO	%FRACTURAS INCLUIDAS
1	170,29	N 80°E	60°S	17
2	22,58	N110°E	57°N	6
3	118,13	N 30°E	55°SE	15
4	64,22	N154°E	38°NE	9
5	308,07	N 40°E	54°W	53

parece condicionar el trazado de las hipotéticas fallas P, ya que la orientación del plano de rotura se encuentra girado unos 35° de la posición teórica.

Del mismo modo, el análisis de unas 60 fracturas en las zonas mineralizadas del borde occidental de la CCC (Fig. 5) corrobora la interpretación precedente, pudiendo admitirse como originadas por el funcionamiento de una zona de cizalla frágil dextra de dirección casi similar a la descrita, donde las fracturas de Riedel principales conjugadas (R y R') son las más abundantes. Sin embargo, tanto en estas fracturas como en las estudiadas en la mina, el predominio de buzamientos hacia el Norte en gran número de ellas, podría indicar una posterior modificación por la compresión alpina.

A partir de las consideraciones anteriores se puede concluir que las mineralizaciones del yacimiento, así como las de Hg-As-Sb de esta región, presentan un fuerte control estructural según un modelo de zona de cizalla idéntico a los utilizados para explicar las mineralizaciones auríferas de las Zonas Cantábrica y Asturoccidental Leonesa (Gutiérrez Claverol *et al.*, 1991).

El vulcanismo pérmico (tobas lítico-cristalinas y lavas básicas e intermedias) existente al N del Terronal-La Peña, de notable interés metalogenético, puede ser explicado por un escalonamiento derecho de cizallas NE-SW dexas, o por una simple modificación local del rumbo de la cizalla, dando lugar a zonas de transtensión que pudieron propiciar las efusiones, así como la concentración de los depósitos minerales, probablemente durante diferentes etapas de actividad ocurridas entre el Pérmico inferior y el Triásico inferior.

### 5. Consideraciones metalogenéticas

Las mineralizaciones de Hg-As-Sb descritas poseen un origen epigenético común, derivadas de soluciones hidrotermales de baja temperatura (Luque, *op. cit.*), como lo

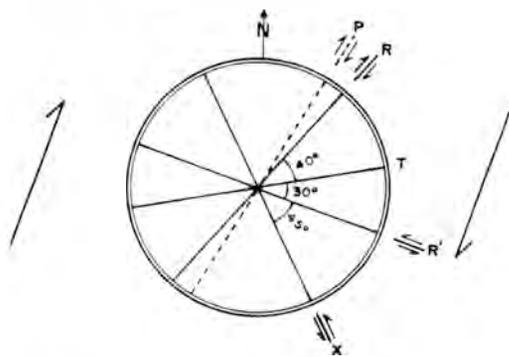


Figura 4. Distribución de fracturas en el yacimiento de El Terronal-La Peña, interpretadas según una zona de cizalla dextra NNE-SSW

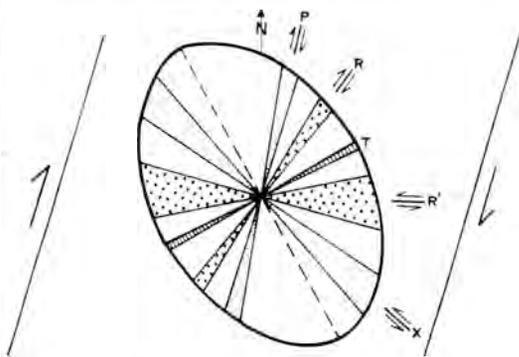


Figura 5. Diagrama de fracturación de la parte occidental de la Cuenca Carbonífera Central de Asturias y elipsoide de deformación asociado, según una zona de cizalla dextra N15°E.

confirman los valores obtenidos a partir de las inclusiones fluidas en minerales de ganga (cuarzo y calcita) que acompañan a los sulfuros (Loredó *et al.*, 1988).

De esta forma, en el yacimiento de El Terronal-La Peña se han registrado temperaturas de homogeneización en cristales de cuarzo contemporáneos con el cinabrio comprendidas entre 120° y 140°C. Asimismo, en Muñón Cimero y Maramuñiz se han definido, en calcitas cristalizadas con posterioridad al cinabrio, intervalos de valores entre 63° y 72°C.

Coincidiendo con la llegada de la mineralización epigenética, se producen moderados procesos de alteración argilítica (con aparición de caolinita-dickita), silíceica y, menos frecuentemente, dolomitización de las calizas.

La relativa proximidad de varias de las mineralizaciones de la parte más septentrional de la CCC con sedimentos pérmicos, permite establecer una conexión genética de las mismas con los procesos efusivos que tuvieron lugar en dicha época. Así, los depósitos más cercanos a los afloramientos pérmicos (La Vallina, La Campa del Trave, El Terronal-La Peña, Los Ruedos) ofrecen una paragénesis similar y muestran temperaturas de formación relativamente más elevadas que el resto de las mineralizaciones de la zona, con aparición de minerales accesorios de Cu, Pb, Zn y Sb (calcopirita, galena, esfalerita y estibina). Por el contrario, en otros depósitos más alejados (Muñón Cimero, Maramuñiz, Piedracea) se han determinado temperaturas de homogeneización inferiores y paragénesis minerales de menor temperatura, con abundancia de realgar y oropimente, lo que permite establecer un mayor carácter de distalidad para las soluciones hidrotermales respecto al foco térmico.

Además de esta zonalidad longitudinal, también existe otra en sentido vertical (Luque, 1985). Las mineralizaciones localizadas a mayor cota topográfica (Muñón Cimero, Maramuñiz, La Campa del Trave) ofrecen condiciones térmicas y paragenéticas que corresponden a soluciones hidrotermales de más baja temperatura, si se las compara con las adyacentes, situadas o explotadas a cotas inferiores (El Terronal-La Peña, Villar de Gallegos, Brañalamosa, Piedracea).

La circulación de fluidos se ha realizado fundamentalmente aprovechando la anisotropía tectónica generada por la zona de cizalla. La porosidad intergranular o intercrystalina de las rocas encajantes, así como el contenido en materia orgánica o carbo-

nosa de los sedimentos carbonatados o detríticos, han sido factores que han coadyuvado a la aparición, con carácter puntual, de mayores concentraciones de sulfuros.

La existencia de mineralizaciones de mercurio en cuencas carboníferas de la URSS (Cuenca de Donbass), con paragénesis y características metalogenéticas semejantes a las aquí descritas, ya ha sido puesta de manifiesto por Luque (1985). Los rasgos estructurales de algunos yacimientos rusos, tales como el de Nikitovsk (Smirnov, 1977 y 1982), son también comparables a los que se encuentran en la mayor parte de estos depósitos asturianos.

### Referencias

- Anger, G., Borchert, H., Gies, H., Lehmann, F., Rieck, K. (1968): Die quecksilbervererzung von Soterraña, Mieres-Asturias (Spanien). *Freib. Forsch.*, **230**, 311-317. Leipzig.
- Dory, A. (1894): Le mercure dans les Asturies. *Rev. Univers. des Mines, Metallurg.*, **32** (3 ser.), 145-210
- Fernández de Castro, F., Sánchez Espina, A., Rodríguez González, M.L. (1988): Aplicación de la Geoquímica, Petrografía y Palinología a la investigación para minería de carbón en la Cuenca Central Asturiana. Publ. *VIII Congr. Int. Min. y Metalurg.*, Oviedo. **VI**, 64-85
- Fuertes Acevedo, E. (1880): Mineralogía asturiana. Catálogo descriptivo de las sustancias así metálicas como lapídeas de la provincia de Asturias. *Imprenta Vicente Brid*, 440 p., Oviedo
- García Iglesias, J., Sancho Martínez, J. (1974): Contribución al estudio de las mineralizaciones de "La Peña" y "El Terronal" (Mieres). Publ. *I Congr. Int. del Mercurio*, Barcelona. **II**, 491-504
- García Loygorry, A., Ortuño, G., Caride, C., Gervilla, M. (1972): Investigación de Geología Aplicada en la Cuenca Hullera Central Asturiana: sectores Caudal y Aller. *ENADIMSA* (inédito)

- Gumiel, P., Arribas, A., Vindel, E. (1985): Los yacimientos estratoides de antimonio del Carbonífero de la Cordillera Cantábrica. *C.R. X Congr. Int. Estr. y Geol. Carbonífero*, Madrid (1983). III, 121-143
- Gutiérrez Claverol, M., Luque, C., Martínez García, E. (1988): Importancia metalogenética de los lineamientos en Asturias. *Publ. II Congr. Geol. de España*, Granada. 2, 253-256
- \_\_\_\_\_, Martínez García, E., Luque, C., Suárez, V., Ruiz, F. (1991): Gold deposits, Late Hercynian tectonics and magmatism in the northeastern Iberian Massif (NW Spain). *Chron. rech. min.*, nº 503, 3-13.
- Loredo, J., Luque, C., García Iglesias, J. (1988): Conditions of formation of mercury deposits from the Cantabrian Zone (Spain). *Bull. de Mineral.*, 11, 393-400
- Luque, C. (1974): Los yacimientos de Hg Astur-Leoneses. *Bol. Inst. Estud. Astur.*, 19, 3-11
- \_\_\_\_\_. (1985): Las mineralizaciones de mercurio de la Cordillera Cantábrica. *Tesis Doctoral. Univ. Oviedo* (inédita), 1571 p.
- \_\_\_\_\_. & Martínez García, E. (1985): Análisis tectometalogenético de las mineralizaciones en el Carbonífero de la Zona Cantábrica (NW de España). *C.R. X Congr. Int. Estr. y Geol. Carbonífero*, Madrid (1983), 3, 95-104
- Paillete, A., Verneuil, E. de, D'Archiac, A. (1845): Recherches sur quelques unes des roches qui constituent la province des Asturies (Espagne). *Bull. Soc. Geol. Fr.* (ser. 2), II, 439-482
- Prado, C. de (1855): Del criadero de azogue de la Flecha, mina de la Sociedad del Porvenir, en el concejo de Mieres, y del beneficio de sus minerales. *Rev. Minera*, ser. A, VI, 48-56
- Schulz, G. (1838): Ojeada sobre el estado actual de la minería en el distrito de Asturias y Galicia. *Anales de Minas*, I, 379-398
- \_\_\_\_\_. (1858): Descripción geológica de la provincia de Oviedo. *Imp. y Libr. de D. José González*. Madrid, 138 p.
- Smirnov, V.I. (1977): Ore deposits of the USSR. *Pitman Publish. Ltd. II*. London
- \_\_\_\_\_. (1982): Geología de los yacimientos minerales. *Ed. Mir*, Moscú, 654 p.

## Estudio de mineralizaciones auríferas en la cuenca alta del río Suarón (zona occidental de Asturias)

Gabriel GARCÍA RODRÍGUEZ, Jesús GARCÍA IGLESIAS y Jorge LOREDO PÉREZ.

Escuela de Minas. Universidad de Oviedo. Independencia 13. 33004 Oviedo.

**Abstract:** The mineralogical and geochemical characteristics of three quartz-sulfide mineralizations from northwestern Spain - "El Penedón", "Pena Tormil" and "Busdemouros"- are described in this paper. These mineralizations, which are inserted in cambrian materials, are related to the Manto de Mondoñedo overthrust. The presence of native gold particles in the paragenesis and their characteristics are studied.

Using the stability field of arsenopyrite in the  $\log a_{S_2}$  - temperature diagram obtained from Kretchmar and Scott (1976) and Barton and Skinner (1967), and considering the equilibrium of arsenopyrite with pyrrhotite and pyrite, the As-content of arsenopyrite, permits obtaining about 500°C and  $\log a_{S_2} = -4$  to  $-6$  for the formation conditions of these minerals, corresponding to the early phases of the paragenesis.

**Key words:** Gold, Arsenopyrite, Asturoccidental-Leonesa Zone, Cambrian.

**Resumen:** Se describen las características de tres mineralizaciones -El Penedón, Pena Tormil y Busdemouros- encajadas en materiales cámbricos y relacionadas las tres con el cabalgamiento basal del Manto de Mondoñedo. Así mismo se caracterizan sus paragénesis, de cuarzo y sulfuros, resaltando la presencia de oro en ellas y sus características.

En base a los contenidos de As en arsenopirita y a las condiciones de equilibrio de ésta con pirrotita y pirita, y utilizando los diagramas de Kretchmar y Scott (1976) y Barton y Skinner (1967), se establecen como condiciones de formación de esos minerales temperaturas del orden de los 500°C y valores de  $\log a_{S_2}$  entre  $-4$  y  $-6$ , correspondientes a las primeras fases de la paragénesis.

**Palabras clave:** Oro, Arsenopirita, Zona Asturoccidental-Leonesa, Cámbrico.

### 1. Introducción

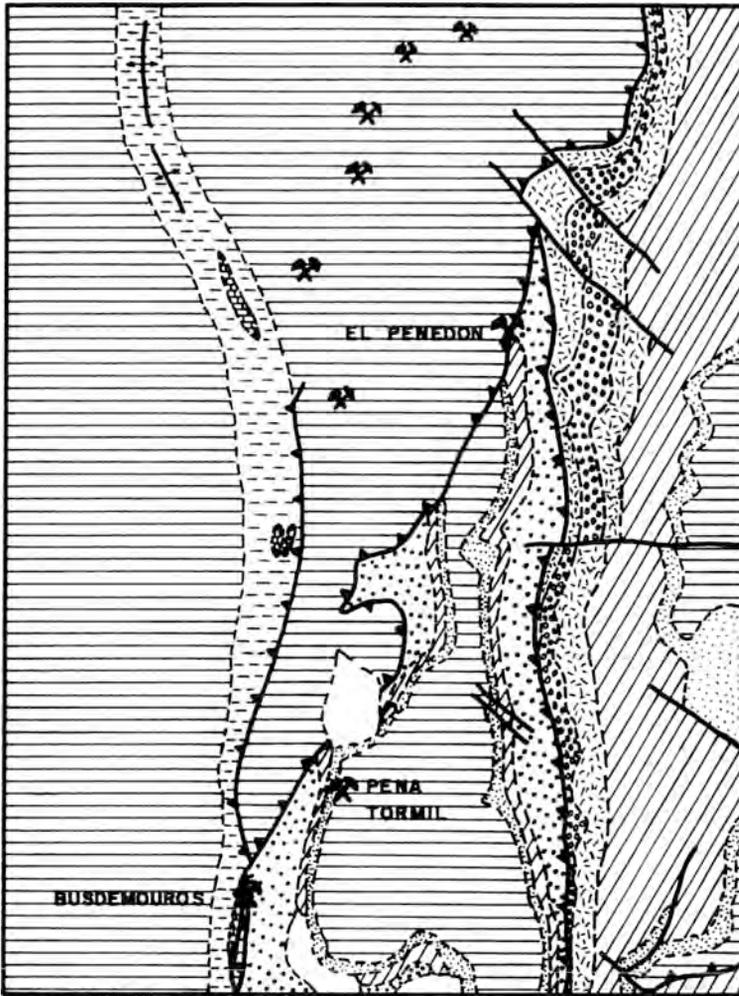
En la Zona Occidental de Asturias, dentro del concejo de Vegadeo, existe un abundante número de indicios metalogénicos, la mayoría explotados o investigados para metales básicos, algunos incluso durante la conquista romana (Fig.1).

De ellos, se han seleccionado tres, próximos entre sí, con contexto geológico co-

mún y presencia de oro nativo en la paragénesis. Su estudio y caracterización tiene, pues, interés actual, dada la potencial importancia de este dominio de la zona Asturoccidental-Leonesa para la prospección de yacimientos auríferos.

### 2. Aspectos geológicos generales

Dentro de la zona Asturoccidental-Leo-



ESCALA 1:50.000

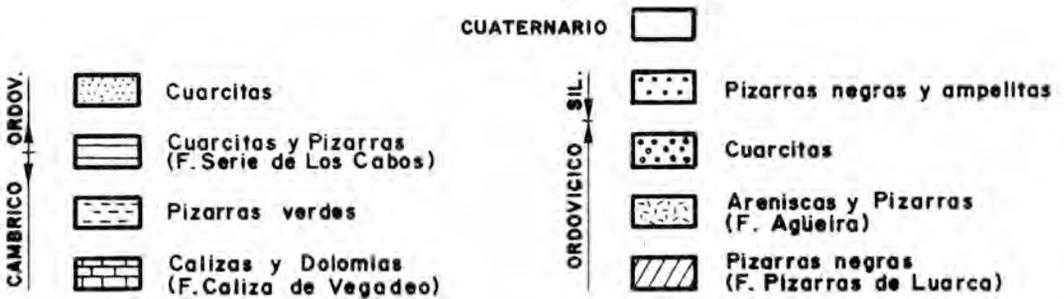


Figura 1. Esquema geológico general de la zona (Marcos, A. & Pérez Estaún, A., 1976).

nesa, las mineralizaciones estudiadas se sitúan en materiales de la serie de los Cabos, constituida por areniscas, cuarcitas y pizarras (Cámbrico medio, Ordovícico inferior) (Fig.2). Las facies de esta serie son variadas; según el modelo establecido por Baldwin (1975) y generalmente aceptado, en la mitad inferior predominan las facies intermareales, abundando más las lagunares y las "off-shore bar" al subir en la serie, para culminar con sedimentos más distales. La serie de los Cabos, que presenta potencias de hasta 4.000 metros, muestra tendencia general a reducirse de este a oeste. Dentro del Cámbrico superior se conocen episodios volcánicos, caracterizados como diabasas (Walter, 1968).

El metamorfismo regional de la serie es bajo: facies de esquistos verdes, si bien

puede existir metamorfismo de contacto, debido a un magmatismo intrusivo, aflorante en algunos puntos de la zona Asturoccidental-Leonesa: el plutón del Pato, en el borde SE de la hoja nº25 (Vegadeo) es un ejemplo. Los tres indicios aquí estudiados están ya muy alejados de intrusiones conocidas para poder establecer relaciones genéticas con las mismas.

Las estructuras principales -pliegues y cabalgamientos de dirección NNE-SSO- son hercínicas, con tres fases de deformación (Marcos, 1973). La primera fase da el estilo de pliegues dominantes, con direcciones NNE-SSO y vergencia al este. A su vez, los cabalgamientos -estructuras de segunda fase- llegan a cortar las estructuras anteriores, como ocurre en el área de estudio. Aquí, el cabalgamiento basal del manto de Mondofedo -con el que se relacionan especialmente las tres mineralizaciones- corta el anticlinal de Espina, en cuyo núcleo aflora la Caliza de Vegadeo. Este nivel litológico tiene interés metalogénico regional, y con él guarda relación espacial inmediata uno de los tres indicios estudiados (Busdemouros).

### 3. Las mineralizaciones

#### 3.1. El Penedón

##### a) Localización:

Este indicio, situado en las proximidades del caserío de El Penedón, que le dá nombre, se localiza en la margen derecha del río Suarón, a la altura del kilómetro 3,9 de la carretera de Meredo a Paramios.

##### b) Morfología de la mineralización:

Se trata de una zona con abundancia de filoncillos de cuarzo encajados en pizarras grises, compactas y brillantes de la serie de los Cabos, y dispuestos según superficies S1. Destaca un filón de potencia 0,3 a 0,5 m, que aflora junto al río, y cuya continuidad lateral no está investigada. Este filón, de cuarzo masivo, presenta un enriquecimiento de sulfuros en la zona próxima al techo; muestra coloración por óxidos de

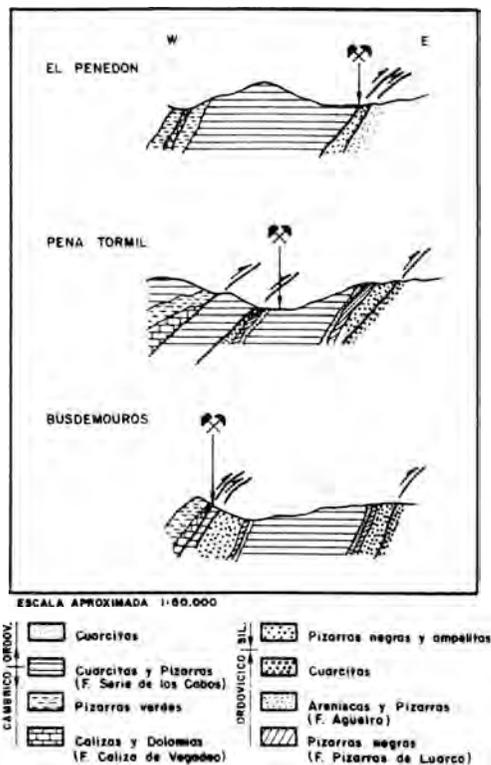


Figura 2. Cortes geológicos en el área de las tres mineralizaciones estudiadas.

hierro, especialmente en las salbandas. En las pizarras de los hastiales tenemos filoncillos satélites, con paragénesis más simple.

### c) Paragénesis-Sucesión

En la figura 4 se refleja la paragénesis-sucesión que corresponde a los dos tipos de mineralización, anteriormente mencionados.

El cuarzo, masivo y lechoso, es el mineral principal. En la zona próxima al techo, el filón muestra presencia abundante de sulfuros, que llegan a ser masivos, y entre los que la arsenopirita es predominante. Este mineral es precoz, y después de una fracturación importante es cementado por el cuarzo. Posteriormente se forman otros sulfuros, menos abundantes: pirita,

calcopirita, esfalerita y galena. La clorita es tanto un mineral de neoformación, presente en el filón, como de alteración de las pizarras encajantes. La escorodita, la anglesita, la calcocita y la covellita se deben a alteración supergénica.

Al microscopio se observan partículas de oro asociadas a la arsenopirita -con frecuencia en fracturas y superficies intergranulares de ésta-, y más raramente incluídas en el cuarzo. Las partículas observadas, con tamaños que van desde las 30 micras a submicroscópicas, muestran colores variables entre el amarillo típico de oro al blanco-amarillento (contenido variable en plata) (Fig.3a).

La estibina, que presenta reemplaza-

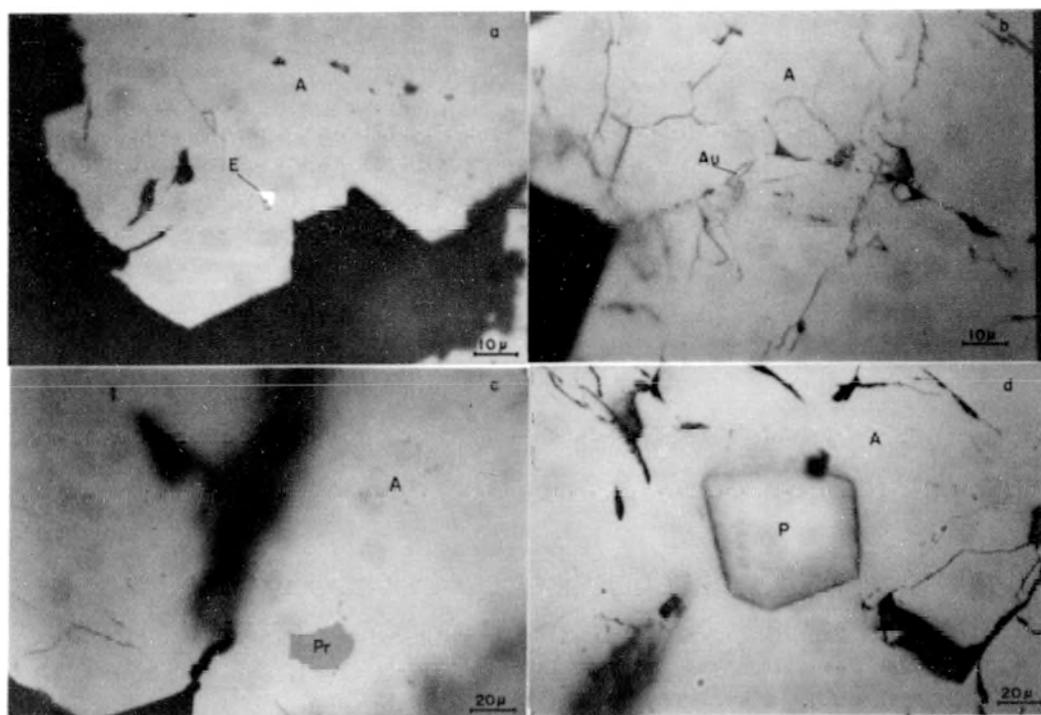


Figura 3. Fotomicrografías de algunos aspectos de las paragénesis.  
 (A=Arsenopirita; Pr=Pyrrhotita; P=Pirita; Au=Oro; E=Electrum)  
 a) Electrum (E) en superficie intergranular de arsenopirita (A) (El Penedón).  
 b) Oro nativo (Au) en arsenopirita (A) fracturada (Pena Tormil).  
 c) Inclusión de pirrotita (Pr) en arsenopirita, en aparente equilibrio (Pena Tormil).  
 d) Pirita idiomorfa (P) en arsenopirita (A), en aparente equilibrio (Pena Tormil).

miento por cervantita, es más abundante en los filoncillos de cuarzo de los hastiales. Se observan también aquí partículas de oro y electrum, con tamaños de 1 a 3 micras, que parecen más abundantes en los contactos cloritizados cuarzo-pizarra. Las pizarras en que encajan estos filoncillos satélites presentan también cloritización, así como abundancia de minerales de titanio (ilmenita, en parte pseudomorfizada por rutilo).

### 3.2. Pena Tormil

#### a) Localización:

Este indicio se sitúa en la margen derecha del barranco de Tormil, entre los case-ríos de Busdemouros y Pena Tormil, a la altura del km 17 de la carretera comarcal de Vegadeo a Fonsagrada.

#### b) Morfología de la mineralización:

Se observa un sistema complejo de fracturación en el contacto de un paquete de cuarcitas con pizarras negras (posible tran-

sición de la serie de los Cabos a las pizarras de Luarca). Las cuarcitas, presentan estructuras filonianas, brechoides y "stock-works" de cuarzo, con una silicificación global intensa, que afecta a un tramo de algunas decenas de metros. Ya en las pizarras, tenemos fracturas con cuarzo y sulfuros, distinguiéndose un filón de cuarzo-arsenopirita, de unos 20 a 30 cm de potencia, que a muro, y dentro de las pizarras, pasa de forma inmediata a una compleja red de filoncillos con cuarzo-pirita. En conjunto, siguen la dirección NE de la estratificación, como el filón, y presentan buzamientos de unos 70-80°O.

#### c) Paragénesis-Sucesión

Las muestras de mano permiten diferenciar dos tipos de mineralización, dentro de los filones: uno de cuarzo-arsenopirita y otro de cuarzo-pirita, como minerales mayoritarios. La Fig.5 refleja la paragénesis-sucesión que corresponde a cada tipo de mineralización.

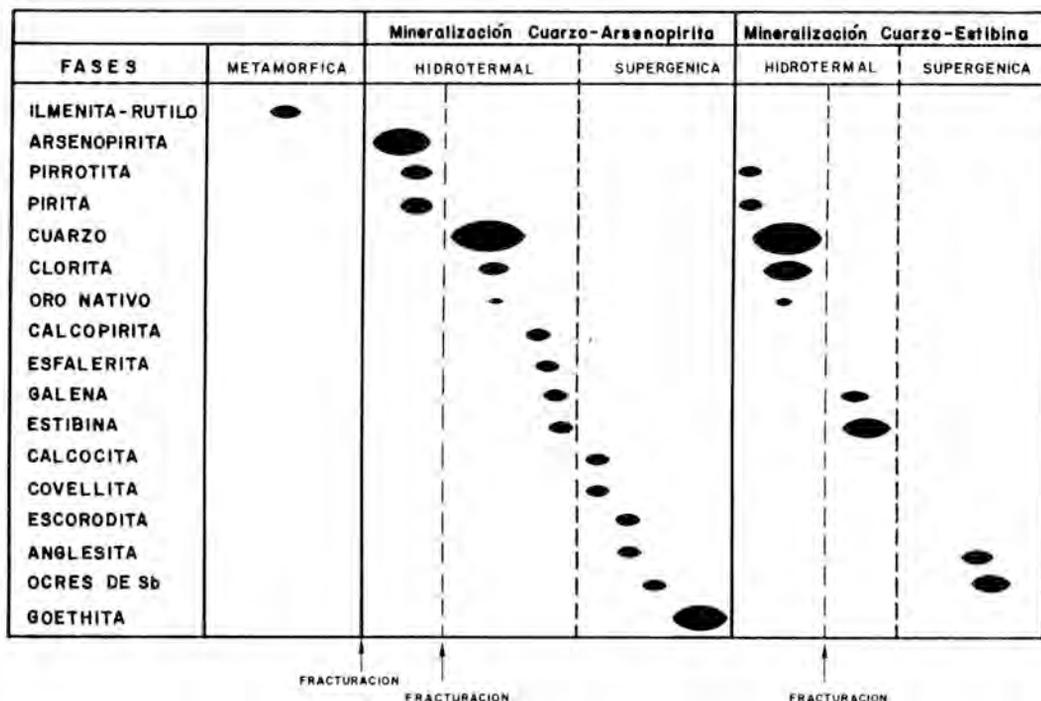


Figura 4. Paragénesis y sucesión mineral de El Penedón.

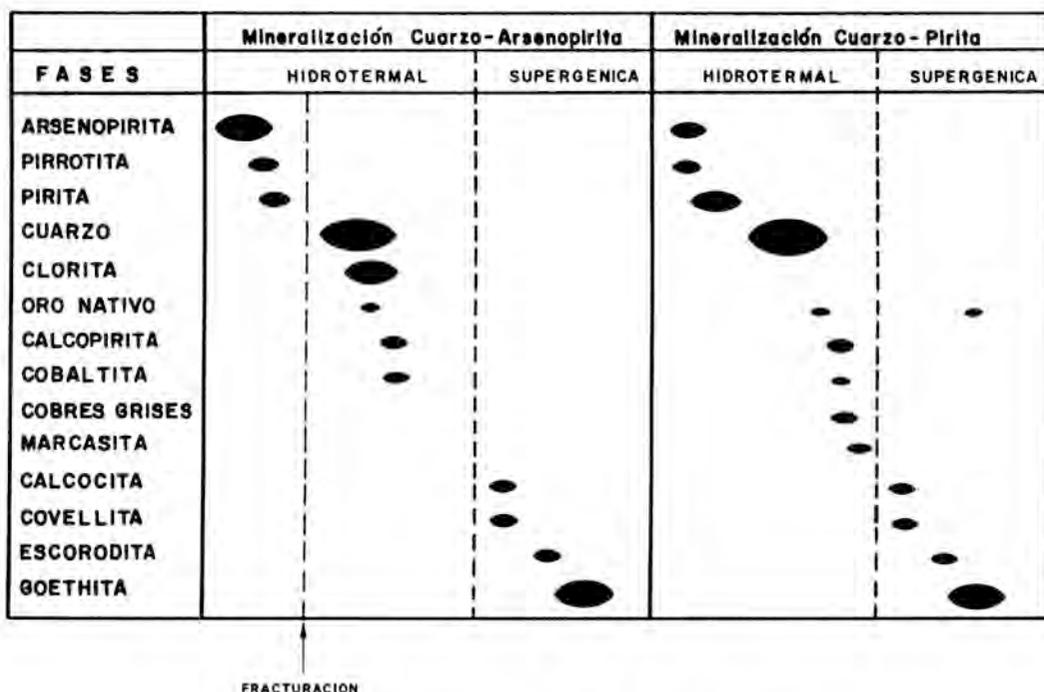


Figura 5. Paragénesis y sucesión mineral de Pena Tormil.

En las muestras de cuarzo-arsenopirita, la presencia de oro nativo es relativamente abundante, presentándose normalmente ligado a zonas de fractura del sulfuro y alcanzando tamaños relativamente grandes (hasta 26 micras) (Fig.3b). En la arsenopirita se encuentran también algunas inclusiones aisladas de pirrotita (Fig.3c) y pirita (Fig.3d), en aparente equilibrio con aquella, a juzgar por la morfología de las superficies de contacto entre minerales.

En las muestras de cuarzo-pirita, este sulfuro presenta inclusiones de pirrotita; también se encuentran restos de pirrotita en zonas ricas en óxidos de hierro que reemplazan a los sulfuros. La arsenopirita, aunque también presente, es muy escasa. El oro visible es raro: Se encontraron escasas inclusiones ligadas a fracturas en la pirita, siendo algo más abundantes en los óxidos de hierro supergénicos; éstos engloban

partículas muy pequeñas (tamaño máximo observado: 4 micras, predominando las partículas inferiores a 1 micra).

Este oro ligado a óxidos de hierro tiende a ser, en general, de tonos más blancos que el ligado a la arsenopirita; y también de granulometría más pequeña.

Si bien cabría pensar, sin más en partículas residuales Au+Ag, englobadas por los óxidos de hierro, parece más probable que se trate de partículas enriquecidas en Ag durante un proceso de removilización diferencial ligado a la meteorización, dado que observamos:

a) Granulometrías medias inferiores a la de las partículas de Au+Ag ligadas a las fases sulfuradas.

b) Predominio de tonos más blancos, indicadores de enriquecimientos en Ag.

Estas características coinciden con las observadas en otros yacimientos de sulfu-

ros con Au+Ag, y que se justifican por las diferencias de movilidad y comportamiento de ambos metales, en las condiciones de meteorización (Stoffregen, 1986).

La relativa abundancia de oro nativo en las muestras ricas en arsenopirita y sus características (tamaño, lugares de implantación), que facilitarían la recuperación de dicho metal, hacen de este indicio -muy poco investigado- un punto de interés, para la realización de investigaciones posteriores que permitan determinar su posible continuidad y su importancia económica.

### 3.3. Busdemouros

#### a) Localización:

Se sitúa este indicio en la proximidad del caserío de Busdemouros, a la altura del km 18 de la carretera comarcal que va de Vegadeo a Fonsagrada. De las tres mineralizaciones descritas en este trabajo, es la más conocida, y la única que se halla citada en la bibliografía minera regional (Fuentes Acevedo, 1880; Adaro y Junquera, 1916). Antiguamente se efectuaron labores de explotación poco importantes, consistentes en una trinchera superficial y 2 niveles o galerías hoy inaccesibles.

#### b) Morfología de la mineralización:

La mineralización está constituida esencialmente por una masa de carbonatos que, en conjunto, se presenta concordante a subconcordante con la estratificación, con dirección aproximada NNO y buzamiento de unos 70°O. La potencia varía de 4 a 10 m.

Encaja en un tramo de pizarras y areniscas, consideradas como pertenecientes a la serie de los Cabos, con mayor abundancia de areniscas a techo y de pizarras a muro.

Esta mineralización, como las dos anteriores, se relaciona espacialmente con el cabalgamiento basal del manto de Mondoñedo, que en ese punto interfiere con una estructura anticlinal (anticlinal de Espina), en cuyo núcleo afloran materiales carbonatados de la caliza de Vegadeo; tanto el cabalgamiento como la caliza son dos

metalotectos -tectónico y litológico, respectivamente- que pueden justificar la situación de esta mineralización.

Los hastiales de la masa mineral están muy mecanizados y/o fallados, y cabe pensar que se trate de la propia caliza de Vegadeo, dislocada y transformada como consecuencia de la tectónica de cabalgamiento y el hidrotermalismo consiguiente. Esta es, en principio, la manera más lógica de justificar esos cuerpos de siderita masiva, dadas sus características, dimensiones, morfología y orientación, así como la presencia poco importante de sulfuros, ligados fundamentalmente a porosidad secundaria de fracturación en la siderita; y dado también el carácter singular que esta mineralización posee dentro de la zona: no existen otros indicios comparables.

#### c) Paragénesis-Sucesión

El mineral está formado principalmente por carbonatos de hierro (siderita), con un grado variable de oxidación en función de su proximidad a la superficie y su permeabilidad. La alteración a óxidos, intensa en superficie, se controla en profundidad por fracturas, espacios intergranulares y planos de exfoliación de los carbonatos. Estos carbonatos, que son de grano muy grueso, presentan muestras de su fuerte tectonización: maclas, bordes suturados, estilolitos y planos de exfoliación curvados.

La presencia de sulfuros de Cu, Zn y Pb, asociados a los carbonatos de hierro hace la mena inadecuada para la siderurgia, y no le dan riqueza suficiente en los metales citados para justificar su aprovechamiento.

Al microscopio, se han visto partículas auríferas que, aunque sean poco abundantes, constituyen un aspecto nuevo a resaltar, tanto para establecer correlaciones con otros indicios como para los posibles trabajos de prospección en el área.

En la figura 6 se refleja la paragénesis y sucesión de esta mineralización. La siderita muestra cristales muy gruesos, que son anteriores a los sulfuros, y sirven a éstos de

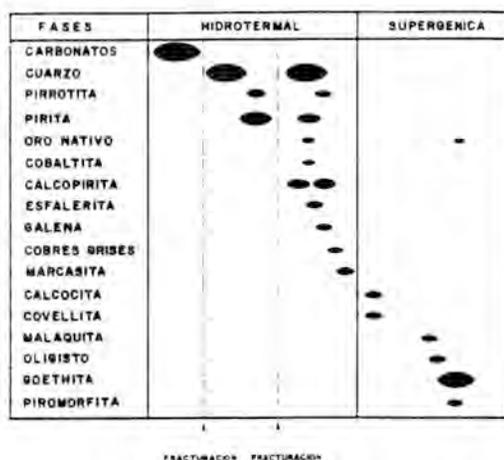


Figura 6. Paragénesis y sucesión mineral de Busdemouros.

soporte; los sulfuros están controlados por una porosidad de fracturación y muestran reemplazamiento de carbonatos. Entre los sulfuros, encontramos asociación de pirita y marcasita -la segunda pseudomorfiza y sustituye a la primera-, con texturas variadas y complejas; es difícil situar esta marcasita en la sucesión, pues parece estar ya presente cuando la calcopirita se instala por reemplazamiento, por lo que pudiera -en parte, al menos- tratarse de un producto de desestabilización de pirrotita. Se distingue una segunda pirita -normalmente de tamaño más pequeño que la anterior y no asociada con marcasita-, que se instala en fracturas de los carbonatos, junto con cuarzo y calcopirita.

Existe una pirrotita precoz, que parece estar en equilibrio con pirita en función de la morfología de sus superficies de contacto; también tenemos otra pirrotita posterior, que se presenta, junto con calcopirita, en forma de inclusiones finas en esfalerita. La calcopirita, que es el sulfuro dominante en la paragénesis, aparece de tres formas diferentes: como mineral anterior a la esfalerita, que la reemplaza; como exsoluciones en ella y como mineral posterior, que reemplaza a la esfalerita.

Las inclusiones de calcopirita presentan a veces tal abundancia, que, más que como simples exsoluciones, se deben justificar como restos dereemplazamiento de calcopirita por esfalerita; o como resultado de un proceso de difusión y reemplazamiento orientado de esfalerita por calcopirita según planos (1,1,1), superficies intergranulares, fracturas, etc.

Es de resaltar la presencia de cristales idiomorfos de cobaltita incluidos en la calcopirita, aspecto éste que establece cierta afinidad con el indicio de Pena Tormil.

El oro visible, poco abundante, se presenta incluido en carbonatos, en cuarzo y en calcopirita, así como en fracturas con óxidos de hierro (este último dato indicaría una posible fase supergénica de removilización y precipitación de oro). Se trata de partículas muy pequeñas -tamaño máximo observado: 4 micras- y color preferentemente blanco (contenido variable en plata).

#### 4. Geoquímica

La composición química de las arsenopirritas de muestras correspondientes a El Penedón y Pena Tormil, determinada por microsonda electrónica (BRGM, Orléans), y expresada en % atómico (Tabla 1), indican apreciable contenido en oro y alto porcentaje de As: En arsenopirritas de El Penedón, los análisis indican contenidos de As entre 33,5 y 34,2, con una media centrada alrededor de 33,9. En Pena Tormil, los análisis de arsenopirrita dan porcentajes en As inferiores, con mayor dispersión -entre 32,2 y 33,9-, y con una media en torno a 33,3.

En Pena Tormil, la presencia de inclusiones de pirrotita y pirita en la arsenopirrita, ambas en aparente equilibrio con ésta, al faltar evidencia de reemplazamiento entre ellas, permite suponer que la arsenopirrita se formaría en un dominio próximo a las condiciones de equilibrio arsenopirrita-pirrotita y arsenopirrita-pirita; y el porcentaje

Tabla 1. Características analíticas de arsenopiritas (microsonda electrónica) (resultados expresados en % atómico).

		Fe	Co	Ni	As	Sb	S	Au
PENA TORMIL	PT-1	32,92	0,19	0,02	33,69	0,08	33,09	-
	PT-2	33,37	0,06	-	33,66	0,15	33,73	0,02
	PT-3	32,34	0,11	0,02	33,70	0,29	33,47	0,08
	PT-4	32,31	0,04	-	33,95	0,17	33,53	-
	PT-5	32,56	-	0,07	32,58	0,17	34,51	0,11
	PT-6	32,98	0,07	-	33,54	0,13	33,28	-
	PT-7	33,01	0,04	-	32,59	0,16	34,20	-
	PT-8	32,49	0,04	0,06	33,58	0,09	33,70	0,04
	PT-9	33,19	0,01	-	33,58	0,23	33,00	-
	PT-10	33,36	0,04	0,04	32,20	0,16	34,20	0,01
EL PENEDÓN	PN-1	33,20	0,06	-	33,84	0,18	32,71	0,01
	PN-2	33,65	-	0,03	33,55	0,08	32,62	0,08
	PN-3	33,54	-	-	33,90	0,24	32,29	0,03
	PN-4	33,44	0,03	-	34,21	0,17	33,33	0,05
	PN-5	33,29	0,07	0,02	34,11	0,05	32,29	0,07
	PN-6	32,36	0,01	0,08	34,02	0,17	33,33	0,04

atómico de As medido en esa arsenopirita (media de 33,3%) es un dato que concuerda bastante bien con ese hecho (Fig.7).

En El Penedón, y en base a los mismos criterios anteriormente utilizados, se observa un equilibrio pirrotita-arsenopirita (inclusiones de pirrotita en arsenopirita), pero no así el equilibrio pirita-arsenopirita. Ese equilibrio arsenopirita-pirrotita resulta acorde con los porcentajes atómicos de As encontrados en la arsenopirita, ligeramente inferiores a los de Pena Tormil.

Según los trabajos experimentales de Kretchmar y Scott (1976), utilizando la composición de la arsenopirita y sus condiciones de equilibrio con pirrotita (Pena

Tormil) y con pirrotita y pirita (El Penedón), se obtienen temperaturas en torno a los 500°C y fugacidades de azufre entre -4 y -6, como condiciones posibles de formación (Fig.7).

Por lo que respecta al oro, los datos de análisis por microsonda (Tabla 1), implican una fijación de ese elemento en la arsenopirita en forma no visible (posible solución sólida). Este hecho obliga a no descartar fenómenos de removilización de ese oro, como causantes, al menos en parte, del oro visible descrito.

## 5. Conclusiones

5.1. Se trata de tres indicios entre los

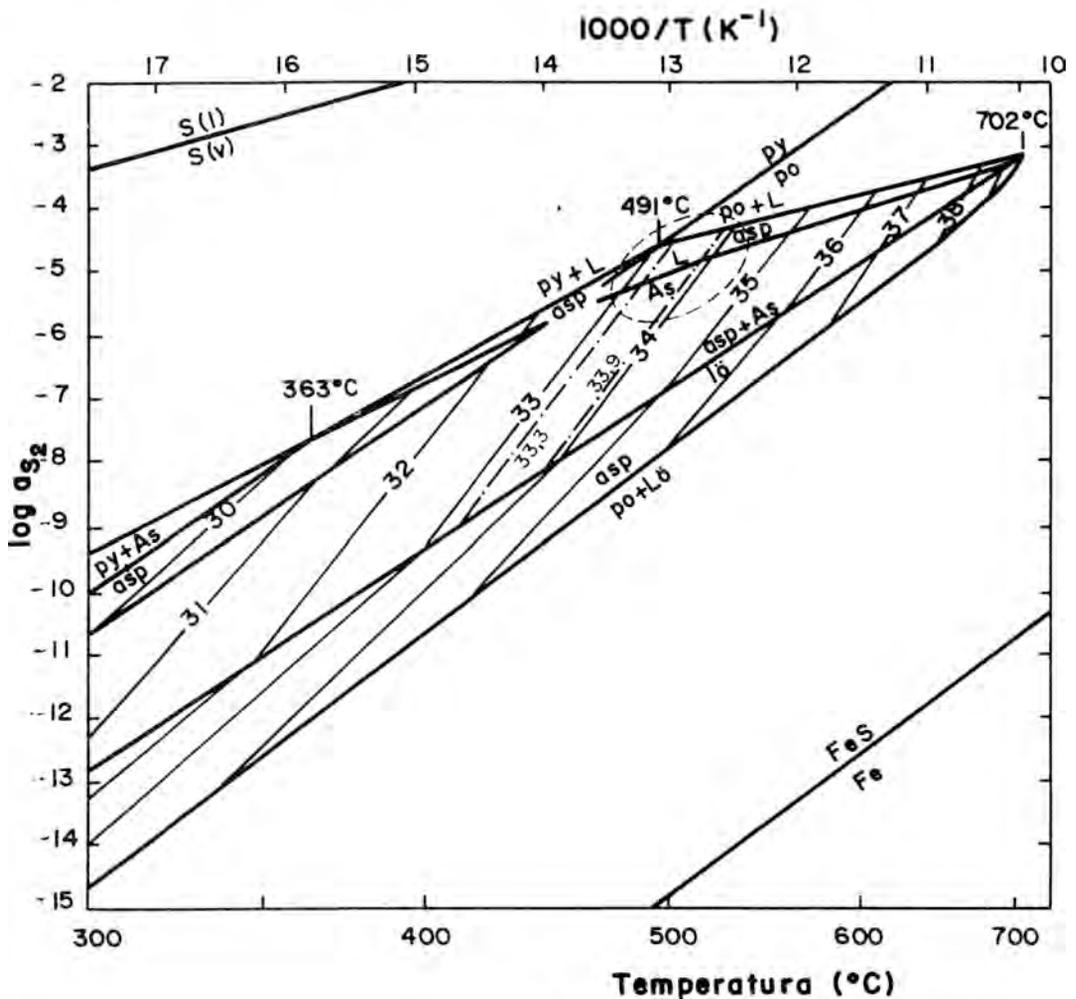


Figura 7. Dominio de estabilidad de la arsenopirita en el diagrama temperatura-fugacidad de azufre (Kretchmar & Scott, 1976; Barton & Skinner, 1967).

que cabe establecer ciertas correlaciones:

a) Geológicas: Los tres están relacionados con zonas y estructuras ligadas al cabalgamiento basal del manto de Mondoñedo.

b) Mineralógicas y geoquímicas: Paragénesis análogas (Busdemouros, con su masa de carbonatos, es el menos afín).

Composición próxima de las arsenopiritas (El Penedón - Pena Tormil).

Presencia de oro visible, en asociación

preferente con arsenopirita.

Existencia de oro disuelto en la arsenopirita.

Contenido variable en plata, indicado por las características ópticas del oro.

5.2. Génesis ligada a un hidrotermalismo de características muy similares en los indicios de El Penedón y Pena Tormil, que tendría temperaturas iniciales (génesis de la arsenopirita) próximas a los 500°C y

fugacidades de azufre ( $\log aS_2$ ) del orden de -4 a -6.

5.3. El oro visible en los indicios de El Penedón y Pena Tormil, tiene características muy favorables para su tratamiento metalúrgico, lo que aumenta el interés de realizar nuevos estudios sobre estos indicios.

### Referencias

- Adaro, L. & Junquera, G. (1916): Criaderos de hierro de España. Memorias del Instituto Geológico de España. Tomo II (Criaderos de Asturias), 676p.
- Baldwin, C. (1975): The stratigraphy of the Cabos Series in the section between Cadavedo and Luarca. Province of Oviedo, NW Spain. Oviedo. *Brev. Geol. Ast.* Año XIX, nº1, 1-16.
- Barton, P. & Skinner, B. (1967): Sulfide mineral stabilities. En: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. H.L. Barnes Ed., 236-333. Holt, Rinehart & Winston.
- Fuertes Acevedo, M. (1880): Mineralogía asturiana. Catálogo descriptivo de las sustancias minerales, así metálicas como lapídeas, de la provincia de Oviedo, seguido de breves indicaciones acerca de su importancia industrial. Imprenta y Litografía Vicente Brid. Oviedo, 440p.
- Kretchmar, U. & Scott, D. (1976): Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Can. Min.*, 14, 364-386.
- Marcos, A. (1973): Las series del paleozoico inferior y la estructura herciniana del occidente de Asturias (NW de España). Oviedo. *Trabajos de Geología*, nº6, 1-113.
- Marcos, A. & Pérez Estaún, A. (1976): Mapa geológico de España a escala 1:50.000. Vegadeo. IGME. Madrid.
- Stoffregen, R. (1986): Observations on the behavior of gold during supergene oxidation at Summitville, Colorado, U.S.A., and implications for electrum stability in the weathering environment. *Applied Geochemistry*, V.1, 549-558.
- Walter, R. (1968): Die geologie in der nordöstlichen provinz Lugo (northwest-Spanien). *Stuttgart. Geotekt. Forsch.m* V.27, 3-70.



## Mineralizaciones subvolcánicas (Au-Ag-Sn-Sulfuros polimetálicos) y hallazgo de afloramientos de porfidos tonalíticos neógenos en la sierra de Lomo de Bas (Murcia)

R. CASTROVIEJO<sup>(1)</sup>; T. NODAL<sup>(2)</sup>; M.H. PODWYSOCKI<sup>(3)</sup>; M. INSUA<sup>(2)</sup>

(1) E.T.S.I. de Minas, Universidad Politécnica de Madrid, C/ Ríos Rosas, 21. 28003-MADRID.

(2) E.N. Adaro de Investigaciones Mineras, S.A, C/ Dr. Esquerdo, nº138. 28007MADRID

(3) U.S. Geological Survey, Mail Stop 913, Reston, Virginia, 22070 USA.

**Abstract:** The research of vein-type tin iron oxide bearing prospects on old works in metamorphic Palaeozoic terranes of the Betic Chains, Murcia (SE Spain), led to the discovery of (1) deeper subvolcanic sulphide ores with Au and Ag, and (2) a shallow porphyritic intrusive body of possible Tortonian age, first detected by remote sensing, using multispectral scanner data from an ATM simulator.

The outcropping tin ores contain hematite, goethite, jarosite, cassiterite/wood-tin, and traces of native gold and silver, sulphides, etc. in a limonitic quartz-alunite-clay gangue. Sulphide-replica textures in limonite are common. The primary sulphide ores, cut by drilling, contain common base metal sulphides, and minor linnaeite, millerite, etc. with native gold and silver, in quartz, kaolinite, graphite, etc. gangue. Typical open space infill and breccia cement textures (some suggesting hydrothermal eruption) are observed.

A standard false-color-infrared image and a color-ratio-composite image (based on three ATM band ratios: 0,66  $\mu\text{m}$ / 0,48  $\mu\text{m}$ , depicted in blue, for  $\text{Fe}^{3+}$  bearing minerals; 1,65/0,8  $\mu\text{m}$ , in green, for vegetation; 1,65/2,20  $\mu\text{m}$ , in red, for rocks containing the hydroxyl or carbonate anions) were tested for exploration. Two anomalous areas (high  $\text{Fe}^{3+}$  and high hydroxyl or carbonate contents) were thus identified, which correspond to the outcrops of the porphyry. These show strong hydrothermal alteration and weathering, but can still be defined as a porphyritic microtonalite, related to the calcaline potassic Tertiary volcanism of SE Spain; some preserved features, such as textures, Al-rich xenoliths (bearing andalusite, spinel, corundum, sillimanite, garnet, and cordierite), etc. enable their petrological interpretation and suggest their "restitic" origin, with a clear crustal participation.

As a preliminary ore geological interpretation, all these features can be explained in terms of a strongly telescoped shallow porphyry system, evolving towards epithermal conditions near the surface. On-going work should lead to a better understanding of this model, which should be of immediate practical interest for regional exploration in SE Spain.

**Key Words:** Subvolcanic ores. Au-Ag-Sn+Sulphides. Remote sensing. Exploration. Tonalite porphyry. Betic Chains. Calcaline Tertiary volcanism. SE Spain. S<sup>e</sup>. Lomo de Bas (Murcia)

**Resumen:** La investigación de indicios filonianos estanníferos en el Paleozoico Nevado-Filábride/Maláguide condujo al descubrimiento de mineralizaciones subvolcánicas sulfuradas con metales nobles (Au, Ag) y de varios afloramientos de pórfidos tonalíticos, intrusivos a nivel somero, de posible edad Tortonense.

Dichos pórfidos han sido detectados por primera vez por sensores remotos, tratando información multispectral de simulador aerotransportado ATM para obtener imágenes compuestas de falso color y de cocientes entre canales. Sus características petrográficas (texturas, xenolitos aluminicos, etc.) permiten, a pesar de su fuerte alteración hidrotermal y meteórica, relacionarlos con el volcanismo calcoalcalino potásico terciario del SE español.

Las mineralizaciones aflorantes contienen hematites, goethita, lepidocrocita, casiterita (generalmente xiloide), jarosita y abundante limonita con texturas réplica de sulfuros, trazas de oro/plata nativos y ganga de cuarzo, Na-alunita y minerales arcillosos; el encajante está silicificado, argilitizado y alunitizado. Las mineralizaciones sulfuradas primarias interceptadas por sondeos contienen piritita, calcopirita, pirrotina, enargita, linneita, millerita, galena, esfalerita, oro nativo, marcasita, plata nativa, en ganga de cuarzo, caolinita, leucóxeno, grafito, etc., con texturas de relleno filoniano o de cemento del encajante brechificado (ocasionalmente, aparentes microbrechas de erupción hidrotermal).

El conjunto puede interpretarse como un sistema *porphyry* fuertemente *telescopado*, con manifestaciones epitermales en superficie. Este modelo, provisional todavía -trabajos de detalle en curso-, podría tener un interés práctico inmediato para la exploración regional del SE español.

**Palabras clave:** Mineralizaciones subvolcánicas. Au-Ag-Sn+sulfuros. Sensores remotos. Exploración. Pórfido tonalítico. Béticas. Volcanismo terciario calcoalcalino. SE de España. S<sup>a</sup>. Lomo de Bas (Murcia)

## Introducción

El área considerada (fig. 1), en la que existen antiguas labores mineras (ITGE, en prensa), hoy abandonadas, dedicadas a la extracción de menas de Pb (Sn?), ha sido estudiada, desde diversos puntos de vista, por varios autores (entre otros, Durand Delga, 1962; Fernex, 1965; Corbella, 1969; Espinosa et al., 1974: hojas MAGNA; Alvarez Lobato, 1984), pero son los trabajos realizados por el IGME (1982 y 1984) los antecedentes inmediatos de la presente investigación, al definir el interés del área como reserva del Estado, en virtud de sus posibilidades mineras para Sn.

Con esta perspectiva abordó ENADIMSA la investigación en 1985, en el marco del Programa de Investigación Sistemática de Recursos Minerales de la Dirección General de Minas. Los trabajos realizados consisten en cartografía geológica, investigación de indicios (con desmuestres de escombreras, calicatas, levantamiento y desmuestra de labores, sondeos, análisis, estudios mineralógicos, etc.), metalogenia, petrología, estudio de alteraciones, prospección magnetométrica y por sensores remotos, etc. El tratamiento de datos de sensores remotos se realizó en el U.S. Geological

Survey (Reston, Virginia). Los estudios mineralógicos se completaron en la E.T.S. de Ingenieros de Minas, con microscopía óptica y M.E.B.

## Marco geológico y tectónico

En el área estudiada, situada en la zona Bética ss. (fig. 1), afloran los complejos Nevado-Filábride (en la base), Alpujarride y Maláguide (cabalgantes sobre aquél). Las mineralizaciones investigadas encajan en las unidades de Lomo de Bas y del Cantal, pertenecientes al primero y al segundo de los complejos citados, respectivamente (fig. 2).

La Unidad de Lomo de Bas (Alvarez Lobato, 1984), de unos 3000 m. de potencia, está constituida en la base por micaesquistos negros y grises oscuros, muy grafitosos, a los que se superponen micaesquistos grises plateados con intercalaciones de cuarcitas y cuarzoesquistos, silicificados o no. Localmente se intercalan anfíbolitas, micacitas y mármoles de tonos beige-pardo. En esta unidad encaja el mayor número de indicios (área de El Carmen) y las manifestaciones intrusivas terciarias aludidas más abajo.

La Unidad del Cantal (que alberga la



Figura 1. Plano de situación y esquema geológico.

mina a la que debe su nombre, una de las más importantes del distrito) está formada por micaesquistos con intercalaciones de cuarcitas lentejonares de tonos oscuros. Su mayor grado metamórfico la diferencia de la Unidad de Las Palomas, a la que cabalga. Es característica la presencia de granate, cloritoide o estauroilita, localmente distena y sillimanita (Argüelles, 1986).

En la parte oriental de la reserva (fig. 2) se han reconocido y cartografiado por primera vez las manifestaciones superficiales de actividad magmática neógena en el distrito, tras identificarlas como dos áreas anómalas mediante sensores remotos. Se trata de microgranitoides (pórfidos tonalíticos) muy alterados y meteorizados, con un *stockwerk* limonítico en superficie que les

da una tonalidad ocre. Podrían relacionarse con los diques alterados cortados por las labores mineras o sondeos.

Los materiales paleozoicos de los tres complejos citados están muy tectonizados y presentan huellas de plegamiento, fracturación y metamorfismo prealpídico, enmascarados por la orogenia alpina, y de una tectónica tardía de compartimentación en bloques, acompañada de hundimientos y levantamientos (fig. 3).

Los materiales que conforman la Sierra de Lomo de Bas están elevados a una altura importante sobre otros que deberían tener encima y ésto ocurre tanto en el borde N como en el S de la Sierra, a favor de fallas de dirección E-O. La falla S se aprecia claramente en la zona cartografiada y pone en contacto terrenos nevado-filábrides, al N, con alpujarrides, al S.

La disposición estructural de los materiales cartografiados se corresponde con un anticlinorio de dirección aproximada E-O (hacia poniente es NE-SO), limitado en su parte meridional por el Complejo Alpujarride y, en la septentrional, por los Complejos Alpujarride y Maláguide. El núcleo del anticlinorio correspondería al Nevado-Filábride.

En este núcleo (micaesquistos y cuarcitas) se ubican las principales mineralizaciones de la reserva, alojadas en fracturas de igual dirección que la de las fallas que limitan la Sierra, destacando un haz de fracturas, sensiblemente E-O y con buzamientos próximo a  $60^{\circ}S$ , que constituye la "franja tectonizada de El Carmen". Destacan, por sus leyes en Sn, las mineralizaciones de labores localizadas en la parte oriental de la reserva (área El Cantal), que encajan en fracturas N  $60^{\circ}E$  y arman en materiales del Alpujarride (cuarcitas y micaesquistos de la Unidad El Cantal).

### Las mineralizaciones

Es presumible que la minería tradicional haya explotado principalmente sulfuros,



como mena de Pb-(Zn,Ag?). Sin embargo, en las labores actualmente accesibles afloran casi exclusivamente óxidos de Fe (Sn) o sulfatos, en vetas y fisurillas o como impregnaciones; ello parecía asimilar estas mineralizaciones a las descritas por Arribas et al. (1984) en la Crisoleja, como tipo 1A (Durango, México) de Taylor (1979). No obstante, ha podido demostrarse la hipótesis elaborada en el curso de este trabajo, que supone la existencia en profundidad de paragénesis sulfuradas primarias, con metales nobles (Au,Ag) asociados, y de un pórfido intrusivo. Dicha hipótesis se ha apoyado en la caracterización mineralógico-textural detallada de las asociaciones hipogénicas (de alteración y relleno hidrotermales) y supergénicas (de zona de oxidación). Las primeras son relictas y las segundas, dominantes, en superficie. Aunque se observan minerales, como goethita o alunita, que en sí podrían originarse indistintamente por procesos ascendentes o descendentes, el análisis textural aporta, como se verá, criterios de discriminación.

La alteración hidrotermal del encajante llega a ser muy intensa, pero su extensión en superficie es limitada, afectando sobre todo el entorno inmediato (hasta distancias dm-m) de los filones y brechas mineralizadas -las paragénesis de alteración coinciden con las de relleno hidrotermal generalmente- y la totalidad de los afloramientos del cuerpo intrusivo, cuyas manifestaciones de metamorfismo térmico son, por otra parte, poco evidentes. Dominan asociaciones argilíticas avanzadas y argilíticas, en el primer caso; propilíticas (s.l.) y cuarzo-sericíticas, en el segundo. Recurriendo a las notaciones cuantitativas de Guilbert et al. (1986), ambos casos podrían expresarse respectivamente por los términos AA/(A)-10-4 y P-/S-8-10, aunque existen términos transicionales. Por otra parte, las paragénesis típicas S-, A-, y AA (o fílica, argilítica y argilítica avanzada) están imperfectamente representadas, en desequilibrio por el muy acentuado *telescoping*

debido al nivel somero de la intrusión.

En el cuerpo intrusivo se observa sericitización de plagioclasa, cloritización de ferromagnesianos y silicificación, acompañadas de alcalinización del feldespato (adularización o albitización) y formación de epidota, calcita, sulfuros, etc. ocasionales. Estas asociaciones, que parecen caracterizar la transición entre las zonas propilítica y fílica o cuarzo sericítica (P/S-8-10), se observan en el conjunto del domo aflorante y no parecen relacionadas inmediatamente con las mineralizaciones.

Las alteraciones relacionadas con la mineralización, ocasionalmente muy intensas, pero poco extensas, son todavía imperfectamente conocidas. Podrían caracterizarse provisionalmente por las notaciones A-10-5 a AA-10-4. La paragénesis argilítica está dominada por caolinita-ilita o sericita y sulfuros, con clorita subordinada y cuarzo a menudo corroído por dichos minerales o por sulfuros. Suele aparecer invadida por una paragénesis argilítica avanzada que la reemplaza en mayor o menor grado y que se caracteriza por la asociación cuarzo(ópalo, calcedonia)-alunita (o Na-alunita)-caolinita-jarosita (o Na-jarosita) con goethita, hematites y casiterita xiloide. Los trabajos en curso deben conducir a un mejor conocimiento de estas asociaciones, escasamente representadas en superficie.

Las mineralizaciones son conocidas a dos niveles: somero (el de las labores reconocidas en superficie) y profundo (sondeos, hasta 379 m). En superficie, las mineralizaciones aparecen constituídas por vetas, impregnaciones, zonas de brecha con relleno de goethita, casiterita xiloide o cristalina (muy fina) y hematites y trazas de sulfuros relictos y metales nobles (oro/plata nativos), en ganga limonítico-cuarzosa y alunítica (fig. 4C-F).

Se emplea el término limonita en el sentido amplio precisado por Blain (1977), sin implicaciones genéticas, habiéndose determinado los siguientes componentes: goethita, hematites, lepidocrocita, maghe-

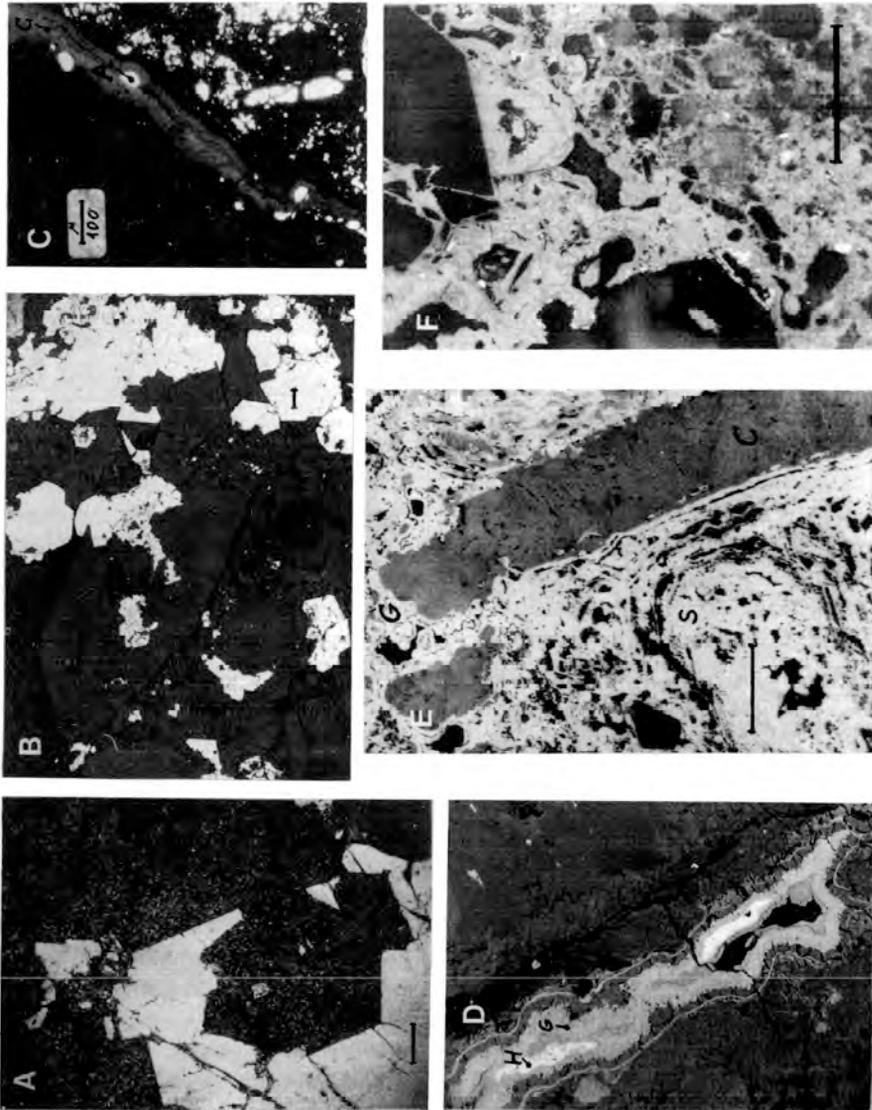


Figura 4. Fotomicrografías con luz transmitida (LT) o reflejada (LR). Escala gráfica (barra negra = 100  $\mu\text{m}$ ) representada en cada imagen. **A,B** Paragénesis hidrotermales asociadas a la mineralización sulfurada (sondeos S-3) : **A**) Cuarzo prismático (blanco) corroído por agregado microcristalino de caolinita (L.T., N X); **B**) Cuarzo temprano (gris) fracturado y corroído por pirita (blanca); ambos corroídos por caolinita (LR, N II). **C,D,E,F** Mineralizaciones superficiales : **C**) Veta de goethita (negra) con microfisura sellada por casiterita xiloide (*wood tin* = C) que incluye alunita (A), Mina El Cantal (LT, N II); **D**) Microfisura cementada por goethita botrioidal (G), que incluye dos agregados de hematites (H) con *wood-tin* (inclusiones grises en H), en micaesquisto hidrotermalizado, Mina El Carmen (LR, N II); **E**) Masa de sulfuros (S) pseudomorfizada por limonita (obsérvense texturas *réplica*), atravesada por fisurilla con casiterita xiloide y fibrosa (C), a su vez interrumpida y cementada por goethita botrioidal (G), Mina El Cantal (LR, inmersión, N II); **F**) Limonita masiva (gris clara) supergénica, con oro nativo (corpúsculos brillantes), en sustitución de sulfuros que corroían el cuarzo prismático negro (comp. fig. 4B: sulfuros preservados), Mina El Carmen (LR, N, II, inmersión).

mita, sílice/ópalo, jarosita y minerales arcillosos. Blanchard (1968) aplica el término a óxidos e hidróxidos de Fe de precipitación supergénica; éste es el origen más frecuente en las menas aquí estudiadas.

La cuestión del origen hipo o supergénico es en este caso relevante por su significado metalogénico y se ha resuelto mediante el análisis textural (fig. 4 C-F y 5 A-B), según los criterios establecidos por Blanchard (1968). Se observan texturas (1) réplica de sulfuros (seudomórficas, celulares, en "boxwork" o esponja, etc.) y más raramente de hematites, típicas de limonitas indígenas, y frecuentes texturas (2) masivas, de limonitas exóticas o transportadas, a veces estanníferas, todas ellas secundarias o supergénicas, dominantes frente a las texturas (3) coloformes, botrioidales o fibroso-radiadas, de la goethita primaria, asociada a "wood-tin" y a hematites y de origen probablemente hipogénico. En consecuencia, cabe esperar una mineralización sulfurada primaria dominante en profundidad, tal como los sondeos han confirmado.

La mineralización sulfurada (fig. 4B, 5 C, D, E) aparece compuesta esencialmente por pirita, arsenopirita, marcasita, calcopirita, con pirrotina, esfalerita y galena subordinadas y con trazas de enargita, linneita, millerita y metales nobles (oro y plata nativos), en ganga de cuarzo, grafito, productos arcillosos y clorita, rutilo, sericita, turmalina y esfena/leucóxeno. Las texturas dominantes son de relleno hidrotermal, con cemento de brechas (generalmente microbrechas clastosoportadas) y cataclasis repetida (fig. 4B, E,F; 5 C-E) afectando al mismo cemento, lo que puede explicarse por ciclos sucesivos de erupción hidrotermal relacionada con sobrepresión de fluidos. Por otra parte, son frecuentes los indicios de inestabilidad de los minerales tempranos, empezando por el propio cuarzo, que aparece corroído por caolinita, clorita o sulfuros (fig. 4A, B, F), lo que sugiere una rápida evolución de las condiciones

fisicoquímicas imperantes y superposición de zonas de estabilidad (*telescoping* o "solape"), resultando una paragénesis *congelada* en desequilibrio.

El grafito de origen hidrotermal, que aparece afectado por la cataclasis repetitiva como las demás fases de relleno, se distingue fácilmente del metamórfico, orientado.

Existen dos generaciones de metales nobles: supergénica, asociada a limonita (fig. 4F), hipogénica, asociada a cuarzo hidrotermal (fig. 5F) o a sulfuros. Generalmente se presentan en corpúsculos diminutos de oro o de plata nativos del orden de dimensiones del  $\mu\text{m}$ .

El orden de cristalización que, provisionalmente todavía, puede atribuirse a las paragénesis descritas se refleja esquemáticamente en la tabla 1, en la que se han tratado de correlacionar los fenómenos de alteración deutérico/hidrotermal observados en el cuerpo intrusivo con los ligados a las mineralizaciones, a pesar de las lagunas de observación que todavía existen. Se representan solamente los minerales más típicos. Algunos, como rutilo o grafito, se repiten en diferentes generaciones, metamórficas (en el encajante) e hidrotermales (filonianas). Finalmente, los episodios reiterados de brechificación, posiblemente causados por actividad hidrotermal explosiva (sobrepresión de fluidos, *boiling* o ebullición) y no por acciones tectónicas ordinarias (fallas), se han reducido, a efectos de representación, a uno solo, convencional, a fin de distinguir gráficamente minerales más tempranos y más tardíos.

#### Exploración por sensores remotos

La información multispectral ATM (*Airborne Thematic Mapper simulator*) fue obtenida mediante un vuelo realizado en 1985 por Hunting Geol. & Geoph. Ltd. para la E.N. Adaro, con un *scanner* de 12 canales Deadalus AADS 1268. Este *scanner* utiliza los mismos canales del Landsat Thematic Mapper (TM) y otros cuatro

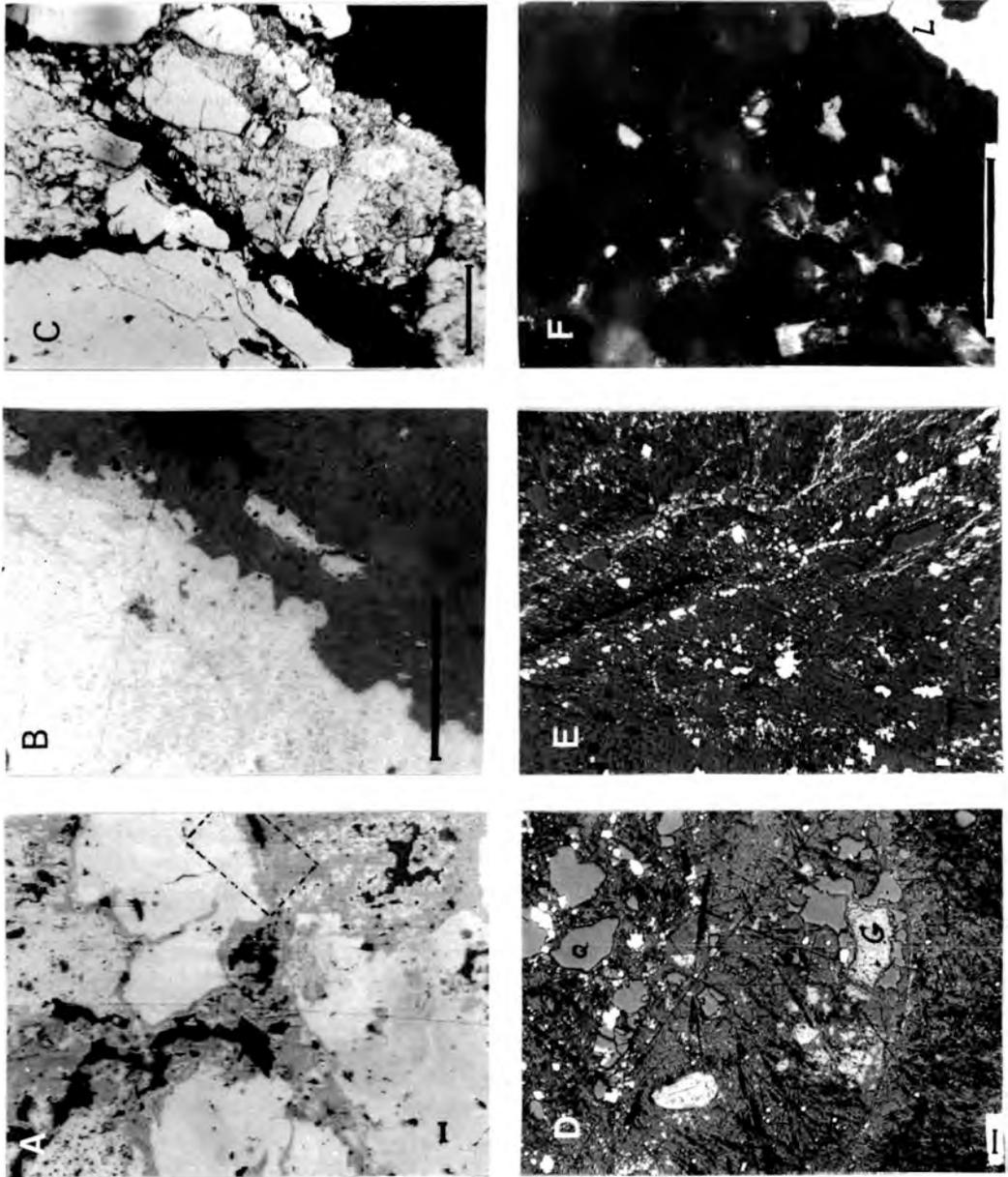


Figura 5. Fotomicrografías con luz reflejada, N II (Escala gráfica: 100  $\mu\text{m}$ , como en fig. 4). A,B) Limonita masiva (blanca y gris) pseudomórfica de sulfuros, Mina El Cantal; la zona marcada en A aparece ampliada en B (inmersión). B) Obsérvense los contornos geométricos, réplica de pirita. C) Microbrecha clasto-soportada: microclastos de pirita-I, cementados por masa microcristalina de pirita-II (melnicovita), caolinita y cuarzo, sondeo 1 (379 m), inmersión. D,E) Probables microbrechas de erupción hidrotermal (sondeo 3): D) microclastos de pirita (blanca), grafito (G) y cuarzo (Q, corroído) hidrotermales, cementados por caolinita criptocristalina (fondo gris); E) microclastos de pirita y cuarzo, cementados por caolinita masiva y por pirita de segunda generación (microfisuras y cristallitos idiomorfos). F) Oro nativo (corpúsculos blancos muy reflectivos) asociado a cuarzo hidrotermal (gris oscuro, reflexiones internas) y a sulfuros (limonitizados, L), Mina Cantal (inmersión).

Tabla 1. Secuencia de cristalización simplificada.

	GENERACIONES		
	METAMORF.	HIDROTERMALES	SUPERGEN.
CUARZO	—	—	—
ALBITA, ADUL.	—	—	—
CALCITA	—	—	—
SERICITA	—	—	—
CLORITA	—	—	—
KAOL/MARCELL.	—	—	—
ALUNITA	—	—	—
GRAFITO	—	—	—
RUTILO	—	—	—
PIRITA	—	—	—
ARSENOPIRITA	—	—	—
MARCASITA	—	—	—
CALCOPIRITA	—	—	—
ESFAL./PIRROT	—	—	—
GALENA, ETC.	—	—	—
ORO NATIVO	—	—	—
PLATA NATIVA	—	—	—
CASITERITA	—	—	—
HEMATITES	—	—	—
GOETHITA	—	—	—
ESFENA/LEUCOX.	—	—	—
COVELLINA/ETC.	—	—	—
LIMON/JAROSITA	—	—	—
OPALO/CALCED.	—	—	—
	MICROBRECHILLACIONES		

adicionales para mayor utilidad (tabla 2). Las imágenes no han sido corregidas geométricamente, por lo que se pueden observar distorsiones.

La figura 7A muestra la imagen *standard* de falso color compuesta con los canales ATM 7 (rojo), 5 (verde) y 3 (azul), cuya interpretación se expone en la tabla 3. Los contrastes de color son escasos, excepto las manchas rojas dispersas, que corresponden a cultivos. Los colores dominantes son grises con diversas intensidades (es decir, negro-gris-blanco), lo que indica que los rasgos de absorción en las tres bandas utilizadas varían de la misma forma y que, por tanto, hay pocos contrastes espectrales en dichas bandas. Destacan únicamente las manchas de tonos amarillo pálido del ángulo SO (inferior izquierdo), interpretadas como rocas enriquecidas en limonita. Se observan también pronunciados lineamien-

tos ENE y ESE, marcados por la red de drenaje.

Como es sabido, la discriminación e identificación litológicas son factibles mediante imágenes basadas en cocientes entre canales (CRC ó *band ratio images*), que permiten acentuar contrastes espectrales relativamente pequeños y mitigar efectos de albedo.

Se ha elegido el cociente ATM 9/ATM 10 (1,65  $\mu\text{m}$ /2,20  $\mu\text{m}$ ) para distinguir rocas **hidroxiladas** o carbonatadas. En la región 2,1-2,35  $\mu\text{m}$  (canal ATM 10, fig. 6) se producen fenómenos de absorción diagnósticos de minerales portadores de Al-OH, Mg-OH, Si-OH y  $\text{CO}_3^{2-}$  debidos a armónicos de vibraciones moleculares de los enlaces entre el anión OH<sup>-</sup> ó  $\text{CO}_3^{2-}$  y los iones adyacentes en la red cristalina. Generalmente las rocas no producen absorción en la región espectral ATM 9, por lo que el cociente ATM9/ATM10 será intermedio/alto para las rocas citadas y bajo para las restantes (compárense espectros 1-3 con espectro 4, fig. 6). Las rocas volcánicas alteradas suelen contener filosilicatos portadores de Al-OH, como sericita (espectro, 3, figura 8), illita, caolinita, dickita ó montmorillonita y sulfatos hidratados como alunita, yeso (espectro 1, fig. 6) y jarosita (espectro 2, fig.6), así como geles de sílice y yeso hidratados (con Si-OH y H-OH, respectivamente). Los rasgos de absorción de las rocas con Mg-OH y  $\text{CO}_3^{2-}$  se sitúan en el extremo

Tabla 2. Canales ATM y TM con sus longitudes de onda.

CANAL ATM	CANAL TM	LONGITUD DE ONDA EN $\mu\text{m}$
1	-	0.42 - 0.45
2	1	0.45 - 0.52
3	2	0.52 - 0.60
4	-	0.605 - 0.625
5	3	0.63 - 0.69
6	-	0.695 - 0.75
7	4	0.76 - 0.90
8	-	0.91 - 1.05
9	5	1.55 - 1.75
10	7	2.08 - 2.35
11	6	8.50 - 10.50*

\* El canal ATM termico infrarrojo se extiende a 13  $\mu\text{m}$ .

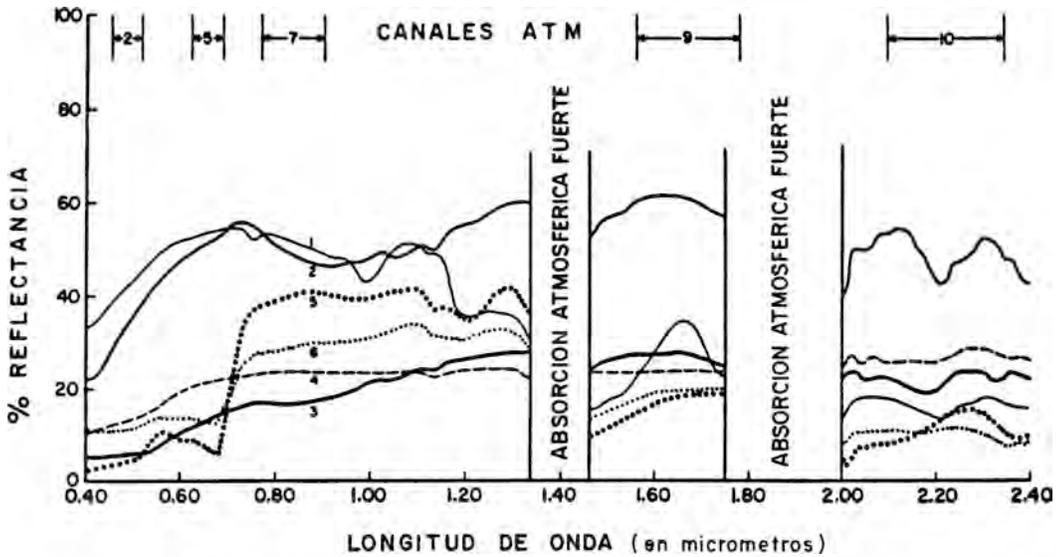


Figura 6. Espectros de materiales geológicos y plantas representativas del área, medidos *in situ* con un espectrómetro de reflectancias transportable. Pequeñas distorsiones debidas a bandas de absorción atmosférica a 0,75, 0,95, 1,15  $\mu\text{m}$  y entre 2,0 y 2,1  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Materiales: 1) yeso secundario en andesita alterada limonítica; 2) jarosita en andesita alterada; 3) roca ígnea hematítica sericitizada; 4) *alluvium* ligeramente limonítico; 5) vegetación vigorosa de matorral en terreno árido; 6) matorral de clima árido con hojas de color verde pálido. 1, 2 y 3 son productos de alteración hidrotermal.

de mayor longitud de onda del canal 10 (2,3 a 2,35  $\mu\text{m}$ ), por lo que su detección es más difícil.

El cociente  $\text{ATM5}/\text{ATM2}$  (0,66  $\mu\text{m}/$  0,48  $\mu\text{m}$ ) se ha elegido para distinguir rocas limoníticas o portadoras de óxidos, hidróxidos y sulfatos férricos: hematites, goethita, lepidocrocita, jarosita, etc. Las absorciones características de estos minerales se producen entre 0,8 y 0,9  $\mu\text{m}$  y por debajo de 0,5  $\mu\text{m}$  (espectros 1-3 fig. 6). El cociente  $\text{ATM5}/\text{ATM2}$  acentúa precisamente la fuerte caída de reflectancia de los minerales limoníticos claros (espectros 1-2, fig. 6).

La vegetación muestra un descenso progresivo en la reflectancia de las hojas desde  $\text{ATM7}$  (0,8  $\mu\text{m}$ ) hasta  $\text{ATM10}$  (2,20  $\mu\text{m}$ ), a causa de la absorción por agua en la estructura de la hoja (espectros 5-6, fig. 6), lo que se traduce en un cociente  $\text{ATM9}/$

$\text{ATM10}$  alto, que puede confundirse con el de las rocas con alteración hidrotermal. El cociente  $\text{ATM9}/\text{ATM7}$  se ha elegido para discriminar la vegetación existente, de tipo matorral de clima árido, caracterizada por el espectro 6 (fig. 6): un valor de cociente  $\text{ATM9}/\text{ATM7}$  bajo indicará vegetación; intermedio, rocas no limoníticas y alto, rocas limoníticas.

Con estos tres cocientes entre canales se ha creado la imagen CRC (*color-ratio-composite*) de la fig. 7B, cuya interpretación de colores se expone en la Tabla 4. Se observan dos áreas anómalas, situadas hacia la parte O (inferior izquierda) de la imagen, cuyo color blanco indica altos contenidos en  $\text{Fe}^{3+}$  y en  $\text{OH}^-$  ó  $\text{CO}_3^{2-}$  y cuyo reconocimiento en el campo reveló la presencia de un *stockwerk* limonítico y de una alteración sericitica pronunciada, en rocas intrusivas subvolcánicas desconocidas hasta entonces.

Tabla 3. Interpretaciones de colores de una imagen *standard* infrarrojo de falso color.

COLOR	SIGNIFICADO FISICO	INTERPRETACION
Rojo	Elevado brillo ATM 7. moderado ATM 3 y ATM 5	Vegetación
Azul pálido	Elevado brillo ATM 3 y ATM 5, bajo ATM 7	Ligero enriquecimiento Fe <sup>3+</sup>
Amarillo	Elevado brillo en rojo (ATM 5) e infrarrojo prox. ATM 7	Materiales más brillantes en el rojo (p.ej. rocas ricas en Fe <sup>3+</sup> )
Grises (de blanco a negro)	Ausencia de propiedades de absorción características en estas bandas (reflectancias similares en ATM 3, 5 y 7)	Rocas sin rasgos de absorción característicos (rocas negras- gris- blancas)

Tabla 4. Interpretaciones de colores en imagen compuesta (CRC) de cocientes de canales (ATM9/ATM10: rojo, ATM9/ATM7: verde; ATM5/ATM2: azul)

COLOR	SIGNIFICADO FISICO (Variación de REFLECTANCIA)	INTERPRETACION
Rojo	Gran descenso desde ATM 9 a ATM 10. ATM 2 a ATM 5. ATM 7 a ATM 9	Vegetación : Fuerte absorción ATM 5 (clorofila) y ATM 9 (agua)
Magenta	Gran descenso de ATM 9 a ATM 10 y de ATM 5 a ATM 2	Rocas claras con alto OH- y bajo a moderado Fe <sup>3+</sup> ; posible mezcla de vegetación y suelos.
Amarillo	Gran descenso de ATM 9 a ATM 10 y de ATM 9 a ATM 7	Rocas oscuras con alto OH- y moderado/alto Fe <sup>3+</sup> (arcillosas y ferruginosas)
Bianco	Gran descenso de ATM 9 a ATM 10. de ATM 9 a ATM 7 y de ATM 5 a ATM 2	Rocas claras y ricas en OH- y en Fe <sup>3+</sup> (por ej. ferruginosas claras jarosíticas...)
Azul(ciano) claro	Descenso moderado de ATM 9 a ATM 10 y fuerte, de ATM 9 a ATM 7 y de ATM 5 a ATM 2	Rocas con moderado OH- y alto Fe <sup>3+</sup> (por ej. ferruginosas moderadamente arcillosas)
Verde amarillento	Pequeño descenso de ATM 9 a ATM 10; fuerte, de ATM 9 a ATM 7 y bajo, de ATM 5 a ATM 2	Rocas relativamente oscuras, con bajo OH- (o con CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), con o sin Fe <sup>3+</sup> . Terrenos áridos ("desert varnish")
Azul	Descenso moderado a fuerte desde ATM 5 hasta ATM 2	Rocas relativamente claras sin OH- y con poco o ningún Fe <sup>3+</sup>
Negro	Descenso moderado de ATM 10 a ATM 9 y de ATM 9 a ATM 7 y escaso o nulo de ATM 5 a ATM 2	Rocas oscuras sin OH- ni Fe <sup>3+</sup> (por ej. coladas volcánicas oscuras; recubrimientos por "bamiz del desierto"); terrenos inundados (enmascarados digitalmente)

### Cuerpos intrusivos subvolcánicos. Descripción e interpretación petrológicas

Las rocas de los distintos cuerpos aflorantes corresponden a microtonalitas, texturalmente idénticas y composicionalmente muy similares (fig. 8). Las pequeñas diferencias composicionales son debidas a la variación relativa en minerales ferromagnesianos y en cuarzo. El carácter textural es porfídico, seriado, con matriz hipidiomórfica, a veces xenomórfica, de grano fino (fig. 8A). Presentan un 60% aproximado de fenocristales y el 40% restante de matriz. Los fenocristales dominantes, por su abundancia, son los de plagioclasa, en segundo lugar, los de minerales ferromagnesianos (píroxeno, anfíbol y biotita) y, por último, aparecen los de cuarzo. El tamaño de los fenocristales mayores está comprendido normalmente entre 750  $\mu\text{m}$  y 5 mm.

La plagioclasa se encuentra en cristales idiomorfos, con marcada zonación normal a veces. El cuarzo es subidiomorfo y esporádicamente muestra inclusiones de pequeñas plagioclasas y de biotita cloritizada. Los minerales ferromagnesianos están representados por agregados de clorita que pseudomorfizan los cristales idiomorfos originales. Aunque sólo se conservan escasos relictos de biotita primaria, la morfología de los pseudomorfos de mayor tamaño parece corresponder a píroxeno y/o anfíbol. En conjunto, el contenido total de estas fases no supera el 10% del volumen de la roca.

La mesostasis está formada, principalmente, por cuarzo y plagioclasa, de las mismas características que la que constituye los fenocristales. En menor proporción,

se halla biotita cloritizada. El tamaño de la matriz es 75-150  $\mu\text{m}$ . En algún caso, puede observarse feldespato potásico de formación tardía, en cristales intersticiales en la matriz y sobre todo ocupando huecos y miarolas. En este caso, desarrolla cristales de hasta 800  $\mu\text{m}$  de longitud máxima, que presentan contornos subido o idiomorfos y aparecen zonados. Otros componentes que rellenan cavidades miarolíticas, además del feldespato K, son: cuarzo prismático, calcita y clorita vermicular. La calcita suele ocupar el núcleo de las mismas (fase póstuma, fig. 8B). Los constituyentes accesorios son: opacos, apatito, esfena y circón.

**Estado de alteración.** Las diferencias fundamentales entre las distintas microtonalitas estriban, sobre todo, en la intensidad de los procesos de alteración hidrotermal que presentan.

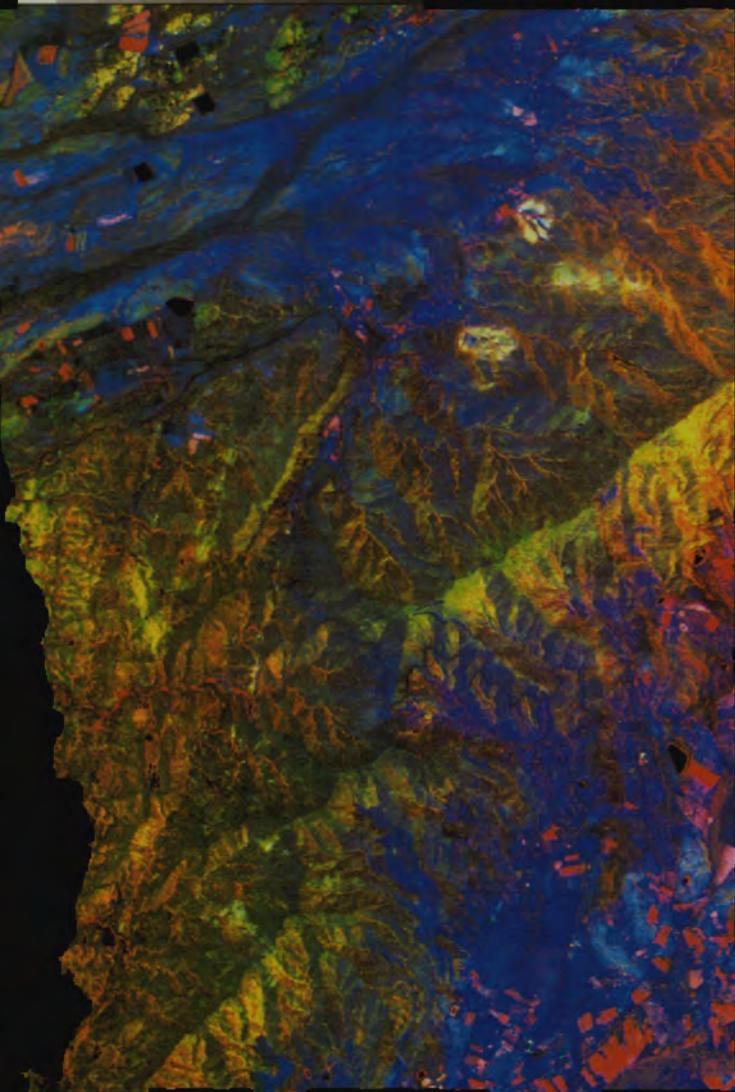
El tipo de ésta es siempre el mismo y consiste en :

- **Cloritización** de las fases ferromagnéticas (biotita, píroxeno y anfíbol). Este fenómeno, en los casos analizados, es prácticamente total. De él derivan una serie de subproductos como: minerales de epidota (clinozoisita, zoisita), carbonatos, sericita y rutilo.

- **Sericitización** general de la plagioclasa (fig. 8C), a menudo total, y alcalinización (**albitización**) de la misma. Esta última sólo es visible cuando la sericitización es parcial y lo permite. En algún caso se ha observado alteración **potásica** (a adularia) de los núcleos de los cristales de plagioclasa.

- **Silicificación** escasa, representada por recrecimientos de los fenocristales de

Figura 7. Imágenes compuestas de falso color *standard* infrarrojo (A, izquierda: canales A TM 7, 5 y 3, en rojo, verde y azul, respectivamente) y de cocientes de canales (B, derecha: ATM 9/ATM 10, rojo; ATM 9/ATM 7, verde; ATM 5/ATM 2, azul). Escala gráfica aproximada representada en ángulo sup. izq. (A). Explicaciones en texto.



cuarzo y corrosión de plagioclasas y por una muy ligera recristalización del cuarzo de la matriz, algunos de cuyos cristales muestran bordes rectilíneos y tendencias granoblásticas (fig. 8A).

La intensidad de la alteración hidrotermal es de grado medio a alto. Aunque no se llega a borrar la textura primaria de la roca, sí pueden observarse pequeñas remodelizaciones de la clorita.

**Xenolitos aluminicos.** En estas rocas se ha detectado la presencia de xenolitos aluminicos, de los que se ha efectuado un estudio petrográfico más detallado, por la importancia que éstos tienen, tanto petrogenética como para el establecimiento de correlaciones. Su aparición es esporádica. En general, presentan formas irregulares, con tendencias ovoides y tamaño de varios milímetros. Muestran los bordes difusos y están coronados por una aureola de productos micáceos, microcristalinos. En los núcleos de estas masas micáceas, se conservan las fases aluminicas, mejor o peor, dependiendo del tamaño del xenolito. Se han podido observar los tipos:

**A.- Xenolitos con espinela + corindón + cordierita.** En la parte interna del xenolito, invadida por la masa de productos micáceos (mica blanca y escasa clorita), se hallan cristales de espinela verde, subidiomorfos, con formas octaédricas. En los núcleos de los cristales de espinela se halla corindón y diasporo. El corindón puede presentarse además en varillas muy finas (fig. 8D).

La cordierita se encuentra en pequeños cristales rodeados de productos micáceos. Incluidos en la espinela se hallan minúsculos componentes opacos y rutilo.

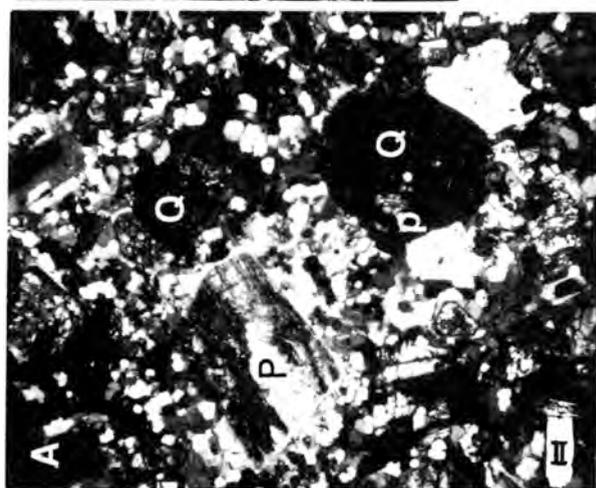
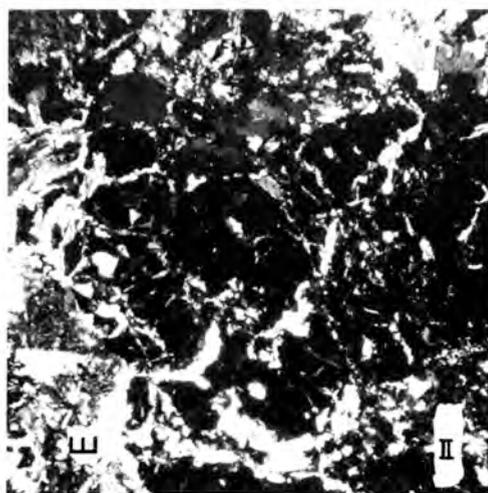
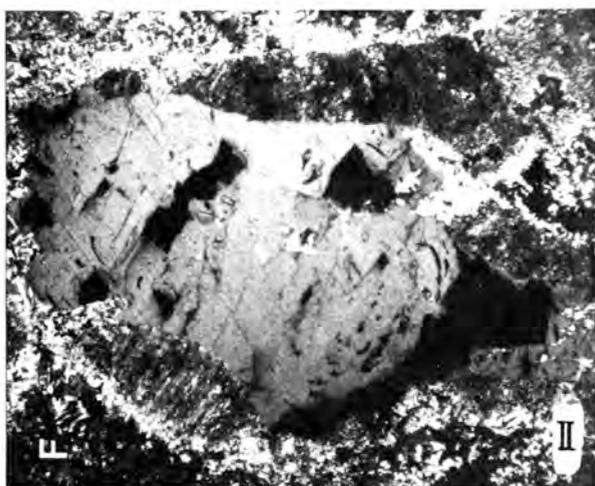
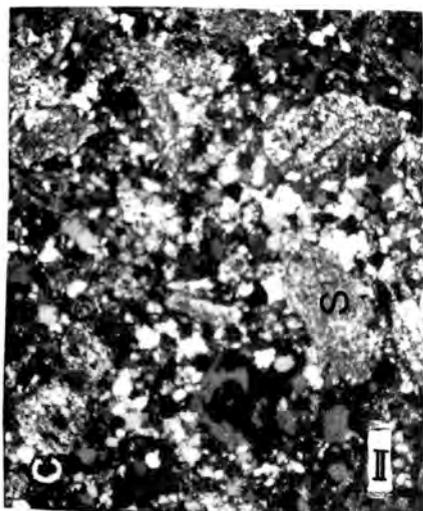
**B.- Xenolitos con granate.** Se trata de un agregado de varios cristales de granate (alguno idiomorfo), fracturados y cementados por feldespato potásico, clorita y sericita (fig 8E). Muestra una orla muy irregular con plagioclasas macladas y con escaso rutilo.

**C.- Xenolitos con andalucita + corindón + sillimanita + espinela.** Es el xenolito de mayor tamaño de los estudiados (aproximadamente 1 cm. de longitud máxima). Presenta una zona externa, formada por productos micáceos, y una zona interna, donde se pueden observar grandes cristales (= 2 mm) de andalucita, rodeados de una corona muy irregular formada por espinela de hábito vermicular y esporádicas madejas de sillimanita (fig. 8F). El corindón, en este caso, se halla en prismas alargados que incluyen rutilo o en cristales esqueléticos invadidos por mica blanca.

**Afinidad magmática.** La presencia de los xenolitos aluminicos (con andalucita, espinela, corindón, sillimanita, granate y cordierita), detectados en este estudio, proporciona una clave muy valiosa para poder relacionar estas rocas con la actividad calcoalcalina potásica-shoshonítica existente en el sector norte del accidente de Carboneras, donde, por otra parte, se encuadran los afloramientos estudiados.

Justamente son las rocas de estas series las que se caracterizan por la presencia de

Figura 8. Pórfidos tonalíticos: Fotomicrografías con luz transmitida (escala gráfica: 100  $\mu$ m, como en fig. 4). **A)** Aspecto general. Fenocristales de cuarzo globular (Q) englobando y corroyendo plagioclasas (P) de la matriz. Muestra GC-8. NX. **B)** Miarola rellena de adularia (a), cuarzo (q), clorita y calcita (c). Muestra GB-15A. NX. **C)** Aspecto de la alteración hidrotermal. Sericitización pseudomórfica de la plagioclasa (s). Muestra GA-4. NX. **D)** Xenolito aluminico. Varillas de corindón (parte central) rodeadas por granos de espinela verde cuyos núcleos están constituidos por corindón y diasporo, todos incluidos en una masa micácea microcristalina (blanco). Muestra GB-15A. NX. **E)** Granates xenolíticos fracturados (negro en la fotografía). Muestra GB-15-B. NX. **F)** Xenolito con andalucita (gran cristal central) con corona irregular de espinela y sillimanita. Borde externo, sericítico. Muestra GB-15-3C. NX.



xenolitos aluminicos con, según los casos, cordierita, granate, espinela, sillimanita y andalucita (López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980).

Dentro de la actividad calcoalcalina potásica-shoshonítica, la ausencia de fenocristales de sanidina en las rocas descritas las aproxima a términos calcoalcalinos potásicos más que a los shoshoníticos.

**Consideraciones petrogenéticas.** El carácter textural, marcadamente porfídico con matriz de grano fino, así como la presencia de abundantes cavidades mirolíticas rellenas de fases minerales de baja T, indican unas condiciones de cristalización someras (nivel intrusivo subvolcánico) y hacen sospechar una estrecha relación entre estas rocas y las rocas volcánicas del área.

La actividad hidrotermal, más o menos generalizada, que da lugar a la desestabilización de la paragénesis primaria, indica una importante circulación de fluidos, capaces de transportar concentraciones metálicas.

La presencia de los mencionados xenolitos, cuya abundancia en fases aluminicas permite interpretarlos como de origen *residual*, pone de manifiesto una clara participación cortical en la generación de estos magmas, bien de forma absoluta: fusión de la corteza exclusivamente, bien de forma parcial: magma de origen mantélico que funde parte de la corteza, asimilándola y contaminándose.

## Conclusiones

Las mineralizaciones estanníferas de Lomo de Bas -filonianas, constituidas esencialmente por cuarzo, limonita, hematites, casiterita xiloide, caolinita, alunita y jarosita, y controladas por fracturas E-O, 60°S y N60°E, subverticales, en terrenos paleozoicos metamórficos- se relacionan con concentraciones de metales nobles (Au, Ag) y de sulfuros, dominantes en profundidad. Los metales nobles sufren en superficie una redistribución supergénica, asociada a la

limonitización.

La génesis de estas mineralizaciones se explica por el emplazamiento somero de un pórfido tonalítico Tortoniense (?) que produce una intensa actividad hidrotermal, manifiesta por las alteraciones del cuerpo intrusivo (propilítica-fílica) y del encajante (argilítica a argilítica avanzada), así como por el relleno filoniano. Parece tratarse, pues, de un sistema *porphyry* sometido a una brusca transición hacia condiciones epitermales en superficie. El acusado efecto de solape (*telescoping*), fácilmente explicable por el nivel somero de la intrusión, se manifiesta en la superposición y reemplazamiento parcial de las sucesivas paragénesis hidrotermales, vbgr. en la coexistencia local de sulfuros y óxidos (pirita-hematites-casiterita), etc. Algunos rasgos texturales de la mineralización sugieren procesos explosivos locales, de sobrepresión de fluidos y/o ebullición, manifestaciones incipientes de fenómenos generalizados en los sistemas epitermales, vb.gr. en el distrito minero aurífero de Rodalquilar (Almería).

No se han constatado por ahora las fases estanníferas sulfuradas presentes en los pórfidos estanníferos bolivianos (tipo *porphyry tin* de Sillitoe et al., 1975); en cambio, la asociación Sn-Au sugiere una nueva analogía (geoquímica) con el distrito de Rodalquilar (Sierra y Leal, 1968), en el que, además, el oro se descubrió también sobre filones explotados inicialmente para Pb-(Zn-Ag). Asimismo, existen ciertas similitudes con distritos como los de Cabo de Gata, Carboneras (Mina Palai), Mazarrón (Morales & Fenoll, 1990), Herrerías-Sierra Almagrera (Martínez Frías et al., 1988) o el bien conocido de Sierra de Cartagena, todos ellos en la misma región volcánica, cuyo análisis comparativo sería de interés.

La exploración por sensores remotos, que ha permitido detectar los procesos de alteración y situar la intrusión citada, ha demostrado ser una herramienta poderosa,

unida a una conceptualización metalogénica coherente, para la exploración. Finalmente, el estudio petrológico del cuerpo intrusivo, al poner de manifiesto su afinidad con las manifestaciones volcánicas calcoalcalinas potásicas neógenas del SE español, sugiere que las perspectivas y metodología de exploración para este tipo de concentraciones pueden extenderse a todo el área, desde Cabo de Gata hasta Cartagena, bien caracterizada como provincia metalogénica, con importantes metalotectos (Au-Ag-Pb-Zn-Cu-Sn). Entre éstos hay que considerar no sólo las volcanitas neógenas (concentraciones en rocas volcánicas, como las de C. Gata o Rodalquilar) e intrusiones relacionadas (pórfidos), sino también el encajante metamórfico y, especialmente, carbonatado (posibles concentraciones epitermales *sediment-hosted* o en rocas sedimentarias, tipo Carlin). Estas conclusiones preliminares han de ser contrastadas y precisadas con los resultados de los trabajos en curso.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a ENADIMSA/DGM la autorización para publicar el presente trabajo y a A. Sánchez (ITGE) la información facilitada acerca de los trabajos realizados anteriormente. Desean manifestar, además, su gratitud personal a su compañero J.I. Llanderas (E.N. Adaro), Director del Proyecto Sureste, por su generoso apoyo.

#### Referencias

- Alvarez Lobato F. (1984). Las Unidades Alpujarrides y Nevado-Filábrides del Sector Aguilas-Mazarrón, C. Béticas Orientales. Nota preliminar en: CAICYT/CSIC. El Borde Mediterráneo Español: Evolución del Orógeno Bético-Geodinámica de las Depresiones Neógenas. Granada, p. 30-32.
- Argüelles A (1986). Estudios Petrográficos para el Proyecto Lomo de Bas (Murcia). Inf. Int., E.N. Adaro.
- Arribas A., Moro C., Ovejero G., Santiago L. (1984). El Sn asociado al subvolcanismo Neógeno de la Crisoleja, Sierra de Cartagena (Cordilleras Béticas). I. *Congr. Esp. de Geología, (Segovia)*, t. II, p. 403-414.
- Blain C.F., Andrew R.L. (1977) Sulphide Weathering and the Evaluation of Gossans in Mineral Exploration. *Minerals Sci. Engn.* 2, p. 119-150.
- Blanchard R. (1968) Interpretation of Leached Outcrops. *Nevada Bur. Mines, Bull.* 66, 166 p.
- Corbella J.H. (1969). Etude Géologique de la Sierra de las Moreras (Prov. Murcia, Espagne). Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Paris, 156 p.
- Durand Delga M. (1963) Essai sur la structure des domaines émergées autour de la Méditerranée occidentale. *Geol. Rund.*, 53, p. 534-535.
- Espinosa J.S., Martín Vivaldi J.M., Martín Alafont J.M., Pereda M. (1974). Mapa Geológico de España, 1:50.000. Hojas 997 (Aguilas) y 997 bis (Cope) y memorias.
- Fernex F. (1965). L'Origine Probable de certains elements structuraux des zones internes des Cordillères Bétiques orientales (Espagne méridionale). *Bull. Soc. Geol. France*, 7-7, p. 511-520.
- Guilbert J.M., Allison A.F., Stults A.H., Suchomel B.J. (1986). Quantitative Alteration Mapping, an analytical Technique in Mineral Deposit Evaluation. *Econ. Geol.* (in prep.). In: Guilbert J.M., Park C.F. Jr. (1986). The Geology of Ore Deposits, Freeman, p. 186-187.
- IGME (1982) Investigación Previa para Sn y otras sustancias en la zona de Lomo de Bas, Aguilas. Inf.Interno.
- IGME (1984) Evaluación Previa de las Posibilidades Mineras de Sn en la Reserva a favor del Estado, denominada Lomo de Bas. Inf. Interno.

- ITGE (en Prensa). Revisión del Mapa Metalogenético de España, 1:200.000, H. 79. Murcia.
- Lopez Ruiz, J. y Rodriguez Badiola, E. (1980). La región volcánica neógena del Sureste de España. *Estudios Geol.* 36, 5-63.
- Martinez Frias J., García Guinea J., López Ruiz J., López García J.A. (1988). Contribución al estudio de la Metalogenia del Sector de Herrerías-Sierra Almagrera. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 11-2, p. 128.
- Morales S., Fenoll P. (1990). Mineralizaciones de Pb-Zn-(Ag) asociadas a rocas volcánicas del distrito de Mazarrón (Murcia). *Geoquímica y Metalogenia. X Reunión S.E.M., Oviedo. Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 13-1, p. 58.
- Sierra J., Leal G. (1968). El distrito aurífero de Rodalquilar, Cabo de Gata. *Geología, metalogenia, geoquímica e investigación minera. Inf. Int. E.N. Adaro. Madrid.*
- Sillitoe R.H., Halls C., Grant J.N. (1975). Porphyry Tin Deposits in Bolivia. *Econ. Geol.*, 70, p. 913-927.
- Taylor R.C. (1979) *Geology of Tin Deposits* Elsevier, Amsterdam, 543 p.

## Las mineralizaciones de Caolín de Puebla de Montalbán (Toledo)

Paloma BERNABEU GONZALEZ (1), Magdalena RODAS GONZALEZ (1), J. Ramón MAS MAYORAL (2)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Geología. Universidad Complutense de Madrid. 28040 MADRID

(2) Dpto. Estratigrafía. Facultad de Geología. Universidad Complutense de Madrid. 28040 MADRID

**Abstract:** Three thick kaolin ore deposits are located near Puebla de Montalbán (Toledo, Central Spain) in relationship with the saprolite developed over the Hercynian basement which is fossilized by the Paleogene detrital facies (essentially kaolinitic sands) of the Southwestern border of the Tajo Basin.

Quality of the different ore deposits is very irregular as the saprolitic mineralization was weathering-controlled being associated to pockets in relationship with zones where the granitic basement was more altered. Generally the kaolin obtained from these ore deposits is quite pure. Mean composition consists of: 12-18% of quartz, 60-80% of phyllosilicates, 2-5% of opal, and sometimes traces of feldspars. Phyllosilicates consist of: 60-80% of kaolinite, 30-35% of smectite and 0-10% of illite.

Characteristics of this kaolinite are high titanium and low iron contents, and a high degree of crystallinity and a very ordered arrangement.

Genetic processes of these kaolinite ore deposits are related to an intense and long episode of weathering affecting to granitic basement during Early Paleogene, and even Late Cretaceous time.

**Resumen:** En La Puebla de Montalbán (Provincia de Toledo) se encuentran tres yacimientos de caolín de gran potencia. Estas mineralizaciones están relacionadas con el zócalo hercínico que constituye el basamento rígido de la cuenca del Tajo, sobre el que yacen los materiales detríticos que representan el comienzo de la sedimentación continental en la cuenca.

Se trata de yacimientos muy irregulares en cuanto a su calidad y distribución por encontrarse la mineralización en bolsadas. La composición media de estas mineralizaciones varía entre el 12% y el 18% de cuarzo, 60% y 80% de filosilicatos, 2% y 5% de ópalo y pequeñas cantidades (0% a 10%) de feldspatos. Como filosilicatos se presentan de un 60% a un 80% de caolinita; de un 30% a un 35% de esmectita y de 0% a 10% de illita. La caolinita posee altos contenidos en titanio y bajos en hierro, teniendo una estructura altamente ordenada y elevados índices de cristalinidad. Los procesos genéticos que dan lugar a la formación del caolín están relacionados con la intensa meteorización química sufrida por el material granítico hercínico, durante el Paleógeno o, incluso, en el Cretácico Superior.

**Palabras clave:** caolín, meteorización, paleógeno, Puebla de Montalbán.

## Introducción

Es un hecho frecuente tanto en la cuenca del Duero como en la del Tajo que los primeros depósitos del Terciario, sin descartar su posible inclusión en el Cretácico terminal, estén caracterizados por la presencia de caolinita (Jimenez Fuentes, 1983; Blanco y Cantano, 1983; Bustillo y Martín-Serrano, 1980; Fernández-García et al., 1989).

En la zona estudiada aparecen importantes mineralizaciones de caolín asociadas al zócalo hercínico. Cano Parrilla (1971) y Galán (1972) analizaron dos (Vallehermoso I y Vallehermoso II) de los tres yacimientos existentes hoy en día en esta zona, y ligaron su génesis a procesos de tipo hidrotermal. Más recientemente, González et al. (1988) estudian los materiales caoliniticos de esta misma zona, centrándose en las canteras Blanca Nieves (denominada en este trabajo Vallehermoso I) y Palmira II, y relacionan su génesis con climas tropicales. No obstante, apuntan que la disposición de los minerales a lo largo del perfil de alteración parece vincularse a la circulación de aguas en profundidad.

Las concentraciones de caolín están relacionadas con el zócalo hercínico, por tanto, no son un fenómeno aislado; se encuentran tanto en la cuenca del Tajo como en la cuenca del Duero, en la base de los depósitos del Paleógeno Inferior, en posiciones estratigráficas equivalentes a las de los aquí estudiados (Fernández-García et al., 1988; Rodas et al, in litt).

Marfil et al. (1980), reconocen procesos de caolinización en relación con el zócalo hercínico en la provincia de Avila, y corroboran la génesis hidrotermal inicialmente dada para estos materiales (Ubanell et al., 1978).

Blanco y Cantano (1983), estudian la mineralogía y origen de este tipo de alteritas en la cuenca del Duero, a las que se asocian procesos de silicificación, dando para ellas, un origen por circulación de

aguas meteóricas.

Igualmente, Molina et al. (1987) atribuyen a procesos de meteorización la alteración que afecta al zócalo hercínico; observando bajo los sedimentos paleocenos, perfiles de alteración en los que el mineral de la arcilla dominante es la caolinita.

En el Paleoceno de Avila, Salamanca y Zamora, se reconoce asimismo un nivel de alteración que da lugar a grandes concentraciones de caolín (Molina, 1980). En 1986, Molina y otros autores determinan la mineralogía de las arcillas para uno de estos perfiles de alteración del granito hercínico, en Salamanca, y encuentran caolinita y esmectita como principales filosilicatos, llegando a concluir que la proporción de caolinita aumenta con el grado de meteorización de los minerales primarios.

El objetivo fundamental de este trabajo es la caracterización de los materiales que constituyen las primeras etapas de la sedimentación continental en el borde suroccidental de la cuenca del Tajo y, mediante la interpretación de los resultados obtenidos, determinar las condiciones de formación de las caolinitas.

Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación financiado por la CAICYT que abarca los materiales detríticos paleógenos de las cuencas del Tajo y el Duero.

Los yacimientos estudiados se encuentran en la provincia de Toledo, y se localizan en los términos municipales de La Puebla de Montalbán y San Martín de Montalbán (fig. 1).

## Marco geológico y características sedimentológicas de las unidades diferenciadas

A grandes rasgos se pueden dividir los materiales aflorantes en esta región, en dos unidades: el zócalo compuesto por materiales paleozoicos, y un relleno terciario que en este área está representado por los sedimentos basales del Paleógeno, sobre los que

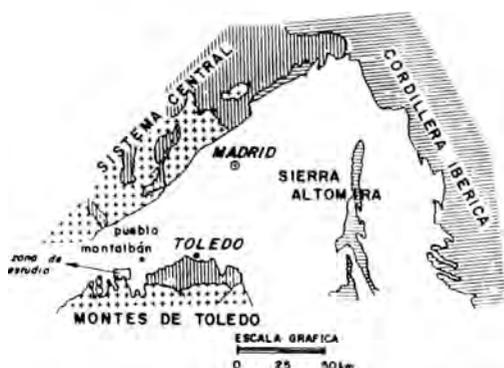


Figura 1. Situación geográfica de la zona de estudio.

se disponen, discordantemente los materiales neógenos.

Los yacimientos estudiados están relacionados con el zócalo hercínico, constituido por rocas ígneas de tipo granítico y gneásicas y afectadas por fuertes procesos de fracturación en bloques (Fig. 2).

Sobre él yacen los materiales detríticos que representan el inicio de la sedimenta-

ción continental en la cuenca. En ellos se pueden distinguir, en función de sus características sedimentológicas y mineralógicas, tanto en la cuenca del Tajo como en la del Duero, cuatro unidades litoestratigráficas (T11, T12, T21 y T22) agrupadas en dos secuencias deposicionales (T1 y T2) (Fernández et al., 1989; Bernabéu, 1990; Rodas et al., in litt). Hay que destacar que en la zona de estudio, donde se localizan estas mineralizaciones, no se ha reconocido la unidad T22 (Fig. 3).

La **unidad T11** se apoya directamente sobre el zócalo y está constituida por arenas caoliníticas cementadas, alternantes con niveles arcillosos, que se han interpretado como un sistema aluvial braided de arenas, con predominio del canal frente a la llanura de inundación, ajustándose al modelo Saskatchewan (Cant y Walker, 1978), perteneciente posiblemente a un sistema de abanicos aluviales húmedos. Mineralógicamente, esta unidad está caracterizada por caolinita (62%) y esmectita (38%) como minerales de la arcilla y cuarzo (43%), filosili-

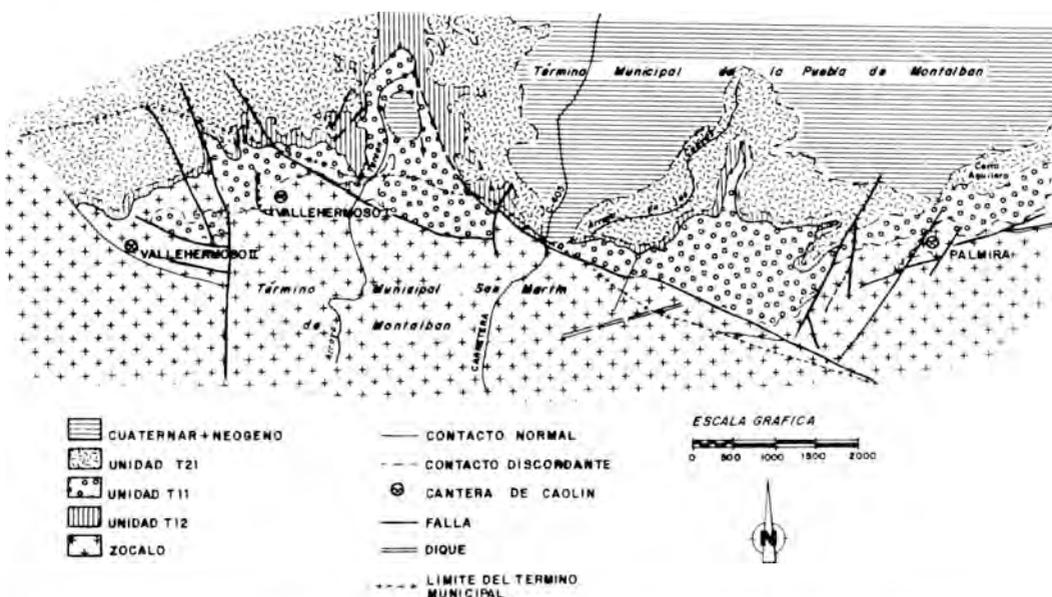


Figura 2. Esquema geológico de la zona de estudio y emplazamiento de las canteras de caolín.

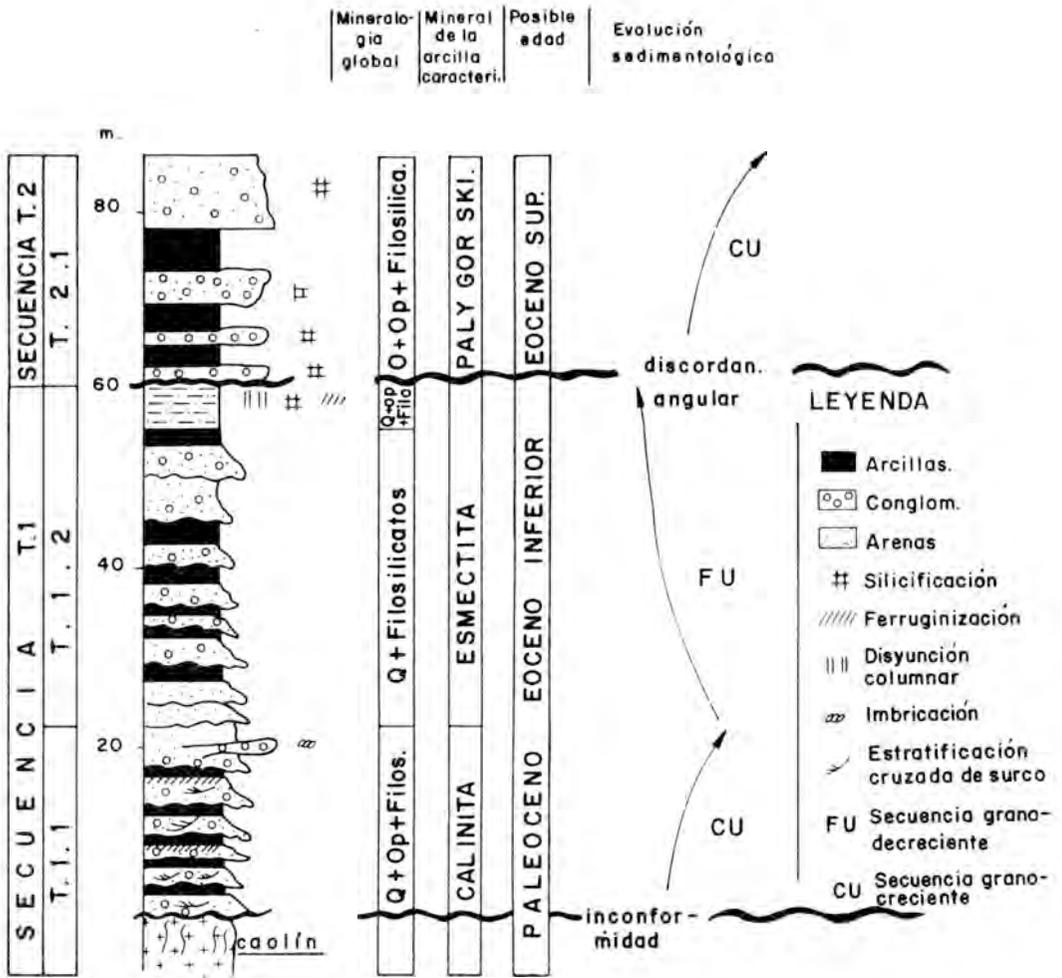


Figura 3. Columna estratigráfica general de los materiales estudiados, indicando la mineralogía global y de arcillas, y la posible edad de cada unidad, así como la evolución sedimentológica.

catos (39%) y ópalo (18%) en cuanto a su mineralogía global.

La **Unidad T12** está constituida fundamentalmente por arenas cuarzosas, no compactadas, alternantes con niveles arcillosos que corresponden a sedimentos de zonas más distales de un sistema aluvial de baja sinuosidad. La composición mineralógica global de estos materiales es: 74% de cuarzo, 20% de filosilicatos y 7% de fel-

despatos, siendo la esmectita (79%) el mineral de la arcilla característico, que se presenta asociado a caolinita (9%) e illita (12%).

La **Unidad T21** representa la base de la secuencia deposicional T2, de la que es la única unidad que aflora en esta zona. Es de naturaleza conglomerática y representa a una sedimentación mediante sistemas de abanicos aluviales de clima árido a semiá-

rido. Mineralógicamente esta unidad está caracterizada por cuarzo (42%), filosilicatos (16%) y opalo CT (42%), siendo palygorskita y esmectita, en proporciones variables, los minerales de la arcilla que lo forman. Estos materiales han sufrido unos fuertes procesos de silicificación y se presentan endurecidos, dando resaltes que pueden continuarse por toda la zona.

### Metodología y características de los yacimientos

Tras un reconocimiento de campo se seleccionaron los puntos donde las condiciones de afloramiento permitían el levantamiento de columnas estratigráficas en las que se incluyen los yacimientos de caolín existentes en la zona.

A lo largo de las columnas realizadas se tomaron muestras en cada uno de los tramos diferenciados. Asimismo se procedió a la toma de muestras en las distintas yacimientos de caolín centrando la atención en la cantera Palmira II, actualmente en explotación, en que se tomó una muestra de cada uno de los niveles diferenciados.

El estudio mineralógico de las muestras, se realizó por **Difracción de Rayos X** tanto para la mineralogía global como para las fracciones menores de 20 y 2  $\mu\text{m}$ . Para el análisis de la muestra total se tomó una porción de la misma, molida y tamizada a tamaño superior a 53  $\mu\text{m}$  y, en el caso de las distintas fracciones arcillosas, la extracción se realizó mediante decantación, preparando agregados orientados que se sometieron a distintos tratamientos (solvatación con líquidos orgánicos, calentamiento a 550°C, etc) con el fin de diferenciar los filosilicatos presentes.

También se usó la técnica de difracción de rayos X en la determinación de algunos parámetros cristaloquímicos, como el politipo de la caolinita (Galán y Espinosa, 1974) o su cristalinidad (Hinckley, 1963).

Dada la importancia del yacimiento de

caolín Palmira II, en las muestras tomadas en el nivel más ampliamente desarrollado del mismo se realizaron además:

- **Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico** de la fracción arcillosa, con el fin de determinar, apoyado con otras técnicas, el tipo de la caolinita presente.

- **Microscopía Electrónica de Barriado (SEM) y Transmisión (TEM)**. Se usaron para el estudio de la morfología, textura y tamaño de los cristales de la caolinita así como las relaciones de ésta con otros minerales, tanto en la muestra global como en las fracciones arcillosas.

- **Análisis Químicos**. Se determinaron: pérdida de peso por calcinación,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ .

Las mineralizaciones de caolín estudiadas forman parte de la unidad T11, anteriormente descrita y están relacionadas con la alteración del zócalo granítico que representa la base de la misma. El caolín aparece concentrado en potentes niveles que constituyen la explotación, así como formando parte de las arenas de esta unidad.

De las tres canteras (Vallehermoso I, Vallermoso II y Palmira II) existentes en la zona, sólo Palmira II continua actualmente en explotación. Los niveles explotados tienen un espesor medio de 10 m y están constituidos por un material granítico fuertemente alterado.

La mineralización Palmira II constituye un yacimiento de grandes dimensiones pero irregular en cuanto a su calidad ya que el caolín más puro aparece en bolsadas, concentrándose en la zona más superficial y aumentando las impurezas hacia la base. Además se observan también variaciones laterales intercalándose algunos niveles esmectíticos, con menor proporción de caolinita en su composición, tal como se observa en la tabla I.

Los componentes fundamentales del caolín del nivel más puro y más ampliamente representado en la cantera Palmira II son: cuarzo (12%), filosilicatos (86%) y opalo CT (2%). En cuanto a los filosilica-

Tabla I. Composición de la mineralogía de las arcillas para cada uno de los niveles de caolín de la cantera Palmira II.

Muestra	Nivel	%Esmect.	%Caol.	%Illit.
Ca.C.04	Caolín puro	5	95	<5
Ca.C.03	Esmect.	65	35	<5
C.B.	Base	10	80	10
C.V.	Caolín verde	35	25	40
Ca.C.05	Esmect.	60	25	15

tos dominantes, son la esmectita y la caolinita, en proporciones de 20% y 80%, respectivamente.

En las canteras Vallehermoso I, y Vallehermoso II la proporción de cuarzo oscila alrededor del 18%, un 5% de ópalo CT, y alrededor de 10% de feldespatos. El resto (60 a 80%) está constituido por filossilicatos, entre los que predomina la caolinita (60-70%), y con proporciones de esmectita entre el 30 y el 40%; ocasionalmente aparece illita que no supera el 10% de media.

El politipo de la caolinita presente en Palmira II y determinado por DRX, corresponde al 3T (Caolinita Triclínica) (Galán y Espinosa, 1974). Esta caolinita muestra elevados índices de cristalinidad (Índice de Hinckley=1.5). Estos datos han sido confirmados mediante Análisis Térmico Diferencial, en que se observa un efecto endotérmico agudo aproximadamente a 521°C y otro, exotérmico hacia los 991°C, lo que indica un alto grado de ordenación en la estructura (Holdridge y Vaughan, 1957).

La caolinita de Vallehermoso I y Vallehermoso II corresponde al politipo T-pd (Galán y Espinosa, 1974) y presenta índices de Hinckley de 0.8-1.7, respectivamente.

El estudio por microscopía electrónica de barrido indica que la caolinita de Palmira II presenta cristales pseudohexagonales, que no superan las 4  $\mu\text{m}$ , con sus caras per-

fectamente desarrolladas, y que pueden aparecer aislados (Fig. 4a) o bien formando las típicas texturas en acordeón (Fig. 4b). Por lo tanto, las características morfológicas concuerdan con las de las caolinitas con estructura ordenada y alta cristalinidad (Keller, 1975a y 1975b).

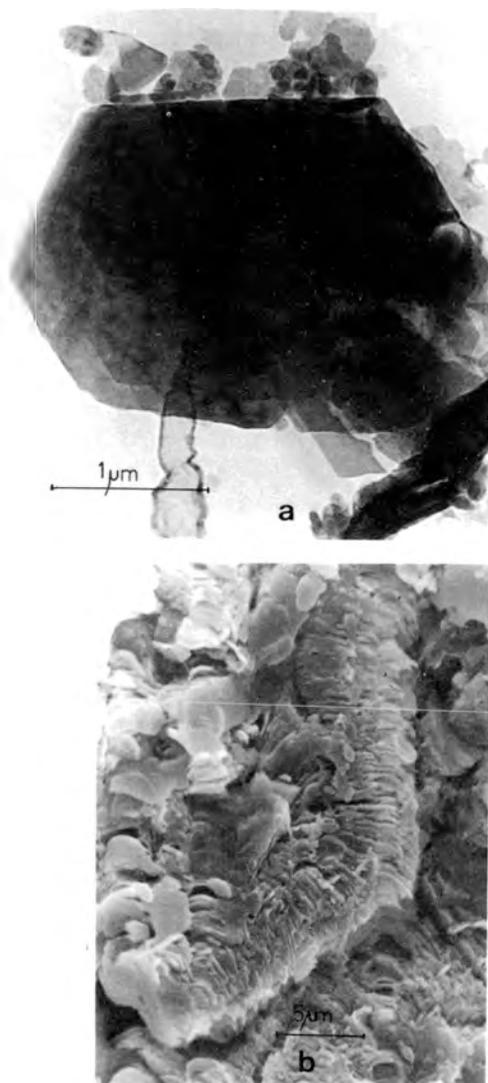


Figura 4. a. Cristales de caolinita de la cantera Palmira II. b: Cristales de caolinita con textura en acordeón. Palmira II.

La composición química del caolín de la cantera Palmira II se muestra en la tabla II. Es de resaltar el bajo contenido en sodio (0.19%), así como en hierro, calcio y magnesio. Sin embargo, la proporción de potasio procedente de los feldespatos que forman el granito inicial es elevada (2.37%). Es importante también el contenido en titanio, próximo al 1%, algo más elevado que lo habitual para este tipo de caolinitas (Galán y Espinosa, 1974).

Por otra parte el enriquecimiento en sílice es atribuible tanto al cuarzo como al ópalo CT que forman parte de este caolín.

#### Condiciones de formación de la caolinita. Discusión

La evolución paleoambiental pasa por una primera etapa en que el clima debía de ser tropical, con lo que la descarga hídrica sería muy importante, favoreciendo el desarrollo, en sectores proximales, de sistemas braided, así como la formación de caolinita. Más tarde, y de forma gradual, el contraste estacional se fue haciendo más acusado, con estaciones secas más prolongadas (Jimenez Fuentes, 1974) siendo, entonces, la esmectita el mineral de la arcilla estable. Posteriormente, y de forma brusca, cambian las condiciones climáticas, estableciéndose un clima árido a semiárido (Fernández-García et al., 1989) caracterizado por la sedimentación en forma de abanicos aluviales áridos y fenómenos de evaporación intensa (Bernabéu, 1990). Se observa, por lo tanto, una tendencia progresiva hacia la aridez (Portero y Aznar, 1984; Arribas, 1983; Jimenez Fuentes, 1974; Rodas et al., in litt; Bernabéu, 1990 ...).

El caolín puede presentarse en depósitos tanto de origen primario como secundario.

Los caolines de origen primario son los formados in situ por la alteración de rocas cristalinas tales como granitos o riolitas. Esta alteración puede ser consecuencia de la acción de procesos superficiales de

meteorización química o bien debida a la circulación de aguas hidrotermales.

Los caolines secundarios, también llamados de origen sedimentario, son consecuencia del dismantelamiento de niveles caoliníticos previos que sufren procesos de erosión, transporte y deposición en zonas más o menos alejadas del depósito inicial.

La caolinita es un mineral compuesto fundamentalmente por  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ambos óxidos, bajo el rango de pH común en la naturaleza (pH=4-9) son débilmente solubles. Sin embargo, la solubilidad y movilidad de los elementos alcalinos y alcalinotérreos es bastante más elevada. Ello hace que rocas graníticas o riolíticas, sometidas a un fuerte lavado bien sea por la acción de aguas hidrotermales o meteóricas, podrán dar lugar a materiales enriquecidos en  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y empobrecidos en elementos alcalinos y alcalinotérreos.

En ambos casos, el mecanismo fundamental es la hidrólisis de feldespatos, que libera los elementos necesarios para la formación de caolinita, bien directamente, bien mediante la formación de una fase micácea previa. En la primera de estas vías hay destrucción total del mineral original y el paso a caolinita se da mediante formas desordenadas, mientras que en el segundo caso la destrucción no es total; primero se forma la mica y, posteriormente, en medio ácido tendrá lugar la formación de la caolinita (Galán, 1972). En los yacimientos de origen superficial es más frecuente la transformación por la primera vía. Por ello se pensó que las caolinitas de mayor cristalinidad corresponderían a un origen hidrotermal, no obstante, cuando los procesos de alteración meteórica son muy intensos puede obtenerse una cristalinidad elevada (Galán, 1972).

Para que la caolinización se produzca por acción de aguas superficiales han de darse unas condiciones climáticas tropicales (Singer, 1980; Singer, 1984), con un intenso drenaje. Asimismo, la composición de la roca original ha de ser tal que libere

Tabla II. Análisis químicos de una muestra de caolín de la cantera Palmira II.

SiO <sub>2</sub>	62.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.44
MgO	0.59
CaO	0.81
Na <sub>2</sub> O	0.19
K <sub>2</sub> O	2.36
TiO <sub>2</sub>	0.98
Pérdida por calcinación	7.40

los cationes necesarios para la formación de caolinita.

Cuando la caolinita se ha originado por acción de aguas hidrotermales suele estar asociada a fracturas y su enriquecimiento será siguiendo una vía ascendente, contraria a la que seguiría de haberse formado por meteorización (Galán, 1972).

La génesis sedimentaria de los caolines consiste en la acumulación de materiales caoliníticos que son erosionados y transportados, llegando a la cuenca sedimentaria sin que los minerales de la arcilla sufran transformaciones. Son los llamados caolines heredados. Corresponden a lo que Millot (1964) denomina facies siderolíticas.

En la zona de Puebla de Montalbán encontramos dos tipos de depósitos de caolinita de diferentes características y génesis.

Por un lado, se presentan concentraciones de caolín explotable en varios puntos y, por otro, unas arenas caoliníticas que aparecen sobre los depósitos de caolín y que constituyen la unidad T11.

El primero de ellos se ha generado como consecuencia de la meteorización química sufrida por el material granítico hercínico durante las primeras etapas del Terciario (Paleoceno) o, incluso, en el Cretácico

Superior, favorecido por el clima húmedo y cálido reinante.

Estos procesos fueron muy intensos o se prolongaron durante mucho tiempo, dada la alta cristalinidad que presenta la caolinita y su composición química, rica en titanio (poco móvil) y pobre en hierro.

Estas mineralizaciones están por lo tanto, muy relacionadas con la composición mineralógica de la roca inicial, a partir de la cual se forman. Así, en aquellos puntos en que el zócalo aflorante es genésico, aunque éste ha sido afectado por los mismos procesos de alteración, el resultado de ésta no ha dado lugar a concentraciones de caolín. Sin embargo, cuando el material inicial es granítico, más rico en feldespatos, la alteración da lugar a caolinita como mineral de la arcilla fundamental (Bernabéu et al., 1989; Bernabéu, 1990).

Una segunda etapa supone el desmantelamiento de la superficie de alteración mediante transporte y sedimentación bajo un sistema aluvial de tipo braided, depositándose así las arenas caoliníticas que constituyen la unidad T11 (fig. 5).

La caolinita que forma estas arenas es, por lo tanto, una caolinita heredada de las formadas anteriormente en otras zonas de la cuenca (Fernández-García et al., 1988) y por esto presenta una menor cristalinidad que en los casos anteriores ya que ha sufrido procesos de degradación durante su transporte.

Estos materiales son, en parte, responsables de la conservación del saprolito de alteración ya que se sitúan sobre él, fosilizándole.

## Conclusiones

Las conclusiones que podemos obtener de este trabajo no pueden aislarse de la evolución sedimentológica sufrida por la cuenca del Tajo durante este periodo.

En el área de estudio la caolinita se presenta concentrada de dos maneras: ligada a procesos de alteración del zócalo y

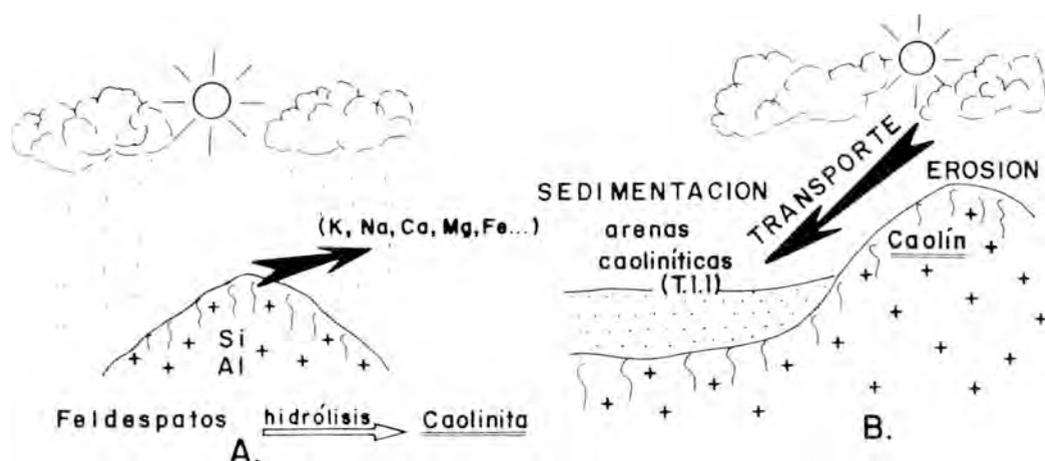


Figura 5. Génesis de la caolinita. A. Alteración del zócalo granítico. B. dismantelamiento del saprolito de alteración.

formando parte de las arenas que constituyen la unidad T11. Esta unidad es de naturaleza arenosa y su medio deposicional se ha interpretado como correspondiente a un sistema aluvial de tipo braided. En el primer caso, da lugar a potentes yacimientos, generados como consecuencia de la hidrólisis de feldespatos del zócalo granítico, debida a la circulación de aguas meteóricas en un clima tropical. Estos procesos de caolinización están en función de la mineralogía inicial del zócalo.

En el segundo caso, su génesis está ligada al dismantelamiento del saprolito de alteración, originado previamente por los procesos de lavado anteriormente descritos.

### Referencias

Arribas, M.E.; Díaz Molina, M.; López Martínez, N.; Portero, J.M. (1983). El abnco aluvial paleógeno de Beleña de Sorbe (Cuenca del Tajo): facies, relaciones espaciales y evolución. *X Congreso Nacional de Sedimentología. Comunicaciones*.

Bernabeu González, P. (1990). Evolución sedimentológica y mineralógica de los

materiales paleógenos en el borde suroccidental de la cuenca del Tajo (Puebla de Montalbán, Toledo). *Tesis de licenciatura*. Universidad Complutense de Madrid.

Bernabeu, P., Rodas, M., Mas, J.R., Garzón, M.G., Luque, F.J. (1989). Kaolinization processes associated with the Paleogene sediments in the southern area of the Tajo basin. *Res. Congr. Hispano-Luso de arcillas*. Aveiro (Portugal).

Blanco, J.A.; Cantano, M. (1983). Silification contemporaine a la sédimentation dans l'unité basale du Paleogène du Bassin Tertiaire du Duero (Espagne). *Scien. Géolog. Mémoire*, 72, 7-18. Strasbourg.

Bustillo, M.A.; Martín Serrano, A. (1980). Caracterización y significado de las rocas silíceas y ferruginizadas del Paleoceno de Zamora. *Tecniterrae*, 36.

Cano, M.A. (1971). Estudio de los yacimientos de caolín de Lage y San Martín de Montalbán. *Tesis de Licenciatura*. Univ. Complutense.

Cant, J.D., Walker, R.G. (1978). Fluvial processes and facies sequences in the sandy braided South Saskatchewan

- River, Canada. *Sedimentology*, 25, 635-648.
- Fernández, P., Mas, J.R., Rodas, M., Luque, F.J., Garzón, M.G. (1989). Los depósitos aluviales del Paleógeno basal, en el sector suroriental de la cuenca del Duero (provincia de Segovia): evolución y minerales de la arcilla característicos. *Estudios geológicos*, 45, 27-43.
- Galan, E. (1972). Caolines españoles: geología, mineralogía y génesis. Tesis doctoral. Ed. *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* (1973-1975).
- Galan, E., Espinosa, J. (1974). El caolín en España. Características, identificación y ensayos cerámicos. Ed. *Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 230 pp.
- González, J.A., López Azcona, M.C., Asensio, I. (1988). Los conjuntos alteríticos del borde septentrional de los Montes de Toledo. *Rev. Mat. Proc. Geol.*, 6, 239-264.
- Hinckley, D.N. (1963). Variation in crystallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays and Clay Minerals*, 11, 229-235.
- Holdridge, D.A., Vaughan, F. (1957). The kaolin group: kandites. In: "The DTA investigation of clays" (Mackenzie ed., 1957) Cap. IV, 99-137. *Mineralogical Society*, London.
- Jiménez Fuentes, E. (1974). Iniciación al estudio de la climatología del Paleógeno de la cuenca del Duero y su posible relación con el resto de la Península Ibérica. *Boletín Geológico y Minero*. T. LXXXV, 518-524.
- Keller, W.D. (1976 a). Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments of origin. I. *Clays and Clay Minerals*, 24, 107-113.
- Keller, W.D. (1976 b). Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments. II. *Clays and Clay Minerals*, 24, 114-117.
- Marfil, R., Bustillo, M.A., García Palacios, M.C. (1980). Morfología y génesis de caolinitas en rocas silicificadas de la provincia de Avila (España). *Clay Minerals*, 15, 249-262.
- Millot, G. (1964). Géologie des argiles. Ed. *Masson et cie*. Paris.
- Molina, E., Blanco, J.A., Pellitero, E., Cantano, M. (1986). Weathering processes and morphological evolution of the Spanish Hercynian Massif. *Int. Geomorph.*, II, 957-977. Ed. Garnier.
- Molina, E., Blanco, J.A., Pellitero, E., Cantano, M., Jorda, J. (1985). Esquema sobre la evolución del relieve del Macizo Hespérico en su sector castellano-extremeño. *Studia Geologica Salmanticensis*. n. XX, 115-126.
- Nemecz, E. (1981). Clay Minerals. Cap. II. Identification of Clay Minerals. 1.1a. Identification of Kandites. *Akademiai Kiadó Budapest*, 306-324.
- Portero, J.M., Aznar, J.M. (1984). Evolución morfotectónica y sedimentación terciaria, en el Sistema Central y cuencas limítrofes (Duero y Tajo). *I Congreso Español de Geología*. Tomo III, 253-263.
- Rodas, M., Garzon, M.G., Luque, F.J., Mas, J.R. (in litt.). Correlation between the Paleogene detritic facies in the margins of Duero and Tajo basins (Central Spain), mineralogical, sedimentological and geomorphological models. *Sci. Geol. Mem. Strasbourg. Proc. 9th International Clay Conference*, in litt.
- Singer, A. (1980). The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles. *Earth Sci. Rev.*, 15, 303-326.

## Caracterización mineralógica, química y evolución geoquímica de los materiales terciarios del área del río Perejiles (Cuenca de Calatayud)

Mercedes ARAUZO PEREZ, José M. GONZALEZ LOPEZ y Francisco LOPEZ-AGUAYO

Dpto. Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza. 50009 Zaragoza.

**Abstract:** Area selected represents the transition between detritic and central facies of Tertiary Calatayud basin. Profiles sampled correspond to a NE-SW transversal and show alternations of marnes, clays and carbonates.

The mineralogical association is built by dolomite, clay minerals, quartz, feldspars and occasionally calcite. Clay minerals are: illite, smectites, chlorite and sepiolite, if well this late mineral is restricted to the mined area (Mara deposit).

Chemical characterization includes analysis of total sample and lesser than 20 and 2  $\mu$  fractions, with determination of Li, B, P, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Sr, Nb and Ba and microanalysis with EDX coupled to TEM and SEM.

Geochemical evolution has been followed using mobility coefficients and chemical ratios between Si, Fe, Ca, Mg and K versus Al, taking as source area paleozoic shales of Sierra de Vicort.

**Key words:** Clay minerals, sepiolite, dolomite, sedimentary geochemistry.

**Resumen:** El área seleccionada constituye el tránsito entre las facies detríticas y las centrales de la cuenca de Calatayud. Los perfiles muestreados corresponden a una transversal NE-SW; se trata de alternancias de margas, arcillas y carbonatos.

La asociación mineralógica está constituida por dolomita, minerales de la arcilla, cuarzo, feldspatos y ocasionalmente calcita. Los minerales de la arcilla presentes son: illita, esmectitas, clorita y sepiolita, quedando restringido este último mineral al área en explotación (Yacimiento de Mara).

La caracterización química incluye análisis de muestra total y fracciones menores de 20 y 2  $\mu$ , con determinación de Li, B, P, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Sr, Nb y Ba y microanálisis con EDX acoplado a SEM Y TEM.

La evolución geoquímica se ha seguido determinando coeficientes de movilidad y razones químicas del Si, Fe, Ca, Mg y K frente a Al, considerando como área fuente las pizarras paleozoicas de la Sierra de Vicort.

**Palabras clave:** Minerales de la arcilla, sepiolita, dolomita, geoquímica sedimentos.

### Introducción

Durante los últimos años el número de publicaciones sobre depósitos de sepiolita paligorskita ha crecido considerablemente.

Callen (1984) realizó un resumen de los diferentes tipos de yacimientos, poniendo de manifiesto que los desarrollados como sedimentos químicos en lagos y mares interiores son los de mayor importancia. Galan

y Castillo (1984) recogen los principales yacimientos españoles de sepiolita y señalan que en la cuenca del Ebro y depresiones asociadas existen depósitos de este tipo, si bien no están estudiados.

El yacimiento de sepiolita de Mara de carácter lacustre ha sido descrito por primera vez por Arauzo et al. (1989). Se trata de un yacimiento explotado en la actualidad, constituido fundamentalmente por alternancias de niveles lutíticos con margas y carbonatos. La descripción del depósito está recogida en la obra citada, así como sus relaciones con el área fuente y, en general, el marco geológico en el que se encuadra.

En este trabajo se trata de establecer un primer modelo de evolución geoquímica y genética, considerando para ello como área fuente más probable los materiales siliciclásticos paleozoicos de las sierras marginales. En este estudio se parte de datos ya publicados, añadiéndoles los procedentes de dos nuevos perfiles.

## Métodos

El estudio mineralógico se realizó por DRX en muestra global y fracciones limo y arcilla. Los tratamientos y determinaciones semicuantitativas se efectuaron aplicando la metodología descrita en González Martínez et al. (1986). Este método incluye la medida de algunos parámetros cristaloquímicos de interés en filosilicatos.

Para los análisis químicos se seleccionaron un conjunto de muestras que representan las variaciones cuantitativas de las asociaciones minerales, tanto de las pizarras paleozóicas como de los perfiles. Se analizaron muestras globales y sus fracciones finas (<20 $\mu$ ), incluyendo estos análisis la determinación de los elementos traza Sr, Ba, Li, V, Ni, Co, Cr, B, Zn, Cu, Pb, Mn, P y Nb. Para los elementos mayores se utilizó el método de Shapiro (1975), mientras que los elementos traza fueron determinados con un espectrómetro secuencial de plasma, JOBIN YVON, modelo JY-70 PV.

Adicionalmente se llevó a cabo un análisis de cristales mediante SEM y TEM con EDX acoplado. Los equipos utilizados fueron los siguientes: ISI, modelo DS-130 para el estudio por SEM, y JEOL 200, modelo JEM 2000 FX para el estudio por TEM.

## Mineralogía

La composición mineralógica media de los diferentes perfiles, así como la deducida para la cuenca, se resume en la Tabla 1. Es conveniente destacar que el contenido de sepiolita se limita casi exclusivamente al área explotada y que su porcentaje no representa en ningún caso el volumen real del mineral, ya que el muestreo se realizó en el perfil completo de la cantera sin tener

Tabla 1. Composición mineralógica media (DRX) y parámetros cristaloquímicos

	CAL	DOL	Q	FTO	I	CL	SM	SEP	IC	b0	d002	V/P	b0
PIZ(8)	--	--	30	8	48	14	--	--	.30	9.030	9.960	--	--
OR(23)	--	41	17	3	35	2	2	--	.32	9.026	9.990	.64	9.157
YAC(45)	3	38	6	1	34	2	6	10	.35	9.021	9.982	.64	9.146
MIED(9)	--	64	5	--	26	2	3	--	.32	9.021	9.977	.66	9.160
CUENCA	2	42	9	1	33	2	4	7	--	---	---	--	---

PIZ: Pizarras; OR: Orens; YAC: yacimiento; MIED: Miedes.  
 CAL=Calcita; DOL=Dolomita; Q=Cuarzo; I=Ilita; CL=Clorita; SM=Esnectica;  
 SEP=Sepiolita. IC=Índice Kubler; V/P= Índice Biscaye. n=9 muestras.

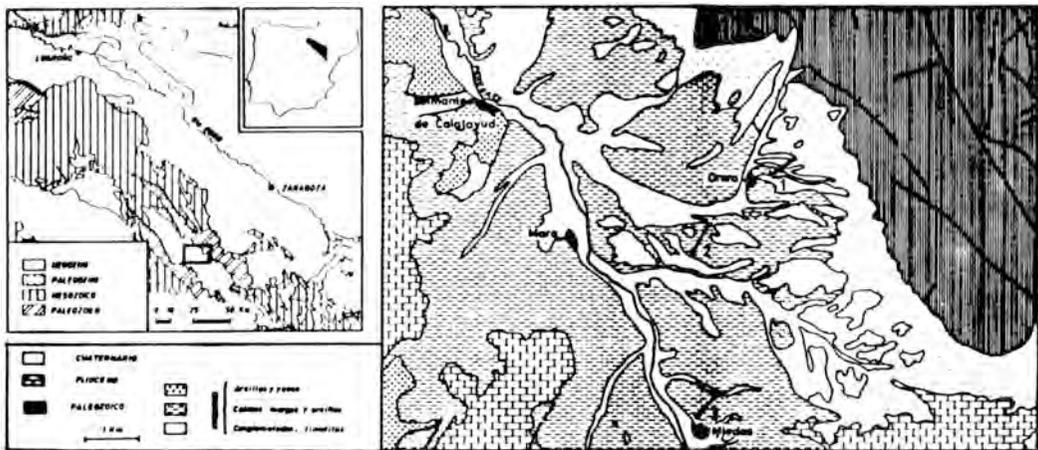


Figura 1. Esquema geológico y situación de los perfiles. 1) Perfil de Orera; 2) Perfil del Yacimiento y 3) Perfil de Miedes.

en cuenta la potencia relativa de los diferentes niveles.

Los perfiles de la cuenca se seleccionaron siguiendo una transversal N-S (Fig.1), pudiéndose observar un incremento de la dolomita en esa dirección concomitante con la disminución del cuarzo. Por su parte, el área en explotación presenta los mayores porcentajes de minerales de la arcilla, especialmente en sepiolita y esmectita. La ilita presenta unos parámetros cristalquímicos indicativos de su carácter heredado en relación con las pizarras, con cambios menores en sus contenidos en Fe+Mg. Los índices de Biscaye de las esmectitas son bastante homogéneos, como corresponde al proceso

de neoformación que las origina. Los valores de su  $b_0$  denotan que se trata de esmectitas trioctaédricas.

Los resultados de los análisis puntuales, expresados en valores medios, de los diferentes minerales de la arcilla están recogidos en la Tabla 2. De su observación se deduce que la composición química de las ilitas es muy semejante a la de las micas paleozoicas, con ligeras pérdidas en los contenidos de Fe y Mg. Las esmectitas son claramente de carácter saponítico y las sepiolitas contienen cantidades pequeñas de Fe, que en este último mineral se han ajustado fundamentalmente como  $Fe_2O_3$ , si bien el contenido en materia orgánica de algu-

Tabla 2. Análisis puntuales (SEM y TEM)

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O
MICAS (PZ)	55.43	0.85	22.85	1.03	5.76	2.01	---	11.82
ILITAS	59.07	0.35	22.07	0.72	4.52	1.26	---	12.03
INTERESTR.	57.62	0.42	20.15	1.87	10.30	3.81	4.28	1.55
ESMECTITAS	47.09	1.21	17.88	0.85	6.02	25.63	0.79	0.53
SEPIOLITA	67.88	---	---	1.00	---	31.12	---	---

(PZ)=Pizarras.

nos de los niveles de la cantera indican un medio reductor, por lo que probablemente el hierro podría estar en forma de FeO. De acuerdo con esta idea en los restantes minerales se ha supuesto que la relación  $Fe^{3+}/Fe$  total podría estar próxima a 0.14. Los valores medios de estos análisis pun-

tuales están afectados de los errores propios del método de medida, por lo que no se efectuó el cálculo de las correspondientes fórmulas.

En la figura 2 se presentan algunos aspectos de estos minerales, destacando el hecho de que las esmectitas trioctaédricas

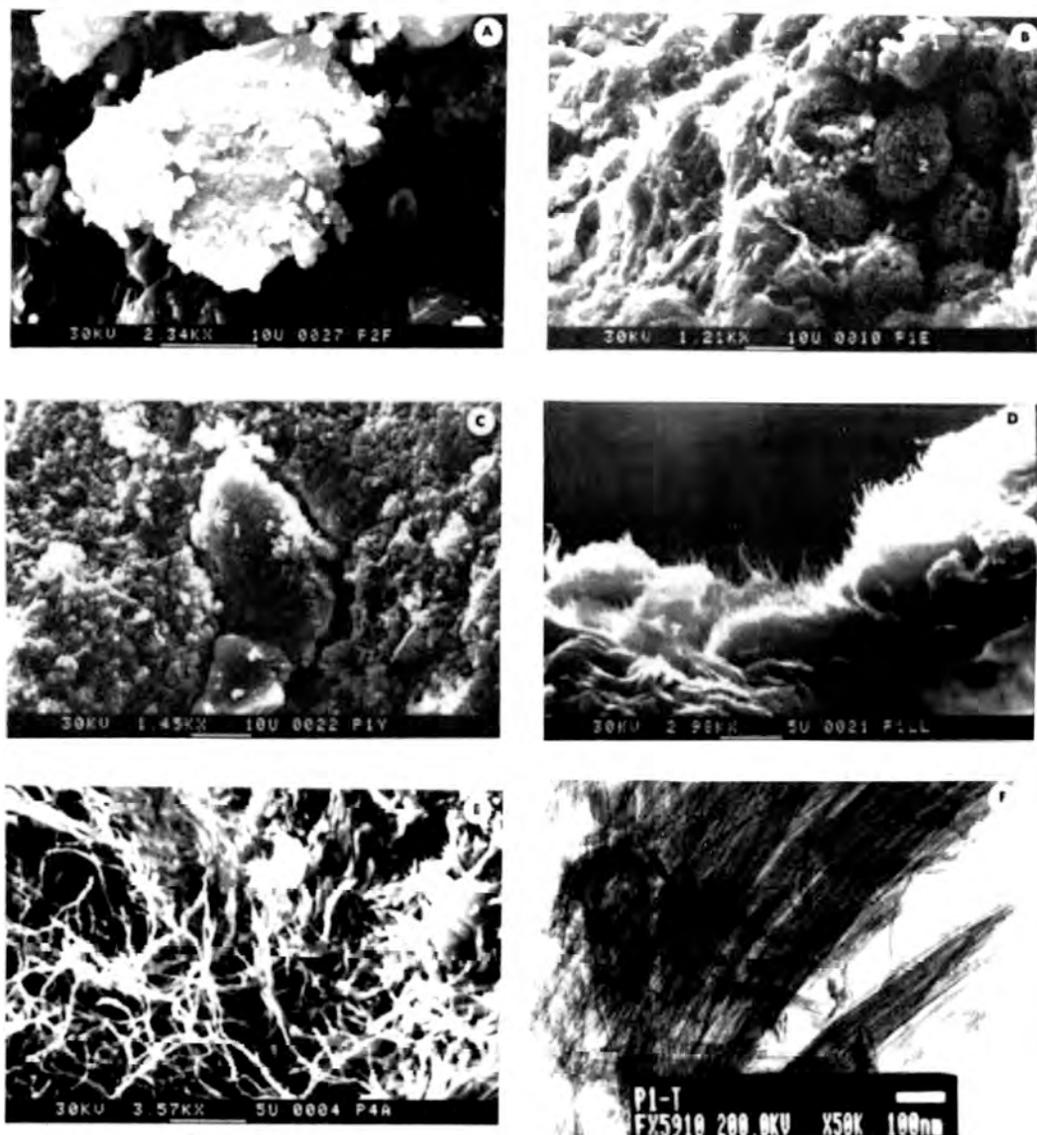


Figura 2. A) SEM de cristales de illita. B) Cristales de interstratificados dioctaédricos (1), oolitos ferruginosos (2) y aspecto general de las esmectitas fibrosas (3). C) Formas laminares de esmectitas trioctaédricas. D) Cristales de illita con flecos de interstratificados y/o esmectitas. E) Aspecto general de la sepiolita en SEM. y F) TEM de sepiolita.

aparecen con dos morfologías bien diferenciadas. De una parte las hay fibrosas, desarrollándose sobre cristales de illita, con tamaños que oscilan entre 2 y 4 micras (fig 2d), y de otra con morfología más laminar. A destacar también la diferencia de tamaño entre las fibras de sepiolita (fig. 2e y f) y las de esmectita ya reseñadas. Finalmente, las illitas presentan pocas señales de evolución con tamaños de cristales notables (fig. 2a).

Los resultados medios de los análisis

químicos de muestra total y fracción <20µ están resumidos en la Tabla 3. Se puede destacar la disminución de los contenidos de SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y K<sub>2</sub>O en la cuenca respecto al área fuente y el incremento concomitante de CaO, MgO y H<sub>2</sub>O\*, teniendo en cuenta en este último caso que en ese valor está incluido el contenido en carbonatos. En relación con los elementos traza, en la cuenca se produce un incremento en Sr, Li, Mn, Zn y Nb y una disminución en V, Cr, Co, Ni, Cu, Ba, y P.

Tabla 3. Análisis químicos medios

	MUESTRA TOTAL						FRACCION <20 µ				
	PIZ	OR	YAC	MIED	CUEN	SEP	OR	YAC	MIED	CUEN	SEP
SiO <sub>2</sub>	67.66	33.80	49.02	19.53	35.05	58.29	--	--	--	--	--
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.39	7.55	11.64	4.81	9.00	2.32	12.57	10.73	10.96	11.36	1.73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.90	2.07	2.80	0.86	2.19	1.24	3.46	3.30	2.17	3.17	0.66
TiO <sub>2</sub>	0.98	0.09	0.13	0.06	0.11	0.62	0.18	0.15	0.14	0.16	0.07
CaO	0.63	15.73	8.76	21.76	13.53	1.73	0.37	2.88	0.05	1.57	0.28
MgO	2.46	15.60	15.41	19.22	16.21	22.21	3.94	10.14	1.93	6.70	22.38
Na <sub>2</sub> O	0.51	0.76	0.52	0.38	0.57	0.13	0.33	0.34	0.43	0.35	0.21
K <sub>2</sub> O	4.53	1.41	1.27	0.44	1.15	0.15	3.54	2.65	2.76	2.97	0.51
H <sub>2</sub> O*	3.25	23.20	17.45	32.75	22.26	14.06	--	--	--	--	--
Li	21	50	153	200	129	48	45	114	66	83	48
B	11	16	14	7	13	22	48	61	49	55	23
P	2654	1438	1776	707	1460	841	1160	2187	2320	1867	2000
V	84	42	54	34	46	22	70	62	63	65	23
Cr	104	38	41	14	32	11	63	52	53	56	11
Mn	222	752	228	286	408	107	116	167	80	135	121
Co	16	3	4	--	3	--	1	5	--	3	--
Ni	26	7	11	3	8	--	15	14	7	13	--
Cu	38	22	23	20	22	15	52	62	46	56	63
Zn	16	25	47	23	35	41	55	82	65	71	109
Sr	47	191	157	220	180	36	53	139	57	97	41
Nb	--	24	18	30	22	--	--	7	--	3	--
Ba	848	272	603	259	430	206	549	690	666	639	296
Pb	35	15	27	15	21	28	38	36	389	95	15

Oxidos en % y elementos en ppm.

Finalmente, en la Tabla 4 se recoge la composición mineralógica media de los diferentes perfiles utilizando exclusivamente las muestras con análisis químicos. Como se puede ver existen algunas diferencias en relación con los resultados de la tabla 1, especialmente en el contenido en esmectitas y dolomita del yacimiento, debido al criterio de selección de muestras para los análisis químicos.

## Discusión

Si se tienen en cuenta los resultados de los análisis mineralógicos y las correspondientes correlaciones (método de las correlaciones simples), considerando exclusivamente aquellas con nivel de significación superior al 90%, se pueden establecer dos grupos de minerales cuyo origen es claramente diferente. El primero de ellos constituido por cuarzo, feldspatos, illita y clorita, claramente detrítico, y un segundo grupo constituido por minerales de neoformación, tales como dolomita, sepiolita y esmectita. En este caso las correlaciones entre ellos son sistemáticamente negativas, lo que parece representar una competencia mutua en el proceso de precipitación química.

La distribución no homogénea de los minerales de precipitación química en los diversos sectores de la cuenca parece indi-

car una compartimentación de la misma con variaciones en el quimismo del medio. En efecto, las razones entre fases de precipitación y detríticas aumentan significativamente hacia el sur, indicando un incremento de la distalidad respecto al borde de la cuenca en esa dirección. No obstante, si se considera la razón carbonatos a sepiolita+esmectita, la distribución se modifica en el sentido de una clara disminución del contenido en carbonatos en el área del yacimiento.

El análisis espacio-temporal de la evolución geoquímica de los sedimentos de la cuenca se realiza considerando los coeficientes de movilidad, en el sentido de Mosser (1980), eligiendo como área de referencia las pizarras del Cámbrico de las sierras de Vicort. Por otra parte, también se han considerado las variaciones en las razones de Si, Fe, Mg, Ca y K frente al Al. Los valores de los coeficientes de movilidad y de las razones citadas están recogidos en las Tablas 5 y 6. La representación gráfica de los primeros se incluye en la figura 3.

Al efectuar el análisis comparado del comportamiento geoquímico medio de los elementos de la cuenca frente al área fuente, necesariamente se realiza una simplificación, ya que no se tienen en cuenta las oscilaciones correspondientes a cada uno de los perfiles. No obstante, el estudio pormenorizado de la tabla 5 permite observar las variaciones no comentadas. En cualquier caso se pueden establecer dos grupos con comportamientos similares en muestra total y fracción  $<20\mu$ , en función de sus coeficientes de movilidad (CM). El primero los constituyen los elementos empobrecidos en la cuenca (CM  $<0.7$ ), K, Ti, P, Co, Cr, Ni y V; este empobrecimiento parece estar relacionado con el hecho de que se trata de elementos presentes sistemáticamente en los filosilicatos heredados, que son menos abundantes en la cuenca debido a su asociación con carbonatos o con filosilicatos neoformados que prácticamente no los

Tabla 4. Composición mineralógica media de las muestras con análisis químico

	PIZ. (5)	MIED. (10)	YAC. (16)	MIED. (6)	CUEN. (32)
Ca1	—	—	2	—	1
Do1	—	38	19	63	33
Q	30	17	7	5	9
Fto	8	4	2	—	2
I	48	32	29	25	29
Cl	14	3	2	1	2
Sm	—	6	23	6	16
Sep	—	—	16	—	8
NF/Dt	0	0.78	1.50	2.22	1.38
Sep+Sm/ I+Cl	0	0.17	1.26	0.23	0.77
Cb/ Sed+Sm	0	6.33	0.54	10.5	1.42

Tabla 5. Coeficientes de movilidad

	MUESTRA GLOBAL/PIZARRAS					FRACCIÓN 20 $\mu$ /PIZARRAS				
	OR	YAC	MIED	CUEN	SEP	OR	YAC	MIED	CUEN	SEP
SiO <sub>2</sub>	0.50	0.72	0.29	0.52	0.86	---	---	---	---	---
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46	0.71	0.29	0.55	0.14	0.77	0.65	0.80	0.69	0.11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.53	0.72	0.22	0.56	0.32	0.89	0.85	0.56	0.81	0.44
CaO	24.97	13.9	34.54	21.48	2.75	0.59	4.57	0.08	2.49	0.44
MgO	6.34	6.26	7.81	6.59	9.03	1.60	4.12	0.78	2.72	9.10
Na <sub>2</sub> O	1.49	1.02	0.74	1.12	0.25	0.65	0.67	0.84	0.69	0.41
K <sub>2</sub> O	0.31	0.28	0.10	0.25	0.03	0.78	0.58	0.61	0.66	0.11
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	7.14	5.37	10.08	6.85	4.33	---	---	---	---	---
Ti	0.09	0.13	0.06	0.11	0.62	0.18	0.15	0.14	0.16	0.07
P	0.54	0.67	0.27	0.55	0.32	0.44	0.82	0.87	0.70	0.75
Zn	1.56	2.94	1.44	2.19	2.56	3.44	5.12	4.06	4.44	6.81
Co	0.19	0.25	0.00	0.19	0.00	0.06	0.31	0.00	0.19	0.00
Cr	0.36	0.39	0.13	0.31	0.11	0.61	0.50	0.51	0.54	0.11
Li	2.38	7.28	9.52	6.14	2.28	2.14	5.43	3.14	3.95	2.28
B	1.45	1.27	0.64	1.18	2.00	4.36	5.54	4.45	5.00	2.27
Ni	0.27	0.42	0.12	0.31	0.00	0.58	0.54	0.27	0.50	0.00
Nb	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	---	---	---	---	---	---
Ba	0.32	0.71	0.30	0.51	0.24	0.65	0.81	0.78	0.75	0.35
Pb	0.43	0.77	0.43	0.60	0.80	1.08	1.03	11.11	2.71	0.43
Cu	0.58	0.61	0.53	0.59	0.39	1.37	1.63	1.21	1.47	1.66
Sr	4.06	3.34	4.68	3.83	0.77	1.13	2.96	1.21	2.06	0.87
Mn	3.39	1.03	1.29	1.84	0.48	0.52	0.75	0.36	0.61	0.54
V	0.50	0.64	0.40	0.55	0.26	0.83	0.74	0.75	0.77	0.27

contienen.

El segundo grupo lo constituyen Ca, Mg, Sr, Li y Zn, que muestran un claro enriquecimiento en relación al área fuente (CM >1.5). De ellos, los cuatro primeros son menos abundantes en la fracción <20 $\mu$ , lo que permite asociarlos a procesos de precipitación química ligados a los carbonatos, mientras que el Zn se concentra preferentemente en los silicatos de neofor-

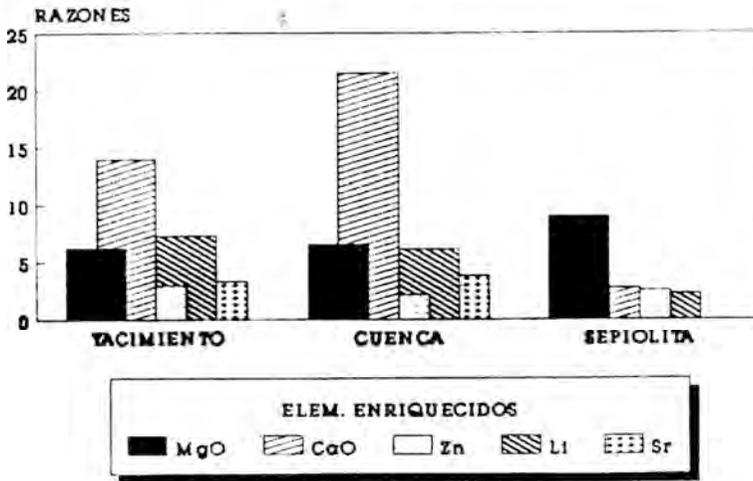
mación, encontrándose así sus contenidos más elevados en la fracción <20 $\mu$ . A este respecto, los datos de adsorción del Zn por esmectitas (Tiller y Hodgson, 1962) en medios con pH entre 7.5 y 8.2, indican que estos minerales concentran el Zn en un orden de magnitud de 10<sup>2</sup> de la concentración inicial.

Un tercer grupo está representado por elementos con distinto comportamiento en

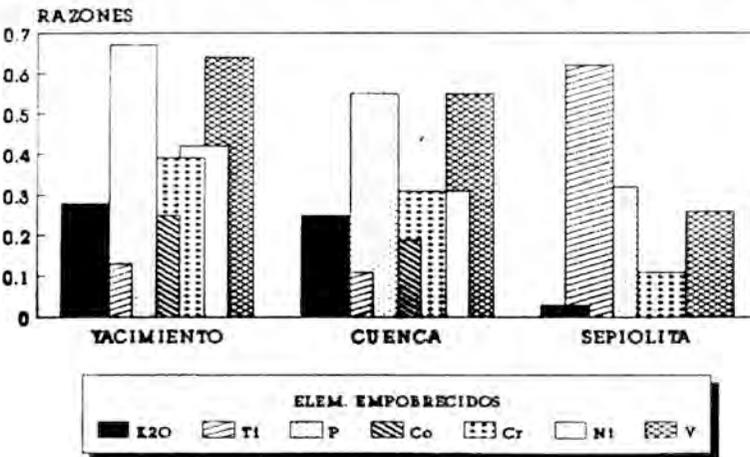
la muestra total y en la fracción <20 $\mu$ . Así, Al, Si, Fe, Cu y Ba se empobrecen en el conjunto de la cuenca y no presentan variaciones significativas en las correspondientes fracciones finas, lo que está en relación con la existencia de carbonatos en el primer caso y su eliminación en el segundo. Además, conviene señalar que las razones

Al/Si y Fe/Al no varían al pasar de las pizarras a la cuenca. El B presenta un comportamiento contrario al grupo anterior, lo que parece indicar su concentración preferencial en los filosilicatos de neoformación. El Mn se enriquece en la muestra global y se empobrece en la fracción < 20 $\mu$ ; su distribución en la cuenca no es homogé-

ELEMENTOS ENRIQUECIDOS >1.5



ELEMENTOS EMPOBRECIDOS RAZON <0.7



CUENCA CALADATUD, SECTOR RIO PEREJILES

Figura 3. Coeficientes de movilidad de los diferentes elementos en la cuenca.

Tabla 6. Razones químicas entre elementos

	PIZ.	CUEN.	OR.	YAC.	MIED.
Al/Si	0.24	0.26	0.22	0.28	0.25
Fe/Al	0.24	0.24	0.27	0.24	0.18
Mg/Al	0.15	1.80	2.07	1.32	4.00
Ca/Al	0.04	1.50	2.08	0.75	4.52
Mg/Ca	3.90	1.20	0.99	1.76	0.88
K/Al	0.28	0.13	0.19	0.11	0.09

nea, ya que se encuentra preferentemente en el sector de Orera, lo que sugiere una movilidad limitada y por otra parte una asociación posible con los carbonatos de este área. Finalmente el Na no presenta una variación significativa entre área fuente y cuenca en ninguno de los casos, aunque parece mostrar tendencia a concentrarse en los carbonatos ya que su CM es superior a la unidad en la muestra global e inferior a ella en la fracción fina.

Del análisis de la tabla 5 y de los resultados de las correlaciones (mismo método y nivel de significación) entre elementos, se deduce una asociación sistemática entre Si, Ti, Al, Fe, K y Na por un lado y entre Ca, Mg y  $H_2O+CO_2$  por otro, dentro de los elementos mayores, lo que confirma un tipo de concentración distinta para ambos grupos en la cuenca. Con el primer grupo se correlacionan positivamente los elementos traza V, Cr, Co, Ni, Zn, y Pb, y con menor grado de significación P, Cu, y Ba, mientras que con el segundo grupo lo hacen Sr y Nb. Por su parte Li y B no se correlacionan significativamente con ningún elemento, si bien la tendencia observada es de crecimiento concomitante con Mg y Ca.

En relación con la mineralogía se puede destacar que Ca, Sr, Li y Nb están correlacionadas positivamente con los carbonatos; el Mg presenta una asociación mixta con carbonatos y silicatos de neoformación; el B se encuentra preferencialmente en los silicatos y los restantes elementos lo hacen en los minerales heredados. Consecuentemente, el modelo químico para los

minerales de neoformación se establece en base a las variaciones de Ca, Mg, Si y  $CO_2$ .

Si se tienen en cuenta los cálculos termodinámicos de Weaver y Beck (1977), la precipitación de sepiolita y/o dolomita está determinada fundamentalmente por los valores de  $[SiO_4H_4]^*$ ,  $pCO_2$  y la relación Mg/Ca. En la zona del yacimiento los niveles en los que predomina uno u otro mineral son alternantes, salvo en los horizontes más superficiales; ello sugiere una oscilación en las concentraciones relativas de los componentes. De la razón Sr/Ca en la cuenca, calculada aplicando el coeficiente de reparto para carbonatos (Usdovski, 1973), con un valor que se sitúa entre  $15-18 \times 10^{-3}$ , se puede estimar que el medio de depósito tuvo un carácter alcalino con salinidades semejantes a las de aguas marinas y relacionadas (Fauré et al 1967). En este mismo sentido apunta la asociación geoquímica del Li con el Mg, tal como ponen de manifiesto Ronov et al. (1970). Por tanto se puede considerar como concentración mínima de la sílice la correspondiente al agua del mar ( $\log [SiO_4H_4]^* \approx -4.7$ ), si bien la concentración debió de ser mayor, dada la existencia de episodios de precipitación de sílice. En estas condiciones, la precipitación de sepiolita y/o dolomita sería función de la razón Mg/Ca y de la  $pCO_2$ , (Fig. 4).

En este mismo esquema cabe incluir la precipitación de las esmectitas, aunque considerando además la concentración, de Al en el medio. La fluctuación de esta concentración junto a las indicadas anteriormente, permitiría explicar la alternancia de la precipitación de estos tres minerales. La secuencia de precipitación de los silicatos parece responder a una formación inicial de esmectita, con la consiguiente disminución del Al, seguida de la sepiolita en un medio claramente magnesiano. El mecanismo de crecimiento de las esmectitas, al menos parcialmente, responde a una epitaxia sobre cristales de illita que no presentan señales de degradación importantes (fig. 2a). Un mecanismo similar se puede suge-

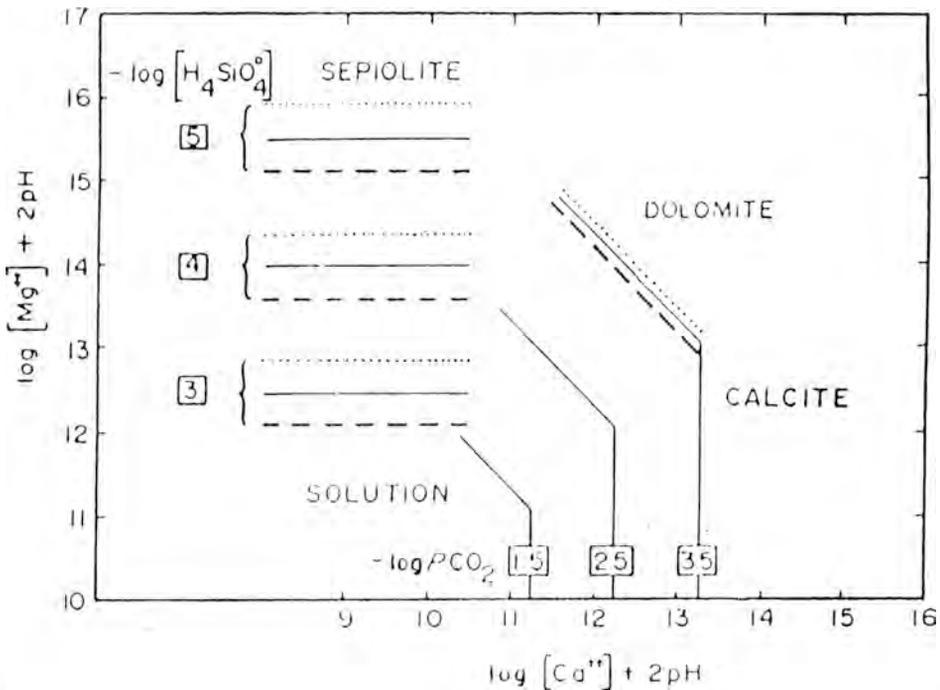


Figura 4. Diagrama de equilibrio de Weaver y Beck (1977) para calcita-dolomita-sepiolita, indicativo de las condiciones de competencia en la precipitación de estos minerales.

rir para el crecimiento de la sepiolita en determinadas muestras.

### Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto PB87-639 de la CICYT.

### Referencias

Arauzo Pérez, M; González López, M; López-Aguayo, F. (1989): Primeros datos sobre la Mineralogía y Génesis del Yacimiento de sepiolita de Mara (Prov. de Zaragoza). *Bol. Soc. Española Mineral.*, 12, 329-340.

Callen, R.A. (1984): Clays of the Palygorskite-Sepiolite group: depositional environment, age and distribution. in: A. Singer and E. Galan, eds. Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis

and Uses. Elsevier. 1-37.

Faure, G; Crocket, J.H.; Hurley, M.P. (1967): Some aspects of the geochemistry of strontium and calcium in the Hudson Bay and the Great lakes. *Geoch. Cosm. Acta.* 31, 451.

Galán, E; & Castillo, A.(1984): Sepiolite-Paligorskite in spanish Tertiary Basins: genetical patterns in continental environments. in: A. Singer and E. Galan, eds. Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses. Elsevier. 87-124.

González Martínez, J; Fernández-Nieto, C; González López, J.M; González, A. López-Aguayo, F. (1986): Mineralogía del perfil de Sástago (Terciario del sector central de la Depresión del Ebro, Prov. de Zaragoza). *Bol. Soc. Española Mineral.*, 9, 53-61.

Mosser, CH. (1980): *Etude géochimique*

*de quelques éléments traces dans les argiles des altérations et des sédiments.*

Tesis. Univ. Estrasburgo. 229 p.

Ronov, A.B., Migdisov, A.A., Voskresenskaya, N.T., Korzina, G.A. (1970): Geochemistry of lithium in the sedimentary cycle. *Geochemistry*, 7, 75-102.

Shapiro, L. (1975): Rapid analyses of silicate, carbonate and phosphate rocks. Revised edition. *Geol. Surv. Bull.* n° 1401. Washington.

Tiller, K.G. & Hodgson, J.F. (1962): The specific sorption of cobalt and zinc by

layer silicates. 9 th. Conf. *Clays and Clay Minerals*. Pergamon Press.

Usdovski, E. (1973): Das geochemische Verhalten des strontiums bei der Genese und Diagenese von Ca-Karbonat und Ca-Sulfat Mineralen. *Contr. Min. Petr.*, 38, p 177.

Weaver, C.E. & Beck, K.C. (1977): Miocene of the S.E. United States: A model for chemical sedimentation in a perimarine environment. *Sedim. Geol.*, 17, 1-234.



## Las margas "Tegulinas" del Prebético de Alicante. Primeras precisiones aportadas por su composición mineralógica

Alberto, LOPEZ GALINDO & Angel C. LOPEZ GARRIDO

Instituto Andaluz de Geología Mediterránea. C.S.I.C.-Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. 18002 GRANADA

**Abstract:** First data about bulk and clay mineralogy of mid-cretaceous clayey sediments ("tegulinas") of the Internal Prebetic are presented. These materials contain 25%-50% of phyllosilicates (smectites, illite, kaolinite, random illite-smectite and lesser quantities of palygorskite), 5%-30% quartz, 20-65% calcite, <10% of feldspars, dolomite and gypsum.

Several facts such as the clear detritic origin of clay minerals, the vertical variation of their proportion along the sequence and the degree of crystallinity of smectites and illite lead us to distinguish four cycles which represent climatic and tectonic changes in the cretaceous paleocontinent.

**Key words:** Tegulinas, Mid-Cretaceous, Prebetic, clay mineralogy, paleogeographic reconstruction.

**Resumen:** Se presentan los primeros datos sobre la mineralogía de los materiales arcillosos ("tegulinas") acumulados durante el Cretácico medio en el Prebético Interno. Se han identificado los siguientes componentes: filosilicatos (esmeclitas, illita, caolinita, interestratificados irregulares illita-esmeclita y, ocasionalmente, escasa palygorskita), cuarzo, calcita, dolomita, feldespato potásico, plagioclasas y yeso.

La naturaleza claramente detrítica de la práctica totalidad de estos componentes, las diferentes proporciones en que los minerales aparecen a lo largo de la secuencia, así como las variaciones en la cristalinidad que exhiben la illita y las esmeclitas, permiten diferenciar varios tramos que representan el acúmulo bajo condiciones climáticas y tectónicas variables en el área fuente.

**Palabras clave:** Tegulinas, Cretácico medio, Prebético, mineralogía de arcillas, reconstrucción paleogeográfica.

### Introducción

El conocimiento y caracterización de los sedimentos arcillosos oscuros acumulados en el margen meridional de la placa ibérica y margen septentrional africano durante el periodo de tiempo conocido como "Cretácico medio" representa, por las especiales connotaciones paleogeográficas

que lleva aparejadas -anoxia, *boom* de esmeclitas, cambios climáticos, acreción oceánica, etc.- un problema bastante interesante. Por ello, y como continuación de trabajos que abordan una problemática similar (*cf.* López Galindo y Martín Algarra, 1990, y referencias) hemos planteado el estudio de los materiales de esta edad incluídos en la Zona Prebética que, por su

proximidad al paleocontinente cretácico, pueden suministrar datos de suficiente utilidad relativos a la naturaleza de los aportes, el paleoclima y los cambios eustáticos. De hecho la mineralogía de arcillas se revela, en este ejemplo, como una potente herramienta en la reconstrucción paleogeográfica.

### Descripción de la secuencia

Los materiales estudiados se ubican en una sucesión de unos 250 metros de potencia, de edad Albense superior - Cenomanense inferior, que aflora en el flanco norte, invertido, de la estructura del Cid-Maig-mó, al NW de la ciudad de Alicante. Forman parte del Prebético Interno (Leret *et al.*, 1976; Jerez Mir, 1979) y son conocidos comúnmente con el nombre de "teguilas".

En conjunto se trata de una secuencia que comienza con margas grises - negras y termina con calcarenitas bioclásticas con abundantes orbitolinas. La base es una alternancia de margas y arcillas grises azuladas, margocalizas y calizas con ammonites del Albense superior (figura 1) que, ocasionalmente, contienen mineralizaciones secundarias de celestina (Pina *et al.*, 1985). Hacia la parte media de la serie se inician las intercalaciones arenosas y calcareníticas que se disponen en secuencias estratocrecientes (figura 2). Las barras calcareníticas son más abundantes hacia la parte superior de la secuencia, hasta llegar a ser dominantes en el techo de la misma.

El dispositivo sedimentario responde al mecanismo de progradación de barras calcareníticas de la plataforma somera sobre margas y arcillas de rampa o plataforma abierta, en una cuenca en la que la tasa de sedimentación supera a la tasa de subsidencia, en un contexto de ascenso eustático que culmina con la implantación generalizada, en todo el dominio prebético, de una amplia plataforma bioclástica en el Cenomanense inferior.

### Metodología

Mediante DRX, TEM y SEM se han estudiado un total de 18 muestras, 9 de las cuales, pertenecientes a la parte inferior de la secuencia, se tomaron en canteras actualmente en explotación para material de la drillería.

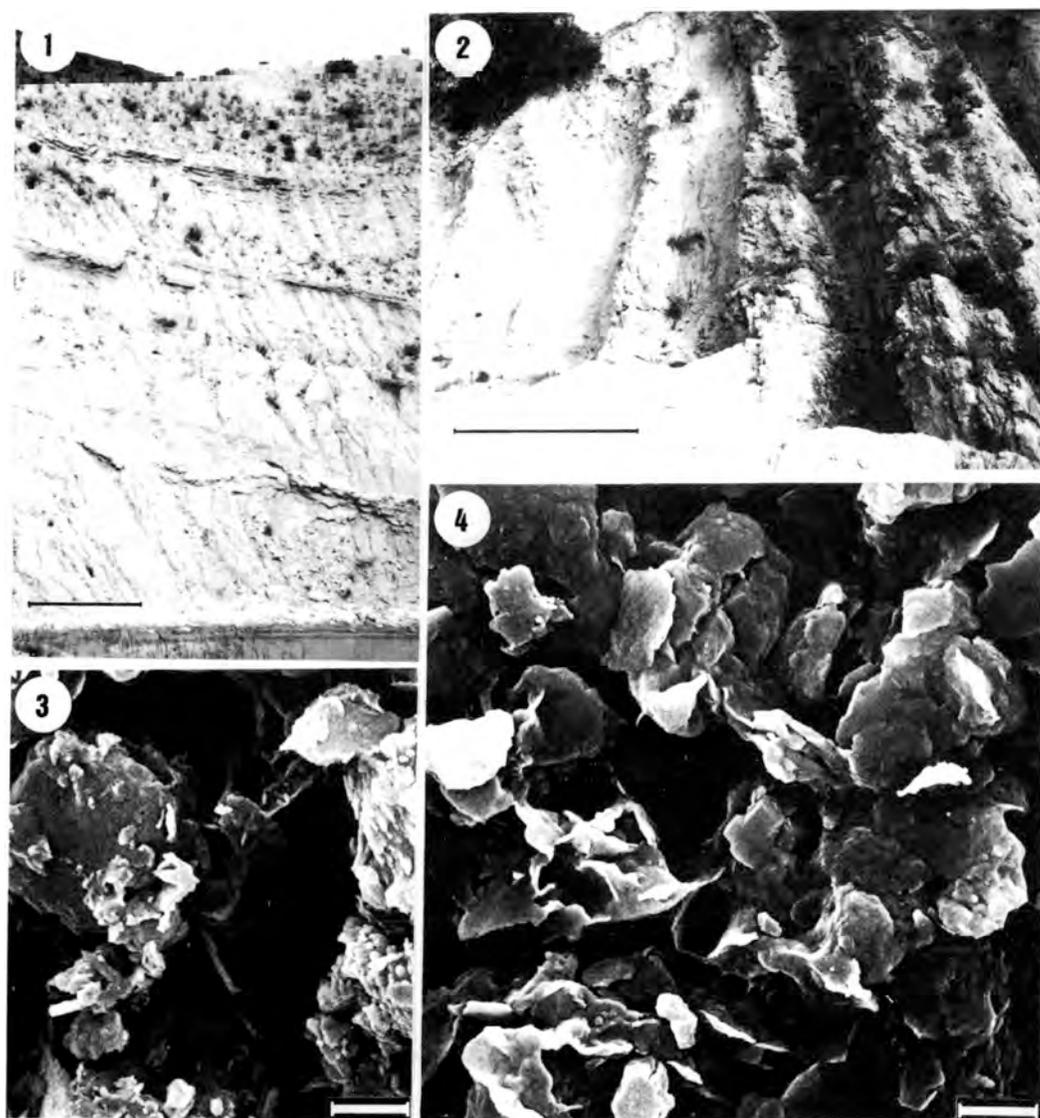
La difracción de rayos X se realizó en un equipo Philips PW1710 dotado de rendija automática. Se analizaron la muestra total y las fracciones arcilla y limo, utilizando para ello 4 agregados orientados (normal, etilenglicol, dimetilsulfóxido y calentamiento a 550°C). Las proporciones de los distintos componentes se calcularon utilizando los poderes reflectantes citados por Schultz (1964) y Barahona (1974). La cristalinidad de la illita se refiere a la anchura del pico a 10Å, medido en grados 2 $\theta$ . Para las esmectitas, y dado que la medida del índice de Biscaye no se puede llevar a cabo en un difractor con rendija automática, se determinó igualmente, como criterio comparativo útil, la anchura del pico a 17Å en los agregados orientados solvatados con etilén-glicol.

La composición química de esmectitas e illitas fue establecida con ayuda del microanálisis EDS acoplado a un TEM Zeiss EM 10C, con las condiciones instrumentales y factores de proporcionalidad indicados en López Galindo *et al.* (1989).

La micromorfología de las partículas arcillosas se observó en un equipo Zeiss DSM 950.

### Mineralogía

Las muestras están compuestas por filosilicatos (25%-50%), cuarzo (5%-30%), calcita (20%-65%), dolomita (<7%), plagioclasas (<5%) y feldespato potásico (trazas). Ocasionalmente aparece yeso, si bien su presencia está ligada a fenómenos halocinéticos de material triásico. Hay que destacar que, en las muestras recogidas en las canteras, las proporciones de los distintos



Figuras 1 y 2. Aspecto de campo de la parte basal (1) y superior (2) de la secuencia analizada (escala = 2 metros)

Figuras 3 y 4. Microfotografías electrónicas (SEM) de los sedimentos. En la fig. 3 se pueden apreciar algunos cristales de paligorskita, en tanto que la fig. 4 contiene exclusivamente illita y esmectitas (escala = 2 micras)

componentes son muy homogéneas (tabla I).

Por otra parte, la relación calcita + dolomita / filosilicatos + cuarzo se hace progresivamente mayor hacia el techo de la

sucesión, como respuesta al ascenso gradual del nivel del mar (transgresión cenomanense).

Los minerales de la arcilla constitutivos de las fracciones arcilla y limo son es-

Tabla 1. Composición mineralógica de las muestras tomadas en canteras. Ic: cristalinidad de la illita (en °2θ)

Sigla	Mineralogía total						Menor de 2 μm					Entre 2-20 μm				
	F	Q	C	D	Fk	P1	S	I	K	I-S	Ic	S	I	K	I-S	Ic
Te-1	48	15	32	--	tr	<5	<5	59	22	15	0.40	5	40	35	20	0.40
Te-2	45	18	32	--	tr	<5	5	60	20	15	0.45	5	50	30	15	0.40
Te-3	40	26	30	--	--	<5	10	50	25	15	0.40	15	45	30	10	0.40
Te-4	40	22	28	5	<5	<5	30	48	12	10	0.45	25	50	15	10	0.40
Te-5	45	30	15	--	5	<5	15	45	30	10	0.55	15	35	40	10	0.50
Te-6	45	21	30	--	--	<5	10	55	20	15	0.50	5	60	20	15	0.40
Te-7	43	20	32	--	--	5	5	69	16	10	0.50	5	65	15	15	0.45
Te-8	48	24	26	--	tr	<5	5	70	20	5	0.45	5	60	25	10	0.40
Te-9	40	15	40	--	--	5	5	70	20	5	0.45	5	60	25	10	0.40

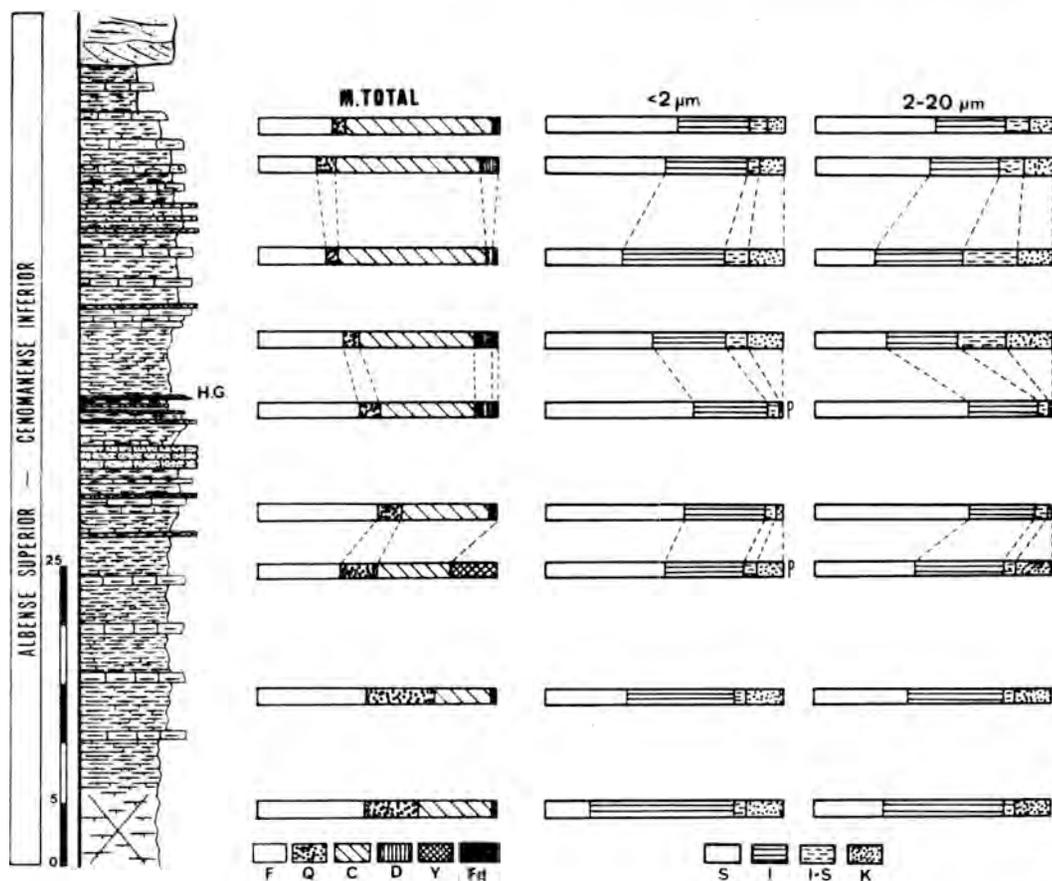


Figura 5. Litología, mineralogía total y mineralogía de arcillas encontrada en las margas tegulinas. F: Filosilicatos; Q: Cuarzo; C: Calcita; D: Dolomita; Y: Yeso; Fd: Feldspatos; S: Esmectitas; I: Illita; I-S: Interstratificados illita-esmectita; K: Caolinita

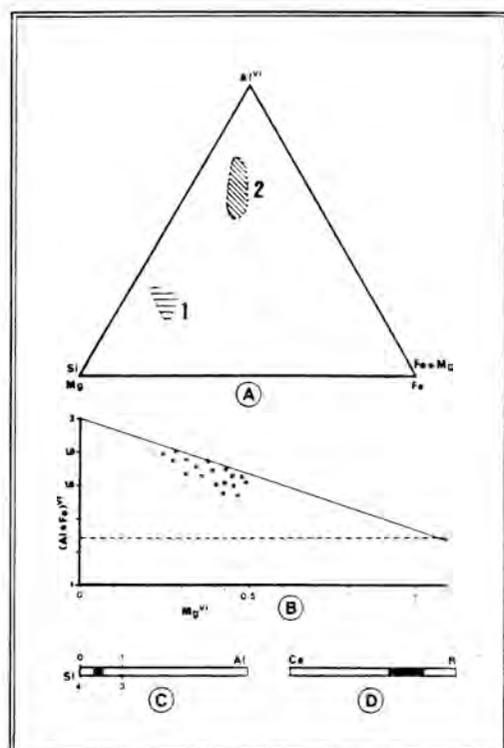
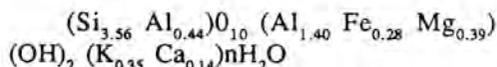


Figura 6. Microcomposición química (EDX) de las partículas de esmectita analizadas en las arcillas. A-1: triángulo Si-Al<sup>VI</sup>-Fe+Mg; A-2: triángulo Mg-Al<sup>VI</sup>-Fe; B: capa octaédrica; C: capa tetraédrica, D: intercapa

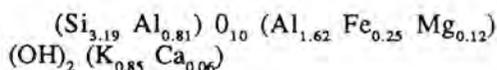
mectitas, ilita, interestratificados irregulares ilita-esmectita, caolinita y, ocasionalmente y siempre en muy escasa cantidad, paligorskita. La morfología y tamaño medio de las partículas arcillosas se muestran en las figuras 3 y 4 (nótese que las partículas presentan bordes muy nítidos), en tanto que la figura 5 y la tabla I recogen las proporciones en que aparecen los diferentes componentes, en la secuencia levantada y en las canteras, respectivamente.

Las fórmulas estructurales medias de las esmectitas e ilitas contenidas en las margas tegulinas, determinada mediante EDX, es la siguiente:

Esmectitas:



Ilitas:



La figura 6 recoge el rango de variación composicional observable en las capas octaédrica (A y B), tetraédrica (C) e intercapa (D) de las esmectitas, cuya fórmula es intermedia entre beidellita y montmorillonita. A destacar la relativa homogeneidad de la composición, así como el déficit de carga exhibido por la capa octaédrica.

#### Tramos diferenciados

En base a la litología y a las proporciones relativas de los diferentes grupos de arcillas identificados se pueden diferenciar cuatro tramos en la secuencia (figura 7). El tramo inferior (I), constituido por una alternancia de margas oscuras, margocalizas y calizas margosas, se caracteriza por presentar altas proporciones de ilita (50%) y caolinita (15%) y malas cristalinidades de esmectitas e ilitas (entre 0.45 y 0.5°2θ para éste último mineral). En el tramo II, alternando con las margas, aparecen areniscas, areniscas calcáreas y calizas arenosas con laminaciones cruzadas de bajo ángulo y ostreidos. El tramo finaliza con un "hard-ground". Los niveles margosos contienen abundantes esmectitas (60%) de alta cristalinidad, al igual que las ilitas (0.3°2θ), y desaparece prácticamente la caolinita. En el tramo III predominan de nuevo las margocalizas y margas grises azuladas, caracterizándose las arcillas por un descenso importante en las cristalinidades y en la proporción de esmectitas, la reaparición de la caolinita (15%) y la presencia de altos porcentajes de interestratificados irregulares (15%). En el tramo superior (IV), bas-

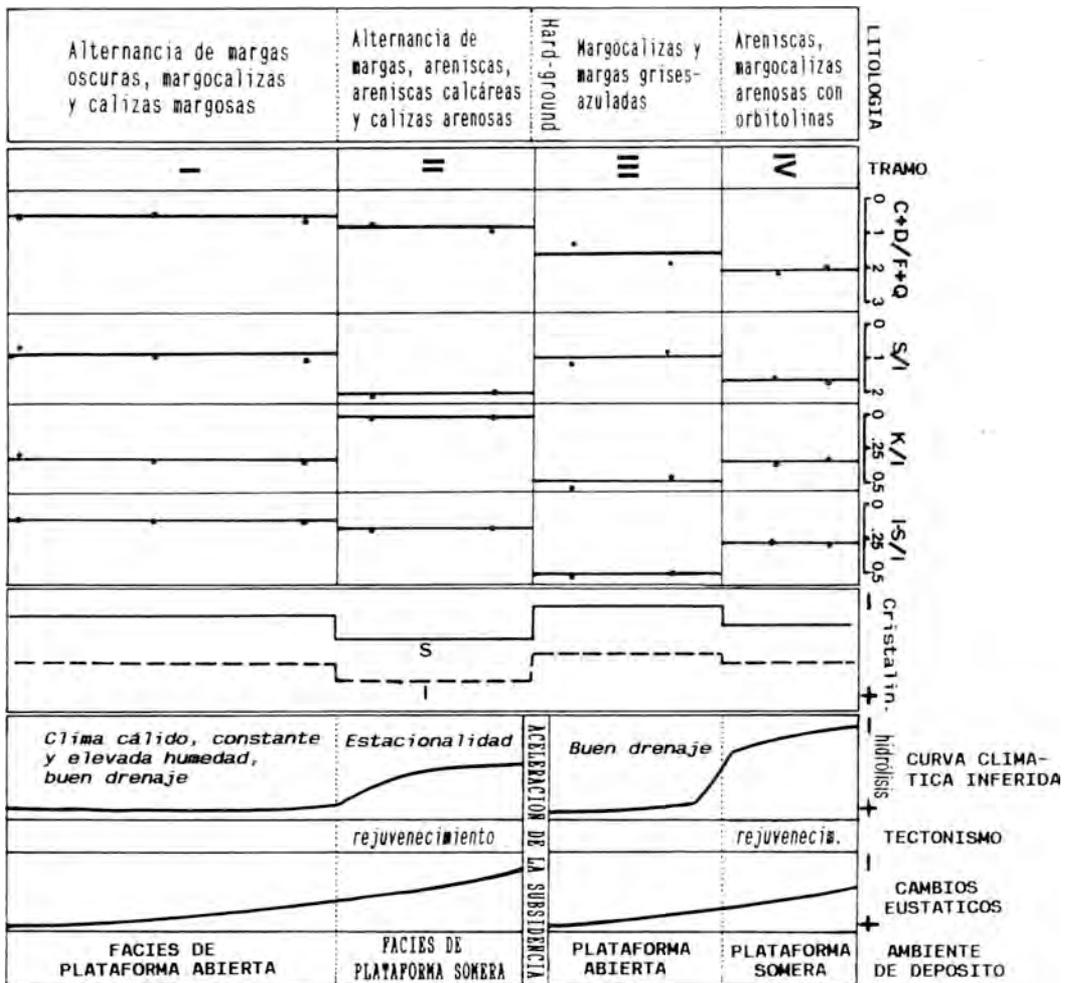


Figura 7. Características mineralógicas de los tramos diferenciados y reconstrucción paleoambiental inferida

tante rico en bancos de areniscas y margocalizas arenosas con orbitolinas, ocurren cambios similares a los observados en el tramo II, es decir, aumenta la cantidad de esmectitas y la cristalinidad de illita y esmectita y disminuye la importancia de los interstratificados y de la caolinita.

### Discusión y conclusiones

Dada la naturaleza claramente detrítica

de la mayor parte de estas arcillas, y a pesar de que este trabajo es sólo una primera aproximación al problema del acúmulo de las margas tegulinas, los cambios mineralógicos deben ser atribuidos esencialmente -sin excluir a otros factores tales como la proximidad/lejanía del área fuente, o la alternancia de ciclos de biostasia/rexistasia- a la conjunción de cambios climáticos y pulsos tectónicos (cf. Chamley, 1989 y referencias). Así, durante el acúmulo del tramo

inferior, debía existir una fuerte hidrólisis en el área fuente (paleomeseta, rica en rocas ígneas y/o metamórficas de carácter ácido), que estaría sometida a un clima cálido y elevada humedad durante todo el año, y en donde el drenaje era bueno. Un rejuvenecimiento tectónico del área fuente durante el tramo II sería el causante de un mayor aporte de terrígenos a la cuenca de depósito. Paralelamente, el clima varió hacia condiciones más templadas, con un contraste bien definido entre las estaciones seca y húmeda, favorable a la pedogénesis de beidellitas-montmorillonitas bien cristalizadas.

El "hard-ground" del techo de este tramo marcaría un pulso tectónico que originó una aceleración de la subsidencia, pasando de facies someras a facies de pla-

taforma abierta y que lleva aparejado un cambio litológico y mineralógico. Las condiciones en el área fuente vuelven a ser altamente hidrolizantes y particularmente favorables a la formación de caolinita e interstratificados del tipo I-S irregular. Por último, y antes de la implantación generalizada en el Prebético de la plataforma bioclástica durante el Cenomanense, nuevos cambios tectónicos y/o climáticos causarían los cambios mineralógicos ya citados entre los tramos III y IV.

La presencia, en determinadas muestras, de paligorskita y el color oscuro de las margas, causado por la preservación de una pequeña cantidad de materia orgánica, podrían ser explicados suponiendo una cuenca de depósito poco profunda con comunicación limitada con el mar abierto. Esto

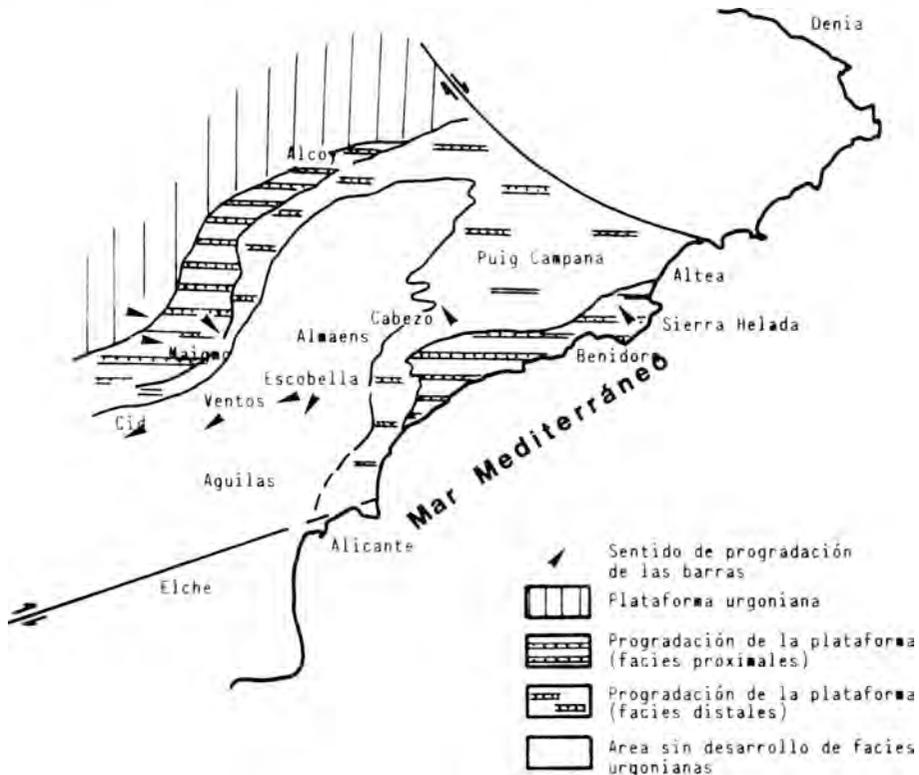


Figura 8. Mapa de distribución de facies y reconstrucción paleogeográfica (tomado de López-Garrido *et al.*, 1986)

estaría de acuerdo con las observaciones realizadas previamente por López-Garrido *et al.* (1986) donde, a partir del análisis de las paleocorrientes y de los sentidos de progradación de las barras bioclásticas en contra de las direcciones paleogeográficas generales (SE), se deduce una cuenca parcialmente comunicada con el mar entre Alcoy y Altea, y limitada al E por la alineación Sierra Helada-Alicante (figura 8).

### Referencias

- Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. *Tesis Doctoral*, Secr. Publ. Univ. Granada, 398 pp.
- Chamley, H. (1989). *Clay sedimentology*. Springer-Verlag. 623 pp.
- Jerez Mir, L. (1979): Contribución a una nueva síntesis de las Cordilleras Béticas. *Bol. Geol. Min.* **90**,1 503-555.
- Leret, G., Nuñez, A., Colodrón, I. & Martínez del Olmo, W. (1976): Mapa y Memoria explicativa de la hoja 1:50.000 de Elda. *I.G.M.E.*, Madrid.
- López-Galindo, A. & Martín-Algarra, A. (1990): Composición mineralógica de las arcillas del Cretácico medio de los Flyschs de Ubrique y del Corredor del Boyar (Complejo del Campo de Gibraltar): implicaciones paleogeográficas. *Rev. Soc. Geol. España* **3**, 53-64.
- López-Galindo, A., Segura, E., Sánchez-Navas, A., Guerrero, M.J. & Ortega-Huertas, M. (1989): Puesta a punto del microanálisis EDX con el microscopio electrónico de transmisión Zeiss EM 10C. *Rev. Soc. Geol. España* **2**, 153-159.
- López-Garrido, A.C., García-Hernández, M., Estévez, A. & Pina, J.A. (1986): El Urgoniano del Prebético de Alicante: un ejemplo de plataforma carbonatada progradante durante el Cretácico inferior. *XI Congr. Español Sedim.*, 101.
- Pina, J.A., Estévez, A. & Auernheimer, C. (1985): Mineralizaciones de celestina en el Prebético de Alicante (Nota preliminar). *Mediterránea Ser. Geol.* **4**, 147-154.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv. Profes. Paper* 391-C. 31 pp.

Este trabajo forma parte del Proyecto PB87-0271 de la CICYT y de los Grupos 4065 (Mineralogía y Geoquímica de los ambientes sedimentario y metamórfico) y 4083 (Análisis y dinámica de cuencas) de la JUNTA DE ANDALUCIA.

## Primeros datos sobre las cloritas dioctaédricas asociadas a las fluoritas del Portalet (Pirineo Aragonés)

Isabel FANLO GONZALEZ, Ignacio SUBIAS PEREZ, Constanza FERNANDEZ-NIETO, Jose Manuel GONZALEZ LOPEZ

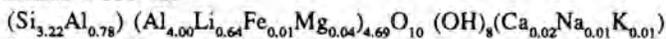
Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza. Plaza San Francisco s/n. 50009 Zaragoza.

**Abstract:** Discontinuous phyllosilicates concentrations which occur in the wall-rocks of fluorite ores has been studied by means of X-ray Diffraction, ICP, Electron Microprobe, SEM and TEM. Mineralogical association is: Li-donbassite, allevardite and tosudite with minor amounts of quartz, mica and pyrophyllite. The structural formula deduced from Electron microprobe data and ICP analysis is:  $(\text{Si}_{3.22}\text{Al}_{0.78})(\text{Al}_{4.00}\text{Li}_{0.64}\text{Fe}_{0.01}\text{Mg}_{0.04})_{4.69}\text{O}_{10}(\text{OH})_8(\text{Ca}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{K}_{0.01})$

Li-donbassite has a Li concentration which permit to place it in an intermedial position in the donbassite (Al)-cookeite (Al-Li) isomorphous serie. Geological, mineralogical and geochemical data suggest that these dioctahedral chlorites are hydrothermal products from pyrophyllite alteration process.

**Key words:** Dioctahedral chlorites, allevardite, tosudite, donbassite, fluorite, Lower Carboniferous, Portalet, Aragoines Pyrenees.

**Resumen:** Se han estudiado unas concentraciones de filosilicatos que aparecen, de forma discontinua, en los hastiales de unos yacimientos de fluorita, mediante Difracción de Rayos-X, ICP, Microsonda Electrónica, SEM y TEM. Se han detectado los siguientes minerales: Donbasitas-Li e interestratificados del tipo Tosudita y Allevardita, junto a pequeñas cantidades de cuarzo, mica y pirofilita. La fórmula estructural media de las donbasitas, deducida a partir de los resultados de microsonda electrónica e ICP es:



Las donbasitas tienen un contenido en Li que las sitúa en una posición intermedia en la serie isomorfa donbasita(Al)-cookeita(Al-Li). Se sugiere que estas cloritas dioctaédricas son productos hidrotermales, posiblemente resultantes de alteración de pirofilita.

**Palabras clave:** Cloritas dioctaédricas, allevardita, tosudita, donbasita, fluorita, Carbonífero inferior, Portalet, Pirineo Aragonés.

### 1. Introducción

Aunque la mayoría de las especies de clorita conocidas son trioctaédricas, existen también otras ricas en Al, de carácter di-trioctaédrico y di-dioctaédrico que se han citado, con relativa frecuencia y reciente-

mente, en diferentes ambientes geológicos. Para el Comité de Nomenclatura de la AIPEA (Bailey, 1980) existen tres especies principales: cookeita, sudoita y donbasita. Las dos primeras son di-trioctaédricas y se diferencian fundamentalmente en la composición de su capa trioctaédrica, que ideal-

mente es  $Al_2Li$  para cookcita y  $Mg_2Al$  para sudoita; la donbasita, por su parte, es didioctaédrica y esencialmente alumínica. Todas ellas han sido citadas en ambientes sedimentarios (Caillère et al., 1962; Schultz, 1963; Müller, 1967); pegmatíticos (Figueiredo Gomes, 1967; Foord et al., 1986; Ranorosa, 1986); metamórficos (Kramm, 1980) e hidrotermales (Sudo & Sato, 1966; Fujii et al., 1971; Franjolet & Bourguignon, 1978; Merceron et al., 1988). Además, estos tipos de cloritas pueden presentarse como componentes de interestratificados regulares clorita/esmectita que se conocen genéricamente con el nombre de tosudita (Bailey et al., 1982), cuya presencia también suele ir ligada a la de las cloritas citadas (Shimoda, 1969; Matsuda & Henmi, 1973; Kimbara & Nagata, 1974; Brown et al., 1974; Shirozu & Higashi, 1976; Creach et al., 1986).

En este trabajo se pretende caracterizar las asociaciones mineralógicas que contienen cloritas alumínicas ligadas a las mineralizaciones de fluorita del Portalet.

## 2. Localización geológica

Los yacimientos de fluorita se localizan en la cabecera del Valle de Tena (Pirineo Aragonés), en Sallent de Gállego, muy cerca de la frontera con Francia. Desde el punto de vista geológico la zona estudiada está constituida por materiales devónicos, carboníferos y permo-triásicos, así como por pitones y coladas andesíticas (Fig. 1).

Se observan en la zona estructuras correspondientes a tres fases hercínicas (Wensink, 1962; Valero, 1974; Bixel et al., 1983). La primera de ellas origina pequeñas estructuras de dirección  $N20^\circ E$ . La segunda, la más importante, genera los principales accidentes de la zona: pliegues de escala hectométrica a kilométrica de dirección axial  $N110^\circ E$ . Por último, se observan cabalgamientos a escala regional, muy importantes, considerados tardihercínicos. La orogenia Alpina no ha afectado

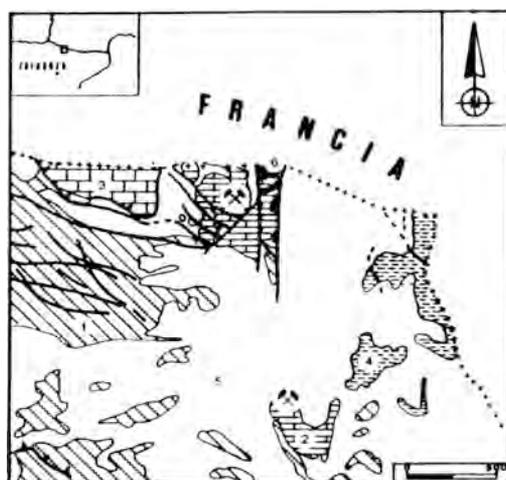


Figura 1. Situación geológica de las minas de Fluorita del Portalet. *Devónico inferior*: 1=fc. Formigal; *Carbonífero*: 2=Tournasiense-Viseense, 3=Namuriense, 4=Westfaliense; *Cuaternario*: 5; *Andesitas*: 6. (Bixel et al. (1985) modificado).

de forma importante a los accidentes citados anteriormente, observándose estructuras producidas por esta orogenia únicamente a escala local.

La fluorita encaja en materiales carboníferos, en concreto del Tournasiense-Viseense (Perret, 1974), que están constituidos por calizas amigdalares con finas intercalaciones margosas y/o pizarrosas, así como pequeños lentejones silíceos. En la zona donde se encuentra el yacimiento, estas rocas han sufrido una importante silicificación que las ha afectado de forma irregular. La fluorita se presenta bien en forma de bolsadas o bien en forma de filones, que pueden llegar a ser subparalelos a la estratificación.

La clorita aparece acompañando a la fluorita y situada en los hastiales de la mineralización. Se presenta de forma discontinua, en cuerpos cuya potencia oscila entre 5 y 30 cm y cuya longitud puede alcanzar los dos metros. En general, las cloritas presentan colores blanquecinos, con

tintes azul-verdosos a anaranjados y con brillo nacarado.

No se encuentran en la bibliografía datos acerca de estas alteraciones asociadas a las fluoritas del Portalet. Sin embargo, Orliac et al. (1971) citan cookeitas en unos filones de cuarzo con piritita, anglesita y clorita, de baja temperatura, en las pizarras devónicas del Pirineo francés y Merceron et al. (1988) estudian donbasitas y tosuditas en el Macizo Central francés.

### 3. Metodología

Se han seleccionado una serie de muestras recogidas en los hastiales de los filones de fluorita. Se estudiaron por DRX utilizando diagramas de polvo y agregados orientados, en un equipo Philips PW 1729 equipado con monocromador de grafito (40Kv, 25mA y radiación  $\text{CuK}\alpha$ ). Los agregados orientados se rodaron tras los siguientes tratamientos: (a) secados al aire a temperatura ambiente; (b) saturados con Mg; (c) saturados con K; (d) solvatados con etilén glicol; (e) calentados a 350°C, dos horas; y (f) calentados a 550°C, dos horas.

Adicionalmente se determinaron los valores del  $d(060)$  en muestras de polvo, utilizando portamuestras de carga lateral, para favorecer dicha reflexión y silicio como estándar interno.

Los análisis químicos de muestra total se han realizado en un espectrofotómetro de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) JOBIN YVON, modelo JY-70PV. Los análisis por microsonda electrónica se han efectuado en un equipo CAMEBAX SX-50 equipado con analizador de dispersión de longitudes de onda de rayos-X (WDX), trabajando en las condiciones recomendadas por Velde (1984) para evitar la pérdida de alcalinos y la destrucción de los minerales de la arcilla. Adicionalmente se han estudiado las morfologías de los filosilicatos y se llevaron a cabo análisis puntuales de cristales individuales, tanto en SEM como en TEM; los equipos emplea-

dos han sido un ISI, modelo DS-130, equipado con un analizador de dispersión de energías de rayos-X (EDX) KeveX, modelo 7000-7, en el primer caso, y un JEOL 200, modelo JEM 2000FX, en el segundo.

### 4. Mineralogía

En la Tabla 1 se recoge la composición mineralógica, deducida por DRX, de las muestras estudiadas. En cuatro de ellas la fase dominante es la clorita, que lleva asociados interestratificados con reflexiones de superestructura a 24 y 28 Å respectivamente, junto a cuarzo e illita como fases claramente minoritarias. En las restantes muestras hay dos que prácticamente son cuarcitas con pequeñas cantidades de clorita e illita y un interestratificado con reflexión a 24 Å, y, finalmente, otra con proporciones similares de illita, pirofilita y cuarzo, asociadas a clorita y al último interestratificado citado, en cantidades minoritarias. La clorita presenta una secuencia racional de reflexiones 00l con picos estrechos, indicativos de su buena cristalinidad y una reflexión 003 muy intensa, cuya relación de intensidades con las reflexiones 001 y 002 es aproximadamente 0.9 y 2.0 respectivamente, típicas de las cloritas dioctaédricas (Bailey & Lister, 1989). Este carácter queda plenamente confirmado por los valores de su  $d(060)$ , cuya media es de 1,489 Å.

Tabla 1. Análisis por Difracción de R-X. Cl=Clorita; All= Allevardita; Tos= Tosudita; I= Illita; Q= Cuarzo; Py= Pirofilita.

Muestra	Cl	All	Tos	I	Q	Py
TB-0	x	x	-	-	xxx	-
TB-1	xxx	-	x	x	x	-
TB-2	xxx	-	x	-	x	-
TB-3	xxx	x	x	x	-	-
TB-4	xxx	x	x	-	x	-
TB-5	x	x	-	x	xxx	-
TB-6	x	x	-	xx	xx	xx

En los agregados orientados calentados a 550 °C se aprecia un reforzamiento de la intensidad de la reflexión 001, unido a un ligero descenso del valor del  $d(001)$ , posiblemente debido a una deshidroxilación de la capa "gibbsítica".

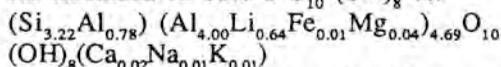
En la Tabla 2 se recogen los valores medios (veinte análisis por muestra) de los resultados obtenidos en los análisis por microsonda electrónica, que confirman la

naturaleza dioctaédrica de las cloritas, aunque no permiten deducir la especie por la imposibilidad de detectar con esta técnica los elementos ligeros, tales como el Li. Este elemento fue analizado por ICP en varias muestras constituidas básicamente por cloritas, y el valor medio obtenido ha sido del 1,86% en  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $\text{SD}=0.36$ ). En la Tabla 3 se exponen los resultados medios de la composición química de las cloritas,

Tabla 2. Análisis por Microsonda electrónica.

MUESTRA		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
TB-2	$\bar{X}$	38.27	47.98	0.14	0.29	0.01	0.03	0.25	0.12	0.06
	SD	0.99	0.74	0.09	0.13	0.06	0.04	0.13	0.07	0.06
TB-3	$\bar{X}$	37.51	47.16	0.12	0.37	----	0.01	0.15	0.06	0.04
	SD	0.71	0.28	0.03	0.09	----	0.01	0.06	0.05	0.02

junto a otros tomados de la bibliografía a efectos comparativos. La fórmula estructural calculada en base a  $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  es:



Se trata pues de cloritas alumínicas con un contenido notable de Li que pueden catalogarse como donbasitas ricas en Li, ya que no llegan a alcanzar los porcentajes normales del  $\text{Li}_2\text{O}$  (3-4%) de las cookeitas. La presencia de pequeñas cantidades de Li en posiciones octaédricas ya ha sido registrada en esta especie de clorita (Aleksandrova et al., 1972; Rozinova & Dubik, 1983; Merceron et al., 1988). A este respecto, las donbasitas del Portalet son muy similares a las de Echassières y las de Itaya, aunque se diferencian de ellas en que son claramente más alumínicas y presentan un mayor grado de sustitución de Si por Al en las láminas tetraédricas, aspecto éste en el que se asemejan a las de Novaya Zemlya. Además, de todas ellas, las del Portalet son las que presentan un mayor contenido en Li, y consecuentemente una ocupación

Tabla 3. Análisis Químicos de Cloritas Dioctaédricas por Microsonda Electrónica. PORT= Portalet; ECH= Echassières (Merceron et al., 1989); IT= Itaya, Japón (Heuni & Yamamoto, 1965); NOV= Novaya Zemlya, U.R.S.S. (Loskunov, 1959). Li\* determinado mediante ICP.

	PORT	ECH	IT	NOV
SiO <sub>2</sub>	37.89	47.36	43.43	35.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.57	42.09	39.21	47.35
FeO	0.13	0.21	0.15	0.54
MgO	0.33	0.06	0.13	0.67
TiO <sub>2</sub>	--	0.11	--	0.14
MnO	0.02	0.07	--	--
CaO	0.20	0.27	0.47	0.45
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.43	1.41	0.15
K <sub>2</sub> O	0.05	0.39	0.49	0.25
Li <sub>2</sub> O*	1.86	1.60	1.43	0.76
$\Sigma$	86.14	92.59	86.72	85.67

cationes por 14 O (anhidros)

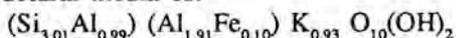
	PORT	ECH	IT	NOV
Si	3.22	3.81	3.79	3.12
Al(IV)	0.78	0.19	0.21	0.88
Al(VI)	4.00	3.81	3.83	4.04
Fe <sup>2+</sup>	0.01	0.01	0.01	0.03
Mg	0.04	0.01	0.02	0.08
Ti	--	0.01	--	0.01
Mn	--	0.01	--	--
Ca	0.02	0.02	0.04	0.04
Na	0.01	0.07	0.24	0.03
K	0.01	0.04	0.05	0.03
Li	0.64	0.52	0.50	0.27

mayor de las teóricas posiciones vacantes octaédricas, ya que contienen un total de 4.6 átomos en dichas posiciones por fórmula unidad, lo que las sitúa en el límite superior establecido para donbasitas, pero sin llegar al límite inferior de 4.8 átomos asignado a las cookeitas (Bailey & Lister, 1989).

Por otra parte, conviene señalar que, tal como indican Bailey & Lister (1989), las pequeñas cantidades de Ca+Na+K registradas a menudo en los análisis químicos de cloritas dioctaédricas como cationes residentes entre las capas 2:1 y la capa interlamina son probablemente impurezas, por lo que lo adecuado sería excluirlas en el cálculo de la fórmula estructural. En nuestro caso no se han excluido estas impurezas porque también están recogidas en los análisis de las cloritas elegidas para la comparación.

En la figura 2 se muestran las microfotografías realizadas en SEM de estas cloritas, cuyos cristales presentan la morfología normal de un filosilicato. Los análisis puntuales realizados tanto en SEM como en TEM no presentan diferencias significativas con los ya comentados, encontrándose desviaciones respecto a estos últimos que caen dentro del margen de error del método.

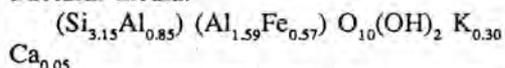
Además de las cloritas también se detectaron en el TEM micas, cuya fórmula estructural media es:



Respecto a los interstratificados, el más abundante es el que muestra una reflexión de primer orden de "superestructura" a aproximadamente 24 Å. Tratado con etilén glicol hincha a alrededor de 26 Å, con DMSO a 28 Å y saturado con K pasa a unos 22 Å, para colapsar por calentamiento. Este comportamiento sugiere la posibilidad de que se trate de un interstratificado illita/esmectita que, además, presenta una secuencia racional de reflexiones 001. La aplicación del test de racionalidad, mediante el coeficiente de variabilidad (C.V.) de Bai-

ley (1982), dió como resultado un valor de C.V.= 0.43 en la muestra TB-4, y en las demás se obtuvieron siempre valores inferiores a 0.75, lo que indica (Reynolds, 1988) que aunque la racionalidad de los diagramas no es perfecta, se trata de un interstratificado regular del tipo R=1 en el que probablemente la proporción de sus componentes esté próxima al 50/50. Como tal, el nombre específico que cabría asignarle es el de allevardita.

Los análisis de cristales individuales, mediante TEM, cuyas composiciones podrían corresponder a la allevardita, han permitido deducir la siguiente fórmula estructural media:



El otro interstratificado, presente siempre en cantidades minoritarias, es el que

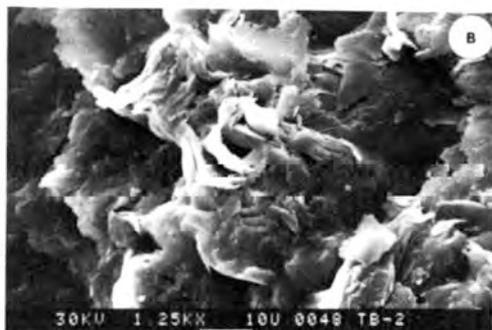
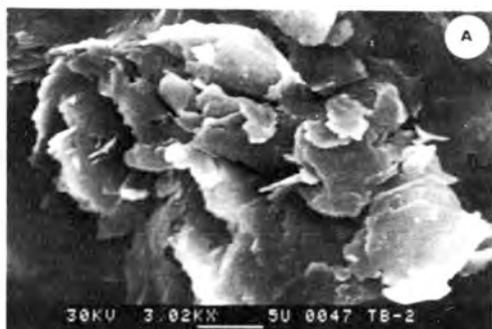
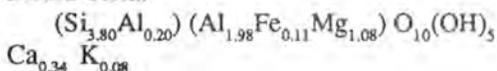


Figura 2. Microfotografías de cloritas. Morfología de las cloritas en el microscopio electrónico de barrido (SEM).

produce difractogramas con una reflexión 001 de "superestructura" a alrededor de 28Å. Dada su escasez y la presencia del resto de las fases de la asociación mineralógica, no puede apreciarse la secuencia de reflexiones de órdenes superiores, aunque aparece una a aproximadamente 9.4Å que podría corresponder a la 003. En principio, la existencia de la reflexión de superestructura constituiría una evidencia del algún tipo de ordenamiento, aunque en este caso no ha sido factible la determinación de su C.V. para comprobarlo. Al tratar los agregados con etilén glicol hinchan a alrededor de 29.6Å y colapsan por calentamiento, lo que sugiere la posibilidad de que se trate de un interestratificado de clorita y una fase a 14Å hinchable que podría ser esmectita, vermiculita o clorita hinchable. Según Reynolds (1988) si fuese una clorita/clorita hinchable debería comportarse como clorita/esmectita al glicolarlo y como una clorita al saturarlo con K y calentarlo. La saturación alcalina reduce el espaciado a aproximadamente 27.1Å, lo que induce a pensar que se trata de un interestratificado clorita/esmectita de alta carga, con proporciones desiguales de sus componentes, siendo mayoritaria la fase no hinchable. En este caso, como está siempre asociado a cloritas dioctaédricas, presumiblemente éste sería el componente no hinchable del interestratificado, con lo que se trataría de una tosudita.

Los análisis por TEM de algunos cristales de las muestras que contienen este interestratificado, permiten deducir la composición más magnésica de la fase hinchable, ya que su fórmula estructural media sería:



## 5. Conclusiones

Los hastiales de las minas de Fluorita del Portalet son poco uniformes en cuanto a su mineralogía. Junto a la roca encajante, silicificada, aparecen proporciones variables

de cuarzo y pirofilita, así como concentraciones de clorita de diferentes tamaños.

Los resultados obtenidos permiten deducir que la mineralogía de las citadas concentraciones de filosilicatos está básicamente constituida por donbasita-Li, asociada generalmente a allevardita y cantidades minoritarias de tosudita. Además suelen estar presentes otras fases tales como cuarzo, mica y pirofilita.

Estas donbasitas-Li tienen un contenido en Li que, composicionalmente, las sitúa en una posición intermedia en la serie isomorfa, ya apuntada por Sudo (1978), que se extiende desde la donbasita, exclusivamente aluminica, hasta la cookeita, con un átomo de Li en la capa gibbsítica por veintiocho cargas negativas.

Respecto a sus condiciones de formación, en principio el emplazamiento de estas cloritas dioctaédricas sugiere que son productos de la alteración hidrotermal relacionada con las mineralizaciones de fluorita. En este sentido, Fujii et al. (1971) atribuyen la formación de cloritas aluminicas a la alteración hidrotermal de pirofilita y Jackson (1965) sugiere la aluminización de la superficie de filosilicatos dioctaédricos, con pasos intermedios por interestratificación del tipo clorita/esmectita o clorita/vermiculita, cuyo producto final es la clorita dioctaédrica.

En nuestro caso, pirofilita y donbasita están correlacionadas negativamente en las muestras estudiadas, con lo que no se debe descartar la posibilidad de que la clorita se forme por alteración de la pirofilita, admitiendo que las soluciones eran lo suficientemente ricas en Li como para producir las composiciones ya señaladas. El proceso debió tener lugar en las condiciones ácidas, desarrolladas al descender las temperaturas, necesarias para asegurar la movilidad en solución de la sílice y alúmina.

En cuanto a los interestratificados, la allevardita podría formarse por alteración de moscovitas en las últimas etapas de la alteración argilítica, mientras que la tosudi-

ta puede representar los pasos intermedios ya citados hacia la formación de donbasita, o bien ser el resultado de una alteración ulterior de ésta, en procesos originados a partir de defectos estructurales distribuidos irregularmente en la red de la donbasita, seguidos de una alteración selectiva de las láminas más defectuosas, tal como indican Sudo et al. (1954).

## Referencias

- Aleksandrova, V.A., Drits, V.A., Sokolova, G.V. (1972): Structural features of dioctahedral one-packet chlorite. *Sov. Phys. Crystall.*, **17**, 456-461.
- Bailey, S.W. (1980): Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature committee. *Can. Mineral.*, **18**, 143-150.
- \_\_\_\_\_ (1982): Nomenclature for regular interstratifications. *Clay Minerals*, **17**, 243-248.
- \_\_\_\_\_ Brindley, G.W., Kodama, H., Martin, R.T. (1982): Report of the Clay Minerals Society nomenclature committee for 1980 and 1981. *Clays and Clay Min.*, **30**, 76-78.
- \_\_\_\_\_ & Lister, J.S. (1989): Structures, compositions, and X-Ray diffraction identification of dioctahedral chlorites. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 3, 193-202.
- Bixel, F., Muller, J. Roger, P. (1983): Carte géologique, pic du midi d'ossau et haut bassin du rio Gállego. Parc National des Pyrénées. *Ed. Inst. Géodynamique de Bordeaux*, **III**, 1-54.
- Brown, G., Bourguignon, P., Horez, J. (1974): A lithium bearing aluminium regular mixed montmorillonite-chlorite from Huy, Belgium. *Clay Min.*, **10**, 135-144.
- Caillere, S., Henin, S., Pobeguín, T. (1962): Présence d'un nouveau type de chlorite dans les "bauxites" de Saint-Paul-de-Fenouillet (Pyrénées Orientales). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **254**, 1657-1658.
- Creach, M., Meunier, A. Beaufort, D. (1986): Tosudita crystallization in the kaolinized granitic cupola of Montebbras, Creuse, France. *Clay Min.*, **21**, 225-230.
- Figueiredo Gomes, C.S. (1967): Alteration of spodumene and lepidolite with formation of dioctahedral chlorite plus dioctahedral chlorite-dioctahedral montmorillonite interstratifications. *Men. Notic. Mus. Mineral. Univ. Coimbra (Portugal)*, **64**, 32-57.
- Foord, E., Starkey, H., Taggart, J. (1986): Mineralogy and para genesis of pocket clays and associated minerals in complex granitic pegmatites. San Diego Country, California. *Amer. Mineral.*, **71**, 428-439.
- Franjolet, A.M., Bourguignon, P. (1978): Di/Trioctahedral chlorite in quartz veins from the Ardenne, Belgium. *Can. Min.*, **16**, 365-373.
- Fujii, N., Omori, T., Fujinuki, T. (1971): Dioctahedral chlorite presumably originated from pyrophyllite, from the Shynio mine, Nagano Prefecture, central Japan. *Soc. Mining Geol. Japan Spec. Issue.*, **2**, 183-190.
- Jackson, M.L. (1965): Clay transformations in soil genesis during the Quaternary. *Soil Sci.*, **99**, 15-22.
- Kimbara, K. & Nagata, H. (1974): Clay minerals in the core samples of the mineralized zone of Niida with special reference to the mineralogical properties of sudoite y tosudite. *Jap. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **69**, 239-254.
- Kramm, U. (1980): Sudoite in low-grade metamorphic manganese-rich assemblages. *N. Jahrb. Mineral. Abh.*, **138**, 1-13.
- Matsuda, T. & Henmi, K. (1973): Hydrothermal behaviour of an interstratified mineral from the mine of Ebara, Hyogo Prefecture Japan (An example of changes from randomly interstratified clay mineral to regular one). *J. Clay Science Soc. Japan*, **13**, 87-94.

- Merceron, T., Inoue, A., Bouchet, A., Meunier, A. (1988): Lithium bearing Donbassite and Tosudite from Echasnières, Massif Central, France. *Clays and Clay Minerals*, **36**, 1, 39-46.
- Müller, G. (1967): Sudoit ("dioktaedrischer Chlorit", "Al-chlorit") im Comberger Sandstein von Comberg Hessen. *Contr. Mineral. Petrol.*, **14**, 176-189.
- Orliac, M., Permingeat, F., Tollon, F., Passaqui, B. (1971): Coo kéite dans des filons de quartz des Pyrénées centrales (ariège et Haute-Garonne). *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristal-logr.*, **94**, 396-401.
- Perret, M.F. (1974): Biostratigraphie par conodontes du Carbonifère inférieur des Pyrénées béarnaises. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **D**, **279**, 791-794.
- Ranoroosa, N. (1986): Etude minéralogique et microthermométrie des pegmatites de champ de la Sahatany, Madagascar. Ph. D. Thesis. Univ. Paul-Sabatier, Toulouse, France, 1-22.
- Reynolds, R.C.J. (1988): Mixed layer chlorite minerals. In "Hydrous Phyllosilicates (exclusive of Micas)". S.W. Bailey (Ed). Reviews in Mineralogy Mineralogical Society of America., **19**, 601-630.
- Rozinova, E.L. & Dubik, O.Y. (1983): Dioctahedral chlorites. *Miner. Zh.*, **5**, 14-31.
- Schultz, L.G. (1963): Clay minerals in Triassic rocks of the Colorado Plateau. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1147-C**, 1-71.
- Shimoda, S. (1969): New data for tosudite. *Clays and Clay Min.*, **17**, 179-184.
- Shirozu, H. & Higashi, S. (1976): Structural investigations of sudoite and regularly interstratified sericite/sudoite. *Mineral. J. (Japan)*, **8**, 158-170.
- Sudo, T. (1978): An outline of clays and clay minerals in Japan. In "Clays and Clay Minerals of Japan." T.Sudo and S. Shimoda (Eds). Elsevier. Amsterdam, 1-103.
- \_\_\_\_\_ & Sato, M. (1966): Dioctahedral chlorite: in "Proc. Int. Clay Conf.", Jerusalem, 1966, **I**, L. Heller, ed., Israel Universities Press, Jerusalem, 33-39.
- \_\_\_\_\_ Takahashi, H., Matsui, H. (1954): Long spacing of 30Å from a fireclay. *Nature, Lond.*, **173**, 161.
- Valero, J. (1974): Géologie structurale du Paléozoïque de la région de Panticosa, province de Huesca (Espagne). These Doctoral. Univ. Bordeaux **III**, 1-78.
- Velde, B. (1984): Electron microprobe analysis of clay minerals. *Clay Mineral.*, **19**, 243-247.
- Wensink, H. (1962): Paleozoic of upper Gallego and Ara valleys, Huesca province, Spanish Pyrenees. *Est. Geol.*, **XVIII**, 1-74.

## Utilidad de la mineralogía en el análisis de Cuencas: aplicación al Terciario del sector centro-meridional de la Depresión del Ebro

José M. GONZALEZ LOPEZ (1); Constanza FERNANDEZ-NIETO (1); Antonio PEREZ (2); Joaquín VILLENA (2) y Francisco LOPEZ-AGUAYO (1)

(1)Dpto. Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza. 50009 Zaragoza.

(2)Dpto. Ciencias de la Tierra. Estratigrafía. Univ. Zaragoza. 50009 Zaragoza

**Abstract:** Four tectosedimentary units (TSU), one Paleogene (P) and three Neogenes (N) of central sector of Ebro basin have been studied in several profiles. Facies are built by conglomerates, sandstones, lutites, carbonates and gypsum and represent the superposition of different sectors of alluvial fans and lacustrine associated areas, in an endorreic basin. In the lower units playa-lake complexes are dominant and in the upper ones carbonatic-lake systems, suggesting a progressive trend to larger moisture with the time.

Mineralogy of fine levels has been studied to confront similar lithologies and to characterize each TSU. The P and N1 units show a mineralogical association mainly inherited, with chemical/detritic ratios of 0.52 and 0.67 respectively, and the upper ones, N2 and N3, are mainly of chemical character, with ratios of 2.45. Moreover, each unit is well individualized by systematic changes of mineralogical ratios, as calcite/dolomite and smectites/inherited clay minerals, corroborating the vertical evolution. Mineralogy reveals also important changes of chemical characteristics of lacustrine environment. Likewise, the lateral changes of facies in each unit are marked by changes of several mineralogical ratios, and the crystallochemical parameters of clay minerals (illite cristallinity) clearly reveals the greater or lesser proximity of profiles in relation to source area.

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

**Resumen:** Se estudian cuatro unidades tectosedimentarias (UTS) terciarias, una Paleógena (P) y las tres Neógenas inferiores (N1, N2 y N3), representadas en distintos perfiles del sector central del margen ibérico de la Depresión de Ebro. Las facies son conglomeráticas, areniscosas, lutíticas, carbonatadas y yesíferas, correspondiendo a la superposición de diferentes sectores de abanicos aluviales y áreas lacustres asociadas en una cuenca endorreica. Los complejos playa-lake dominan en las unidades inferiores y los sistemas de lagos carbonatados en las superiores, lo que sugiere una tendencia progresiva hacia una mayor humedad con el tiempo.

El estudio mineralógico se ha realizado sobre los niveles finos de cada unidad para comparar litologías similares, tratando de individualizar así las características mineralógicas de cada UTS. Las asociaciones mineralógicas de las unidades P y N1 indican carácter detrítico, con razones químico/detríticos de 0.52 y 0.67 respectivamente, mientras que en las superiores, N2 y N3, lo hace el químico con razones de 2.45. Cada unidad queda individualizada por sus variaciones mineralógicas, representadas por las razones calcita/dolomita y esmectitas/minerales de la arcilla detríticos, que confirman la evolución vertical apuntada. La mineralogía también revela cambios importantes en el quimismo de los medios lacustres. Asimismo, los cambios laterales de facies en cada unidad, reflejados por cambios

en las razones mineralógicas y algunos parámetros cristalquímicos de los minerales de la arcilla (cristalinidad de las illitas), indican claramente la proximidad o lejanía del depósito respecto al área fuente.

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

## Introducción

Los depósitos terciarios del sector meridional de la Depresión del Ebro han sido estudiados desde el punto de vista estratigráfico y sedimentológico por diversos autores, entre los que destacan Birnbaum (1976), Quirantes (1969), Pérez et al. (1985), Mandado (1987), Pérez et al. (1988 a y b), Salvany (1989), Pérez (1989) y Pérez et al. (1990). Estos depósitos integran una sucesión que abarca términos tanto Paleógenos como Neógenos. Los primeros aparecen en afloramientos muy localizados, sectores del pantano de Las Torcas-Tosos y Lécera-Moneva, si bien, presentan series muy potentes (mas de 600 m) y fuertemente tectonizadas, constituidas por facies detríticas.

Los materiales atribuidos al Neógeno, de amplia extensión de afloramiento, se disponen subhorizontales y consisten en facies detríticas y químicas (carbonatos y yesos) cuya sedimentación se realiza en sistemas aluviales y lacustres.

La mineralogía de esta región es poco conocida, aunque existen artículos recientes en los que se estudian algunos sectores específicos (González y Galan, 1984 y Mata et al. 1988 y 1989). En este trabajo se trata de establecer la utilidad de la mineralogía como método complementario en aspectos tales como el análisis tectosedimentario y la evolución paleogeográfica de una cuenca, así como las características de sus áreas fuentes.

## Contexto paleogeográfico

La depresión del Ebro delimitada por tres sistemas montañosos importantes: Pirineos, Cordillera Ibérica y Costero-Catala-

na, se configura como una cuenca de antepais del orógeno pirenaico e ibérico que desde el Eoceno superior posee un relleno de sedimentos continentales.

Los estudios estratigráficos más recientes realizados en el sector central del margen ibérico de dicha depresión (Pérez et al. 1988 a y Pérez, 1989) basados en el análisis tectosedimentario, ponen de manifiesto la existencia de cinco unidades tectosedimentarias (UTS) limitadas por rupturas de tipo 1 ó 3 en el sentido de González et al. (1989). La unidad más inferior se sitúa en el Paleógeno y las restantes abarcan la casi totalidad del Neógeno, estas últimas han sido denominadas por Pérez et al. (1988 a) como N1, N2, N3 y N4.

Las facies presentes en el conjunto de las unidades son conglomeráticas, areniscosas, lutíticas, carbonatadas y yesíferas (fig. 1). La unidad más inferior (P) presenta una evolución vertical cíclica positiva-negativa y consiste casi exclusivamente en facies detríticas groseras con escasas intercalaciones carbonatadas o yesíferas. Las unidades N1 y N2, con evolución positiva, están constituidas por conglomerados en el borde de la cuenca y facies químicas, predominantemente yesíferas en la primera unidad y carbonatadas en la segunda, en áreas mas centrales. La unidad N3, con una evolución cíclica positiva-negativa, presenta un desarrollo casi generalizado de facies carbonatadas (biomicritas y calcarenitas), solo en el sector de Borja incluye cantidades apreciables de areniscas silíceas. Por último, la unidad N4, que únicamente aflora en la región de Borja, presenta una evolución positiva y está constituida casi exclusivamente por calizas oncolíticas.

La evolución vertical del conjunto de las unidades refleja la superposición de

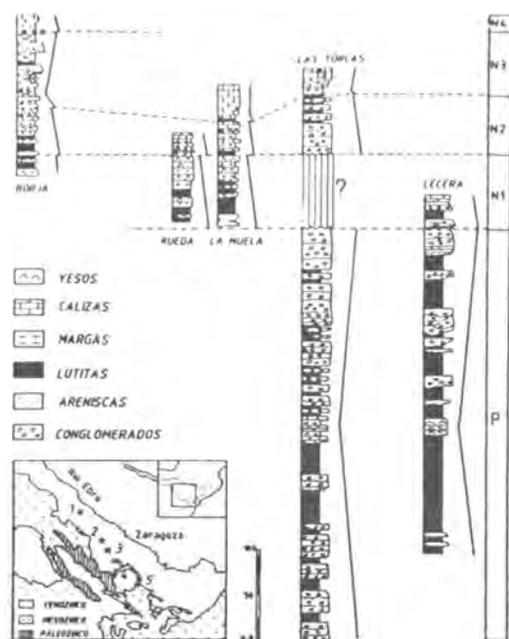


Figura 1. Esquema geológico y síntesis estratigráfica del sector centro-meridional de la Depresión del Ebro. (\*) Localización de los perfiles: 1.- Borja, 2.- Rueda, 3.- La Muela, 4.- Las Torcas, 5.- Lécera

megasecuencias de potencia decamétrica a hectométrica, que resultan de la superposición de diferentes sectores de abanicos aluviales y áreas lacustres asociadas y, por tanto, su origen obedece a causas alocíclicas (tectónicas o climáticas) descartándose la influencia del eustatismo por el carácter endorreico de la cuenca.

Sin olvidar la posible influencia de variaciones climáticas a lo largo del tiempo de sedimentación, las causas tectónicas parecen ser las de mayor importancia en el control de la evolución de las UTS, ya que sus límites, a excepción del N3/N4, vienen dados por rupturas sedimentarias, que en los márgenes activos de la cuenca se manifiestan como discordancias. En definitiva, la evolución de los dispositivos sedimentarios se considera una respuesta a la actividad diastrófica que se produce en los már-

genes y en el interior de la cuenca.

El dispositivo sedimentario de la unidad paleógena (Pérez, 1989) consiste en un sistema de largos abanicos aluviales (20-30 Km de longitud) procedentes del S, SO y O relacionados con sistemas lacustres evaporíticos situados, según los afloramientos, al este de Lécera. La evolución vertical cíclica de esta unidad se interpreta como una retrogradación seguida de la progradación del correspondiente dispositivo sedimentario.

Los dispositivos sedimentarios de las unidades neógenas (Pérez et al. 1990) consisten igualmente en sistemas aluviales y áreas lacustres, si bien estas últimas de diferentes características. Así, la unidad N1 desarrolla abanicos procedentes del S y SO de una longitud superior a 25 Km con notable amplitud de los sectores distales; solo en el sector occidental del área considerada se reconocen aportes del NO paralelos al eje de la cuenca.

Los sistemas lacustres corresponden casi exclusivamente a un complejo de playa-lago salino en el que se desarrollan facies yesíferas, reconocidas a lo largo de 100 Km, en sentido NO-SE. Localmente, en la región de Borja se interpreta la existencia de un lago salino, de unos 10 Km de longitud, aislado del gran lago cuyo centro se situaría en Zaragoza.

En la unidad N2 se desarrollan igualmente sistemas aluviales procedentes del S y SO, cuyas dimensiones radiales pueden oscilar entre 15 y 30 Km. Los sistemas lacustres corresponden a lagos carbonatados someros con dimensiones que superan dentro del sector considerado los 1800 Km<sup>2</sup>, con unos 75 Km de longitud. Este lago ocupa el ámbito geográfico del gran lago salino central existente durante la unidad anterior (N1), pero con un notable desplazamiento hacia el margen ibérico.

La evolución vertical positiva de estas dos últimas unidades (N1 y N2) se interpreta como la retrogradación del correspondiente dispositivo sedimentario.

En la unidad N3 se reconoce un gran lago carbonatado cuyas dimensiones superan los 140 Km en sentido longitudinal NO-SE y con anchura mínima de 75 Km, que se encontraría prácticamente adosado al actual borde septentrional de la Cordillera Ibérica. Los aportes del sur prácticamente han desaparecido y se reducen a pequeños canales que aparecen entre las facies carbonatadas. Por el contrario, se identifican aportes del N y NE que introducen importantes cantidades de arenas, dando lugar a dispositivos fluvio-lacustres. Por último, en la unidad N4 se reconocen facies de lagos carbonatados con un desarrollo notable de estructuras oncolíticas.

En conclusión y considerando solo los sistemas lacustres, se pone de manifiesto un cambio a lo largo del tiempo, en el sentido de dominar los complejos de playalake en las unidades inferiores y los sistemas de lagos carbonatados en las superiores. Esta evolución parece indicar una tendencia general hacia una mayor humedad, si bien no se puede descartar que tal evolución sea debida a la creciente afluencia de aguas de procedencia pirenaica que alcanzan progresivamente los sectores meridionales de la cuenca del Ebro, tal como indican los aportes de procedencia septentrional anteriormente comentados.

### Mineralogía

Se han estudiado cuatro perfiles, Borja, Rueda, Pantano de las Torcas y Lécera (fig. 1) que se sitúan dentro de la unidad paleógena (P) y las tres primeras UTS neógenas (N1, N2 y N3) de Pérez et al. (1988 a) ya descritas. En esta región se encuentra también el perfil de La Muela, previamente estudiado (Mata et al. 1988), incluyéndose los datos medios de tales resultados en este análisis.

Las muestras estudiadas corresponden exclusivamente a niveles de carácter lutítico, margoso y carbonatado. El criterio de selección empleado está en relación directa

con el análisis sistemático de los minerales de la arcilla y es, por tanto, independiente de las proporciones relativas de las distintas litologías de cada UTS; consecuentemente, la representatividad del estudio se refiere exclusivamente a los niveles detríticos finos con cierta influencia de los procesos de herencia. Esta hipótesis de selección de muestras se justifica si se tiene en cuenta que los niveles muestreados son comparables entre ellos en relación con los mecanismos de depósito que los originan.

Todas las muestras se han estudiado por DRX; la metodología empleada se recoge en González Martínez et al. (1986). La cuantificación separada de clorita y caolinita se realizó, en su caso, en los diagramas de agregado orientado tratados con DMSO. Los resultados, representados como valores medios, para las distintas UTS se resumen en las tablas 1 y 2.

La asociación mineralógica general es similar en todas las unidades y consiste en carbonatos, minerales de la arcilla, cuarzo, yeso y feldespatos, citados por orden de abundancia. No obstante, entre las distintas UTS se observan variaciones cuantitativas importantes, e incluso la desaparición de algún mineral. Respecto a los carbonatos, cada unidad presenta diferentes porcentajes así como distinta distribución. La unidad N1, con menor contenido en carbonatos, es predominantemente dolomítica; las restantes unidades, más carbonatadas, presentan un aumento sistemático de la calcita hacia las más modernas; en la unidad superior (N3) desaparece la dolomita.

En relación con el yeso y teniendo en cuenta las consideraciones previas, cabe destacar su ausencia en las muestras seleccionadas de la unidad inferior (P) y su disminución sistemática desde la N1 a la N3.

La asociación de minerales de la arcilla es illita, esmectitas, interestratificados al azar I/Sm, clorita y caolinita. Sus porcentajes varían en las diferentes unidades; así, se

Tabla 1. Composición mineralógica. Valores medios por unidades.

UTS	MIN	BORJA	RUEDA	MUELA	TORCAS	LECERA	MED. CUENCA
N3 (34)	Cal	32		74	22		60
	Dol	i		--	--		i
	Y	1		i	1		1
	Q	22		9	16		13
	Fto	1		i	2		i
	M.A.	44		17	59		26
N2 (41)	Cal	32	21	57	39		46
	Dol	11	10	8	--		8
	Y	12	2	i	--		3
	Q	10	23	8	29		12
	Fto	2	1	i	i		1
	M.A.	33	42	27	31		30
N1 (34)	Cal	18	--	5		3	6
	Dol	8	22	12		71	17
	Y	10	2	12		--	7
	Q	8	15	30		10	17
	Fto	2	2	3		--	3
	M.A.	54	59	38		16	50
P (24)	Cal				33	28	31
	Dol				1	6	3
	Y				--	1	i
	Q				31	26	28
	Fto				2	2	2
	M.A.				33	37	35

Cal=Calcita; Dol=Dolomita; Y=Yeso; Q=Cuarzo; Fto=Feldespató; M.A.=  
Minerales de la arcilla. (n)=número muestras. i=(1)

observa un aumento sistemático del contenido en esmectitas hacia las UTS superiores y una disminución paralela de la ilita. La caolinita está especialmente representada en la UTS más inferior (P).

El análisis comparado de los perfiles en cada UTS pone de manifiesto diferencias significativas en la distribución de algunos minerales. Así, en la UTS inferior (P) destaca el contenido en caolinita y la cristalinidad relativamente elevada de la

ilita (índice de Kubler) en el perfil de Las Torcas. En la unidad N1, perfil de Rueda, se observa ausencia de calcita y una razón dolomita/yeso diferente del resto; por otra parte, en La Muela el grado de celadonitización de las ilitas es significativamente mayor; en Lécera y con carácter restringido hay paligorskita.

En la unidad N2 destaca el alto contenido en calcita de La Muela, la progresiva disminución del yeso hacia el ESE, la

Tabla 2. Composición mineralógica media fracción &lt; 20µ.

UTS	MIN	BORJA	RUEDA	MUELA	TORCAS	LECERA	MED. CUENCA
N3 (34)	I1	56		56	91		58
	C1	7		1	--		3
	K	2		--	9		1
	Sm	35		43	--		38
	bo	9.008		9.020	9.006		9.017
	I.C.	0.64		0.42	0.26		0.54
	V/P	0.54		0.68	--		0.61
N2 (41)	I1	41	71	45	68		50
	C1	4	2	3	1		3
	K	1	--	--	12		1
	Sm	55	27	52	20		46
	bo	9.004	9.020	9.015	9.005		9.013
	I.C.	0.43	0.50	0.42	0.26		0.41
	V/P	0.64	0.62	0.76	--		0.72
N1 (34)	I1	73	73	73		71	73
	C1	7	7	--		--	5
	K	--	1	4		2	1
	Sm	20	19	23		27	21
	bo	9.012	9.014	9.024		9.013	9.016
	I.C.	0.47	0.47	0.50		0.50	0.48
	V/P	0.58	0.59	0.63		--	0.60
P (24)	I1				71	85	78
	C1				7	11	9
	K				10	1	6
	Sm				12	3	8
	bo				9.007	9.012	9.011
	I.C.				0.28	0.51	0.41
	V/P				0.69	--	0.69

I1=I1ita; C1=Clorita; K=Caolinita; Sm=Esmectita; I.C.=Índice de Kubler  
 V/P=Índice de Biscaye. (n)=número muestras. i={()}.

aparición de caolinita y paligorskita solo en las Torcas y la diferencia del índice de cristalinidad de las ilitas entre este perfil y los restantes.

Finalmente, en la unidad superior (N3) vuelve a resaltar el alto porcentaje de calcita en La Muela, mientras que en Las Torcas destacan la abundancia de ilita

(aproximadamente el 50% del total), su elevada cristalinidad, presencia de caolinita y ausencia de esmectitas.

El seguimiento mineralógico de la evolución secuencial de las diferentes UTS en cada perfil resulta difícil, ya que el tipo de muestreo realizado limita notablemente esta posibilidad. No obstante, se observa

una cierta concordancia entre los datos de campo y la mineralogía. Así, en el perfil de Borja, la mineralogía (Tabla 3) permite deducir una evolución positiva de sus unidades inferiores (N1 y N2), aunque menos marcada en el segundo caso, mientras que en la superior (N3) no se observa una tendencia definida.

Las correlaciones mineralógicas realizadas (método de las correlaciones simples) para las diferentes unidades son significativas (nivel de significación mayor del 90%) para calcita, cuarzo y minerales de la arcilla, destacando con carácter negativo la de calcita con el resto de los minerales y la de esmectitas con los restantes de la arcilla, mientras que con carácter positivo se en-

cuentran las del cuarzo con minerales de la arcilla y feldespatos.

### Discusión

El análisis de los resultados experimentales y su tratamiento estadístico (método de las correlaciones simples) pone de manifiesto que los carbonatos, el yeso y las esmectitas pueden ser consideradas como minerales de neoformación, mientras que los restantes minerales tienen un carácter heredado. No obstante, en el caso de las esmectitas se incluyen interstratificados al azar illita/esmectita cuyo origen probablemente está en relación con procesos de degradación de illitas. En cualquier caso, sus

Tabla 3. Composición mineralógica del perfil de Borja.

UTS	MTA.	C	D	Y	Q	Fto	M.A.	I	Cl	K	Sm	bo	I.C.	V/P
N3	BO-24	30	-	-	61	1	9	-	-	-	-	--	--	--
	BO-23	23	-	-	14	<5	61	49	7	<5	43	9.010	0.75	0.63
	BO-22	48	-	-	10	1	42	87	<5	-	11	9.001	0.63	0.39
	BO-21	34	-	-	48	<5	15	24	5	<5	70	9.010	0.50	0.70
	BO-20	34	-	-	28	1	38	48	7	<5	44	9.011	0.75	0.69
	BO-19	19	-	-	10	<5	69	43	6	<5	50	9.016	0.63	0.59
	BO-18	30	-	<5	10	1	58	66	10	5	19	9.004	0.68	0.44
	BO-17	42	-	<5	6	-	49	83	9	<5	6	9.007	0.60	0.30
	BO-16	29	<5	6	14	1	48	49	10	<5	40	9.007	0.60	0.56
N2	BO-15	67	19	13	<5	1	--	-	-	-	-	--	--	--
	BO-14	20	7	<5	9	<5	58	80	9	<5	9	9.007	0.35	0.37
	BO-13	64	-	<5	5	-	30	46	5	-	49	9.004	0.65	0.61
	BO-12	37	<5	15	19	<5	23	48	<5	-	49	8.996	0.35	0.54
	BO-11	38	-	-	27	5	30	34	<5	-	64	9.005	0.40	0.66
	BO-10	-	27	<5	5	<5	62	16	1	-	84	9.007	0.35	0.94
	BO-9	1	22	52	<5	-	24	23	1	-	77	9.004	0.50	0.74
N1	BO-8	40	7	-	5	1	48	87	6	-	7	9.003	0.40	0.33
	BO-7	27	7	<5	5	<5	55	75	7	-	18	9.017	0.46	0.52
	BO-6	10	5	39	11	<5	31	88	10	-	<5	9.017	0.35	--
	BO-5	15	5	9	9	<5	60	89	6	-	5	9.015	0.55	--
	BO-4	16	8	<5	5	<5	66	65	6	-	29	9.018	0.55	0.75
	BO-3	22	5	<5	17	<5	51	68	8	-	24	9.005	0.38	0.56
	BO-2	16	7	<5	6	-	68	49	8	-	43	9.009	0.45	0.64
	BO-1	--	18	19	10	1	53	66	<5	-	30	9.012	0.60	0.69

C=Calcita; D=Dolomita; Y=Yeso; Q=Cuarzo; Fto=Feldespato; M.A.=Min. arcilla  
I=Illita; Cl=Clorita; K=Caolinita; Sm=Esmectita; i=no cuantificable.

pequeños porcentajes (<5%) no modifican esencialmente los supuestos de partida. Los criterios en que se basa esta diferenciación son, entre otros, la correlación positiva existente entre contenido en esmectitas y sus índices de Biscaye y la negativa que presentan respecto al cuarzo y la ilita. Asimismo, en el caso de los carbonatos, correlacionados negativamente con cuarzo, feldspatos y minerales de la arcilla, también lo están entre sí, lo que sugiere la precipitación de uno de ellos en detrimento del otro.

La variación de la composición mineralógica entre las dos unidades inferiores (P y N1) y las superiores (N2 y N3) en los diferentes perfiles estudiados es importante, según los datos medios, ya que mientras en las primeras predomina el carácter detrítico de sus asociaciones mineralógicas, en las segundas lo hacen los minerales de

neoformación. Ahora bien, cada una de las UTS queda bien individualizada al considerar las razones entre los diferentes minerales (Tabla 4); así, la razón calcita/dolomita presenta oscilaciones sistemáticas de una UTS a otra, al igual que ocurre con la razón esmectitas/minerales de la arcilla detríticos. Todos estos datos están conformes con la evolución ya apuntada, en el sentido de un mayor desarrollo e importancia de los sistemas lacustres hacia las unidades más modernas.

Asimismo, la evolución química de los depósitos lacustres deducida de la mineralogía pone de manifiesto un cambio importante en las condiciones químicas del medio. En efecto, el paso de la unidad N1 a la N2 viene marcada por un aumento brusco de la razón carbonato/sulfato, obtenida a partir de los datos de la tabla 1, con un incremento importante de los carbona-

Tabla 4. Razones mineralógicas en las UTS.

UTS	MIN	BORJA	RUEDA	MUELA	TORCAS	LECERA	MED. CUENCA
N3	Qm/Dtt	0.92		4.26	0.30		2.45
	C/D	∞		∞	∞		∞
	Sm/MA	0.54		0.75	0		0.60
	I.C. I1	0.54		0.42	0.26		0.44
N2	Qm/Dtt	2.70	0.78	3.76	0.82		2.45
	C/D	2.91	2.10	7.12	inf.		5.75
	Sm/MA	0.82	0.37	1.08	0.25		0.85
	I.C. I1	0.43	0.50	0.42	0.26		0.41
N1	Qm/Dtt	0.89	0.54	0.61		3.54	0.67
	C/D	2.25	0	0.42		0.04	0.35
	Sm/MA	0.25	0.23	0.30		0.37	0.26
	I.C. I1	0.47	0.48	0.50		0.50	0.48
P	Qm/Dtt				0.51	0.54	0.52
	C/D				33	4.67	18.80
	Sm/MA				0.14	0.03	0.08
	I.C. I1				0.28	0.51	0.40

Qm/Dtt=Químicos/Detríticos; C/D=Calcita/Dolomita;  
Sm/MA=esmectita/minerales de la arcilla; I.C. I1=índice de Kubler.

tos en esta última unidad. Por otra parte, en la unidad N3 se produce un aumento espectacular de la razón Ca/Mg con respecto a la N2. El primer cambio indicaría una disminución en el contenido en sulfatos del área fuente, mientras que el segundo puede explicarse además por la aparición de aportes de procedencia septentrional. Todos estos hechos podrían estar en relación con una disminución progresiva de la salinidad a lo largo del tiempo. La evolución mineralógica en este supuesto sería similar a la propuesta por Hardie et al. (1978) para lagos de estas características.

Por otra parte, los cambios laterales de facies observados dentro de cada unidad, paso de facies aluviales a lacustres, también quedan reflejadas en el estudio mineralógico. Así, en la unidad paleógena predomina el carácter detrítico de la sedimentación, con porcentajes muy pequeños de minerales de la arcilla neoformados y con cristalinidades de las illitas que apoyan la situación más proximal, respecto al área fuente, del sector de las Torcas, hecho este que concuerda con la polaridad de las paleocorrientes.

Por el muestreo realizado, aunque aparentemente parece existir, dentro de la evolución general de la unidad N1, un mayor quimismo en el sector de Borja, esta situación no responde a la realidad ya que los depósitos muestreados en este sector se corresponden lateralmente con unas potentes series evaporíticas en los sectores más orientales de Rueda y la Muela, no muestreadas.

En la unidad N2 el quimismo está más desarrollado en la región de Borja-La Muela que en las Torcas, donde existe un notable desarrollo de facies aluviales proximales que explica el predominio de los minerales detríticos y la mayor cristalinidad de sus illitas.

Finalmente, en la unidad N3, aún cuando en todos los sectores estudiados se desarrollaron facies lacustres, las razones mineralógicas indican que en la Muela

existió un mayor quimismo que en Borja y Las Torcas. El sector de la Muela debió corresponder a un lago carbonatado somero, mientras que en las Torcas y Borja el sistema lacustre estuvo afectado por notables aportes detríticos, en este último caso procedentes del N (Pérez, 1989), reflejando de nuevo la cristalinidad de las illitas una mayor proximalidad para el sector de las Torcas.

#### Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto de investigación nº 826/84 de la CAICYT.

#### Referencias

- Birnbaum, S.J. (1976): *Non-marine evaporite and carbonate deposition, Ebro basin Spain*. Diss. Doc. Phil. Cambridge, 146 p.
- González, I. & Galan, E. (1984): Mineralogía de los materiales terciarios del área de Tarazona-Borja-Ablitas (Depresión del Ebro). *Estudios Geol.*, 40, 115-128.
- González Martínez, J.; Fernández-Nieto, C.; González López, J.M.; González, A.; López-Aguayo, F. (1986): Mineralogía del perfil de Sástago (Terciario del sector central de la Depresión del Ebro, Prov. de Zaragoza). *Bol. Soc. Española Mineral.*, 9, 53-61.
- Hardie, L., Smott, J., Eugster, H. (1978): Saline lakes and their deposits, a sedimentological approach. *Special Publs. Int. Ass. Sediment.* 2, 7-41.
- Mandado, J. (1987): *Litofacies yesíferas del sector aragonés del la cuenca terciaria del Ebro. Petrogénesis y geoquímica*. Tesis Doc. Univ. Zaragoza, 443p.
- Mata, P., Pérez, A., López-Aguayo, F. (1988): Mineralogía del perfil de La Muela, terciario del sector central de la Depresión del Ebro (Prov. de Zaragoza). *Estudios Geol.* 44, 135-143.
- , (1989): Mineralogía de los depósi-

- tos lacustres del terciario de Borja-La Muela (Borde sur de la Depresión del Ebro. Zaragoza). *Bol. Soc. Española Mineral.*, 12, 213-220.
- Pardo, G., Villena, J., González, A. (1989): Contribución a los conceptos y a la aplicación del análisis tectosedimentario. Rupturas y unidades tectosedimentarias como fundamento de correlaciones estratigráficas. *Rev. Soc. Geológica de España*. 2, 199-223.
- Pérez, A., Azanza, B., Cuenca, G., Pardo, G., Villena, J. (1985): Nuevos datos estratigráficos y paleontológicos sobre el terciario del borde meridional de la Depresión del Ebro (Prov. de Zaragoza). *Estudios Geol.* 41, 405-411.
- Muñoz, A., Pardo, G., Villena, J., Arenas, C. (1988a): Las unidades tectosedimentarias del Neógeno del borde Ibérico de la Depresión del Ebro (Sector central). In: "Sistemas lacustres neógenos del margen ibérico de la cuenca del Ebro". A. Pérez, A. Muñoz, y J. Sanchez, eds. Serv. Publ. Univ. Zaragoza. 7-20.
- , —, —, —, — (1988b): Depósitos lacustres salinos y carbonatados de la región de Rueda de Jalón-La Muela. in: "Sistemas lacustres neógenos del margen ibérico de la cuenca del Ebro". A. Pérez, A. Muñoz, and J. Sanchez, eds. Serv. Publ. Univ. Zaragoza. 43-56.
- (1989): *Estratigrafía y sedimentología del Terciario del borde meridional de la Depresión del Ebro (Sector Riojano-Aragónés) y cubetas de Muniesa y Montalbán*. Tesis Doc. Univ. Zaragoza. 525p.
- Muñoz, A., Pardo, G., Villena, J. (1990): Evolución de los sistemas lacustres del margen ibérico de la Depresión del Ebro (sectores central y occidental) durante el Mioceno. *Acta Geol. Hispánica*. En prensa.
- Quirantes, J. (1969): *Estudio sedimentológico y estratigráfico del terciario continental de los Monegros*. Tesis Doc. Univ. Granada. 200p.
- Salvany, J.M. (1989): *Las formaciones evaporíticas del terciario continental de la cuenca del Ebro en Navarra y La Rioja. Litoestratigrafía, petrología y sedimentología*. Tesis Doc. Univ. Barcelona. 397p.

## Características geoquímicas de los granitos ricos en sílice de la Sierra de Guadarrama y su papel en la génesis de mineralizaciones de metales raros

Carlos VILLASECA GONZALEZ; José L. BRÄNDLE MATESANZ; Ramón CASILLAS RUIZ; Cecilia PEREZ-SOBA AGUILAR.

Dpto. de Petrología y Geoquímica. Univ. Compl. Madrid- Inst<sup>o</sup> de Geología Económica (C.S.I.C.). Centro mixto. 28040 Madrid.

**Abstract:** In the Sierra de Guadarrama the most acid granite plutons are late hercynian. They show similar geochemical features with peraluminous granites related to Nb-Ta and Sn-W mineralizations. They have low contents in Mg, Ca, Ti, Sr, Ba, Zr, Eu and high Si, K, Rb. Some (Sn-W) mineralizations are genetically related to these plutons.

The scarce datas in some HFS elements point to two contrasted evolutionary trends. One group of this high-SiO<sub>2</sub> granites tends to high contents in Nb, Y, REE (Pedriza type), while others (the most peraluminous leucogranites: Cabeza Mediana, Hoyo de Pinares) show a decreasing trend. This different geochemical evolution are discussed in terms of divergent specialization in rare metals mineralizations.

**Key words:** Geochemistry of trace and majors elements. Tardihercynian leucogranites. Perigranitic mineralizations. Spanish Central System.

**Resumen:** Los plutones graníticos más ácidos de la Sierra de Guadarrama suelen ser de edad tardi-hercínica. Geoquímicamente tienen características de granitos peraluminicos que en otras zonas aparecen asociados a mineralizaciones de Nb-Ta y de Sn-W, pues están muy empobrecidos en Mg, Ca, Ti, Sr, Ba, Zr y Eu y son relativamente ricos en Si, K y Rb. De hecho, hay depósitos de metales raros dispersos: Sn, W, (Mo) asociados a algunos de estos plutones.

Pese a los escasos datos actuales de contenidos en algunos elementos traza de alta carga iónica se definen dos pautas extremas de diferenciación geoquímica de estos leucogranitos. Hay un grupo con marcados enriquecimientos en Nb-Y y altos contenidos en T.R. (macizo tipo Pedriza), mientras que contrariamente, los plutones ácidos más peraluminicos (Cabeza Mediana, Hoyo de Pinares) se empobrecen en estos mismos elementos. Existe, por tanto, la posibilidad de que estos grupos extremos conduzcan a una especialización divergente en la génesis de mineralizaciones de metales raros.

**Palabras clave:** Geoquímica de elementos mayores y trazas. Leucogranitos tardihercínicos. Mineralizaciones perigraníticas. Sistema Central Español.

### Introducción

La Sierra de Guadarrama, situada en el sector oriental del Sistema Central Español, comprende un conjunto complejo de

plutones graníticos hercínicos que intruyeron en series metamórficas ordovícicas y preordovícicas de bajo a alto grado, durante un largo lapso de tiempo, al menos de 70 m.a. (Ibarrola et al., 1987).

En este área plutónica parece existir una cierta evolución en el emplazamiento de los distintos tipos plutónicos (Fúster y Villaseca, 1987; Casillas, 1989).

Tal vez con cierta posterioridad a algunos granitos para-autóctonos que se emplazan en zonas migmatíticas, parece que los primeros magmas en intruir en este sector orogénico intracontinental formaron plutones básicos (gabroideos) e intermedios (cuarzodioritas-tonalitas), muy escasos y de emplazamiento en niveles mesocorticales.

Contemporáneos a éstos serían algunos de los plutones batolíticos de composición granodiorítica-monzogranítica (Hoyo de Pinares-Cebreros, Villacastín-El Espinar), los tipos dominantes en la Sierra. Estos cuerpos presentan abundantes fragmentos microgranulares de tonalitas-cuarzodioritas. Ibarrola et al. (op. cit.) datan en 345 M.a. el plutón de Villacastín. Después de una serie de intrusiones muy voluminosas de monzogranitos con enclaves microgranulares (p. ej. Moralarzal, 327 M.a., La Cabrera, 310 M.a.), el plutonismo del sector parece que tiende a finalizar con magmas muy ácidos durante etapas, en su mayoría, postorogénicas (305-285 M.a. Ibarrola et al. op. cit.), y en niveles más epizonales (Fig. 1).

Los plutones leucograníticos forman el grupo magmático geoquímicamente más diferenciado y algunos de ellos presentan altas concentraciones en elementos del grupo de los metales raros (\*).

Incluso existen algunas mineralizaciones ligadas a ellos, tanto en áreas intragraníticas como en zonas de aureola. Las mineralizaciones más claramente ligadas a estos granitos son de Sn-W en sentido muy

amplio (véase cuadro I de Locutura y Tornos, 1985), muy abundantes en todo el sector, pero debido a la escasa rentabilidad económica de los yacimientos están poco estudiados geoquímicamente. Hay, sin embargo, importantes estudios petrográficos. Las mineralizaciones relacionadas con estos plutones ácidos aparecen variablemente dispersas en pegmatitas (La Cabrera, Bellido et al., 1983), greisens (Navalcubilla, Tornos, 1990 y La Pedriza) y como pequeños diques y filones, intensamente hidrotermalizados (Navas de S. Antonio, Cabeza Lijar, Navalcubilla, etc., IGME, 1974, Locutura y Tornos, op. cit.; Tornos, op. cit.).

Abundan más los estudios de mineralizaciones perigraníticas, pues presentan mayores concentraciones de metales raros. Se han definido diferentes tipos de metalotectos. Un primer grupo serían los diques hidrotermales de los alrededores de La Cabrera, Cabeza Mediana, Sur de La Pedriza, Hoyo de Manzanares, Cabeza Reina, Navalcubilla, etc. (IGME, op. cit.; Vindel, 1982; Locutura y Tornos, op. cit.). También hay skarns en Otero de Herreros, El Caloco, Revenga, Rascafría, etc. (Casquet y Tornos, 1984 y Tornos y Casquet, 1985; Tornos, op. cit.). Finalmente, se están estudiando yacimientos episieníticos y otros tipos ligados a circulaciones hidrotermales intensas en zonas de fracturación de estos plutones, aunque se desconoce en detalle la influencia del material encajante en la composición de estos sectores transformados (Caballero et al., 1990).

En general, la mayor parte de los indicios metalogénicos del sector parecen relacionarse con estos plutones graníticos ricos en SiO<sub>2</sub>. De hecho, los trabajos más recientes tienden a ligar a estos "stocks" leucograníticos la potencialidad mineralizadora en Sn-W de todo el sector (Locutura y Tornos, op. cit.; Tornos, op. cit.).

En este trabajo se abordan las características geoquímicas de los plutones más ácidos de la Sierra de Guadarrama y se

(\*) Con el término genérico de elemento o metal raro se incluyen los elementos "granitófilos o pegmatófilos" que aparecen en altas concentraciones en algunos magmas ácidos geoquímicamente especializados y que comprenden elementos tan diversos como: Sn, W, Mo, Nb, Ta, T.R., Li, Be, Rb, Cs, B, F y algunos radioelementos (Th, U) (Raimbault, 1987; Pollard, 1989; Cemy, 1989; Küster, 1990).



Figura 1. Esquema geológico simplificado de los plutones de la Sierra de Guadarrama. Los números indican la situación de los principales macizos leucograníticos citados en el texto: 1.- Navalcubilla. 2.- Cabeza Reina. 3.- Peguerinos. 4.- Cabeza Lájjar. 5.- Turrál. 6.- Hoyo de Pinares. 7.- Leonor. 8.- Aplopegmatitas del Navas del Marqués. 9.- El Berrocal. 10.- La Pedriza. 11.- Cabeza Mediana. 12.- La Cabrera.

estudian las diferentes pautas de evolución geoquímica de origen magmático de estos magmas ricos en  $\text{SiO}_2$ , para conocer su potencialidad metalogenética (fertilidad).

### Características Petrográficas

La mayor parte de los plutones leucograníticos son postectónicos, epizonales y de emplazamiento distensivo, siendo algunos de ellos incluso posteriores a los primeros haces filonianos de pórfidos: El Berrocal (Ubanell y Doblas, 1987) y Navalucubilla (Tornos, 1990). Los plutones mayores de 100  $\text{Km}^2$  corresponden a granitoides de grano grueso, de morfología groseramente circular que por la presencia local de fenómenos de "stoping" podrían emplazarse como plutones centrados (p. ej. La Pedriza). La gran mayoría de plutones leucograníticos son menores de 25  $\text{Km}^2$  deben tener un emplazamiento laminar, subhorizontal, pues suelen definir las zonas más altas de la topografía de la Sierra recibiendo denominaciones de Cabezas.

Los magmas que generan estas rocas no estaban sobresaturados en  $\text{H}_2\text{O}$ , pero por su emplazamiento epizonal exsolvieron la escasa fase fluida disuelta, dando lugar a bolsadas, miarolas y venas pegmatíticas en todos ellos. Hasta ahora se han reconocido dos tipos de pegmatitas miarolíticas en estos plutones ácidos tardíos: las de berilo (Pedriza, Peguerinos) y las de lepidolita (La Cabrera). Aunque muy escasas, se encuentran enclaves microgranulares en algunos de estos plutones (La Cabrera, La Pedriza, Cabeza Mediana, Peguerinos, Leonor, Tural).

Mineralógicamente son leucogranitos con biotita y cantidades variables, normalmente accesorias, de alguno de estos minerales aluminicos: granate, cordierita, andalucita, silimanita y turmalina. El opaco dominante es ilmenita aunque se ha encontrado magnetita en el plutón oriental de La Pedriza. Aparecen variablemente apatito, circón, xenotima, monacita, alanita, urani-

nita (Pedriza y Cabeza Mediana, Brandebourger, 1984) y molibdenita (Pedriza), dispersos en las facies comunes de estos granitos.

El emplazamiento de estos plutones es epizonal ( $\leq 2$  Kbar, Bellido, 1980; Bellido et al., 1983) por lo que se hace difícil imaginar la cristalización ortomagmática de moscovita en alguna de estas facies plutónicas, aunque podría ser estable en las variedades pegmatíticas ricas en volátiles. Sería recomendable, pues, el abandono del término "granito de dos micas" para designar la presencia de moscovita secundaria en los plutones peraluminicos de la Sierra de Guadarrama. Finalmente, interesa resaltar como rasgo petrográfico característico de muchos de estos plutones la presencia de moscovitizaciones y de albitizaciones intergranulares en algunas de sus facies. Algo parecido ocurre con la presencia intersticial o miarolítica de algunos minerales de más bajas temperaturas, pero que aparecen en diversas facies leucograníticas, como son: turmalina, fluorita, topacio, calcita, etc., que se imbrica con problemas de exsolución de fluidos en fundidos residuales graníticos y pegmatíticos (como suponen algunos autores, p.ej. London, 1986).

### Características geoquímicas

Los datos geoquímicos de elementos mayores y trazas de estos plutones leucograníticos proceden en su mayoría de publicaciones previas (Bellido, 1979; Brandebourger, 1984; Casillas, 1989), y de datos inéditos de una tesis doctoral en curso (Complejo de La Pedriza, Pérez-Soba).

Los plutones leucograníticos estudiados están comprendidos en el rango de 73% a 78% de  $\text{SiO}_2$ , con un valor medio alrededor del 75%. Todos ellos presentan cantidades variables de corindón normativo, siendo dominantes los valores inferiores al 2.5%, es decir, moderadamente peraluminicos. No obstante, en cuanto al índice de aluminosi-

dad ( $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$  en moles), se puede hacer una cierta distinción entre algunos plutones de leucogranitos cordieríticos que se proyectan en campos más aluminicos (Hoyo de Pinares y Cabeza Mediana) y el resto de los leucogranitos, más próximos a pautas diferenciadas de tendencia aluminico-cafémica (ver p.ej. Fig.2, Casillas y Peinado, 1988).

Las relaciones normativas de Q-Or-Ab de casi todos los plutones son similares a composiciones de fundidos mínimos de baja presión, aunque en general se proyectan hacia el lado potásico del sistema al referirlo al eutéctico de 2 Kbar de Tuttle y Bowen (1958). Estos autores obtienen fundidos a 2 Kbar con relaciones 35:25:40, y los leucogranitos de la Sierra suelen tener 37:31:32, acercándose más a composiciones eutécticas de menor presión.

Se puede añadir que aunque estos granitos tienen composiciones anatécicas, su bajo índice de peraluminosidad los aleja de los típicos leucogranitos anatécicos: Himalaya (Debon y Le Fort, 1983), granitos paligenéticos de la Sierra de Guadarrama (Fúster y Villaseca, 1987) y área de Toledo (Andonaegui y Villaseca, 1988). También son distintos a los granitos-S (White y Chappell, 1988), pues son de composición hololeucocrática, no marcan pendientes positivas en el diagrama A-B de Debon y Le Fort (op. cit.) y poseen enclaves microgranulares ocasionales. La mayoría de estos plutones ricos en  $\text{SiO}_2$  deben ser, pues, fraccionados de monzogranitos más básicos o fundidos de granitoides previos, no excesivamente peraluminicos.

En cuanto a los contenidos de elementos mayores (% en peso), es de destacar las bajas concentraciones que presentan en  $\text{MgO}$  ( $\leq 0.5\%$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $\leq 0.3\%$ ) y  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\leq 0.16\%$ ). El contenido en  $\text{CaO}$  presenta un rango mayor de variación; así en los leucogranitos de La Cabrera llegan a 1.65 % (Bellido, 1979), mientras que en algún plutón desciende al 0.2% (Hoyo de Pinares)(Fig. 2). Los únicos elementos

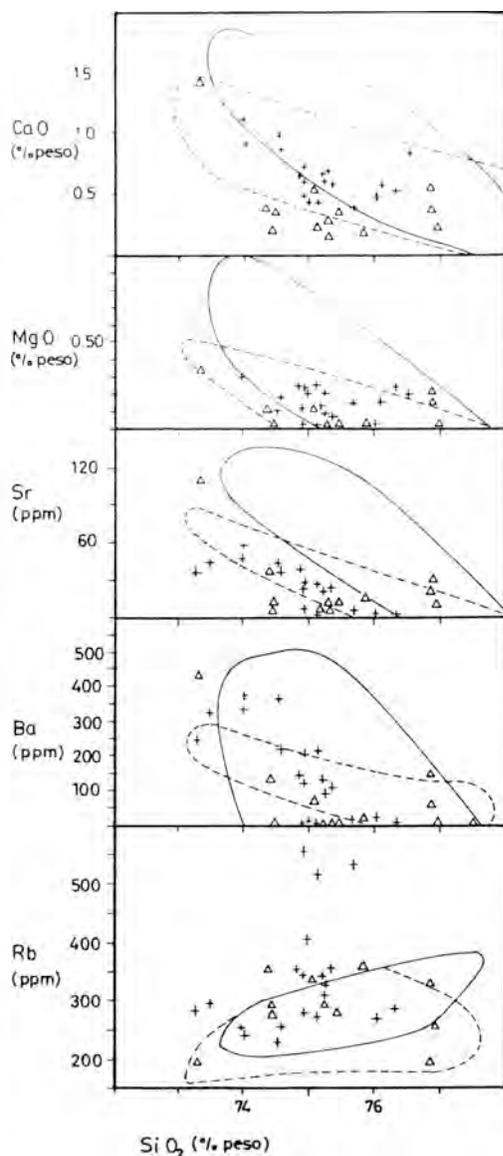


Figura 2. Diagramas de variación geoquímica de los leucogranitos. Las cruces son muestras de facies de grano grueso: la Pedriza y Leonor. Los triángulos son de los plutones más peraluminicos: Cabeza Mediana y Hoyo de Pinares. Los campos son de La Cabrera (trazo continuo) y de variedades de la zona de Navas del Marqués: El Turrall y aplopegmatíticos (trazo discontinuo).

mayores que no descienden con el aumento en  $\text{SiO}_2$  del magma son los álcalis. Siempre hay mayor proporción de  $\text{K}_2\text{O}$  que de  $\text{Na}_2\text{O}$ , aunque en el plutón oriental de La Pedriza hay facies con  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  alrededor de 1. En un diagrama  $\text{SiO}_2$ -álcalis estos plutones se proyectan próximos a la línea de separación de campos alcalinos-subalcalinos (ver p.ej. Fig. 8-9 LG de Bea et al. 1987), por presentar normalmente contenidos de  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  mayores al 7.5%, que en el caso del plutón de La Pedriza suele oscilar alrededor de 8.5% de suma de álcalis.

En cuanto al contenido en elementos traza es remarkable el descenso en Sr y Ba según aumenta el grado de diferenciación del granito. No obstante se marcan algunas diferencias (Fig. 2), pues algunos leucogranitos de La Cabrera son más ricos en Sr y Ba (y recuérdese CaO y MgO) que el resto. Todos los plutones muestran pendientes positivas en el diagrama  $\text{SiO}_2$ -Rb excepto los tipos más marcadamente peraluminicos (Hoyo de Pinares, Cabeza Mediana) y algunos leucogranitos aplogematíticos de Navas del Marqués, que presentan tendencia a la disminución de Rb en las facies más diferenciadas. Es de destacar el acusado enriquecimiento de Rb del plutón oriental de La Pedriza (260-600 ppm. Fig. 2), que tiene los valores máximos analizados.

Al proyectar los granitos en un diagrama Rb/Sr-K/Rb (Fig. 3), vemos que todos los plutones analizados presentan facies con relaciones de elementos de alto radio iónico semejantes a las de otros granitoides asociados a mineralizaciones de metales raros (Sn, principalmente, Govett y Atherton, 1988; Lehmann y Mahawat, 1989).

En cuanto al contenido en tierras raras (T.R.) se pueden distinguir tres grupos de granitoides ricos en  $\text{SiO}_2$  (grupos 5, 6 y 7 de Casillas et al., 1990). Un grupo lo forman los plutones leucograníticos de grano grueso (Pedriza, Leonor) que son los tipos con las mayores concentraciones en T.R. (30-55 x condrito), los espectros más planos (algunos tipos tienen  $\text{La}/\text{Lu} = 8$ ) y las

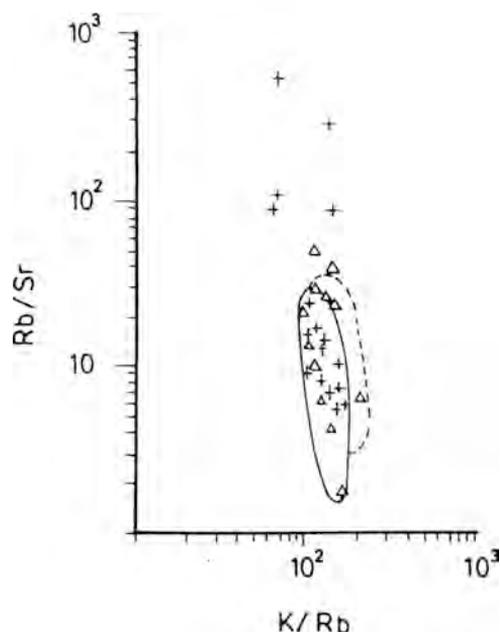


Figura 3. Diagrama Rb/Sr-K/Rb de los leucogranitos. Los tipos de la Sierra de Guadarrama se proyectan en sectores con  $\text{Rb}/\text{Sr} > 1$  y  $\text{K}/\text{Rb} \geq 60$ , típico de granitoides ácidos mineralizados (ver texto). Misma leyenda que fig. 2, salvo para facies de grano grueso que sólo se han proyectado datos de la Pedriza, pues otros plutones de este grupo (Leonor, Peguerinos) no llegan a los máximos de  $\text{Rb}/\text{Sr}$  ( $\geq 50$ ) que muestra el plutón oriental de La Pedriza.

mayores anomalías negativas de Eu (Fig. 4). Un segundo grupo de granitoides serían los tipos más peraluminicos como Cabeza Mediana y Hoyo de Pinares con los menores contenidos en T.R. (11-25 x condrito) y espectros algo más fraccionados. Hay un tercer grupo de plutones (Cabeza Lijar, El Turrall, tipos aplogematíticos de Navas, etc.) con caracteres intermedios en T.R.

Como indican Casillas et al., (op. cit.) los granitos ricos en  $\text{SiO}_2$  son de los plutones más pobres en T.R. de la Sierra de Guadarrama, destacando el marcado empobrecimiento en europio de las facies de grano grueso y de algunos leucogranitos muy cordieríticos y peraluminicos.

En resumen, de los datos geoquímicos expuestos se puede deducir que todos los plutones graníticos estudiados presentan facies lo suficientemente enriquecidas en elementos granitofílicos (Rb, K) y empobrecidas en granitofobos (Sr, Ba, Ti, Eu (T.R.)), como para poder ser clasificados como granitos potencialmente fértiles según Cerny (1989b), aunque sólo serían asimilables a granitos precursores según Tischendorf (1977).

### Pautas de especialización geoquímica

Son muy escasos y dispersos los análisis de elementos de alta carga iónica en estos plutones. Sólo disponemos de un muestreo significativo con análisis de Th, Y, Nb, Ga y Zr de varios plutones, junto a datos puntuales de Sn, W, U de pocos de ellos (Brandebourger, 1984). De otros elementos traza granitofílicos (Ta, Cs, Li, Be, B, Mo, etc.) no se dispone de datos.

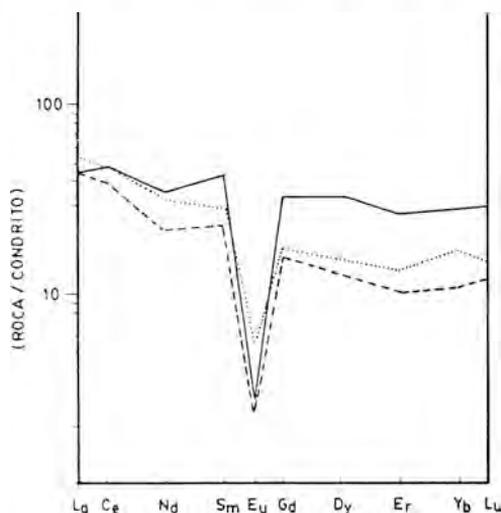


Figura 4. Diagramas de contenidos en tierras raras (T.R.) normalizados a la condrita (Masuda et al., 1973) de muestras representativas de los diferentes plutones ricos en  $\text{SiO}_2$ . Con trazo continuo se muestra un granito de La Pedriza, en trazo punteado otro de Cabeza Lijar, y en trazo discontinuo otro de Cabeza Mediana.

Al estudiar la geoquímica de estos elementos de alta valencia se han encontrado tres pautas diferentes (Fig. 5).

Un primer grupo de plutones, los de grano grueso (en particular el plutón de La Pedriza que está mucho más especializado que el plutón Leonor), serían los únicos que presentan una marcada tendencia a enriquecerse en los elementos más granitofílicos de estos trazas: Y, Th y Nb. También presentan un empobrecimiento muy acusado en Zr (elemento granitofobo), respecto a otros tipos plutónicos. Es de destacar que este plutón de La Pedriza presenta circones con concentraciones importantes de Nb-Ta (datos cualitativos de microsonda electrónica).

Un segundo grupo estaría formado por los leucogranitos con nódulos cordieríticos de Cabeza Mediana y Hoyo de Pinares, que presentan pautas de evolución contrarias, es decir, una cierta tendencia a empobrecerse en estos mismos elementos: Th, Y (T.R.), Nb y Zr, aunque curiosamente Cabeza Mediana presenta los valores máximos en W y U de los granitos de la Sierra (23.4 ppm y 14.8 ppm, respectivamente, Brandebourger, op. cit.).

Finalmente, la gran mayoría de plutones leucograníticos no muestran variaciones significativas en estos elementos, definiendo pautas intermedias a las señaladas, excepto en Th que aumenta con la diferenciación en proporciones semejantes a las mostradas por los plutones de grano grueso (Fig. 5).

Estos datos confirman la existencia de pautas divergentes de especialización geoquímica de los plutones ricos en  $\text{SiO}_2$  de la Sierra de Guadarrama. Aunque casi todos ellos son potencialmente fértiles en generación de mineralizaciones de metales raros, sólo el plutón de La Pedriza, el más rico en Rb, K, Nb, Th, Y (T.R.) de los muestreados, podría clasificarse en el grupo de granitos especializados según Tischendorf (1977); aunque un único análisis de wolframio (Brandebourger, op. cit., anal.

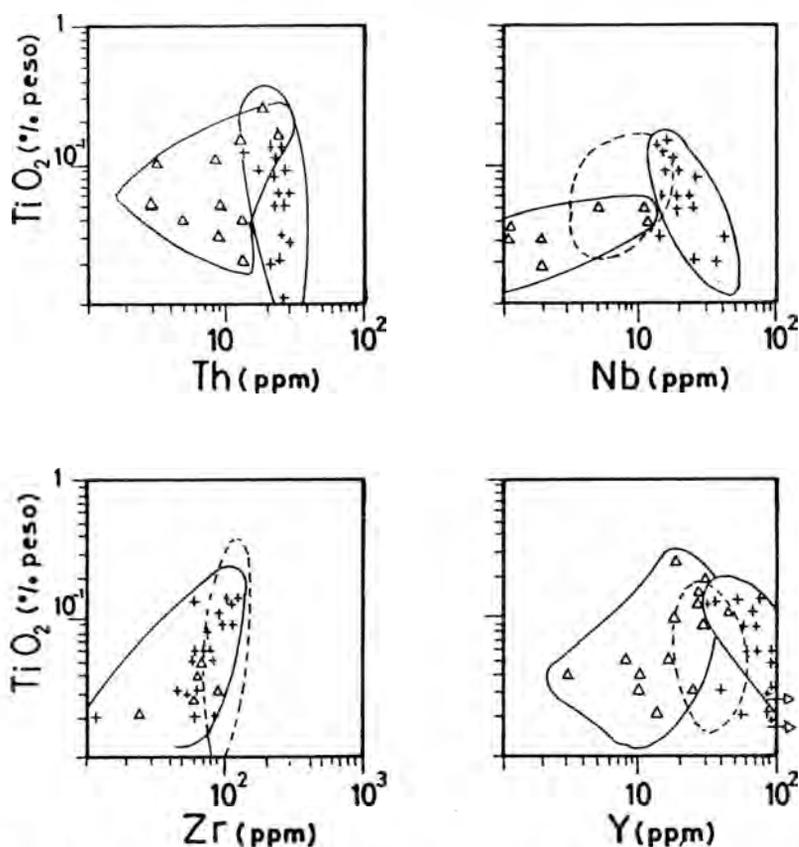


Figura 5. Diagramas bilogarítmicos de variación para algunos elementos de alta carga iónica. En todos ellos se señalan como campos de cruces el plutón Pedriza y como campos en línea discontinúa los leucogranitos de Navas del Marqués y La Cabrera. En el caso del Th este último campo coincide con el de La Pedriza y no se ha dibujado. Otros símbolos igual que Fig. 2.

203, p 107) da valores menores a los exigidos como mínimos por aquél autor. Es también el único plutón que claramente se proyectaría en campos de magmatismo anorogénico de intraplaca en diagramas Nb-Y (Pearce et al., 1984) y el más rico en álcalis. A este respecto, conviene recordar que el ambiente geodinámico de este magmatismo es claramente tardi-orogénico, como indicábamos previamente y que geoquímicamente estos granitos no tienen las características de los alcalinos, al menos en sus contenidos en T.R.-Zr (Collins et al., 1982).

## Discusión

Esta distinción de tendencias de especialización en los granitos estudiados coincide a grandes rasgos con los datos de granitos fértiles caledónicos de Escocia (Brown et al., 1987; Webb et al., 1987).

Estos autores proponen para dicha región la existencia de dos tipos de granitoides especializados. Hay un primer grupo de plutones más evolucionados y que se enriquecen en Nb-Ta-Y (T.R.) y radioelementos (Th, U), que suelen llevar minerales accesorios ricos en Nb-Ta, tal vez por

ser magmas ricos en F y moderadamente peraluminicos. Curiosamente, son también los únicos plutones que presentan magnetita, en vez de ilmenita, como opaco dominante. Hay un segundo grupo de granitos ricos en SiO<sub>2</sub> menos evolucionados geoquímicamente, más peraluminicos y más pobres en Th-Y-Nb-T.R., que son los únicos que llevan asociadas mineralizaciones importantes de metales raros, en este caso de Sn-W. Una de las explicaciones que proponen dichos autores (Webb et al., op. cit.) es que el carácter marcadamente peraluminico de un magma ácido conduce a la creación de complejos fluor-aluminosos que impiden la formación de otros complejos fluorados y como consecuencia, el empobrecimiento en algunos metales raros en el magma (W, Sn, Nb, Ta e Y), que pueden pasar a otras fases fluidas que podrían permitir su mineralización.

En cierto modo, estas pautas divergentes de comportamiento geoquímico están también insinuadas en granitos hercínicos franceses, donde se recalca que los elementos raros metalogenéticos muestran tendencias de evolución muy contrastadas en granitos tan diferenciados. En particular, citan el carácter divergente de W y Ta, de forma que los granitos más evolucionados y ricos en halógenos (que amplían el campo de cristalización magmática), estarían ligados a yacimientos de Ta-Nb y los yacimientos de W(Sn) estarían asociados a granitos menos evolucionados geoquímicamente (Raimbault et al., 1987).

En la Sierra de Guadarrama no se conocen yacimientos importantes de Nb-Ta y los metalotectos de Sn-W aparecen por todo el sector sin relación perigranítica precisa a unidades intrusivas concretas, salvo en La Cabrera (Vindel, 1982, Locutura y Tornos, 1985), Navalcubilla (Tornos, 1989) y algunos skarns en zonas de contacto (ver revisión de Tornos, op. cit.). De cualquier forma, es notable la ausencia de yacimientos importantes de metales raros en la Sierra.

La posibilidad de concentraciones importantes de Nb-Ta en mineralizaciones granítico-pegmatíticas son escasas debido a dos factores fundamentales. Primero, tal vez por el carácter epizonal de los leucogranitos postectónicos ( $\leq 1.8$  Kbar según las estimaciones de Bellido et al., 1983 en las pegmatitas lepidolíticas de La Cabrera). Las pegmatitas que estos granitoides originan son de clase miarolítica, potencialmente metalogenéticas pero de las que no se conocen ningún yacimiento económicamente rentable, normalmente ligados a pegmatitas más profundas (Cerny, 1989a). El segundo factor es, recordemos, el carácter subsaturado en volátiles de estos magmas, que generan un muy escaso volumen de pegmatitas (que raramente alcanzan dimensiones decamétricas) y que carecen, también, de importantes zonas transformadas (albititas, greisens, argilitas, etc) y que en los escasos plutones en que se observan, no se conocen si se deben a procesos primarios de fundidos residuales en presencia de volátiles o a procesos secundarios de transformación hidrotermal subsolidus, de baja temperatura (Pollard, 1989; Cerny, 1989b).

En cuanto a la escasez de yacimientos postmagmáticos, de origen secundario, uno de los factores principales debe ser la ausencia de circuitos hidrotermales importantes, no por la carencia de potencialidad energética de los plutones (muchos de ellos por ser ricos en K y Th, podrían ser clasificados como granitos de alta productividad térmica), sino por la intrusión en encajantes relativamente secos e isótopos estructuralmente. La Sierra de Guadarrama es un sector densamente plutónico y son escasas las intrusiones tardías y circunscritas en encajante metamórfico (por otra parte, casi todo de alto grado), al menos, al nivel de erosión actual. Las condiciones de magmas subsaturados en agua, encajante también poco hidratado y escasa fracturación (permeabilidad) del conjunto rocoso, son factores que han debido impedir la formación de células convectivas hidrotermales alrededor

de estos focos intrusivos térmicos que hubieran posibilitado la formación de mayores metalotectos de elementos raros.

En definitiva, este trabajo sólo pretende indicar la posibilidad del control geoquímico que ciertos plutones ricos en SiO<sub>2</sub> pueden provocar en las mineralizaciones perigraníticas, pues es sabido el papel que ejercen las preconcentraciones de metales en un granito para que las mineralizaciones ocurran. Conviene pues, seguir investigando en estos modelos de diversificación geoquímica, pues los datos son preliminares e incompletos, pero parece insinuarse una cierta especialización metalogenética de los leucogranitos de la Sierra, como ocurre en otras áreas orogénicas. Y no debiera importar tanto la escasez y nula rentabilidad minera de estos yacimientos como la comprobación de si las miarolas, pegmatitas y facies transformadas de estos plutones verifican la existencia de cierta especialización metalogenética ligada a las tres pautas geoquímicas definidas.

### Agradecimientos

Agradecemos a F. Bellido la lectura crítica de un borrador del trabajo, así como al revisor anónimo que con sus indicaciones ha mejorado sustancialmente el contenido del mismo. Igualmente agradecemos a F. Luna la mecanografía del texto. Este trabajo se ha financiado con el proyecto nº 1390 (PR 94/89) de la Universidad Complutense de Madrid.

### Referencias

- Andonaegui, P. & Villaseca, C. (1988).- Los granitoides del área Argés-Guadamur (Toledo). *Congreso Geol. España*, vol. 2, 7-10.
- Bea, F.; Sánchez González de Herrero, J.G. & Serrano Pinto, M. (1987).- Una compilación geoquímica (elementos mayores) para los granitoides del Macizo Hespérico. En *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*. BEA et al., (eds), Ed. Rueda. 87-193.
- Bellido, F. (1979).- Estudio petrológico y geoquímico del plutón granítico de La Cabrera. *Tesis Doctoral*. Universidad Complutense de Madrid. 331 pp.
- (1980).- Estudio del metamorfismo de contacto producido por la intrusión del plutón granítico de la Cabrera (Sistema Central Español). *Estudios Geológicos*, 36, 85-92.
- ; Brandle, J.L.; García Cacho, L. & Martínez, M. (1983).- Estudio de pegmatitas lepidolíticas en el plutón de La Cabrera. *Bol. Geol. y Min.* 84, 530-537.
- Brandebourger, E. (1984).- Les granitoides hercyniens tardifs de La Sierra de Guadarrama (Systeme Central, Espagne). *These Doctoral Univ. Lorraine*, 209 pp.
- Brown, G.C.; Ixer, R.A.; Plant, J.A. & Webb, P.C. (1987).- Geochemistry of granites beneath the north Pennines and their role in orefield mineralization. *Trans. Inst. Min. Metall.* (B), 96, 65-76.
- Caballero, J.M., Casquet, C., Pellicer, M.J. & Tornos, F. (1990).- Geoquímica de elementos trazas significativos (T.R., Y y Nb) en las episienitas de la Sierra del Guadarrama (S.C.E.). *Bol. Soc. Esp. Miner.* (in litt.)
- Casillas, R. (1989).- Las asociaciones plutónicas tardihercínicas del sector occidental de la Sierra de Guadarrama, Sistema Central Español (las Navas del Marqués-San Martín de Valdeiglesias). *Petrología, geoquímica, génesis y evolución. Tesis Doctoral, UCM*, 316 pp.
- & Peinado, M. (1988).- Geoquímica del magmatismo tardiorogénico hercínico de un sector de la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español). *Geociencias*, Aveiro, 3, 35- 43.
- ; Brandle, J.L.; Huertas, M.J.; Peinado, M.; Pérez Soba, C. & Villaseca, C. (1990).- Contenidos y variación de las

- tierras raras en los granitoides tardihercínicos de la Sierra de Guadarrama (S.C.E.). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía* (in litt.).
- Casquet, C. & Tornos, F. (1984).- El Skarn de W-Sn del Carro del Diablo (Sistema Central Español). *Bol. Geol. Minero.* 95, 58-79.
- Cerny, P. (1989a).- Characteristics of Pegmatite deposits of Tantalum. En "*Lanthanides, Tantalum and Niobium*". Moller et al., (eds). Springer-Verlag. 195-239.
- (1989 b).- Exploration strategy and methods for pegmatite deposits of tantalum. En "*Lanthanides, Tantalum and Niobium*". Moller et al., (eds). Springer-Verlag, 247-302.
- Collins, W.J.; Beams, S.D.; White, A.J.R. & Chappell, B.W. (1982).- Nature and origin of A-type granites with particular reference to southeastern Australia". *Contr. Min. Petr.* 80. 189-200.
- Debon, F. & Le Fort, P. (1983).- A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Trans. R. Soc. Edimburg.* (Earth Sci.), 73, 135-149.
- Fúster, J.M. & Villaseca, C. (1987).- El complejo plutónico hercínico-tardihercínico del Sistema Central Español. En "*Geología de los granitoides y Rocas asociadas del Macizo Hespérico*". Bea et al., (eds). Ed. Rueda, 27-35.
- Govett, G.J.S. & Atherden, P.R. (1988).- Applications of rocks geochemistry to productive plutons and volcanic sequences. *Journ. Geoch. Explorat.* 30, 223-242.
- Ibarrola, E., Villaseca, C., Vialette, Y., Fúster, J.M., Navidad, M., Peinado, M. & Casquet, C. (1987).- Dating of hercynian granites in the Sierra de Guadarrama (Spanish Central System). En "*Geología de los Granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*", editado por Bea, F., Carnicero, A., Gonzalo, J.C.; López Plaza, M. y Rodríguez Alonso, M.D. Ediciones Rueda, pags. 377-383.
- IGME (1974).- Mapa metalogenético de España a escala 1:200.000, nº 38 y 45.
- Küster, D. (1990).- Rare-metal pegmatites of Wamba, central Nigeria: their function in relationship to late Pan-African granites. *Mineral. Deposita*, 25, 25-33.
- Lehmann, B. & Mahawat, C. (1989).- Metallogeny of tin in central Thailand: a genetic concept. *Geology* 17, 426-429.
- Locutura, J. & Tornos, F. (1985).- Consideraciones sobre la metalogenia del sector medio del Sistema Central Español. *Rev. R. Acad. Ciencias.* LXXIX, 589-615.
- London, D. (1986). Formation of tourmaline-rich gem pockets in miarolitic pegmatites. *Amer. Mineral.* 71, 326-405.
- Masuda, A., Nakamura, N. & Tanaka, T. (1973).- Fine structures of mutually normalized rare earth patterns of chondrites. *Geoch. Cosmoch. Acta.* 37, 239-248.
- Pearce, J.A., Harris, N.B.W. & Tindle, A.G. (1984).- Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal Petrology*, 25, 956-983.
- Pollard, P.J. (1989).- Geologic characteristics and genetic problems associated with the development of granite-hosted deposits of tantalum and niobium. En "*Lanthanides, tantalum and niobium*". Moller et al. (eds). Springer-Verlag. 240-256.
- Raimbault, L. (1987).- Genèse des granites à métaux rares: revue comparative des modèles géochimiques. *Mémoire G.P.F.*, 1, 101-108.
- Raimbault, L.; Meyer, G. & Treuil, M. (1987).- Comportements differencies de W, Sn, U, Ta, Nb dans quelques complexes granitiques du Massif Central Français. *Bull. Mineral.* 110, 591-601.

- Tischendorf, G. (1977).- Geochemical and petrographic characteristics of silicic magmatic rocks associated with rare-element mineralization. In "Metallization associated with acid magmatism". vol. 2. Stempok et al., (eds). Schweizerbart, Stuttgart., 41-96.
- Tornos, F. (1990).- Los skarns y mineralizaciones asociadas del Sistema Central Español. Modelo de caracterización petrológica, geoquímica y metalogénica. *Tesis Doctoral UCM*, 497 pp.
- & Casquet, C. (1985).- Rasgos generales de los skarns y mineralizaciones asociadas del Sistema Central Español. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 10, 311-329.
- Tuttle, O.F. & Bowen, N.L. (1958).- On the origin of granite in the light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . *Geol. Soc. Am. Mem.* 74, 153 pp.
- Ubanell, A.G. & Doblas, M. (1987).- Los diques aplíticos deformados de Paredes de Escalona-Navamorcuende (SW del Sistema Central Español): su relación con la intrusión. En *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*, Bea et al. (eds). Ed. Rueda, 393-403.
- Vindel, E. (1982).- Estudio mineralógico y metalogénico de las mineralizaciones de la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español). *Bol. Geol. Min.* XCIII,II, 120-145.
- Webb, P.C.; Brown, G.C. & Tindel, A.G. (1987).- Geochemical evolution in a range of UK granites: implications for heat production and rare metal enrichment. *Abstract. Edimburgh. Symposium. Granites.*
- White, A.J.R. & Chappel, B.W. (1988).- Some supracrustal (S-type) granites of the Lachlan Fold Belt. *Transac. Royal Soc. Edimburgh: Earth Scie.* 79, 169-181.

## Contenido y variación de las tierras raras en los granitoides tardihercínicos de la Sierra de Guadarrama. (S.C.E.)

Ramón CASILLAS RUIZ (1); José L. BRÄNDLE MATESANZ (1); M<sup>a</sup> José HUERTAS CORONEL (1); Mercedes PEINADO MORENO (2); Cecilia PEREZ-SOBA AGUILAR (1) & Carlos VILLASECA GONZALEZ (1).

(1). Dpto. de Petrología y Geoquímica. U.C.M.-Unidad E. I. de Petrología y Geoquímica, I.G.N., (C.S.I.C.).

(2). Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca.

**Abstract:** This paper deals with REE and related trace elements behaviour in the tardihercynian granitoids of the eastern Spanish Central System. Seven different plutonic groups have been established, whose composition varies from basic and intermediate types to leucogranites, through granodiorites and monzogranites.

In the whole of rocks, as well as in each group of them, the  $\Sigma$ REE, together with the REE fractionation degree decrease when silica content increases, beyond 62%; at the same time, the Eu negative anomaly increases. These facts are discussed in terms of accessory minerals contents and feldspars crystallization, respectively. The REE contents and particular ratios of several REE elements in allanites and monazites show different values in every granitic group, this variation being the main fact that determines the pattern in the host granitic group. In some of most differentiated rocks there are some variations due to late hydrothermal fluids leaching.

**Key words:** Geochemistry. Granitic rocks. Rare Earth Element (REE). Accessory Minerals.

**Resumen:** Este trabajo tiene por objeto estudiar los contenidos y variaciones de las tierras raras (T.R.) y otros elementos trazas asociados a ellas, en los diferentes grupos de granitoides del sector oriental del Sistema Central Español.

Se han distinguido siete agrupaciones plutónicas que varían entre tipos gabroideos (G1) y tipos granodioríticos-monzograníticos (G2, G3 y G4) hasta tipos leucograníticos (G5, G6 y G7).

Tanto a nivel general como en cada agrupación establecida, el contenido de las T.R. tiende a disminuir con la acidez del magma a partir de un valor de SiO<sub>2</sub> en torno al 62%. A medida que disminuye este valor baja el grado de fraccionamiento de las mismas y aumenta la anomalía negativa de Eu. En general, el contenido en T.R. y las variaciones observadas en el comportamiento de estos elementos pueden explicarse por los contenidos en minerales accesorios y en el caso del Eu también influyen los feldespatos. El contenido y las relaciones de las tierras raras ligeras (T.R.L.) en monacita y alanita de cada tipo de granitoide también registra una variación que condiciona la observada en la roca granítica. En algunas de las rocas más diferenciadas uno de los procesos que condicionan estas variaciones es la intervención de fluidos hidrotermales postmagmáticos.

**Palabras Clave:** Geoquímica. Rocas graníticas. Tierras Raras (T.R.). Minerales accesorios.

## 1. Introducción

Los materiales graníticos objeto del presente estudio se sitúan en la zona Centroibérica del macizo Hespérico o Ibérico definida por Julivert et al., (1974), dentro del sector oriental del Sistema Central Español. Este sector está constituido, fundamentalmente, por materiales para y ortoderivados Precámbricos y Paleozoicos, deformados y metamorfizados por la orogenia Hercínica e intruidos por grandes masas plutónicas de carácter básico-intermedio a ácido, de edad tardihercínica.

A partir de los estudios recientes sobre las rocas graníticas de este sector (Brandebourger et al., 1983; Villaseca, 1985; Fúster & Villaseca, 1987; Casillas, 1990), se ha establecido una clasificación de las rocas graníticas alóctonas teniendo en cuenta diferentes tipos de criterios, principalmente petrológicos y geoquímicos: G1) Gabros-granodioritas de tendencia cafémica; G2) Granodioritas y monzogranitos biotíticos o biotítico-cordieríticos de tendencia aluminica, a veces deformados; G3) Granodioritas y monzogranitos biotíticos o biotítico-anfibólicos de tendencia alúmino-cafémica; G4) Monzogranitos microporfídicos biotítico-cordieríticos; G5) Leucogranitos biotíticos de grano grueso; G6) Leucogranitos biotítico-cordieríticos y G7) Leucogranitos biotíticos y granitos aplopegmáticos.

## 2. Geoquímica de tierras raras de los granitoides

Se tratan 72 análisis químicos de tierras raras representativos de las rocas del sector (\*), algunos de ellos inéditos, otros recopilados de Brandebourger (1984), Casillas (1990) y Caballero (com. person.),

(\*) Las tablas de análisis químicos de roca total y de minerales accesorios se encuentran a disposición de todo aquel que lo solicite.

además de los correspondientes análisis de elementos mayores y otros trazas procedentes de las fuentes citadas y algunas otras (Fúster & Rubio, 1980; I.G.T.E., en prensa).

Los tipos graníticos distinguidos anteriormente, tienen características peculiares en distintas tierras raras y elementos trazas que se analizan a continuación:

G1). Asociaciones cafémicas calcoalcalinas de El Tiemblo, La Cañada, Portachojarosa y Ventosilla. Estos afloramientos están constituidos por rocas metaaluminicas o levemente peraluminicas de composición variada (Casillas et al., 1989): gabros, dioritas, cuarzogabros y cuarzodioritas (El Tiemblo), cuarzogabros (La Cañada), tonalitas y granodioritas (Portachojarosa) y tonalitas y granodioritas (Ventosilla, Fúster & Rubio, 1980).

Aparecen formando cuerpos de dimensiones pequeñas, a veces deformados, intrusivos en los niveles metamórficos meso y catazonales o intruidos por los granitoides posteriores.

Mineralógicamente se caracterizan por contener en diversa proporción, según el término considerado, plagioclasa, anfíbol, cuarzo y feldespato potásico, con cantidades accesorias de clinopiroxeno, apatito, circón, esfena, alanita e ilmenita (Fúster & Rubio, 1980; Casillas et al., 1989).

Presentan contenidos moderados de T.R. ( $\Sigma$ T.R. entre 65 y 138 ppm; media de 115 ppm, n° de muestras, (n)= 8) con grados de fraccionamiento de tierras raras moderados (La/Lu varía entre 39 y 103; media= 74) y con leves anomalías de Eu ( $[Eu]_{en}/[Eu^*]_{en}$ ) desde los términos más básicos, donde es positiva (1.19), a tipos más evolucionados, en que es negativa (0.66); al mismo tiempo, estas anomalías son menos acusadas que en el resto de los granitoides del sector (Figs. 1 y 2).

Considerando los distintos afloramientos por separado, según aumenta el grado de acidez del tipo rocoso, aumentan el  $\Sigma$ T.R., la relación La/Lu y disminuye la

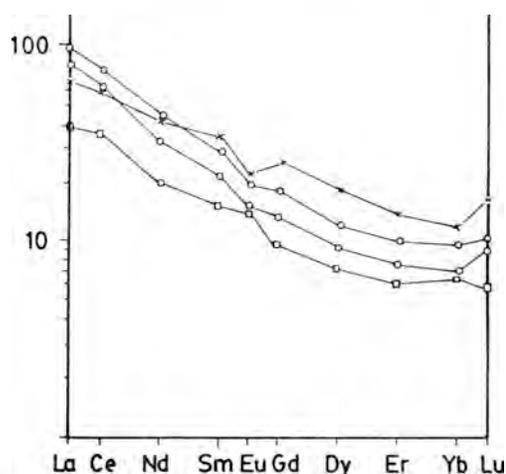


Figura 1. Diagramas de contenidos en tierras raras (T.R.) normalizados al condrito (Masuda et al., 1973) de diferentes plutones de la asociación cafémica calcoalcalina (G1). Ordenadas de mayor a menor contenido en tierras raras pesadas (T.R.P.) serían: cuarzodiorita de la Cañada, tonalita de Ventosilla, granodiorita de Ventosilla y gabro de El Tiemblo.

anomalía de Eu. Sin embargo, en el plutón de la Ventosilla, para valores de SiO<sub>2</sub> superiores al 62% la pauta se invierte.

En el conjunto de todos los granitoides de esta asociación, se observa un máximo en los contenidos de Y, Zr, Ba, Sr, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y ΣT.R. para un valor aproximado de SiO<sub>2</sub> de 62%, hecho que ya fue constatado para algunos elementos por Aparicio et al., (1975) y Aparicio et al., (1983), figura 14 de estos autores. Este cambio podría deberse al mayor contenido en ciertos minerales accesorios: apatito, circón, esfena y alanita, y al posible cambio de la participación modal de fases principales, plagioclasa y feldespato alcalino, en el fraccionamiento de los magmas más ácidos.

La mayor abundancia de estos minerales accesorios puede ser una consecuencia de la saturación del magma en T.R., Zr y P, para estas temperaturas y para estos grados de acidez y aluminosidad (Watson & Harrison, 1983; Harrison & Watson, 1984).

G2). Granodioritas y monzogranitos biotíticos o biotítico-cordieríticos a veces deformados. Forman grandes plutones plurifaciales, en los que existen variaciones tanto en el tamaño de grano como en el grado de porfidismo. Son tipos alúmino-potásicos, que se caracterizan por la presencia de minerales aluminicos, entre los que es frecuente la cordierita y son esporádicos el granate, la andalucita, la silimanita y la moscovita de carácter deutérico. Otros minerales accesorios usuales son circón, apatito, monacita, xenotima e ilmenita.

Dentro de este conjunto de granitoides se diferencian tres tipos fundamentales, considerando el contenido y la distribución de T.R.:

G2.A) En este grupo se encuentran los tipos tectónicamente deformados: las granodioritas foliadas con agregados biotíticos de El Tiemblo, las granodioritas y los monzogranitos porfídicos foliados de El Tiemblo, las granodioritas foliadas de Zarzalejo, así como las granodioritas no deformadas de Segovia.

Tienen altos contenidos en T.R. (media de ΣT.R.= 191 ppm, n=5), moderado grado de fraccionación de las mismas (media de La/Lu = 119) y bajas anomalías de Eu (media=0.59)(Figs. 2 y 3).

En estos granitoides al aumentar el contenido en SiO<sub>2</sub>, aumenta el grado de fraccionamiento de las tierras raras y de forma menos acusada, el total de las mismas (Figs. 2 y 4).

Este grupo se distingue del resto de las rocas del conjunto G2 por los altos contenidos en T.R., Ba, Y y Zr, y por la falta de correlación clara entre el contenido de T.R. con Th y Zr (Fig. 4).

G2.B) Monzogranitos de Hoyo de Pinares, Sierra del Francés, Mataelpino, Alpedrete, Colmenar, Rinconada y Cabeza Hermosa. Presentan características intermedias entre los grupos G2.A y G2.C (media de ΣT.R. = 117 ppm, media de La/Lu = 80, contenidos intermedios en Ba, Th, Zr e Y, n=16) (Figs. 2, 3 y 4). Sin embargo, tienen

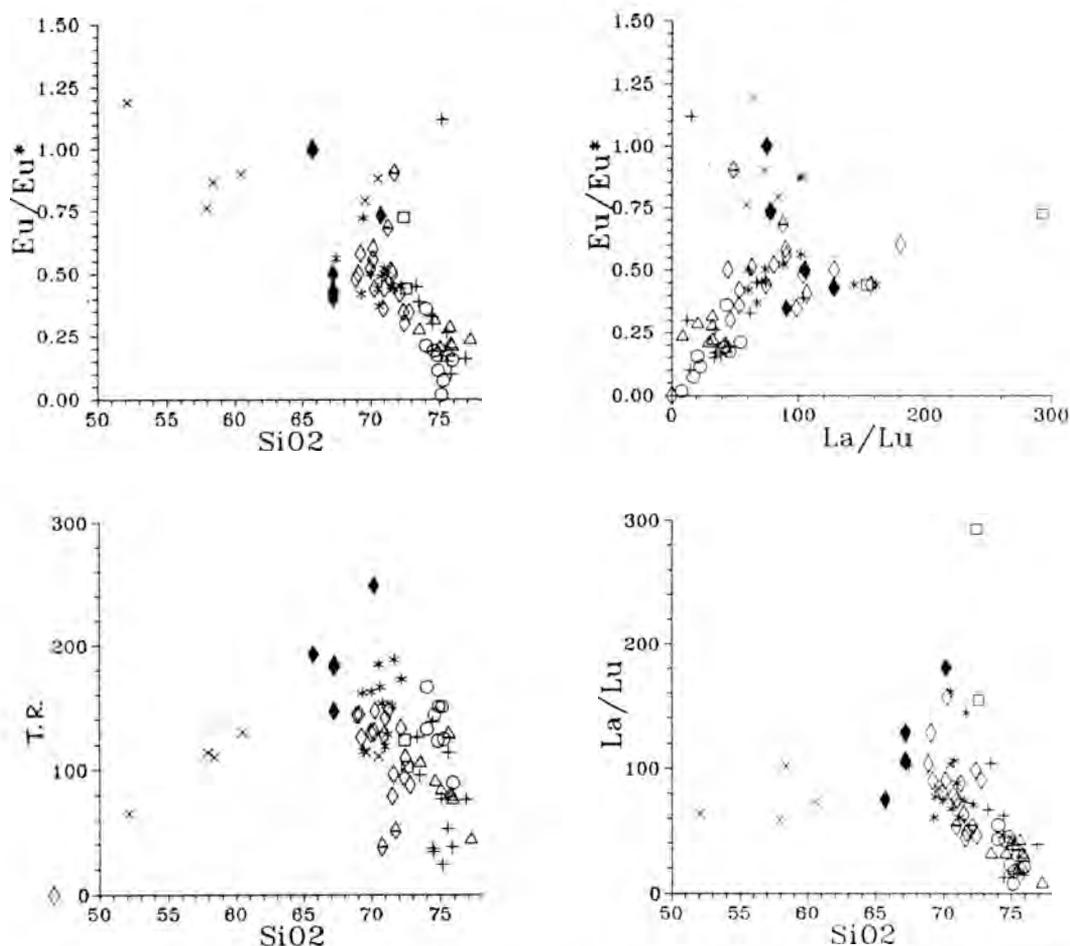


Figura 2. Diagramas de variación geoquímica. Las espas son plutones G1, los rombos son plutones G2 (el símbolo lleno, G2A, y con raya G2C), los asteriscos son plutones G3, los cuadrados son G4, los círculos son G5, las cruces G6 y los triángulos G7.

anomalías de Eu más pronunciadas, con una media de 0.43.

G2.C) Monzogranitos biotítico cordieríticos muy moscovitizados de Peña del Hombre, caracterizados por bajos contenidos en T.R. (media = 44 ppm, n=2), baja relación La/Lu (media = 63), pequeñas anomalías negativas de Eu (media = 0.82), (Figs. 2 y 3) y bajas concentraciones de Y y Th (Fig. 4), caracteres éstos posiblemente ligados a fenómenos postmagmáticos.

Considerando toda la variedad de los

granitoides G2, se observan correlaciones negativas entre los pares  $\text{SiO}_2 - \Sigma\text{T.R.}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{La/Lu}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{anomalía de Eu}$  (Fig. 2),  $\text{SiO}_2 - \text{Sr}$ , y  $\text{SiO}_2 - \text{Ba}$  y positivas entre sílice y Rb (Fig. 4). Se puede destacar también que el contenido en tierras raras tiene un comportamiento semejante al de Zr, Y y Th de la roca, pero que las anomalías de Eu no parecen estar controladas por estos trazas (Fig. 4). Muchos de estas características se explican por la actuación de ciertos minerales accesorios y de los feldespatos,

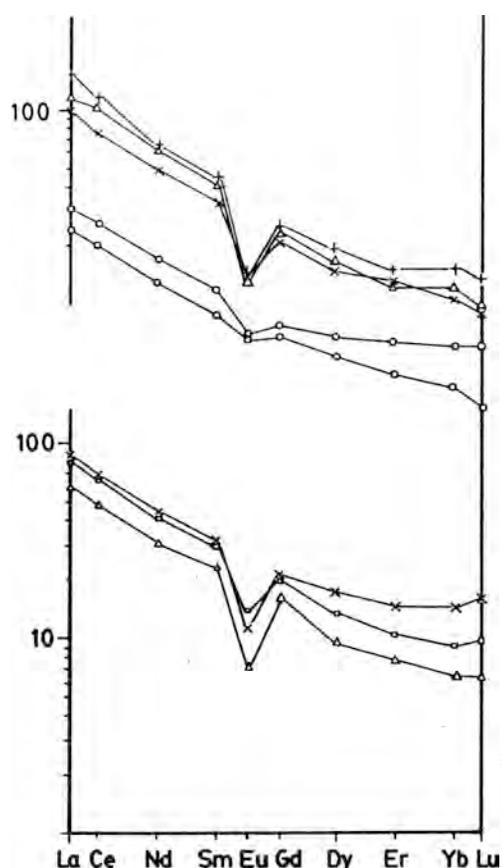


Figura 3. Diagramas de T.R. normalizados, de plutones monzograníticos ( granodioríticos ), a veces cordieríticos (G2). En la parte inferior, según los contenidos de T.R.P., serían: Zarzalejo, Alpedrete y Rinconada (G2B). En el centro aparecen dos espectros pobres en T.R. de Peña del Hombre (G2C). Los de la parte superior son los de El Tiemblo, Zarzalejo y Segovia (G2A).

como se expondrá más adelante.

G3). Granodioritas y monzogranitos biotíticos o biotítico-anfibólicos. Constituyen, como en el grupo anterior, grandes cuerpos plurifaciales, variablemente porfídicos, tales como los monzogranitos de Las Navas del Marqués y de La Granja y las granodioritas y los monzogranitos de Villacastán. Presentan tendencias alúmino-café-micas y suelen contener cantidades acceso-

rias de anfibol, alanita, esfena, monacita, apatito, circón, ilmenita y, muy raramente, clinopiroxeno relicto.

Tienen contenidos relativamente elevados de T.R. (media de  $\Sigma$ T.R. = 157 ppm,  $n=11$ ), que los diferencian de los monzogranitos del grupo anterior, moderados grados de fraccionamiento de tierras raras (media de  $La/Lu = 90$ ) y discretas anomalías negativas de Eu (media = 0.49), (Figs. 2 y 5).

G4). Monzogranitos y granitos microporfídicos biotítico-cordieríticos. Aparecen constituyendo cuerpos de dimensiones variables, intruidos por las masas granodioríticas y monzograníticas anteriormente descritas y por los macizos leucograníticos. Se sitúan en los alrededores del pantano de San Juan y en el sector oriental de la Pedriza de Manzanares.

Se trata de tipos alúmino-potásicos que se caracterizan por contener cordierita en proporción variable, a la que pueden acompañar, en cantidades accesorias, andalucita, silimanita, granate, apatito, circón, monacita e ilmenita.

Tienen contenidos en T.R. (media = 113 ppm,  $n=2$ ) que no difieren del resto de los granitoides de composición monzogranítica, con anomalías negativas moderadas de Eu (media = 0.58); pero presentan, en relación a los otros tipos monzograníticos, los grados más altos de fraccionamiento de las tierras raras (media  $La/Lu = 223$ ), (Figs. 2 y 5), contenidos altos de  $P_2O_5$  y bajos de Y (Casillas, 1990).

La alta relación  $La/Lu$  podría estar provocada por la existencia de granate en el residuo de fusión parcial de los magmas generadores de estas rocas (Casillas, 1990).

G5). Leucogranitos biotíticos de grano grueso. Forman macizos circunscritos, algunos con zonación concéntrica, intrusivos en otros macizos monzograníticos. En este grupo se incluyen los plutones de Leonor, en el sector norte del pantano de San Juan, de Peguerinos y el de la Pedriza del Manzanares.

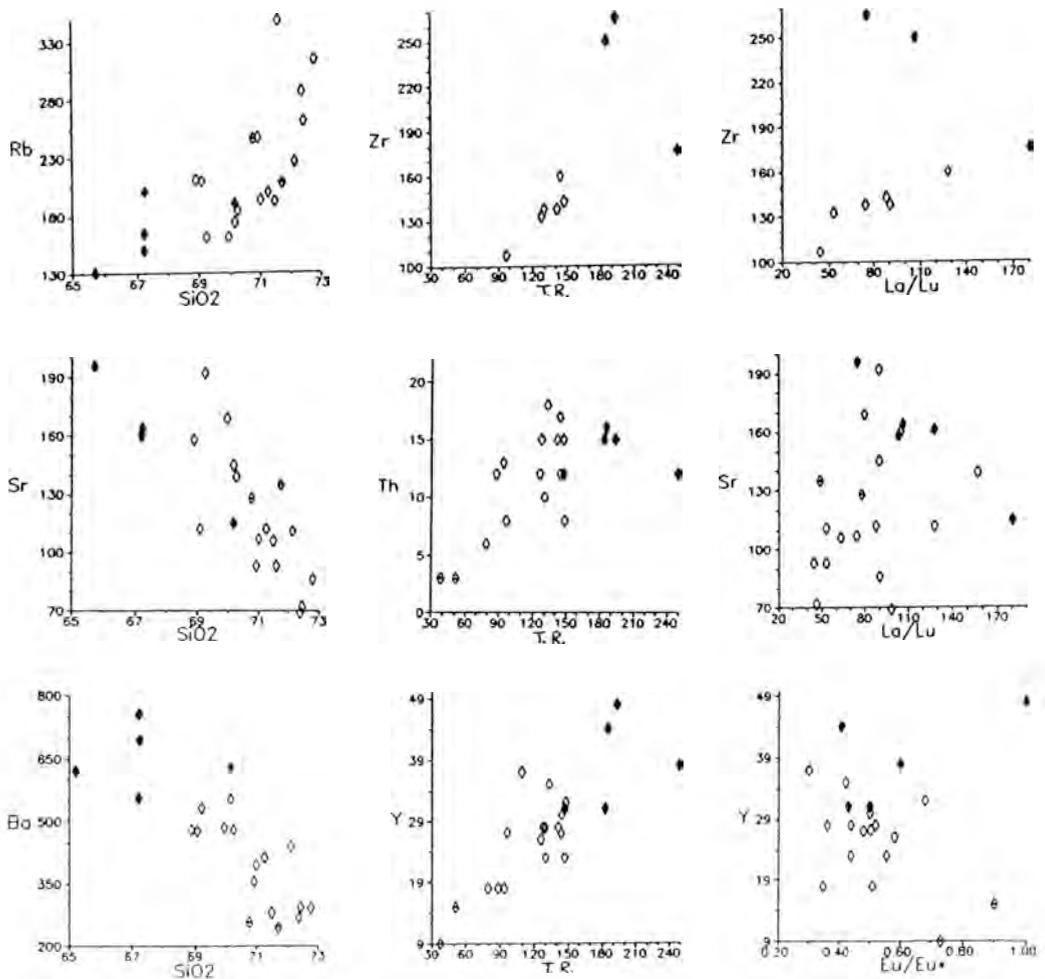


Figura 4. Diagramas de variación geoquímica de los granitos G2. La misma leyenda que la de la Fig.2.

Se caracterizan, al igual que otros macizos leucograníticos, por presentar localmente numerosas cavidades miarolíticas y cuerpos pegmatíticos más o menos complejos. Como minerales accesorios pueden aparecer granate rico en Mn, alanita, monacita, circón, apatito, xenotima, ilmenita, berilo, magnetita, fluorita y moscovita de carácter deutérico. Es de resaltar la intensa albitización que muestra el feldespato potásico y la neoformación de biotitas secundarias.

De todos los tipos leucograníticos, son

éstos los que presentan mayores contenidos en T.R. (media de  $\Sigma$ T.R. = 135 ppm, n=8), las mayores anomalías negativas de Eu (media = 0.16) y el grado de fraccionamiento de las tierras raras más bajo (media de La/Lu = 32) (Figs. 2 y 6). También se diferencian de los otros tipos leucograníticos por los altos contenidos en Th, Y y tierras raras pesadas y por las correlaciones negativas entre los contenidos de Zr-Th y Zr-Y (Villaseca et al., in litt.).

G6). Leucogranitos biotítico-cordieríticos. Están escasamente representados, for-

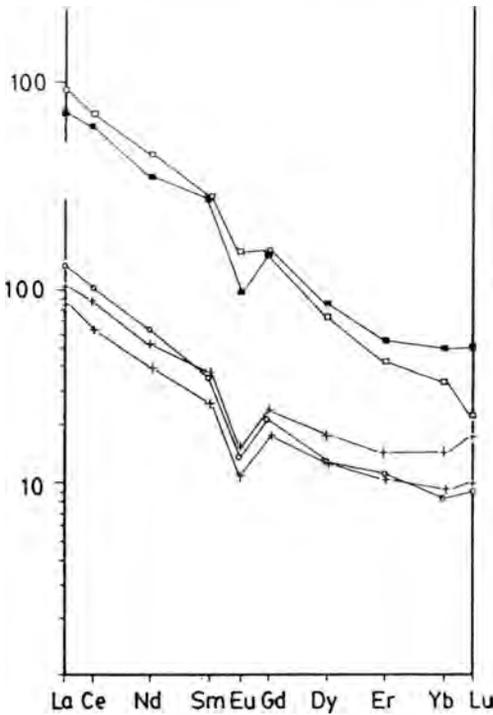


Figura 5. Diagramas de T.R. normalizados. En la parte inferior son plutones monzograníticos ( granodioríticos ), a veces anfibólicos, (G3): los dos espectros más ricos en T.R.P. de Villacastín y el tercero de Navas del Marqués. En la parte superior se muestran espectros de T.R. de monzogranitos microporfídicos (G4), del plutón del embalse de San Juan y del complejo Pedriza, respectivamente.

mando cuerpos de dimensiones y morfologías variables intrusivos en los monzogranitos de los grupos anteriores. Pertenecen a este grupo los leucogranitos de Hoyo de Pinares, Cabeza Reina, Cabeza Mediana y Colmenar.

Tienen minerales aluminicos tales como cordierita, andalucita y silimanita. Otros accesorios frecuentes son el apatito, circón, monacita, xenotima, ilmenita y rutilo. Todos los macizos presentan una intensa moscovitización de los feldespatos alcalinos y biotitas, reflejo de la alta actividad deutérica que han sufrido estas rocas.

Están relativamente empobrecidas en T.R. (media de  $\Sigma$ T.R. = 74 ppm, n=12), con escaso fraccionamiento de las mismas (media de La/Lu = 42) y tienen anomalías

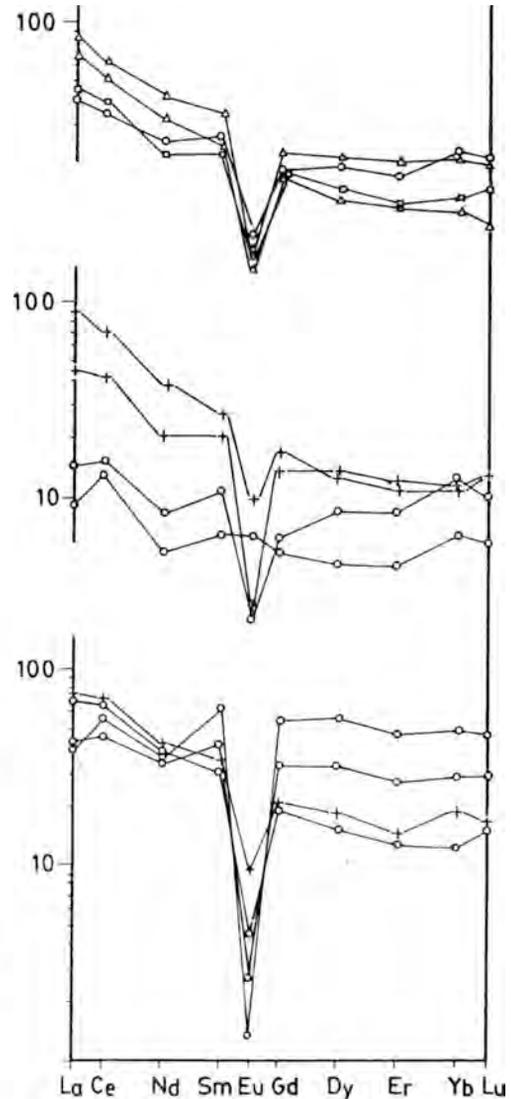


Figura 6. Diagramas de T.R. normalizados de leucogranitos G5 (abajo), G6 (en medio) y G7 (arriba). Los espectros G5 son dos de Pedriza, Leonor y otro tipo Pedriza. Los espectros de G6 son dos de Cabeza Mediana y dos de Hoyo de Pinares. Los espectros de G7 son de El Turrál, Cabeza Lijar, Manzanares el Real, y, de nuevo, Cabeza Lijar.

negativas de Eu moderadamente fuertes (media = 0.33), aunque en alguna muestra pueden pasar a ser ligeramente positivas que es el caso de las facies más moscovitizadas de los leucogranitos de Hoyo de Pinares (Figs. 2 y 6).

G7). Leucogranitos biotíticos y granitos aplopegmatíticos. Afloran en cuerpos de muy diverso tamaño y morfología, intrusivos en los monzogranitos y leucogranitos de grano grueso. Este grupo comprende los granitos aplopegmatíticos del pantano de San Juan y los leucogranitos biotíticos del Turrál, Cabeza Lijar y Manzanares el Real.

Mineralógicamente pueden presentar cantidades accesorias de monacita, apatito, circón, alanita, xenotima e ilmenita y, excepcionalmente granate rico en Mn y cordierita.

En comparación con los leucogranitos biotítico-cordieríticos presentan mayor contenido en T.R. (media de  $\Sigma$ T.R. = 157 ppm, n=8), mayores relaciones La/Lu (media = 90) y menores anomalías negativas de Eu (media = 0.49), (Figs. 2 y 6).

### 3. Contenidos en tierras raras de los minerales accesorios de los granitoides

Los análisis de tierras raras en minerales accesorios pertenecientes a algunos de los macizos graníticos estudiados se encuentran Brandebourger (1984). Estos datos se comentan a continuación.

Como es habitual en este tipo de rocas (Fourcade & Allegre, 1981; Mahod & Hildred, 1983; Gromet & Silver, 1983; Noyles et al., 1983; Sawka, 1988 entre otros), las mayores concentraciones de La, Ce y Nd en todos los tipos graníticos de los que se poseen datos corresponden a las monacitas y alanitas. El circón, la xenotima y el apatito tienen contenidos similares entre sí y de un orden de 100 veces inferior al de los minerales anteriores.

Las monacitas de los tipos leucograníticos presentan anomalías positivas de Ce que no se detectan en las de los tipos

monzograníticos y granodioríticos (G2 y G3). Estas anomalías de Ce también se registran en los espectros de roca total de estos leucogranitos (Fig. 6).

Las monacitas que coexisten con alanita (tipos G3, G5 y G7) tienen más Y (Brandebourger op. cit.), y presentan relaciones La/Nd más bajas que las monacitas que no se encuentran con alanita (Fig. 7), es decir, tienen un menor grado de fraccionamiento de T.R.L..

De nuevo en los tipos graníticos donde coexisten alanita y monacita, las monacitas de los tipos más básicos (grupo G3) tienen mayores contenidos en T.R.L. y mayor grado de fraccionamiento que las monacitas de los tipos más ácidos (leucogranitos G5 y G7, Fig. 7). De igual manera, las alanitas de estos tipos monzograníticos G3, tienen mayores contenidos en La, Ce y Nd que las de los tipos leucograníticos G7 y presentan buenas correlaciones positivas entre La+Ce+Nd y la relación La/Nd. Es decir, la disminución del grado de fraccio-

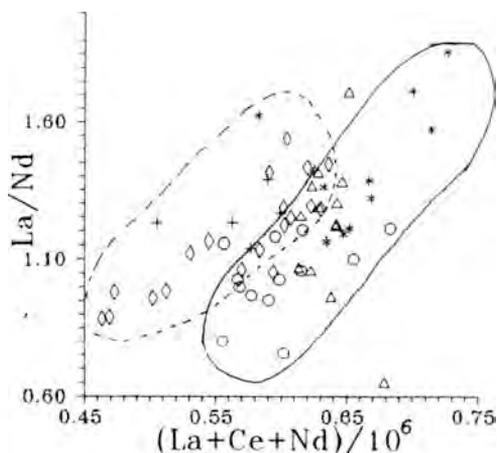


Figura 7. Diagrama de contenidos en lantánidos de monacitas. En el campo de la derecha (continuo) se representan monacitas de los granitoides de los grupos G3, G5 y G7, que también contienen alanita. En el campo de la izquierda (discontinuo) se proyectan las monacitas de los granitoides G2 y G6, sin alanita. Los mismos símbolos que en la Fig. 2.

namiento de las tierras raras ligeras va ligada al descenso del contenido de las mismas en el mineral (ver Brandebourger, op. cit., anal. EX-12 y EX-23).

Las variaciones en el grado de fraccionamiento de las T.R.L. en alanita y monacita dentro de los distintos grupos graníticos son correlacionables, en líneas generales, con las que aparecen al considerar la variación de lantánidos en roca total de cada uno de los granitoides de los grupos preestablecidos.

#### 4. Discusión

Si exceptuamos a los granitoides del grupo G1, en todas las asociaciones graníticas estudiadas ( G2 a G7 ), observamos que al aumentar la acidez de la roca disminuye el contenido de tierras raras, y el fraccionamiento de las mismas, y hay un aumento progresivo de la anomalía negativa de Eu.

La existencia de correlaciones positivas entre los contenidos de  $\Sigma$ T.R., el índice La/Lu y los contenidos en Zr, Th, Y y P, parecen indicar el papel predominante de los minerales accesorios en el contenido y evolución de las T. R. en los magmas ácidos, como ya había sido puesto de manifiesto por Miller & Mittlefehldt, 1982 entre otros. La evolución de la anomalía de Eu parece estar también controlada por los feldespatos, dada la correlación existente entre los contenidos de Ba y Sr y dicha anomalía en algunos tipos graníticos.

La relación  $T.R.L._{\text{monacita-alanita}} / T.R.L._{\text{roca}}$  aumenta desde los monzogranitos hasta los leucogranitos, lo cual podría indicar tanto un aumento progresivo del Kd de estos minerales accesorios con el contenido en  $SiO_2$  (Mahod & Hildred, 1983; Sawka & Chappel, 1984 ), que puede ser explicado por el aumento del grado de polimerización del fundido granítico (Sawka & Chappel, 1984), como por la disminución en la participación en la cristalización magmática de éstas u otras fases minerales suscep-

tibles de acomodar dichas T.R.L.

Cabe resaltar que el empobrecimiento en T.R. que se produce en algunos de los granitoides del grupo G2.C y de los leucogranitos del grupo G6, junto con la disminución e incluso inversión de la anomalía negativa del Eu, podrían explicarse por el lavado preferente de las tierras raras trivalentes por fluidos hidrotermales postmagmáticos ricos en Cl o F, (Flynn & Burnham, 1978). Estos fluidos serían los responsables de la fuerte moscovitización que presentan estos granitoides, como en los casos del plutón de Peña del Hombre y de algún leucogranito biotítico-cordierítico de Hoyo de Pinares.

No obstante estas consideraciones son preliminares dada la todavía escasa cantidad de análisis de T.R. disponibles, sobre todo de análisis de las fases minerales accesorias de los granitoides.

#### Agradecimientos

Mostramos nuestro agradecimiento a los compañeros de este Dpto. de la U.C.M. por permitir la utilización de datos inéditos obtenidos en el proyecto IGME-UCM del MAGNA. Este trabajo se incluye en los objetivos del proyecto nº 1390 (PR94/89) de la Universidad Complutense de Madrid.

#### Referencias

- Aparicio, A; Barrera, J.L.; Carballo, J.M.; Peinado, M. & Tinao, J.M. (1975). Los materiales graníticos del Sistema Central Español. *Mem. I.G.M.E.*, 88; 145 pp.
- Bellido, F.; Brändle, J.L.; García Cacho, L. & Santos, V. (1983). Caracterización de los granitoides hercínicos del sector centrooriental del Sistema Central Español. *Estudios Geológicos* 39, 271-306.
- Brandebourger, E. (1984). Les granitoides hercyniens tardifs de la Sierra de Guadarrama. Thèse doctoral; 209 p. et II

annexs.

- Casquet, C.; Debon, F.; Fúster, J.M.; Ibarrola, E.; Isnard, P.; Le Fort, P.; Navidad, M.; Peinado, M.; Stussi, J.M. & Villaseca, C. (1983). Nota previa sobre la petrografía y la geoquímica de los granitoides de la Sierra de Guadarrama, (España). *Stud. Geol. Salmant.*, 18; 251-264.
- Casillas, R. (1990). Las asociaciones plutónicas tardihercínicas del sector occidental de la Sierra de Guadarrama- Sistema Central Español, (Las Navas del Marqués-San Martín de Valdeiglesias). Petrología, geoquímica, génesis y evolución. Tesis Doctoral. Univ. Complu. Madrid. 316 pp.
- Peinado, M. & Brandle, J.L. (1989). Génesis y evolución de la asociación calcoalcalina del sector occidental de la Sierra de Guadarrama. (Sistema Central Español). *Stud. Geol. Salmant. vol. esp.* 63-82.
- Flynn, R.T. & Burnham, C.W. (1978). An experimental determination of rare-earth partition coefficients between a chlorine containing vapor phase and silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 685-701.
- Fourcade, S. & Allegre, J.C. (1981). Trace elements behavior on granitic génesis: a case study the calc-alkaline plutonic association from the Querigut complex (Pyrénées, France). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76; 177-195.
- Fuster, J.M. & Rubio, J.I. (1980). El afloramiento granodiorítico-tonalítico de Ventosilla (Guadarrama Central). *Bol. Geol. Min. España*, 91; 494-502.
- & Villaseca, C. (1987). El complejo plutónico Hercínico-Tardihercínico del Sistema Central Español. En: Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico. Libro homenaje a L.C. García de Figuerola. Ed. Rueda. Madrid, 27-35.
- Gromet, L.P. & Silver, L.T. (1983). Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47; 925-939.
- Harrison, T. M. & Watson, E.B. (1984). The behaviour of apatite during crustal anatexis: Equilibrium and kinetic considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1467-1477.
- I.G.T.E. ( in litt.). Mapa Geológico de España E. 1: 50.000. Hoja nº 532, (Las Navas del Marqués), Hoja nº 557, (San Martín de Valdeiglesias), Hoja nº 507, (El Espinar), Hoja nº 508, (Cercedilla), Hoja nº 509, (Torrelaguna) y Hoja nº 533, (San Lorenzo de El Escorial).
- Julivert, M.; Fontbote, J.M.; Ribeiro, A. & Nabais Conde, L.E. (1974). Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. E: 1:1000.000. Memoria explicativa. IGME. 113 p.
- Mahood, G. & Hildreth, W. (1983). Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 47, 11-30.
- Masuda, A.; Nakamura, N. & Tanaka, T. (1973). Fine structures of mutually normalized rare earth patterns of chondrites. *Geoch. Cosmoch. Acta* 37, 239-248.
- Miller, C. & Mittlefehdt, D. (1982). Depletion of light rare-earth elements in felsic magmas. *Geology*, 10; 129-133.
- Noyles, H. J.; Frey, F.A. & Wones, D.R. (1983). A Tale of two plutons: Geochemical evidence bearing on the origin and differentiation of the Red Lake and Eagle Peak plutons, Central Sierra Nevada, Calif. *J. Geol.* 41, 487-509.
- Sawka, N. (1988). REE and trace element variations in accessory minerals and hornblende from the strongly zoned McMurry Meadows Pluton, California. *Trans. of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 79; 157-168.
- & Chapell, B.W. (1984). Light-rare-earth-element zoning in sphene and allanite during granitoid fractionation.

*Geology*, 12; 131-134.

Villaseca, C. (1985). Los granitos de la Sierra de Guadarrama. *Rev. Real Acad. Cien. Ex. Fis. Nat. de Madrid*, 79; 573-587.

—— Brändle, J.L.; Casillas, R.; & Pérez-Soba, C. ( In litt. ). Características geoquímicas de los granitoides ricos en sílice de la Sierra de Guadarrama y su

papel en la génesis de mineralizaciones de metales raros. *Bol. S.E.M.* (este volumen).

Watson, E.B. & Harrison, T.M. (1983). Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in variety of crustal magma types. *Earth Planet. Sci. Lett.* 64, 295-304.



## Caracterización petrográfica de las episienitas de la Sierra del Guadarrama, Sistema Central Español (S.C.E.)

José M<sup>a</sup> CABALLERO DONOSO (1), Cesar CASQUET MARTIN (1), Fernando, TORNOS ARROYO (2), María J., PELLICER BAUTISTA (1)

(1) Dpto. Petrología y Geoquímica, Fac. CC. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040-Madrid.

(2) Sección de Recursos Mineros, ITGE, Alenza 1, 28003 Madrid.

**Resumen:** Las episienitas son el resultado de la alteración hidrotermal subsolidus de rocas cuarzo feldespáticas, principalmente granitos, caracterizada por la disolución total del cuarzo acompañada por una alcalinización, más o menos intensa, pero siempre presente.

Este tipo de rocas se observa desarrollado sobre todos los granitoides de la Sierra del Guadarrama así como sobre los enjambres filonianos de dirección E-W.

Las episienitas muestran frentes netos sobre el granito, y una zonalidad interna sencilla, que se manifiesta en la existencia ocasional de una zona externa rica en cuarzo (granito rosa) y una zona interna con una variación gradual mal definida de la proporción albíta/feldespato potásico.

Estas rocas las hemos clasificado en cuatro tipos, no reconocidos hasta el momento, en base a la composición mineralógica:

Episienitas de tendencia microclínica:

Microclinitas biotíticas.

Episienitas de tendencia albitica:

Piroxénicas (+/- anfibólicas)

Anfibólicas (+/- epidóticas)

Cloríticas (+/- epidóticas)

Las mineralizaciones asociadas a estas rocas tienen por el momento, escaso interés económico. Por el contrario, las ligadas a etapas posteriores de alteración filítica, que suelen instalarse en las zonas previamente episienitizadas, pueden ser importantes, con una asociación metalogénica de tipo (Cu-Zn-Sn-W-(Ag-Bi)).

**Palabras clave:** Episienita, metalogenia, metasomatismo, Hercínico, Sierra del Guadarrama.

### Introducción

Las episienitas son el resultado de un tipo de alteración hidrotermal subsolidus de rocas cuarzo feldespáticas, principalmente granitoides y neises, que se caracteriza por la disolución del cuarzo primario acompañada, por lo general, por procesos de alcalinización (albitización y/o microclini-

ción), y formación de diferentes minerales epigenéticos (Leroy, 1978, 1982; Turpin, 1984; Cathelineau, 1986, 1987). La alteración no modifica los rasgos texturales más significativos de la roca huésped, tales como el tamaño de grano y el porfirismo. Esto indica que el reemplazamiento es un proceso esencialmente a volumen constante, aunque la disolución del cuarzo y la

precipitación en su lugar de minerales epigenéticos, puede modificar profundamente la porosidad de la roca. El caso extremo lo representan las episienitas "oquerosas", producto de la disolución del cuarzo, sin rellenos alternativos.

Las episienitas son frecuentes en la Sierra del Guadarrama aunque hasta este momento, han recibido muy poca atención (Mora, 1969; Locutura y Tornos, 1985; Villaseca y Pérez-Soba, 1989; Tornos, 1990). Se reconocen fácilmente por una tonalidad rojiza característica, aunque con cierta frecuencia son del mismo tono que la roca huésped. Las variedades oquerosas son muy escasas. Las episienitas son también corrientes en otros sectores del basamento Hercínico Español (Arnaiz et al. 1985).

El objeto de este trabajo es el de presentar una clasificación de las episienitas de este sector en base a su mineralogía, lo que ha demostrado ser muy útil en los trabajos de detalle, en curso, sobre estas rocas (Tesis Doctoral de J.M.C.D.). Asimismo, y de acuerdo con la información disponible, alguno de los tipos de episienitas que se han reconocido en el Guadarrama es la primera vez que se describen.

### Aspectos geológicos generales

#### *Las rocas afectadas por la episienitización*

Hemos observado episienitización sobre granitoides, rocas filonianas (pórfidos y microdioritas) y en mucho menor grado sobre neises glandulares. La descripción que sigue se refiere solo a los dos primeros.

Los granitoides afloran extensamente en la Sierra del Guadarrama (Fig.1), en unidades muy uniformes en composición y textura. Son mayoritariamente adamellitas, granitos y leucogranitos peraluminicos. (Brandebourger et al., 1983; Brandebourger, 1984; Fúster y Villaseca, 1987). Con menor extensión, afloran también adamellitas a leucogranitos de afinidades monzoníticas (Casillas y Peinado, 1987). La edad del plutonismo varía entre 345-275 M.a.

(Ibarrola et al. 1987).

Los diques constituyen un rasgo importante de la geología de la Sierra del Guadarrama. Se agrupan en haces de anchura variable, siendo dominantes los de dirección media E-O y subverticales al norte (Fig.1). Un segundo conjunto, posterior en el tiempo, forma un haz de dirección N-S localizado en la parte central del área estudiada. Estos haces están formados mayoritariamente por pórfidos adamellíticos a leucograníticos y en menor proporción microdioritas. Un tercer conjunto, posterior a los otros dos, aparece en la zona de Collado-Mediando (entre Villalba y Cercedilla) con direcciones NO-SE, y está formado por diques de afinidades subalcalinas monzoníticas (Huertas, 1985).

#### *Rasgos geológicos de las episienitas*

Las episienitas aparecen mayoritariamente como cuerpos más o menos tabulares, formando bandas anostomosadas, o como pequeñas chimeneas

("pipes"), que se concentran en amplias zonas cuyos límites son difíciles de precisar (Fig.1).

Los cuerpos tabulares tienen anchuras y recorridos variables, desde unos centímetros a 300 m., y desde unos pocos metros hasta 1-2 km. respectivamente.

Según su dirección se pueden distinguir dos familias de episienitas: una con direcciones entre 90°-110°E y buzamientos subverticales y otra de direcciones 0°-30°E y buzamientos también subverticales.

La formación de estas episienitas tiene evidentemente un fuerte control estructural. Es destacable además su asociación frecuente con los enjambres de diques, principalmente con los de dirección E-O. Sin embargo no hemos observado episienitización del enjambre N-S. Es también destacable que las episienitas estén con frecuencia cortadas por bandas de cizalla normal-direccionales, aproximadamente con su mismo rumbo, en las que se instala una intensa alteración de tipo filítico (Tornos, 1990).

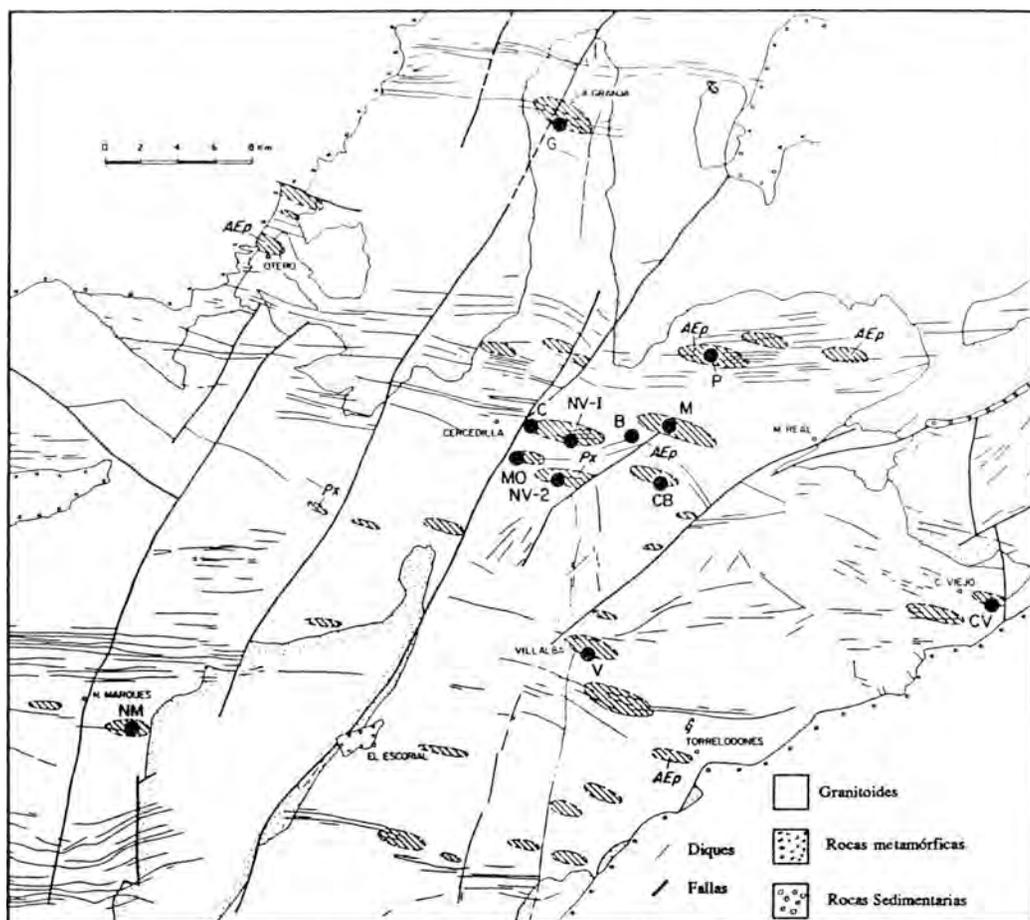


Figura 1. Localización de las principales áreas episenitizadas en los granitoides de la Sierra del Guadarrama. Granitoides; Rocas metamórficas; Rocas Sedimentarias; Diques; Fallas; Areas episenitizadas; Px.- Episenitas Piroxénicas; AEp.- Episenitas Anfibólicas (+/- Epidóticas).

Principales puntos de muestreo: P.- Pedriza; NV-1.- Navacerrada I; NV-2.- Navacerrada 2; MO.- Los Molinos; CB.- Coberteros; V.- Villalba; CV.- Colmenar Viejo; NM.- Navas del Marqués; G.- La Granja.

### Tipología petrográfica

#### Estructura zonal

Las zonas episenitizadas muestran una estructura zonal simple, que refleja la evolución espacial de la alteración hidrotermal.

Normalmente se observa un contacto neto entre el protolito y la episenita s.s., pero es frecuente la presencia de una zona intermedia enrojecida y rica en grano; globulosos de cuarzo epigenético ("granito

rosa"), cuyo contacto con la episenita es más irregular y gradual, aunque siempre rápido. En la zona inmediata al contacto, del lado granítico, es normal observar procesos de alteración incipientes, tales como substitucion de plagioclasa por feldespato potásico intersticial y albitización, poligonización del cuarzo, recristalización de la biotita (con desarrollo ocasional de anfíbol) y cloritización.

Dentro de la zona episenítica s.s. se

observa una cierta zonalidad, muy irregular, con tránsitos graduales entre el borde, mas rico en feldespato potásico y el centro esencialmente albitítico.

#### *Tipología de las episienitas*

Las episienitas son, desde un punto de vista mineralógico, rocas relativamente sencillas constituidas por los siguientes minerales principales: feldespato potásico, plagioclasa, en general albitica, anfíbol, epidota, clinopiroxeno, biotita, clorita y cantidades variables de cuarzo. Los minerales accesorios más frecuentes reconocidos son: apatito, esfena, anatasa, circón, alanita, monacita, fluorita, magnetita e ilmenita.

El estudio petrográfico se ha realizado sobre muestras de un elevado número de zonas episieníticas del Guadarrama, distinguiéndose dos grupos principales en función de la tendencia al enriquecimiento durante la alteración en uno u otro tipo de feldespato, albita o microclina. Por otro lado, las episienitas de tendencia albitica se pueden subdividir a su vez en tres tipos, en función de los minerales que componen la fracción melanocrata. Estos grupos son:

#### *Episienitas de tendencia microclínica.*

*Microclinitas biotíticas.* Son muy escasas y representan la alteración inicial de naturaleza potásica; esta etapa se refleja en el resto de las episienitas aunque la microclinización solo sea incipiente o esté enmascarada por la albitización posterior.

Están formadas mayoritariamente por microclina no pertítica y biotita. Los accesorios comunes son apatito, esfena, circón y magnetita (Fot. 1).

*Episienitas de tendencia albitica.* Son las mas abundantes. Se caracterizan por una albitización, que a veces llega a ser completa, posterior a la primera etapa de alteración potásica. Los tipos que se distinguen son:

*Episienitas piroxénicas (+-anfíbol).* Formadas por oligoclasa-albita, microclina pertítica, hedembergita, ocasionalmente hastingsita y, como accesorios, apatito, circón, alanita, fluorita, magnetita y monacita (Fot. 2).

*Episienitas anfibólicas (+-epidota).* Formadas por albita, microclina pertítica, anfíbol de tipo hastingsita, epidota, biotita y/o clorita. Ocasionalmente presentan venulaciones tardías de una plagioclasa más básica que puede llegar a ser andesina. Sus minerales accesorios son esfena, alanita, circón, apatito, magnetita y/o ilmenita y monacita (Fot. 3).

*Episienitas cloríticas (+-epidota).* Formadas por albita, microclina pertítica, clorita y epidota, con apatito, esfena, anatasa, circón, alanita y monacita como accesorios (Fot. 4). Este tipo de episienitas es el mas corriente en el Guadarrama.

Entre todos estos tipos de episienitas existe una notable continuidad, reflejada en la existencia de términos intermedios, in-

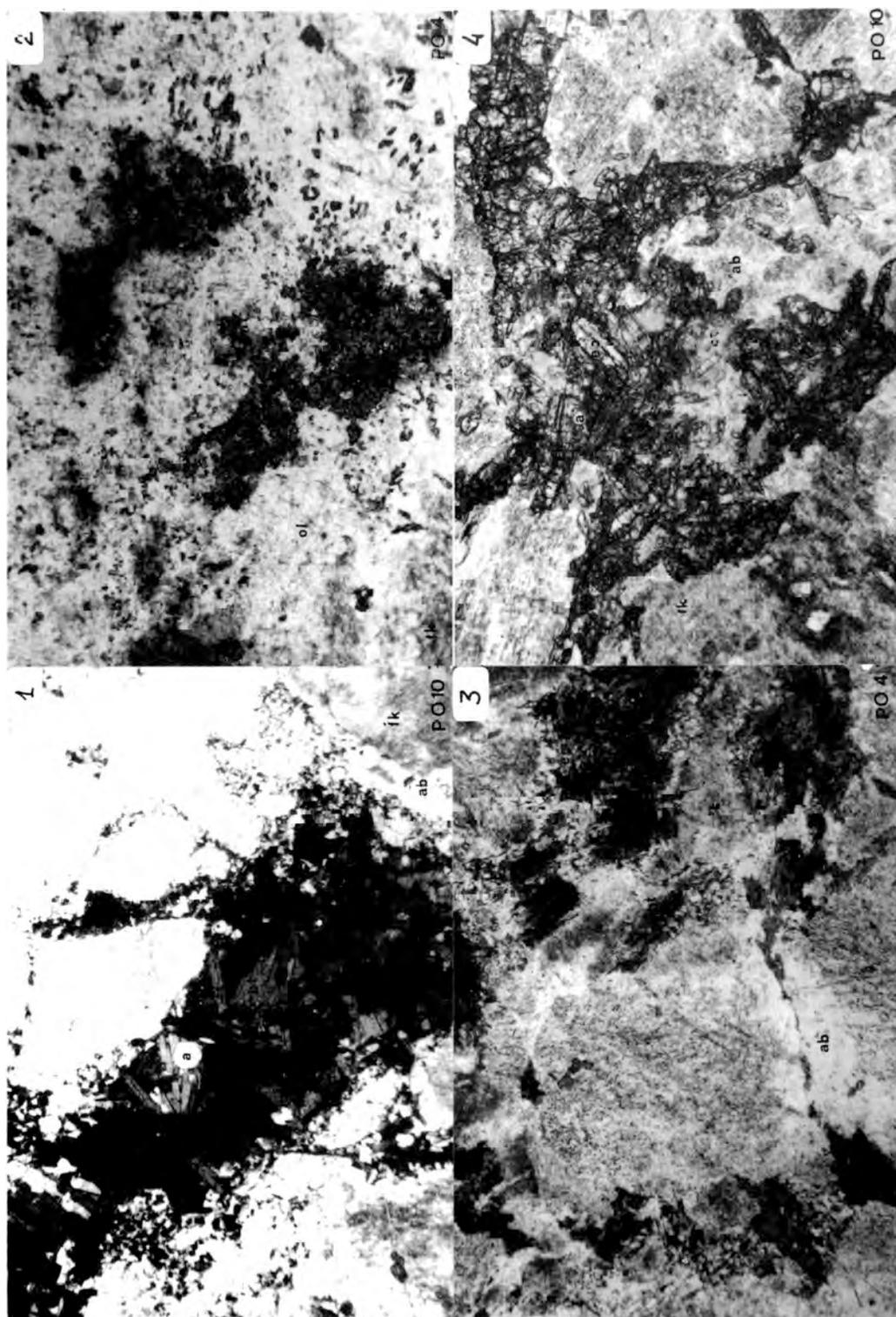
Fotografía 1. Microclinita Biotítica. El proceso de microclinización está asociado a una etapa de microfracturación y al relleno de zonas abiertas por agregados fundamentalmente biotíticos. Con carácter tardío se observa un proceso de albitización a favor de discontinuidades intergranulares.

Fotografía 2. Episienita Piroxénica. La mesostasia feldespática, compuesta casi exclusivamente por oligoclasa, presenta nódulos fundamentalmente piroxénicos. La roca ha sufrido un proceso de microfracturación y recristalización con la misma paragénesis.

Fotografía 3. Episienita Anfibólica. Los procesos de albitización y formación de nódulos melanocratos (posibles rellenos de zonas abiertas compuestos mayoritariamente por anfíbol y biotita) se desarrollan a favor de zonas microfracturadas y cataclastizadas.

Fotografía 4. Episienita Clorítica. Mesostasia feldespática, fundamentalmente albitica, con rellenos compuestos mayoritariamente de feldespato alcalino, clorita y epidota.

*Mineralogía:* ab.- albita; ol.- oligoclasa; fk.- microclina; px.- piroxeno; af.- anfíbol; ep.- epidota; ct.- clorita; a.- apatito; mt.- magnetita; s.- esfena.



cluso dentro de un mismo cuerpo alterado.

A la alteración episenítica se superpone una segunda alteración de más baja temperatura representada principalmente por clorita con cuarzo y sericita asociados (alteración filítica), que por lo general es débil, pero que puede llegar en algunos puntos (p.ej. en Otero de Herreros) a modificar en profundidad la mineralogía y la composición de la episenita anterior. Localmente se observa algo de fluorita asociada a esta etapa así como, accidentalmente, granate muy rico en Mn (Tornos, 1990). Esta alteración, como ya se ha dicho, se desarrolla, por lo general, a favor de fallas de tipo normal-direccional, que tienen a su vez tendencia a instalarse en zonas previamente episenitizadas.

A estas dos alteraciones se pueden superponer otras de menor importancia y peor definidas, que solo se reconocen localmente. Se trata en primer lugar de una alteración de tipo carbonático, acompañada a veces por cuarzo, y finalmente con carácter póstumo, una alteración de tipo argilitico con formación de esmectitas.

La evolución mineralógica de las episenitas es por lo tanto muy compleja y responde a un proceso de interacción con el fluido hidrotermal que evoluciona en tiempo y espacio y que está jalonado por reactivaciones tectónicas del basamento hercínico.

#### *Aspectos texturales*

La mayoría de las episenitas estudiadas son tipos masivos. Los feldespatos forman el armazón de la roca, mientras que los demás minerales (clorita, anfíbol, epidota, la mayor parte de los accesorios, etc.) ocupan espacios intersticiales, en buena parte derivados de la disolución del cuarzo igneo. El incremento de la porosidad es por lo tanto pequeño. Un rasgo textural importante son las texturas de deformación frágiles y ductil-frágiles, bien visibles en los feldespatos, que atestiguan la importancia de los procesos de microfracturación durante la episenitización, acompañados de

recristalización y reemplazamientos.

#### *Mineralogía*

Se describen aquí los minerales más importantes de las episenitas. La composición química de los minerales principales se ha determinado por microsonda electrónica. La Tabla. 1, contiene algunos análisis representativos de estos minerales. Respecto a los accesorios, se ha empleado la dispersión de energía (EDS), combinada con la microscopía de barrido (SEM) para su identificación y en algunos casos, para una estimación semicuantitativa de sus características químicas.

#### *Feldespatos*

Feldespato potásico: El feldespato potásico presente en las episenitas es en parte relicto de la roca original y en parte procedente del reemplazamiento temprano de la plagioclasa y del cuarzo como lo atestiguan las episenitas microclínicas y las texturas de neoformación de feldespato potásico observables en los "granitos rosas".

Estructuralmente el feldespato potásico es una microclina de triclinicidad máxima ( $\Delta = 1$ ; calculada según el método descrito por Parsons y Boyd, 1971), muy pertítica, salvo en el caso de las episenitas microclínicas. Las pertitas tienen distintas morfologías: "string", compuestas, parches y en algún caso (episenitas piroxénicas), en damero.

Composicionalmente los feldespatos potásicos de las episenitas son términos muy pobres en Ca (Mc100-90, Ab0-10, An0-2; Tabla 1; análisis 9).

A escala de grano se observa cierta heterogeneidad composicional, dentro del rango descrito, como resultado probable del reajuste incompleto del mineral, dada la baja temperatura relativa de la alteración.

Plagioclasa: La plagioclasa de las episenitas es siempre epigenética. Se forman por reemplazamiento del feldespato potásico de la etapa microclínica y/o por albitización de la propia plagioclasa ígnea. En el primer caso la substitución completa va precedida por microestructuras pertíticas

Tabla 1. Fórmulas estructurales características de los minerales principales de las episienitas del Guadarrama. Referencias en texto.

	PX.	ANF.	EPD.	BIOT.	CTA.
	1	2	3	4	5
Si	1.975	6.177	5.970	5.634	2.812
Al	0.025	2.013	4.307	2.642	2.161
Fe <sup>3+</sup>	0.000	0.918	1.711	0.000	0.734
Fe <sup>2+</sup>	0.892	3.279	0.000	3.966	3.218
Mn	0.026	0.068	0.020	0.120	0.000
Mg	0.107	0.550	0.068	1.100	1.060
Ca	0.970	1.954	3.930	0.019	0.000
Na	0.026	0.372	0.000	0.010	0.000
K	0.000	0.360	0.000	2.016	0.000
Ti	0.000	0.017	0.000	0.276	0.000

	PLAGIOCLASAS			FDK.
	6	7	8	9
Si	2.885	2.956	2.978	2.975
Al	1.140	1.035	1.015	1.017
Fe <sup>3+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe <sup>2+</sup>	0.000	0.000	0.000	0.006
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.139	0.059	0.029	0.010
Na	0.848	0.943	0.961	0.091
K	0.013	0.000	0.011	0.908
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000

muy diversas, como ya se ha indicado. Frecuentemente la albitización va jalonada por una o más etapas de microfracturación. La albita recrystaliza en agregados granobláticos que forman por lo general sartas continuas de pequeños cristales intergranulares (morteros) e intragranulares a expensas de cristales de feldespato potásico o de albita más temprana.

La composición de la plagioclasa varía según el tipo de episienita aunque en cualquier caso se trata siempre de tipos muy sódicos. En las episienitas piroxénicas la composición se sitúa entre An 8-13, Ab 90-85, Or1-3 (oligoclasa ácida, tabla I, análisis 6); en las episienitas de tipo anfibólico-epidótico suelen ser albitas casi puras (Ab90-100, tabla I, análisis 7) aunque, localmente, se puede encontrar plagioclasa algo más básica; en las clorítico-epidóticos la plagioclasa es albita pura (Ab 97-100, tabla I, análisis 8).

*Minerales melanocratos*

**Piroxeno:** El piroxeno sólo se ha encontrado en tres puntos de la Sierra del Guadarrama (Fig. 1) asociándose sistemáticamente a la etapa de albitización. En estas rocas se observa, al menos, una etapa de microfracturación durante este proceso. El piroxeno, al igual que la albita, se presenta en dos generaciones texturales: La temprana, anterior a la deformación, en grandes cristales xenomorfos y la segunda, durante y posterior a la deformación, en pequeños cristales prismáticos asociados a la albita granoblástica (Fot. 1).

Presenta una coloración verde intensa. Composicionalmente son hedembergitas (Tabla 1, análisis 1) y en algún caso Fesalitas, a veces con tendencia egirínica.

**Anfíbol:** Es un mineral mucho más frecuente que el piroxeno, asociándose también a la etapa de albitización. En las episienitas piroxénicas, se observa clara-

mente que el anfíbol es posterior al piroxeno, formándose a expensas de éste. En las episienitas de tipo anfibólico-epidóticas, forma junto con la epidota y/o biotita, agregados de grano fino localizados a favor de las zonas de albitización.

Texturalmente se caracteriza por presentar hábitos prismáticos, finos o fibrosos y disposiciones desorientadas o fibroradiadas.

Composicionalmente los anfíboles son muy uniformes. De acuerdo con la clasificación de Leake (1978), se trata casi siempre de hastingsitas (Tabla I, análisis 2). En algún caso se ha detectado hornblenda magnesio-hastingsítica con una transformación tardía a ferro-hornblenda actinolítica y ferro-hornblenda. La fórmula estructural se ha calculado de acuerdo con el método de Spear y Kimball (1984).

Epidota: Es muy corriente tanto en las episienitas de tipo anfibólico como en las cloríticas. Se presenta por lo general en pequeños prismas individualizados o como agregados fasciculares y radiados asociados a los demás minerales melanocratos, a lo largo de las zonas de reemplazamiento albitico.

Las epidotas tienen una composición muy uniforme en todos los casos (Tabla I, análisis 4). El contenido de pistacita es por lo general superior al 75%, pudiendo clasificarse, por tanto, como Fe-epidotas (Liou 1973).

Biotita: Este mineral se encuentra en las episienitas microclínicas y en las del tipo anfibólico-epidóticas. Con frecuencia se trata de los propios cristales ígneos recristalizados variablemente recristalizados a un agregado con textura decusada de grano muy fino. Si la deformación afecta de forma significativa a la episienita durante su evolución, la biotita pierde el hábito ígneo y se transforma en una masa irregular, de grano también muy fino, asociada a la albita.

La biotita recristalizada, presenta un color marrón-verdoso a verde, y es una

biotita s.s., con valores  $Fe^{2+}/Mg+Fe^{2+}$  entre 0.6 y 0.9 y valores de AlIV comprendidos entre 1.2 y 1.4 (Tabla I, análisis 4). Frecuentemente se observan cristales degradados más pobres en K<sub>2</sub>O e intermedios hacia cloritas.

Clorita: Texturalmente se reconocen dos tipos de clorita, la que procede directamente de la degradación de la biotita ígnea y la de neoformación. La primera conserva el hábito de la biotita inicial mientras que la segunda, de grano fino, presenta texturas intersticiales respecto a la albita y, frecuentemente, son vermiculares.

Las cloritas analizadas (Tabla I, análisis 5) son muy ricas en Fe con altos porcentajes de Fe<sup>3+</sup>, respecto al Fe total (calculado con el método de Walshe (1986)) Según Hey (1954) se trataría de chamositas o brusvingitas; según la clasificación de Viewiora y Weiss (1990), son cloritas tri-trioctédricas, entre ripidolitas y sheridanitas.

#### *Minerales accesorios*

La esfena es un accesorio frecuente en todas las episienitas. En las de tipo clorítico, y probablemente a consecuencia de la intensa decalcificación que acompaña a la formación de este tipo de episienitas, la esfena temprana se transforma a anatasa, quedando en proporción subordinada.

El apatito es también omnipresente, siendo el accesorio más abundante. Muestra trazas de Fe, Mn, Si y Zr. No se ha detectado Cl.

El circón también es un accesorio corriente. Se trata por lo general de los propios circones ígneos heredados, sobre los que se detecta un recrecimiento hidrotermal, al que se asocia un enriquecimiento de Hf.

La monacita es un accesorio también corriente en todas las episienitas, y como el circón, es un mineral relictos del granito. En estas rocas presentan signos de inestabilidad, mostrando aureolas de reacción a alanita y apatito.

La alanita es el mineral, rico en tierras

raras y más estable, al menos, en las episienitas de tipo albitítico. Suele aparecer en forma de aureolas de reacción sobre monacita, o en forma de cristales subidiomorfos aislados. Su contenido en tierras raras es mayor en las episienitas de tipo piroxénico, siendo menor en las de tipo clorítico-epidótico.

La fluorita sólo aparece en las episienitas piroxénicas, claramente ligada a la etapa albitica. Normalmente se presenta como parches en las placas de plagioclasa o como pequeños cristales asociados a la albita y al piroxeno en las zonas recrystalizadas.

Los minerales opacos (óxidos de Fe-Ti) son muy escasos en las episienitas. Se encuentra magnetita en las de tipo piroxénico y en alguna anfibólica. Contiene trazas de Mg, Si, y Zr. La ilmenita aparece en algunas episienitas anfibólicas y se caracterizan por su alto contenido en MnO (hasta el 10%).

Otros minerales accesorios detectados son diversos silicatos de Th no identificados por el momento.

#### *Otros minerales*

Entre los minerales que se encuentran en las episienitas como producto de la alteración ácida tardía, hay que mencionar las micas (sericitas)(etapa ácida filítica) y minerales arcillosos (etapa ácida argilítica).

Sericita: Sólo se tienen análisis cuantitativos de sericitas del área de Otero de Herreros (Tornos, 1990).

La sericita puede considerarse composicionalmente como una solución sólida de cuatro términos: Moscovita, celadonita, paragonita y pirofilita. La serie moscovita-celadonita (fengitas) es continua, mientras que la moscovita-paragonita muestra inmiscibilidad (Leroy y Cathelineau, 1982; Chatterjee & Flux, 1986). El contenido en paragonita no supera en ningún caso el 8% (mol), detectándose una cierta correlación negativa con la celadonita que puede llegar al 30% (mol).

El bajo contenido en paragonita refleja probablemente la baja temperatura de for-

mación de las sericitas, mientras que el aumento del contenido de celadonita indica una acidez progresiva del fluido durante la alteración filítica.

Las sericitas de Otero de Herreros son realmente, en base al contenido de K interlamina, terminos illíticos, próximos a moscovitas.

Minerales arcillosos: Además de la illita, se detectan, localmente, otros minerales arcillosos de origen tardío, que se desarrollan por degradación de la clorita. Estos minerales de acuerdo con Velde (1977) se situarían entre las cloritas y el campo de las esmectitas trioctaédricas. Excepcionalmente se ha encontrado caolinita.

#### **Mineralizaciones asociadas a las episienitas**

La parte central de las episienitas suele ser un lugar preferente, aunque no exclusivo, de mineralización ligada a una alteración hidrotermal tardía (silicificación y cloritización) a favor de bandas de cizalla. En algún caso esta mineralización, llega a adquirir cierta importancia económica (e.g. en Colmenarejo (Locutura y Tornos, 1985) y en Otero de Herreros (Tornos y Casquet, 1985; Tornos 1990)).

La mineralización aparece diseminada o en venillas junto con clorita (rica en Fe) y cuarzo, con proporciones variables de sericita (alteración filítica). Las texturas miloníticas son corrientes en estas alteraciones. Como accesorios se presentan granate no zonado y corroído de naturaleza almandínica, biotita verde, albita-oligoclasa, microclina, fluorita, apatito idiomorfo, circón, ilmenita y fases metamórficas. La mineralización está formada por calcopirita, esfalerita y scheelita con casiterita (a veces incluida en la esfalerita), galena, cubanita, pirita, bismutinita, pirrotita, sulfosales de Bi-Cu-Pb (wytichenita fundamentalmente), magnetita y bismuto nativo como accesorios. Generalmente aparece una brechificación y venulación tardía con

cuarzo, feldespatos potásico, carbonatos, fluorita y/o micas, a los que va ligada una mineralización, posiblemente removilizada, con calcopirita, esfalerita, galena, sulfosales y bismuto (Tornos, 1990).

La alteración supergénica es muy intensa, formándose calcosina, covellina y hematites y desarrollo de gossans con abundante goethita. La presencia de uranio, a veces abundante, en estas episienitas, lo interpretamos también como producto de procesos supergénicos, en relación con fluidos meteóricos superficiales que precipitan el uranio en forma de micas y óxidos de U en zonas de debilidad.

En general, a pesar de la gran dispersión geográfica de estas alteraciones, la asociación metalogénica (Cu-Zn-Sn-W-(Ag-Bi) es característica de todas ellas.

### Conclusiones

En este trabajo se reconocen una variedad de tipos episieníticos que no estaba descrita hasta el momento en otros sectores del basamento hercínico europeo. Por un lado, se distinguen unas episienitas de tipo microclínico aparentemente más tempranas y, por otro, un conjunto de tipos de tendencia albitítica (a veces albititas s.s.) posteriores, que son dominantes en el Guadarrama: Episienitas piroxénicas, anfibólicas (+/- epidóticas) y cloríticas (+/- epidóticas).

Las relaciones transicionales observadas entre ellas tanto petrográfica, como geoquímicamente (Caballero et al. 1990), sugieren una evolución continua de sus condiciones de formación, no bien conocidas por el momento.

Las episienitas son además, el lugar preferente de una mineralización posterior de tipo polimetálico (Cu-Zn-Sn-W-Ag-Bi), asociada a una alteración de tipo filítico (cuarzo-clorita-sericita, que se instala a favor de fallas normal-direccionales, con rumbo parecido al de las episienitas.

### Agradecimientos

(Agradecemos la colaboración prestada por el Servicio de Microsonda Electrónica de la Universidad de Oviedo para la obtención de análisis cuantitativos de minerales y la del Servicio de Microscopía Electrónica del C.E.N.I.M. (Madrid) para la caracterización de las fases accesorias).

(Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto PB 88-0124 de la DGICYT, titulado "La Actividad Hidrotermal Tardi-hercínica en la Sierra del Guadarrama. (S.C.E.)".

### Referencias

- Arnaiz, J., Arribas, A., García, L. (1985): Caracteres geológicos, prospección y evaluación de las episienitas uraníferas de Sobradillo (Salamanca). *VII Congr. Int. Min. Met.*, 311-326.
- Brandebourguer, E. (1984): Les granitoides hercyniens tardifs de la Sierra de Guadarrama (Systema Central, Espagne). Thèse, Inst. Nat. Polyth., Lorraine, 209 pp.
- Brandebourguer, E., Casquet, C., Debon, F., Fuster, J.M., Ibarrola, E., Isnard, P., Lefort, P., Navidad, M., Peinado, M., Stussi, J., Villaseca, C. (1983): Nota previa sobre la petrología y geoquímica de los granitoides de la Sierra del Guadarrama. *Studia Geológica*, 18, 251-264.
- Caballero, J.M., Casquet, C., Pellicer, M.J., Tornos, F. (1990): Geoquímica de elementos traza significativos en las episienitas de la Sierra del Guadarrama (S.C.E.). *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 13-1, 150-151
- Casillas, R., Peinado, M. (1987): Secuencias graníticas en el área de San Martín de Valdeiglesias (S.C.E.). En *Geología de los Granitoides y Rocas Asociadas del Macizo Hespérico*. Ed. Rueda, 281-292.

- Cathelineau, M. (1986): The hydrothermal alkali metasomatism effects on granitic rocks: quartz dissolution and related subsolidus changes. *J. Petrol.*, 110, 249-259.
- Cathelineau, M. (1987): Les interactions entre fluides et roches: thermometrie et modelisation. Thèse d'Etat. I.N.P.L.
- Chatterjee, N.D., Flux, S. (1986): Thermodynamic mixing properties of muscovite-paragonite crystalline solutions at high temperatures and pressures, and their geological applications. *J. Petrol.*, 27, 387-400.
- Fuster, J.M., Villaseca, C. (1987): El complejo plutónico hercínico-tardihercínico del Sistema Central Español. En *Geología de los Granitoides y Rocas Asociadas del Macizo Hespérico*, Ed. Rueda, 27-36.
- Hey, H.M. (1954): A new review of the chlorites. *Mineral. Mag.*, 30, 224, 278-292.
- Huertas, M.J. (1985): Pórfidos y diques básicos asociados en la Sierra de Guadarrama. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 10, 245-260.
- Ibarrola, E., Villaseca, C., Vialette, Y., Fuster, J., Navidad, M., Peinado, M., Casquet, C. (1988): Dating of Hercynian granites in the Sierra de Guadarrama (Spanish Central System). En *Geología de los Granitoides y Rocas Asociadas del Macizo Hespérico*. Edt. Rueda, 377-383.
- Kitamura, K. (1975): Al-Fe partitioning between garnet and epidote from the contact copper deposits of the Chichibu Mine, Japan. *Econ. Geol.*, 70, 725-738.
- Leake, B.E. (1978): Nomenclature of amphiboles. *Amer. Mineral.*, 63, 1023-1052.
- Leroy, J. (1978): Metallogénese des gisements d'Uranium de la division de La Crouzille. *Sciences de la Terre*, Mém. 36
- Leroy, J. (1982): Le gisement du Bernar-
- dan. Etude mineralogique, chimique et des inclusions fluides de l'épisyénitisation. Rapport CREGU, n° 82-1
- Leroy, J., Cathelineau, M. (1982): Les minéraux philliteaux dans les gisements hydrothermaux d'uranium. I: Cristallogénèse chimie des micas hérités et neoformés. *Bull. Mineral.*, 105, 99-109.
- Liou, J.G. (1973): Synthesis and stability relations of epidote. *J. Petrol.*, 14-3, 381-413.
- Locutura, J., Tornos, F. (1985): Consideraciones sobre la metalogenia del sector medio del Sistema Central Español. *Rev. R. Acad. Ciencias Fis. Exac. Nat.*, 59, 589-623.
- Mora, A. (1969): Sienitización de los granitos del Guadarrama. Tesis de Licenciatura, Univ. Compl. Madrid.
- Parsons, I., Boyd, R. (1971): Distribution of potassium feldspar polymorphs in intrusive sequences. *Mineral. Mag.*, 38, 295-311.
- Spear, F.S., Kimball, K.L. (1984): RE-CAMP - A Fortran IV program for estimating Fe<sup>3+</sup> content in amphiboles. *Comput. & Geosc.*, 10, 2-3, 317-325.
- Tornos, F., (1990): Los skarns y mineralizaciones asociadas del Sistema Central Español. Modelo de caracterización petrológica, geoquímica y metalogenica. Tesis Doctoral, Univ. Compl. de Madrid.
- Tornos, F., Casquet, C. (1985): La mineralización de W-Sn-Cu-Zn- (Ag) de Otero de Herreros (Segovia): un skarn con una zona de cizalla superpuesta. *I Congr. Esp. Geol.*, tomo II, 703-717.
- Turpin, L. (1984): Alterations hydrothermales et caracterisation isotopique (O-H-C) des minéraux et des fluides dans le massif uranifère de St. Sylvestre. Extension a d'autres gisements d'uranium français. *Géol. Géochim. Uranium*, 6.
- Velde, B. (1977): Clays and clay minerals in natural and synthetic systems. En *Developments in Sedimentology*.
- Villaseca, C., Perez-Soba, C. (1989): Fe-

- nómenos de alcalinización en granitoides hercínicos de la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, 14, 201-212.
- Walske, J.L. (1986): A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydrothermal and geothermal systems. *Economic Geology*, 81, 681-703.
- Viewiora, A., Weiss, Z. (1990): Crystallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The Chlorite group. *Clay Minerals*, 25, 83-92.

## Modelación de la interacción fluido-roca: datos de isótopos estables de C y O en carbonatos de los Skarns de la Cerdanya (Pirineo Central)

Albert SOLER (1); Esteve CARDELLACH (2) y Carlos AYORA (3)

(1) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Fac. Geologia. Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franqués s/n 08028 Barcelona.

(2) Departament de Geologia. Fac. Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona. 08193 Bellaterra (Barcelona).

(3) Institut de Ciències de la Terra. CSIC. Barcelona. C. Martí i Franqués s/n 08028 Barcelona.

**Abstract:** Due to the different isotopic composition between the metasomatic fluid and the regional limestone, a broad range of variation in the carbon and oxygen isotopic compositions in the carbonates associated to skarns from La Cerdanya is observed. Thus, the Devonian limestone display compositions in the range from  $\delta^{13}\text{C}\text{‰} = +3.0\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O} = +25\text{‰}$  to  $\delta^{13}\text{C} = +0.2\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O} = +18.9\text{‰}$ , whereas the calcites in the skarns show lighter values down to  $\delta^{13}\text{C} = -12.2\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O} = +9.2\text{‰}$ .

The whole set of obtained data can be modeled by means of an isotopic exchange between a fluid equilibrated with a magma, with an isotopic composition of  $\delta^{13}\text{C} = -6\text{‰}$  and  $\delta^{18}\text{O} = +8\text{‰}$ , and the referred Devonian limestone. Volatilization processes have not been observed. The isotopic exchange took place at temperatures between 300 and 600 °C, and at  $X_{\text{CO}_2}$  values between 0.1 and 0.01. These data are consistent with those deduced from mineral equilibria and fluid inclusions.

The isotopic modeling shows that the metasomatic fluid circulated from the granite contact towards the regional limestone through the bedding. This channelized flow gave way to a minor pervasive flow towards the center of the strata. The possibility of determining the path and direction of the fluid may be of interest in the detection of non outcropping skarns.

**Key words:** skarn, stable isotope, geochemistry, fluid-rock interaction, Hercynian, Pyrenees.

**Resumen:** Debido a la diferente composición isotópica existente entre el fluido metasomático y la caliza sobre la que se desarrollan los skarns de La Cerdanya, los procesos de intercambio fluido-roca dan lugar a una gran variación de la composición isotópica de las calcitas resultantes. Así, mientras las calizas devónicas sobre las que se desarrollan los skarns presentan una composición isotópica que oscila entre  $\delta^{13}\text{C} = 3.0\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = 25.2\text{‰}$  a  $\delta^{13}\text{C} = 0.2\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = 18.9\text{‰}$ , las calcitas asociadas a los skarns presentan composiciones más ligeras, pudiendo llegar hasta valores de  $\delta^{13}\text{C} = -12.2\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = 9.2\text{‰}$ .

El conjunto de valores isotópicos obtenidos pueden modelarse mediante el intercambio isotópico de un fluido equilibrado con un magma, de composición  $\delta^{13}\text{C} = -6\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = +8\text{‰}$ , y la caliza devónica. Los procesos de volatilización quedan prácticamente descartados. Para el conjunto de skarns, el intercambio de produjo a temperaturas entre 300 y 600 °C, y  $X_{\text{CO}_2}$  del fluido comprendida entre 0.1 y 0.01, datos coincidentes con los deducidos a partir de equilibrios minerales e inclusiones fluidas.

La modelación isotópica muestra el predominio de un flujo del fluido metasomático canalizado por las juntas de estratificación, circulando hacia la caliza desde el contacto con el granito. Existe asimismo un flujo difuso de menor entidad a través de la caliza a partir de las juntas de estratificación.

La posibilidad de determinar la dirección y sentido del flujo puede ser muy útil en la exploración de skarns no aflorantes.

**Palabras clave:** skarn, isótopos estables, geoquímica, interacción fluido-roca, Hercínico, Pirineos.

## 1. Introducción

En el estudio de skarns no siempre resulta fácil obtener datos acerca de la presión, temperatura y composición del fluido metasomático, a partir de la información de las asociaciones silicatadas. Los estudios combinados de las paragénesis minerales y la geoquímica isotópica del C y O en los carbonatos asociados a los skarns, permiten acotar parámetros como la T y  $X_{CO_2}$ , así como el tipo y el sentido de avance del flujo del fluido metasomático. La importancia de este tipo de estudio, ha sido puesta de manifiesto por Taylor y O'Neil (1977), Taylor y Bucher-Nurminen (1986), Bowman et al. (1985a, b), entre otros.

Una gran parte de la información aludida, se puede obtener del estudio detallado de la composición isotópica  $\delta^{13}C$  y  $\delta^{18}O$  de los carbonatos del skarn, desde los de la roca regional encajante hasta las calcitas tardías asociadas al metasomatismo. En general, se observa que las calcitas del skarn están empobrecidas en  $^{13}C$  y  $^{18}O$  respecto de los carbonatos encajantes. Este empobrecimiento se debe esencialmente a la salida del sistema de  $CO_2$  enriquecido en  $^{13}C$  y  $^{18}O$ , durante el proceso de remplazamiento del mármol. Estas diferencias en la composición isotópica permiten estudiar en detalle la interacción entre los fluidos metasomáticos y el encajante carbonatado, calcular la  $X_{CO_2}$  del fluido causante del metasomatismo, y estudiar la interacción fluido-roca durante este proceso. Además es posible establecer los límites de temperatura entre los que se desarrollan las distintas fases del skarn.

En el presente trabajo, se definen las condiciones de formación de los skarns de la Cerdanya, en base a los datos de isótopos estables de C y O en los carbonatos

asociados al metasomatismo. Ello permite acotar las condiciones de T y  $X_{CO_2}$ , limitar las relaciones agua/roca del proceso y caracterizar el sentido y tipo de flujo durante el metasomatismo.

## 2. Situación geológica

El área estudiada se encuentra representada por materiales de edad comprendida entre pre-Caradociense y Carbonífero inferior. Todos los materiales son esencialmente pelíticos, a excepción de los devónicos que constituyen una potente serie carbonatada (Hartevelt, 1970) sobre la que se desarrollaron los skarns estudiados.

La serie paleozoica ha sufrido dos episodios de deformación hercínica. En el primer episodio tiene lugar la formación de pliegues con ejes de dirección E-W, con un desarrollo menor de otros con dirección N-S. El segundo episodio consiste en la superposición repetitiva de láminas cabalgantes constituidas por materiales devónicos, que son con posterioridad cortadas por una generación de cabalgamientos "fuera de secuencia" (Casas et al, 1989).

Todo el conjunto de materiales paleozoicos y estructuras hercínicas anteriormente descritas son intruídos por la granodiorita de Andorra - Mont Lluís (Ver Fig. 1 en Soler y Delgado, en este mismo volumen). El conjunto de este macizo se caracteriza por un único cuerpo intrusivo, netamente homogéneo caracterizado principalmente por una granodiorita biotítica, y por pequeñas extensiones de granodioritas biotítico-hornbléndicas, granitos, cuarzdioritas y leucogranitos. La edad de la intrusión ha sido estimada por Vitrac-Michard y Allègre (1975) en 275 m.a., en base a datos isotópicos de Rb/Sr ( $\gamma = 1,39 \cdot 10^{-19} \cdot \text{año}^{-1}$ ). El conjunto de fácies citadas define, al igual

que el resto de granitos de la región (Autran, 1980), una típica asociación aluminocafémica con características generales de tipo calcoalcalino y una ligera tendencia hacia tipos subalcalinos (Soler y Enrique, 1989, Autran et al., 1990). Un conjunto de diques básicos (lamprófidos de Zwart, 1965) cortan el conjunto del macizo granítico.

La intrusión del macizo granítico de Andorra, dió lugar a la formación de una aureola de metamorfismo de contacto, muy bien desarrollada sobre los materiales encajantes. La intrusión tuvo lugar a una presión aproximada de 2 Kbar y una temperatura cercana a los 600°C, tal y como indica la paragénesis muscovita-feldespato potásico-cuarzo y andalucita-sillimanita, asumiendo agua pura como fase fluida (Kerrick, 1972). La disminución de la  $X_{H_2O}$  a 0.8 produce una ligera disminución de la temperatura hasta 550 °C y un aumento de la presión hasta 2.3 Kbar.

En este contexto geológico se enmarcan diferentes tipos de skarns: skarns de idocrasa-wollastonita esteriles, skarns de idocrasa-wollastonita mineralizados en W, skarns de hedenbergita (Au-Ag-Bi-W-As-Pb-Zn), skarns de pirrotita (Bi-Cu-Bi-As), skarns de arsenopirita (Au-Ag-Bi-As-Pb-Zn-Cu-Pt-Pd), skarns de pirrotita-arsenopirita (Sn-Au-Ag-Bi-As-Cu), skarns de magnetita y de hematites (Soler et al., 1990; Soler, 1990; Soler y Ayora, 1991; Soler y Delgado, 1990). Todos los tipos de skarns muestran una zonación, más o menos evidente, correspondiente a los diferentes frentes metasomáticos, en el mismo sentido que los descritos por Guy (1979) en el skarn del Costabona.

Se puede observar que todos los tipos de skarns forman parte de un mismo proceso metasomático en el que se pueden diferenciar cuatro estadios de formación:

1) un primer estadio en el que tiene lugar la formación de una columna metasomática representada por wollastonita, idocrasa, diópsido y granate de composición

intermedia;

2) un segundo estadio en el que tiene lugar la formación de una columna metasomática rica en Fe, representada por hedenbergita, andradita estannífera y epidota;

3) un tercer estadio, representado por la paragénesis de cuarzo + calcita + clorita ± actinolita, a la que se encuentra asociada una mineralización metálica de arsenopirita + pirrotita ± lollingita ± oro nativo ± bismuto nativo; y finalmente

4) un cuarto estadio, representado por una paragénesis polimetálica que reemplaza a las fases metálicas del estadio anterior.

Los skarns de idocrasa - wollastonita estériles serían representativos del primer estadio. Su temperatura mínima de formación es de 525 °C, según indica la reacción de formación de la wollastonita a partir de calcita + cuarzo. Su temperatura máxima vendría limitada por la temperatura de cristalización magmática, la cual ha sido estimada en 900 °C, a partir del equilibrio entre clinopiroxeno y ortopiroxeno, ambos presentes en la granodiorita (Wood y Banno, 1973; Saxena y Nehru, 1975; Wells, 1977), y el método indirecto de Jaeger (1957). La composición del fluido sería pobre en CO<sub>2</sub> ( $X_{CO_2} < 0.03$ ), tal y como indica la presencia de idocrasa y wollastonita (Valley et al., 1985).

El segundo estadio de formación está representado principalmente por los skarns de hedenbergita. La temperatura máxima de formación de este estadio está limitada a 525 °C por la formación de cuarzo y calcita en ausencia de wollastonita (Fig. 1). La temperatura mínima estaría limitada a 375 °C debido a la inexistencia de retrogradación de la hedenbergita a actinolita. La fugacidad de oxígeno sería la apuntada por el equilibrio hedenbergita - andradita, y la  $X_{CO_2}$  del fluido sería inferior a 0.01, tal y como indica el estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas (Soler et al, 1990).

El estadio tercero se encuentra representado principalmente por la asociación de cuarzo, calcita, clorita, arsenopirita, pirroti-

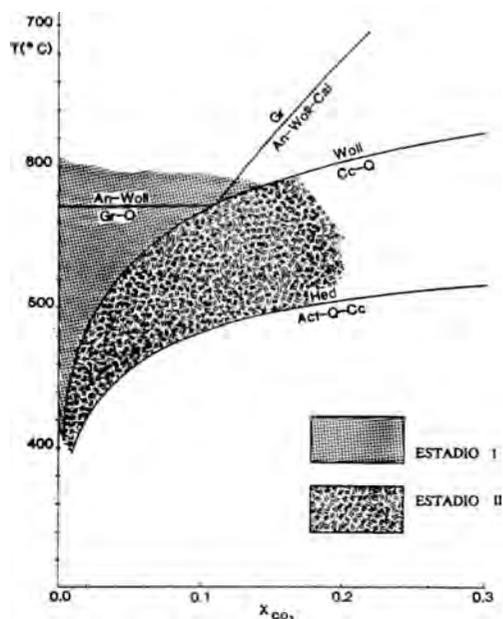


Figura 1. Diagrama T- $X_{CO_2}$  donde se muestran las condiciones de formación para los dos primeros estadios de los skarns estudiados. Los cálculos se han realizado a partir de datos de Holland y Powell (1990) y Powell y Holland (1988).

ta, löllingita, característica de los skarns de arsenopirita. La temperatura de formación de esta asociación mineral está comprendida entre 400 y 500 °C, deducida a partir de la composición de la arsenopirita en equilibrio con pirrotita y löllingita (Kretschmar y Scott, 1976; Sharp et al., 1985). La  $X_{CO_2}$  del fluido es < 0.1 de acuerdo con la presencia de idocrasa (Valley et al., 1985). La fugacidad de oxígeno ha sido calculada a partir de la composición química de las cloritas, un modelo de solución sólida de seis componentes (Walshe, 1986), y la relación  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  obtenida mediante espectroscopía Mössbauer, y evoluciona desde el tampón pirita-pirrotita-magnetita (PPM) hasta el QFM, ésta última correspondiente al momento de la deposición de los sulfuros (Soler y Ayora, 1991). La fugacidad de azufre evoluciona desde el equilibrio pirro-

tita + löllingita + arsenopirita hacia bismuto nativo + bismutinita (Soler y Ayora, 1991).

El cuarto estadio de formación puede considerarse un subestadio del tercero, y está representado por la paragénesis polimetálica de los skarns de arsenopirita. Las condiciones de formación de este cuarto estadio vienen indicadas por la presencia de cosalita, mineral inestable por encima de 425 °C (Craig y Barton, 1973), la fugacidad de oxígeno es la del tampón QFM, y la de azufre se sitúa entre los equilibrios pirrotita + löllingita + arsenopirita y bismuto nativo + bismutinita.

### 3. Geoquímica isotópica: muestreo y método analítico

Se han analizado un total de 67 muestras de calcitas procedentes de los distintos tipos de skarns estudiados, así como 7 de los carbonatos devónicos regionales. Las calcitas analizadas corresponden, desde el punto de vista textural, a tres tipos distintos: 1) calcitas de los mármoles encajantes; 2) calcitas intersticiales entre los calcosilicatos del skarn; y 3) calcitas situadas en pequeñas vetas secantes, tanto dentro de los skarns como en el encajante. El muestreo de los mármoles se ha llevado a cabo de una forma sistemática, desde el contacto con el intrusivo hacia las partes más externas, aparentemente no afectadas por el proceso metasomático.

El método analítico utilizado ha sido el de Mc Crea (1950), basado en el ataque de las calcitas con ácido fosfórico. El  $CO_2$  desprendido ha sido analizado mediante un espectrómetro de masas Finnigan Mat 251 (Dpt. of Geology and Geophysics, Yale University). El error analítico para el carbono y el oxígeno es de  $\pm 0.1 \%$ . Los datos del oxígeno se expresan en relación al estándar SMOW, y los del carbono al PDB.

4. Modelación isotópica

Las muestras analizadas, y los resultados obtenidos se hallan en la Tabla I. Los carbonatos regionales presentan composiciones isotópicas que oscilan para el  $\delta^{13}\text{C}$  entre 3.0‰ y 0.2‰, y para el  $\delta^{18}\text{O}$  de 25.2‰ a 18.9‰. Por el contrario, las calcitas de los skarns muestran composiciones isotópicas significativamente más ligeras que los carbonatos regionales. Este empobrecimiento en isótopos pesados es progresivo desde las composiciones de la caliza regional, vistas anteriormente, hasta valores de  $\delta^{13}\text{C} = -12.2$ ‰ y  $\delta^{18}\text{O} = 9.2$ ‰ (Fig. 2). Este hecho ha sido observado también en otros skarns (Shelton, 1982; Shelton,

1983; Bowman et al., 1985a,b; Valley, 1986; Guy, 1988; Guy et al., 1988).

4.1. Procesos de volatilización

La variación sistemática del  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  de las calcitas asociadas al procesos metamorfismo y/o metasomatismo se atribuye a dos grandes grupos de procesos: a) volatilización; b) intercambio isotópico entre la roca y un fluido externo. La volatilización puede ser modelada como dos procesos extremos: b1) volatilización tipo "batch", donde el fluido es isotópicamente equilibrado antes de salir del sistema, y b2) volatilización tipo Rayleigh donde cada molécula de fluido es segregada del sistema inmediatamente después del intercambio con la roca (Valley, 1986).

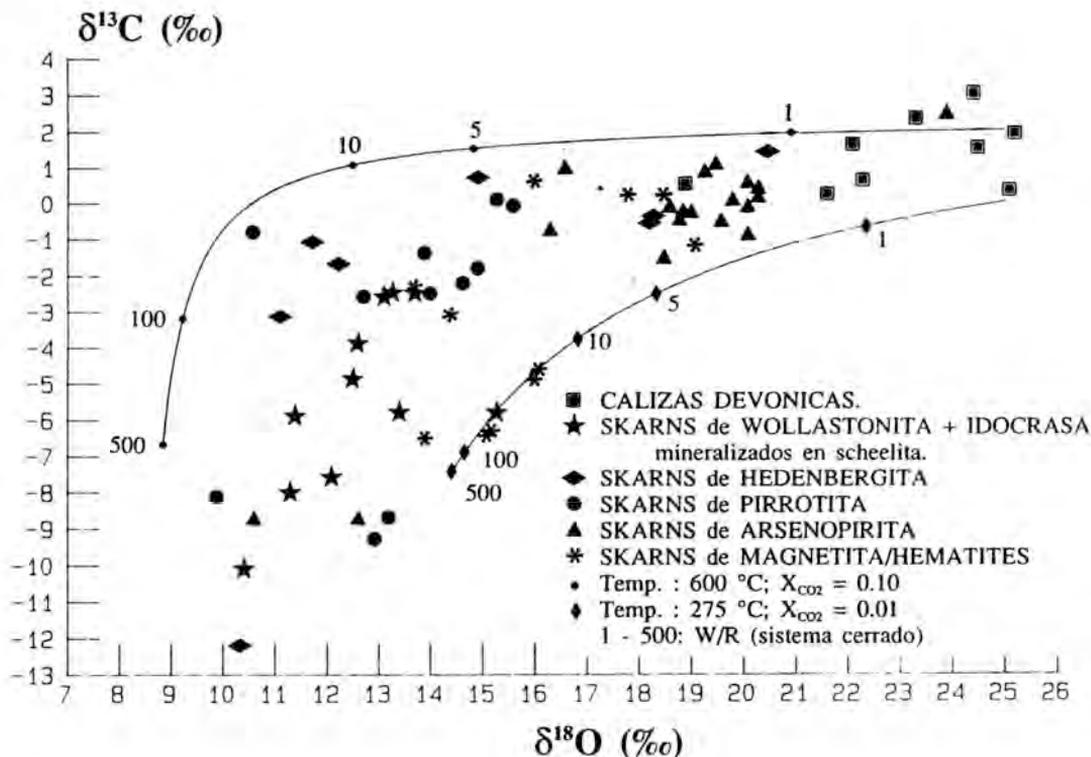


Figura 2. Proyección de las calcitas analizadas en un diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ . Los análisis son abarcados por las curvas teóricas de un intercambio isotópico, calculadas a partir de las ecuaciones de Shelton (1982), para las condiciones detalladas en la Fig. 2.

TABLA 1.- COMPOSICIONES ISOTOPICAS DE LAS CALCITAS ANALIZADAS.

## CALIZAS REGIONALES

MUESTRA	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
CO-5	23.30	2.30
CO-11	25.20	1.90
D-10	25.10	0.30
CO-90	24.40	3.00
CO-34	24.50	1.50
R1	21.60	0.20
R2	22.30	0.60
V-13	22.10	1.60
486	18.90	0.50

## SKARNS DE HEDENBERGITA.

MUESTRA	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
187-d1	10.30	-12.20
187-d2	14.90	0.70
Hd-1a	11.10	-3.20
Hd-1b	11.70	-1.10
Hd-1c	12.20	-1.70
Hd-2a	18.20	-0.60
Hd-2b	18.30	-0.40
Hd-3	20.50	1.40

SKARNS WOLLASTONITA +  
IDOCRASA MINERALIZADOS  
EN SCHEELITA.

MUESTRA	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
172a	11.30	-8.00
172b	11.40	-5.90
423	10.40	-10.10
426	12.60	-3.90
434b1	13.20	-2.50
434b2	13.10	-2.60
440a	12.10	-7.60
440b	12.50	-4.90
444	13.70	-2.50

## SKARNS DE PIRROTINA.

MUESTRA	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
634-3a	9.90	-8.10
634-3b	10.60	-0.80
869-c1	12.70	-2.60
869-c2	13.90	-1.40
869-c3	14.90	-1.80
869-c5-1	15.60	-0.10
869-c5-2	15.30	0.10
869-c6-1	14.60	-2.20
869-c6-3	14.00	-2.50
869-c13	12.90	-9.30
869-c15	13.20	-8.70

## SKARNS DE ARSENOPIRITA.

MUESTRA	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
633-2a	18.80	-0.50
633-2b	20.30	0.10
633-2c	19.80	0.00
633-2e	18.50	-1.60
633-3a	18.90	-0.30
633-3b	19.30	0.80
633-4b	20.10	-1.00
633-4c	19.60	-0.60
633-5	20.10	0.50
633-6a	19.50	1.00
633-7a	23.90	2.40
633-7b	18.60	-0.20
633-7c	16.30	-0.80
633-7d	19.00	-0.30
633-8	20.10	-0.20
633-9	20.30	0.30
633-10	10.60	-8.80
379a	12.60	-8.80
389	16.60	0.90

SKARNS DE MAGNETITA  
HEMATITES.

MUESTRA	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$
850a	14.80	-7.10
850c	14.40	-3.10
850e	13.70	-2.30
Hm-1	18.50	0.20
Hm-2	16.00	0.60
Hm-3	17.80	0.20
862-b1a	15.20	-6.30
862-c1	16.10	-4.60
862-d2	13.90	-6.50
862-e1	16.00	-4.90
862-e2	19.10	-1.20
862-k	18.80	-4.80
862-f2	15.10	-6.40

Matemáticamente estos dos procesos se expresan mediante las siguientes ecuaciones (Bowman et al. 1985a,b)

$$\delta^{13}C_{Cc}^f = (\delta^{13}C_{Cc}^i + 1000) * f^{(\alpha_{CO_2-Cc}-1)} - 1000 \quad (Ec-1)$$

(sistema abierto, volatilización tipo Rayleigh)

$$\delta^{13}C_{Cc}^i = X_{CO_2} * (\delta^{13}C_{Cc}^f - \Delta_{Cc-CO_2}) + (1-X_{CO_2}) * \delta^{13}C_{Cc}^f \quad (Ec-2)$$

(sistema cerrado, volatilización tipo "batch")

donde  $\delta^{13}C_{Cc}^i$  indica la composición isotópica de la calcita inicial,  $\delta^{13}C_{Cc}^f$  la composición isotópica de la calcita final,  $\Delta_{Cc-CO_2}$  el fraccionamiento isotópico  $CO_2$ -calcita,  $\alpha_{CO_2-Cc} = 1000 * \ln_{\Delta_{Cc-CO_2}}$ ,  $f$  la fracción residual de C de la roca, y  $X_{CO_2}$  la fracción molar de  $CO_2$  del fluido. De una manera totalmente paralela se enuncian las ecuaciones para el oxígeno.

Estos procesos pueden ser representados gráficamente en un diagrama  $\delta^{13}C - \delta^{18}O$  (Fig. 3). Se observa que los empobrecimientos isotópicos producidos por un proceso tipo "batch" (sistema cerrado) son

mucho menores que los producidos a partir de un proceso tipo Rayleigh. En nuestro caso, ninguno de los dos procesos explican los valores tan ligeros en C y O obtenidos en las calcitas filonianas. Para el oxígeno, el valor del fraccionamiento isotópico entre wollastonita y  $H_2O$  se ha obtenido a partir de datos de Matthews et al. (1973), y el de entre calcita y agua, a partir de la ecuación dada por O'Neil et al. (1969). Para el carbono, el valor del fraccionamiento calcita- $CO_2$  se ha obtenido a partir de las ecuaciones de Bottinga (1968a,b).

#### 4.2. Procesos de intercambio isotópico

Los procesos de intercambio isotópico suponen la interacción entre la roca carbonatada regional y el fluido metasomático. La composición isotópica de las calcitas resultantes de este proceso depende de: (1) composición isotópica de la roca regional, (2) composición isotópica del fluido metasomático y  $X_{CO_2}$  del mismo, (3) temperatura y (4) relación agua/roca.

Para un sistema cerrado, este proceso puede modelarse matemáticamente a partir de las ecuaciones de Shelton (1982):

$$\frac{W}{R} = n_o * \left[ \frac{\delta^{18}O_{Cc}^f - \delta^{18}O_{Cc}^i}{(\Delta^{18}O_{Cc-H_2O} + \delta^{18}O_{H_2O}^i) - \delta^{18}O_{Cc}^f} \right] \quad (Ec-3)$$

$$\frac{W}{R} = \frac{n_o}{X_{CO_2}} * \left[ \frac{\delta^{13}C_{Cc}^f - \delta^{13}C_{Cc}^i}{(\Delta^{13}C_{Cc-CO_2} + \delta^{13}C_{CO_2}^i) - \delta^{13}C_{Cc}^f} \right] \quad (Ec-4)$$

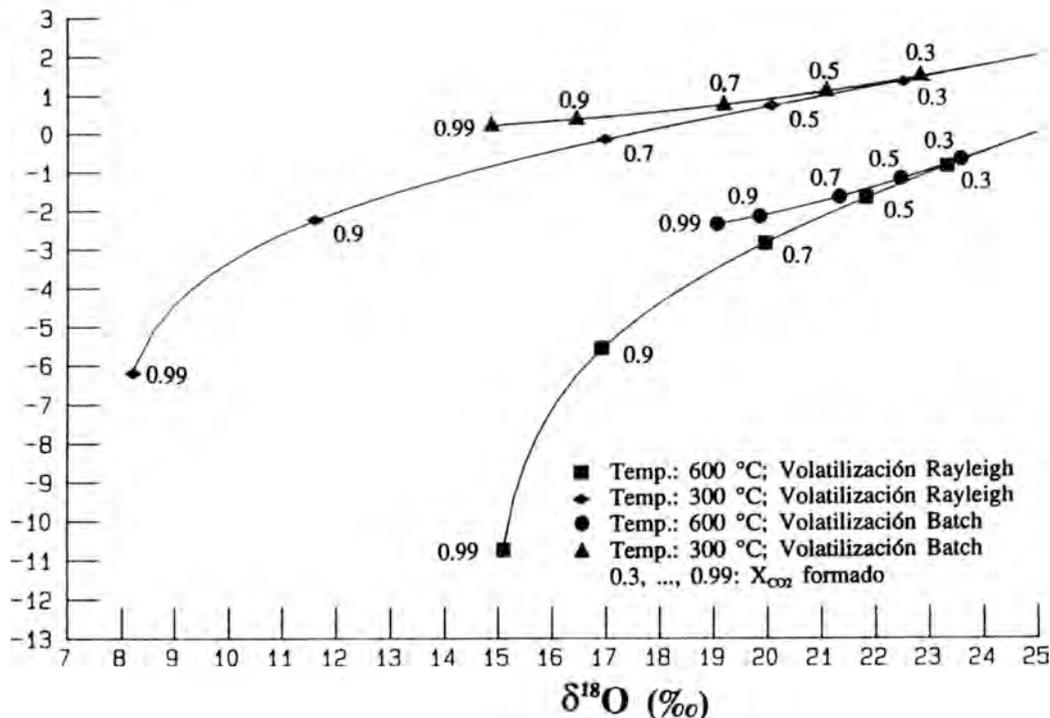
$\delta^{13}\text{C}$  (‰)

Figura 3. Diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  donde se muestra la variación de la composición isotópica de un fluido generada por un proceso de volatilización tipo "batch" y tipo Rayleigh, a temperaturas de 300 y 600 °C. Obsérvese que los empobrecimientos generados por un proceso tipo "batch" (sistema cerrado) son mucho menores que los generados por un proceso tipo Rayleigh (sistema abierto). En los cálculos se ha supuesto que la especie mayoritaria en solución es  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) con una concentración ( $X_{\text{CO}_2}$ ) entre 0.1 y 0.01, a temperaturas de 600 y 300 °C.

donde  $W/R$  indica la relación agua/roca en términos de masa,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}^i$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}^i$  la composición isotópica de la calcita inicial,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}^f$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}^f$  la composición isotópica de la calcita resultante,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^i$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}^i$  la composición isotópica inicial del fluido,  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Cc-H}_2\text{O}}$  y  $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-CO}_2}$  los fraccionamientos isotópicos calcita-agua y calcita- $\text{CO}_2$  respectivamente y  $n_o$  el número de moles de C ó O presentes en la calcita.

La relación entre un sistema cerrado y un sistema abierto viene dada por la ecuación de Taylor (1974):

$$\left[ \frac{W}{R} \right] = \ln \left[ \frac{W}{R} + 1 \right] \quad (\text{Ec-5})$$

Estas ecuaciones nos permiten calcular, para una temperatura determinada, las variaciones de la composición isotópica de las calcitas a partir de la inicial del carbonato regional, la composición isotópica del fluido metasomático y la  $X_{\text{CO}_2}$  de éste. La

representación en un diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  de las curvas teóricas calculadas y de los valores de las calcitas analizadas permite acotar las condiciones de T,  $X_{\text{CO}_2}$  a las que ha tenido lugar el proceso metasomático. Además, la aplicación del modelo de aumento en la relación agua/roca puede dar información sobre los procesos que operan y sobre el flujo de los fluidos durante el depósito.

Por otro lado y de acuerdo con Rye y

Bradbury (1988), en (Ec-4) podemos sustituir la expresión  $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Cc-CO}_2} + \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}^i$  por el valor de la  $\delta^{13}\text{C}$  de la calcita en equilibrio con el fluido inicial ( $\delta^{13}\text{C}_{\Delta-\delta}^i$ ) antes del intercambio isotópico. De una forma similar podemos sustituir en (Ec-4) la expresión  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Cc-H}_2\text{O}} + \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^i$  por el valor  $\delta^{18}\text{O}$  de la misma calcita en equilibrio con el fluido inicial ( $\delta^{18}\text{O}_{\Delta-\delta}^i$ ) antes del intercambio, obteniéndose:

$$\frac{W}{R} = n_o * \left[ \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}^f - \delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}^i}{(\delta^{18}\text{O}_{\Delta-\delta}^i) - \delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}^f} \right] \quad (\text{Ec-6})$$

$$\frac{W}{R} = \frac{n_o}{X_{\text{CO}_2}} * \left[ \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}^f - \delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}^i}{(\delta^{13}\text{C}_{\Delta-\delta}^i) - \delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}^f} \right] \quad (\text{Ec-7})$$

donde W/R indica la relación agua/roca en términos de masa,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}^i$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}^i$  la composición isotópica de la calcita inicial,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}}^f$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}^f$  la composición isotópica de la calcita resultante,  $\delta^{18}\text{O}_{\Delta-\delta}^i$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\Delta-\delta}^i$  la composición isotópica de la calcita en equilibrio con el fluido inicial antes del intercambio isotópico y  $n_o$  el número de moles de C u O presentes en la calcita.

Así podemos construir una serie de curvas, en diagramas  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  cuya forma dependerá exclusivamente de la  $X_{\text{CO}_2}$  (Fig. 4), ya que la temperatura y la composición isotópica del fluido vienen controladas por la composición isotópica de la calcita en equilibrio con el fluido. En consecuencia, si disponemos del valor de  $\delta^{13}\text{C}_{\Delta-\delta}^i$  y  $\delta^{18}\text{O}_{\Delta-\delta}^i$ , se pueden deducir las relaciones agua/roca sin conocer la temperatura o la composición isotópica del fluido. Este método permite además, estimar con mayor precisión la  $X_{\text{CO}_2}$  del fluido en procesos de intercambio entre un fluido y una roca, cuando los datos isotópicos de las muestras

se sitúen de forma que se aproximen a una de las curvas de intercambio teórico. En los cálculos se ha considerado que las calcitas en equilibrio con el fluido inicial son las de valores más ligeros de  $^{18}\text{O}$  y  $^{13}\text{C}$ , las cuales son precisamente las que se hallan en filones secantes.

### 5. Interpretación de los resultados

La aplicación del modelo de aumento en la relación agua/roca detallado en el apartado anterior, nos puede dar información sobre los procesos que operan y sobre el flujo de los fluidos durante el depósito mineral. Utilizando las ecuaciones de Shelton (1982), el cambio en las composiciones isotópicas de las calcitas encajantes al aumentar la relación agua/roca, ha sido calculado y representado en un diagrama  $^{13}\text{C}/^{18}\text{O}$  (Fig. 2) a partir de las siguientes condiciones: (1) calcita regional encajante  $\delta^{13}\text{C} = +2\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = +25\text{‰}$ , (2) fluido metasomático de origen magmático (o equili-

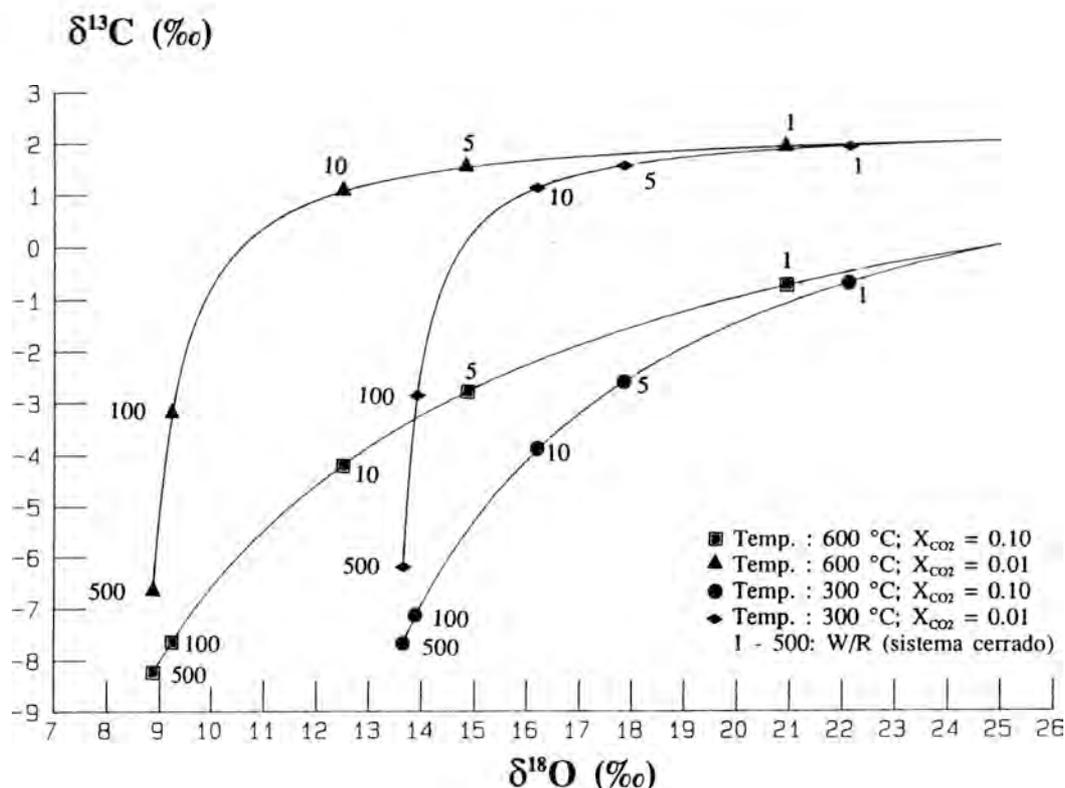


Figura 4. Diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  donde se muestran los empobrecimientos generados por un proceso de intercambio isotópico entre una calcita regional encajante de composición  $\delta^{13}\text{C} = +2\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = +25\text{‰}$  y un fluido metasomático de origen magmático (o equilibrado con un magma) con composición  $\delta^{13}\text{C} = -6\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = +8\text{‰}$ . En los cálculos se ha supuesto que la especie mayoritaria en solución es  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) con una concentración ( $X_{\text{CO}_2}$ ) entre 0.1 y 0.01, a temperaturas de 600 y 300 °C.

brado con un magma) con  $\delta^{13}\text{C} = -6\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = +8\text{‰}$ , (3) suponiendo que la especie mayoritaria en solución es  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), una concentración ( $X_{\text{CO}_2}$ ) entre 0.1 y 0.01, (4) temperatura extremas de 600 y 300 °C. En este diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  se puede observar que las calcitas analizadas, provenientes de los diferentes tipos de skarns, son englobadas por las curvas teóricas calculadas a partir de las ecuaciones de Shelton (1982) para las condiciones indicadas anteriormente.

Así pues, el proceso de intercambio isotópico puede explicar empobrecimientos en  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  similares a los observados en las muestras analizadas, los cuales modelan

un intercambio isotópico a temperaturas comprendidas entre 300 y 600 °C. Este hecho concuerda con los datos geotermométricos de formación de los diferentes tipos de skarn comentados anteriormente, así como con el hecho de que la formación de los distintos tipos de skarns del área estudiada corresponde a un único proceso metasomático.

Separando las muestras según el tipo de skarn al que pertenecen pueden restringirse todavía más las condiciones de formación. Así, en los skarns de hedenbergita (Fig. 5), la composición isotópica de las diferentes muestras se adapta a la evolución descrita por las curvas teóricas de un inter-

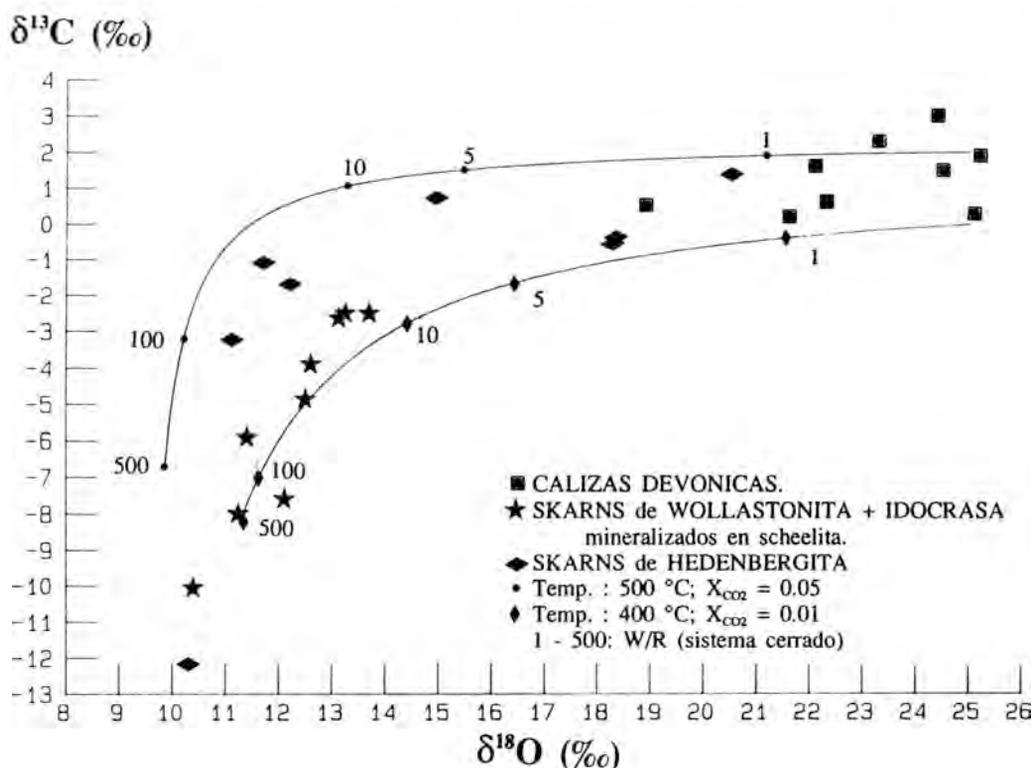


Figura 5. Diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  donde se puede observar que las calcitas de los skarns de hedbergita y de idocrasa-wollastonita mineralizados en scheelita modelan un intercambio isotópico. Las condiciones son análogas a las de la Fig.2, excepto la temperatura y  $X_{\text{CO}_2}$ , que son explícitas en el gráfico.

cambio isotópico entre 400 y 500 °C, para  $X_{\text{CO}_2}$  comprendida entre 0.1 y 0.01. Dicho rango de temperaturas es compatible con la temperatura máxima de formación indicada por la ausencia de formación de wollastonita a partir de la reacción de cuarzo + calcita, en el estadio incipiente de formación de este tipo de skarn. También es perfectamente coherente con los datos de la geotermometría de la arsenopirita, inclusiones fluidas y el geotermómetro isotópico galena-esfalerita (Soler et al., 1990).

De forma análoga, en los skarns de pirotilita, la composición isotópica de las calcitas, es modelada por las curvas de intercambio isotópico a temperaturas de 400 y 300 °C para fluidos con una  $X_{\text{CO}_2}$  compren-

dida entre 0.1 y 0.01. En cambio, dos muestras de mármol encajante de la zona silicatada del skarn son modeladas a temperaturas más elevadas (500 y 600°C), para  $X_{\text{CO}_2}$  también de 0.1 y 0.01. Este hecho indica el continuo reequilibrio de las calcitas según la evolución de los parámetros físico-químicos de la solución metasomática en cada uno de los estadios de formación de los skarns.

En el caso de los skarns de idocrasa-wollastonita, mineralizados en tungsteno, las calcitas analizadas se sitúan, en un diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ , sobre las curvas de intercambio calculadas entre 400 y 500 °C (Fig. 5), si bien se agrupan en una zona caracterizada por relaciones agua/roca al-

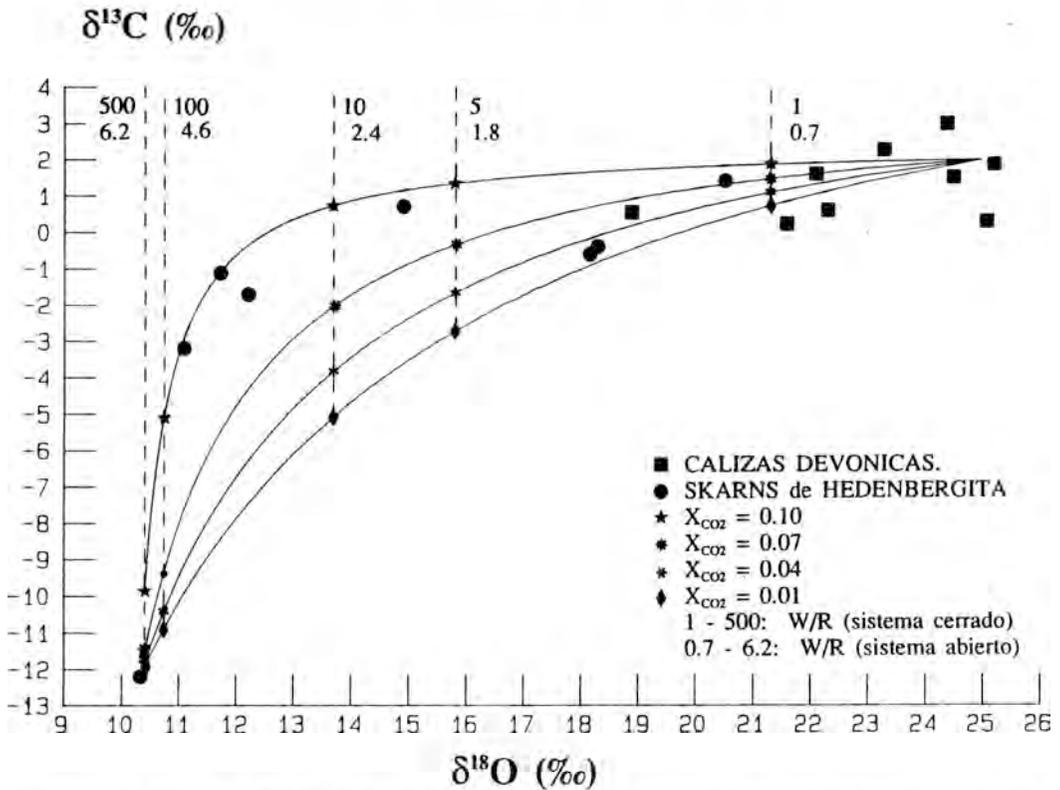


Figura 6. Diagrama  $\delta^{13}C/\delta^{18}O$  donde se puede observar la curvas de intercambio isotópico entre una calcita regional encajante de composición  $\delta^{13}C = +2\text{‰}$  y  $\delta^{18}O = +25\text{‰}$  y la calcita en equilibrio con el fluido inicial (calcita filoniana) a temperatura y composición isotópica del fluido constantes, para  $X_{CO_2}$  de 0.01, 0.05, 0.1 y 0.2. Los cálculos se han realizado a partir de las ecuaciones Ec-6 y Ec-7 (ver texto) utilizando como calcita filoniana la muestra Hd-1a (ver Tabla I).

tas. Ello contrasta con las calcitas procedentes de los skarns de arsenopirita, en los que los empobrecimientos en  $^{13}C$  y  $^{18}O$  son mucho menores (Fig. 2), correspondiendo para unas mismas condiciones de T y  $X_{CO_2}$ , a relaciones agua/roca más bajas (sistema dominado isotópicamente por la roca). Este hecho sugiere que los procesos de concentración de tungsteno requieren flujos importantes de fluido y por consiguiente, relaciones agua/roca altas.

La elevada relación agua/roca necesaria para producir los empobrecimientos en  $^{13}C$  y  $^{18}O$  observados en las calcitas de los diferentes skarns, en un sistema cerrado hace pensar que el sistema fue, como

mínimo parcialmente abierto.

En los skarns de hedenbergita, se ha calculado la  $X_{CO_2}$  del fluido metasomático a partir de las ecuaciones (Ec-6 y Ec-7), para valores de  $\delta^{13}C = +2\text{‰}$  y  $\delta^{18}O = +25\text{‰}$  de la roca regional, y de  $\delta^{13}C = -12\text{‰}$  y  $\delta^{18}O = +10\text{‰}$  de la calcita filoniana en equilibrio con el fluido inicial (Fig. 6). Los valores de las muestras analizadas se aproximan a la curva de intercambio isotópico teórico para  $X_{CO_2}$  entre 0.01 y 0.05. Estos bajos valores de  $X_{CO_2}$  están de acuerdo con la presencia de idocrasa y los datos de inclusiones fluidas. Asimismo coinciden con los datos recopilados de un gran número de skarns, tanto de los Pirineos (Guy, 1988),

como de otras regiones (Einaudi et al. 1981).

## 6. Tipo y sentido del flujo

Tal y como se ha visto anteriormente, a cada valor en  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  de las calcitas analizadas, corresponde una relación agua/roca teórica. Es decir, la composición isotópica de las calcitas reflejan el grado de interacción entre fluido y roca en términos de masa y consecuentemente, los valores más empobrecidos en  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  corresponden a relaciones agua/roca mayores. Así, en un diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ , donde se han proyectado las composiciones isotópicas de las calcitas de un skarn de idocrasa-wollastonita mineralizado en W (Fig. 7), se han unido las diferentes muestras correlaciona-

bles mediante un vector que indica la disminución de la relación agua/roca. Este vector nos indica el sentido de avance del fluido. Trasladando las muestras a su punto de origen en el skarn (Fig. 8), se observa que la relación agua/roca disminuye lentamente en la dirección paralela a las juntas de estratificación, mientras que perpendicularmente a estas disminuye rápidamente. Este hecho pone de manifiesto la existencia de un flujo predominantemente canalizado según las juntas de estratificación, y en menor grado difuso a través de los mármoles. En este último caso, se observa un aumento en  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  a partir de las calcitas del skarn hacia las partes más alejadas del mismo (relaciones agua/roca cada vez más bajas).

En el ejemplo elegido el camino y el

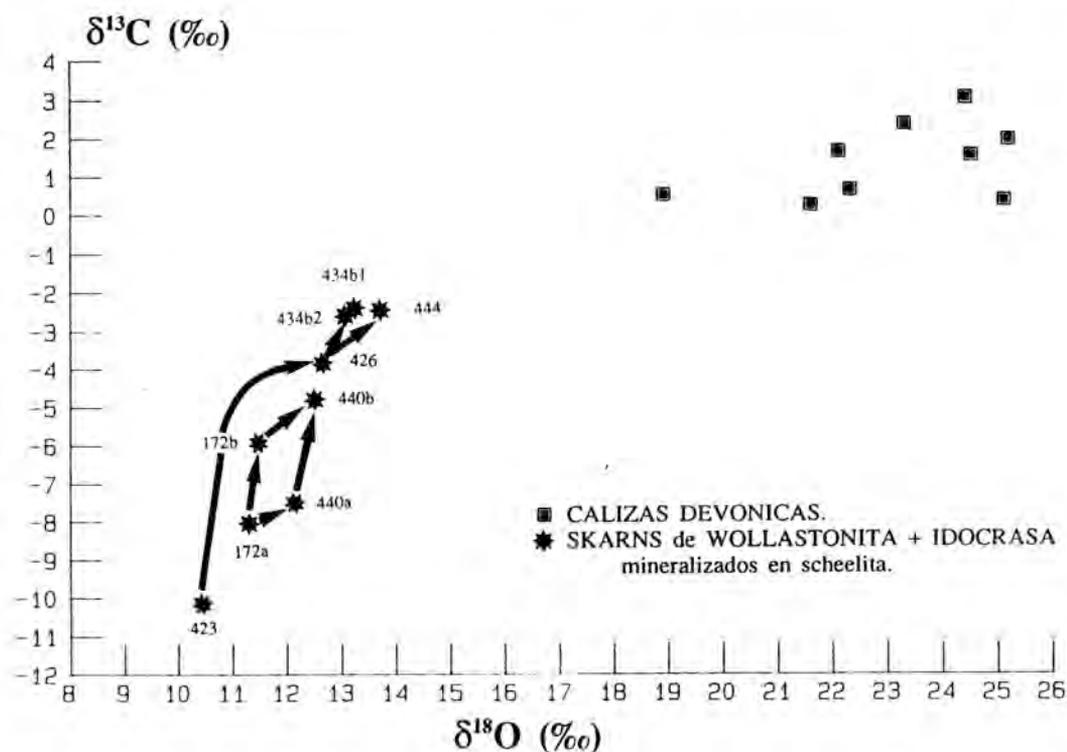


Figura 7. Diagrama  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$  donde se muestra la proyección de la composición isotópica de las calcitas del skarn de wollastonita-idocrasa mineralizado en scheelita, junto con el vector de disminución de la relación agua/roca de las muestras correlacionables.

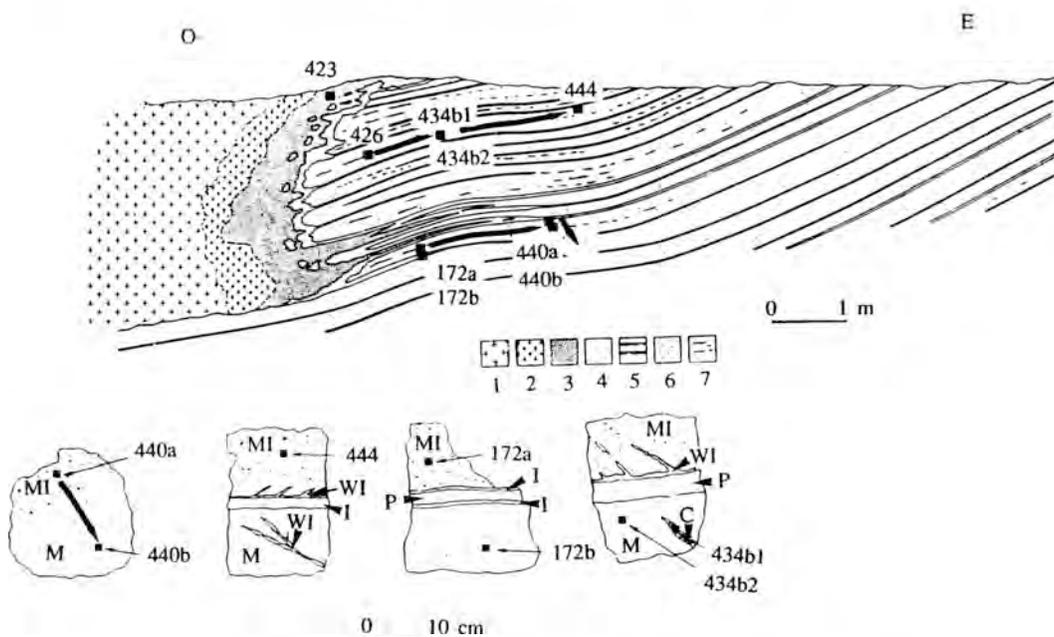


Figura 8. Corte geológico del skarn de wollastonita-idocrasa mineralizado en scheelita, donde se ha superpuesto el vector de disminución de la relación agua/roca de la Fig. 6. Obsérvese que este vector pone de manifiesto el sentido de avance del fluido metasomático desde el contacto con el granito hasta la caliza regional, así como el predominio de un flujo canalizado a través de las juntas de estratificación y en menor proporción difuso a través de los mármoles. Leyenda: 1.- granodiorita; 2.- leucogranito; 3.- skarn masivo; 4.- marmol; 5.- vetas calcosilicatadas (corresponden a skarns de reacción y de infiltración); 6.- idocrasa diseminada; 7.- niveles milimétricos de idocrasa; M: marmol; MI: marmol con idocrasa; WI: veta de wollastonita y idocrasa; I: veta de idocrasa; P: veta de prehnita.

sentido del flujo de fluido es ya evidente a partir de observaciones de campo. Sin embargo, es importante considerar que el análisis isotópico de los carbonatos, puede poner de manifiesto la presencia de fluidos externos al sistema (metasomáticos) en afloramientos más complejos, o en carbonatos que aparentemente no han sufrido ningún tipo de reacción. Un muestreo detallado puede llegar a indicar la dirección de origen de los fluidos, y esta información puede ser muy interesante en la prospección de skarns no aflorantes.

## 7. Conclusiones

Las calizas devónicas del sector estu-

diado presentan composiciones isotópicas que oscilan entre  $\delta^{13}\text{C} = 3.0\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = 25.2\text{‰}$  a  $\delta^{13}\text{C} = 0.2\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = 18.9\text{‰}$ , mientras que estos valores son significativamente menores en las calcitas de los skarns, pudiendo llegar hasta  $\delta^{13}\text{C} = -12.2\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = 9.2\text{‰}$ .

Los empobrecimientos en  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  observados en las calcitas de los diferentes tipos de skarns son modelados por las curvas de intercambio isotópico entre un fluido equilibrado con un magma ( $\delta^{13}\text{C} = -6\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = +8\text{‰}$ ) y el carbonato devónico regional ( $\delta^{13}\text{C} = +2\text{‰}$  y  $\delta^{18}\text{O} = +25\text{‰}$ ). Se descarta una contribución importante de procesos de volatilización. A pesar de la limitación de los afloramientos todos los

tipos de skarn estudiados pueden modelarse mediante un único proceso metasomático. La modelación isotópica indica que el intercambio se produjo a temperaturas comprendidas entre 300 y 600 °C, para un fluido con una  $X_{CO_2}$  comprendida entre 0.1 y 0.01. Estos datos son coincidentes con los deducidos a partir de las paragénesis minerales y el estudio de las inclusiones fluidas.

La modelación isotópica permite además evaluar la relación agua/roca, y, a partir de ella, determinar el tipo de flujo, y el sentido de avance del mismo. Así, en todos los skarns estudiados el fluido avanza desde el contacto intrusivo hacia los mármoles encajantes. El flujo predominante es canalizado a través de las juntas de estratificación de los carbonatos devónicos, mientras que el flujo difuso, a través de la porosidad de los carbonatos, es de menor entidad. En este sentido los isótopos estables de C y O son muy sensibles a las reacciones fluido-carbonato y mediante un muestreo detallado pueden informar sobre la dirección de aporte de fluido. La modelación isotópica aparece, pues, como una importante herramienta en la prospección, a escala de detalle, este tipo de depósitos minerales.

#### Agradecimientos

El trabajo ha sido financiado por el proyecto PB-86-0572 de la CICYT. Las sugerencias de un corrector anónimo han contribuido a mejorar las explicaciones, aunque, por supuesto, no es responsable de los errores que este trabajo pueda contener.

#### Referencias

- Autran, A. (1980).- Le cadre paleozoïque et orogénique hercynien de la formation des gites de skarns à tungstene des Pyrénées. In Z. Johan (Ed): "Mineralisations liées aux granitoïdes. Mem. BRGM n° 99, p193-203.
- Autran, A.; Enrique, P. y Soler, A. (1990).- Pluton de Mont Louis - Andorra. In: BRGM y IGTE (Eds).- Synthèse géologique de la Chaîne des Pyrénées et de ses avant-pays Aquitainian-Languedocien et Iberique. En prensa.
- Bottinga, Y. (1968a).- Isotopic fractionation in the system calcite-graphite-carbon dioxide-methane—hydrogen-water, California univ. at San Diego, Ph. D. Thesis, 126 pp.
- Bottinga, Y. (1968b).- Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *Journ. Phys. Chem.*, v.72, pp. 800-808.
- Bowman, J.R.; Covert, J.J.; Clark, A.H. y Mathieson, G.A. (1985a).- The Cantung e zone scheelite ore body, Tungsten, NW territories: O,H and C isotope studies. *Econ. Geol.*, 80, p. 1872-1985.
- Bowman, J.R.; O'Neil, J.R. y Essene, E.J. (1985b).- Contact skarn formation at Elkhorn, Montana II: Origin and evolution of C-O-H skarn fluids. *Am. J. Sci.*, 285, p. 621-660.
- Casas, J.M.; Domingo, F.; Poblet, J. and Soler, A. (1989).- The role of the Hercynian thrusts in the upper Paleozoic rocks of the central-eastern Pyrenees. *Acta Geodinamica*, 3, 2, 135-147.
- Graig, J.R. and Barton, P.B. Jr (1973).- Thermochemical approximations for sulphosalts. *Econ. Geol.* v. 68, p493-506.
- Einaudi, M.T.; Meinert, L.D. y Newberry, R.J. (1981).- Skarn deposits. *Econ. Geol.*, 75 th. Anniv., v. 75, p.317-391.
- Guy, B. (1979).- Petrologie et géochimie isotopique (S,C,O) des skarns à scheelite de Costabonne (Pyrénées Orientales, France). Thèse Ing. Doct. Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne, 238p.
- Guy, B. (1988).- Contribution a l'étude des skarns de Costabonne (Pyrénées Orientales, France) et a la theorie de la zonation metasomatique. Thèse de Doctorat d'Etat. Ecole Nationale des

- Mines de Saint Etienne. 925 p.
- Guy, B.; Sheppard, S.M.F.; Fouillac, A.M.; Le Guyader, R.; Touluhoat, P. y Fontelles, M. (1988).- Geochemical and isotope studies of barren and tungsten bearing skarns of the French Pyrénées. In: J. Boissonas and P. Omenetto (Eds.): Mineral Deposits within the European Community, p. 53-75, Springer-Verlag.
- Hartevelt, J.J.A. (1970).- Geology of the upper Segre and Valira valleys, Central Pyrenees, Andorra, Spain. *Leidse Geol. Meded.*, V.45, p.167-236.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1990).- An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2-O_2$ . *J. Met. Geol.*, 8, 89-124.
- Jaeger, J.C. (1957).- The temperature in the Neighborhood of a cooling intrusive sheet. *Am. J. Sci.*, 255, p. 306-318.
- Kerrick, D.M. (1972).- Experimental determinations of muscovite + quartz stability with  $P_{H_2O} < P_{total}$ . *Am. J. Sci.*, v.272, p. 946-958.
- Kretschmar, U. and Scoot, S.D. (1976).- Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *Can. Mineral.*, 14, p.364-386.
- Matthews, A.; Goldsmith, J.R. y Clayton, R.N. (1973).- Oxygen isotopic fractionations involving pyroxenes: The calibration of mineral-pair geothermometers. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v.47, pp.641-644.
- MC Crea, J.M. (1950).- On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Jour. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 849-857.
- O'Neil, J.R.; Clayton, R.N. y Mayeda, T.K. (1969).- Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Jour. Chem. Phys.*, v. 51, pp. 5547-5558.
- Powell, R. and Holland, T.J.B. (1988).- An internally consistent dataset with uncertainties and correlations: 3. Applications to geobarometry, worked examples and a computer program. *J. Met. Geol.*, 6, 173-204.
- Rye, D. y Bradbury, H.J. (1988).- Fluid flow in the crust: an example from a Pyrenean thrust ramp. *Am. J. Sci.*, v. 288, p. 197-235.
- Saxena, S.K. y Nehru, C.E. (1975).- Enstatite-diopside solvus and and geothermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 49, pp. 259-267.
- Sharp, Z.D.; Essene, E.J. and Kelly, W.C. (1985).- A reexamination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. *Can. Mineral.*, 23, p.517-534.
- Shelton, K.L. (1982).- Evolution of the porphyry copper and skarn deposits at Murdochville, Gaspé Peninsula Quebec: a geochemical stable isotopic and fluid inclusion study. Tesis doctoral, Universidad de Yale.
- Shelton, K.L. (1983).- Composition and origin of ore-forming fluids in a carbonate-hosted porphyry copper and skarn deposits: A fluid inclusion and stable isotope study of Mines Gaspé, Quebec. *Econ. Geol.*, 78, p. 387-421.
- Soler, A. (1990).- Geologia i metal·logenia de la terminacio sud del granit d'Andorra (Pirineu Central). Tesis doctoral, Universitat de Barcelona. 886 p.
- Soler, A. and Ayora, C. (1991).- Gold bearing arsenopyrite bodies in skarns from l'Alt Urgell, Central Pyrenees, Spain. In Augustithis (Ed.): Skarns their genesis and metallogeny. Teophrastus Publications, Athens. p. 227-251.
- Soler, A. y Delgado, J. (1990). Los Skarns mineralizados en Sn-(Au) de L'Alt Urgell (Pirineos Centrales). *Bol. Soc. Española Mineralogía* 14,
- Soler, A. y Enrique, P. (1989).- La terminacion sur-occidental del batolito de Andorra-Mont Lluis: características pe-

- trologicas y geoquimicas. *Acta Geologica Hispanica*, 24, nº2, pp. 139-146.
- Soler, A.; Ayora, C.; Cardellach, E. y Delgado, J. (1990).- Gold bearing hedenbergite skarns from the SW contact of the Andorra Granite (Central Pyrenees, Spain). *Mineral.Dep.*, 25 (suppl), 559-568.
- Taylor, H.P.J.R. (1974).- The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.*, v.69, p. 843-883.
- Taylor, B.E. y Bucher-Nurminen (1986).- Oxygen and Carbon isotope and cation geochemistry of metasomatic carbonates and fluids-Bergell aureole, Northern Italy. *Geochim. et Cosmochimica Acta*, v.50, pp. 1267-1279.
- Taylor, B.E. y O'Neil, J.R. (1977).- Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada. *Contr. Mineral. Petrol.*, v.63, pp. 1-50.
- Valley, J.W. (1986).- Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In Valley, J.W.; Taylor, H.P. y O'Neill, J.R. (Ed): Stable isotopes in high temperature geological processes. *Reviews in Mineralogy*, v. 16, p. 445-486.
- Valley, J.W.; Peacor, D.R.; Bowman, J.R.; Essene, E.J. y Allard, M.J. (1985).- Crystal chemistry of a Mg-vesuvianite and implications of phase equilibria in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.- *J. Met. Geol.*, 3, p. 137-153.
- Vitracmichard, A. and Allegre, C.J. (1975).- A study of the formation and history of a piece of continental crust by <sup>87</sup>Rb-<sup>87</sup>Sr method: the case of the French oriental pyrénées. *Contr. Mineral. Petrol.*, v.50, p.257-285.
- Walshe, J.L. (1986).- A six-component chlorite solid solution model and geothermal systems. *Econ. Geol.*, v.81, p.681-703.
- Wells, R.A. (1977).- Pyroxene thermometer in simple and complex systems. *Contr. Mineral. Petrol.*, 22, pp. 129-139.
- Wood, B.J. y Banno, S. (1973).- Garnet and orthopyroxene - clinopyroxene relationship in simple and complex systems. *Contr. Mineral. Petrol.*, 42, pp. 109-124.
- Zwart, H.J. (1965).- Geological map of the Paleozoic of the Central Pyrenees, sheet 6, Aston, France, Andorra, Spain. Scale 1:50.000. *Leidse Geol. Meded.*, p. 191-254.



## Los Skarns mineralizados en Sn-(Au) de L'Alt Urgell (Pirineos Centrales)

Albert SOLER y Jordi DELGADO

Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Fac. Geologia. Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franqués s/n, 08028 Barcelona

**Abstract:** Two zones have been developed in the Sn-bearing skarns of the Alt Urgell: silicate and ore zones. The silicate zone is made up of hedenbergite and minor amounts of Sn-bearing garnet, idocrase, K-feldspar, plagioclase, quartz, actinolite and epidote. The ore zone is constituted of pyrrhotite and arsenopyrite, followed by an association of chalcopyrite, cassiterite, native gold, native bismuth and bismuthinite. Quartz, grossularite and epidote are found together with the ore minerals. The main interest of this type of skarns is their Sn content (< 1 wt%). The Au rate is lower than 1.5 g/t.

The geochemical constraints of formation of these skarns have been inferred from arsenopyrite geothermometry, chlorite composition, and thermochemistry of the silicate and ore associations. The skarns were formed from CO<sub>2</sub>-poor aqueous fluids, at pressures of about 2 kb and temperatures decreasing from T>480 °C for the minerals of the silicate zone, 475 ± 50 °C for the arsenopyrite + pyrrhotite association, to T<400 °C for the later ore minerals. The oxygen fugacity of the ore forming fluid was close to the quartz-fayalite-magnetite buffer, and the sulphur fugacity between the pyrrhotite + löllingite +As and native bismuth +bismuthinite equilibria.

**Key words:** Skarn, gold, tin, Hercynian, Pyrenees.

**Resumen:** En estos skarns se desarrollan dos zonas: una silicatada, formada por hedenbergita y cantidades menores de granate estannífero, actinolita, epidota, idocrasa, feldespato potásico, plagioclasa y cuarzo; y otra metálica, constituida por una primera paragénesis de pirrotita y arsenopirita y una segunda paragénesis polimetálica de calcopirita, casiterita, oro nativo, bismuto nativo y bismutinita. Asociados a las paragénesis metálicas se encuentra también cuarzo, grosularita y epidota.

El interés de este tipo de skarn, radica en su contenido en Sn (<1%), así como sus contenidos anómalos en Au que suelen ser < 1.5 g/t.

A partir de la geotermometría de la arsenopirita, del dominio de estabilidad de las paragénesis silicatadas y metálicas y de la termoquímica de las cloritas se deduce que los skarns de estaño del Alt Urgell se han formado a partir de fluidos pobres en CO<sub>2</sub> a 2 Kbar de presión, a temperaturas decrecientes desde T > 480 °C para la formación de las zonas silicatadas, 475 ± 50 °C para la formación de la arsenopirita + pirrotita, y T < 400 °C para la paragénesis polimetálica. La fugacidad de oxígeno, en el momento del depósito de los sulfuros, fue próxima al tampón QFM, y la fugacidad de azufre fue controlada entre los equilibrios pirrotita - löllingita - As y bismuto nativo-bismutinita, evolucionando hasta éste último equilibrio en el momento del depósito de la paragénesis polimetálica.

**Palabras clave:** Hercínico, Pirineos, Skarn, Sn, Au.

## 1. Introducción

Aunque, los skarns proximales mineralizados en Sn son relativamente comunes, no se conocen con suficiente detalle debido a su complejidad y a su carácter no económico (Kwak, 1987). Esto se explica por la presencia del estaño en la estructura de los silicatos, hecho que dificulta su extracción con beneficios. Se conocen algunos skarns mineralizados en Sn de interés económico, como los del distrito de Gejis, Yonan en China (Li et al., 1984) que fueron explotados desde la antigüedad con leyes cercanas al 1 % de SnO<sub>2</sub>. El Sn se encuentra asociado a la magnetita en numerosos skarns mineralizados, como en los skarns de Malasia (Bean, 1969). Por otro lado, también se han citado en la literatura skarns mineralizados en Sn asociados a pirrotita masiva, como el depósito de Renison Bell, Tas (Australia) descrito por Paterson et al., (1981). En el sector estudiado, ha sido descrito un tipo de skarn reducido con andradita estannífera (Soler et al., 1990a; Soler, 1990). La mineralización descrita en este trabajo, es la primera cita de un skarn mineralizado en casiterita del NE de la Península Ibérica.

Por otra parte, si bien los skarns no son una fuente importante de oro, este puede ser recuperado como subproducto, sobre todo en los skarns de Cu (Shimazaki, 1980). En efecto, un gran número de skarns mineralizados en Au son citados en la literatura, generalmente asociados a intrusiones de composición ácida a intermedia (Boyle, 1979; Meinert, 1989). En el Japón, el oro es concentrado preferencialmente en skarns oxidados ricos en epidota, asociados a intrusiones graníticas con magnetita (Sato, 1980). Asimismo, también han sido citados en la literatura skarns reducidos con hedenbergita y sulfuros como minerales dominantes mineralizados en Au (Boyle, 1979; Meinert, 1989; Ewers y Sun, 1989). Los skarns descritos por Brown y Nesbitt (1987) en Tombstons Mountains, Yukon, y que

fueron explotados en la mina de Nickel Plate en British Columbia (Lamb et al., 1957) con una ley de 13.7 gr/t, muestran una asociación similar a los skarns descritos del Pirineo Central. Si bien, en el mismo sector, han sido descritos dos tipos de skarns mineralizados en Au, con leyes de hasta 7g/t (Soler y Ayora, 1989; Soler et al., 1990a; Soler, 1990), estos no presentan casiterita.

Son muy raras las citas en la literatura de skarns mineralizados conjuntamente en Sn y Au. En el Skarn de El Hamman, Marruecos (Sonnet, 1979; Sonnet y Verkaeren, 1989), se ha descrito un skarn mineralizado en Sn (malayaita y andradita estannífera) y Au.

## 2. Geología

Los materiales del área estudiada, tienen una edad comprendida entre pre-Caradociense y Carbonífero inferior, siendo de composición predominantemente pelítica, a excepción de los materiales devónicos que constituyen una potente serie carbonatada (Hartevelt, 1970) sobre la que se desarrollan los skarns objeto de éste trabajo. La deformación hercínica produce fundamentalmente dos episodios de deformación: un primer episodio en el que tiene lugar la formación de pliegues con ejes de dirección E-W, y con un desarrollo menor de dirección N-S y un segundo episodio caracterizado por la formación de láminas cabalgantes. Éstas dan lugar a la superposición repetitiva de láminas constituidas por materiales devónicos, que son con posterioridad cortadas por una generación de cabalgamientos fuera de secuencia "out of sequence thrust" (Casas et al, 1989). Todo el conjunto de materiales paleozoicos y estructuras hercínicas anteriormente descritas están afectados por la intrusión de la granodiorita de Andorra - Mont Lluís (Fig. 1). El conjunto de este macizo se caracteriza por un único cuerpo intrusivo, netamente homogéneo caracterizado principal-

mente por una granodiorita biotítica y por pequeñas extensiones de granodioritas biotítico-hornbléndicas, granitos, cuarzodioritas y leucogranitos. La edad de la intrusión ha sido estimada por Vitrac-Michard y Allègre (1975) en 275 m.a., en base a datos isotópicos de Rb/Sr ( $\gamma=1.39 * 10^{-11}$  año<sup>-1</sup>). El conjunto de las facies anteriormente citadas define, al igual que el resto de granitos de la región (Autran, 1980), una típica asociación aluminocafémica con características generales de tipo calcoalcalino, si bien presenta una ligera tendencia hacia tipos subalcalinos (Soler y Enrique, 1989, Autran et al., 1990). Un conjunto de diques básicos (lamprófidos de Zwart (1965)) cortan el conjunto del macizo granítico.

Debido a que el metamorfismo regional es de grado muy bajo, la intrusión de la

granodiorita de Andorra, da lugar a la formación de una aureola de metamorfismo de contacto muy bien desarrollada sobre los materiales encajantes. La intrusión tiene lugar a una presión aproximada de 2 Kb y una temperatura cercana a los 600 °C, tal y como indica la paragénesis moscovita + feldespato potásico + cuarzo + andalucita + sillimanita, asumiendo agua pura como fase fluida (Kerrick, 1972). Una disminución de la  $X_{H_2O}$  a 0.8 produce un ligero descenso de la temperatura y la presión estimadas hasta 550 °C y 2.3 Kb respectivamente. La formación de una paragénesis de corindón + feldespato potásico, en los materiales encajantes de los skarns estudiados en el presente trabajo (ver más adelante), estable por encima de los 600 °C asumiendo agua pura como fase fluida (Helgeson et al., 1978; Berman et al., 1987), confirma la tempera-

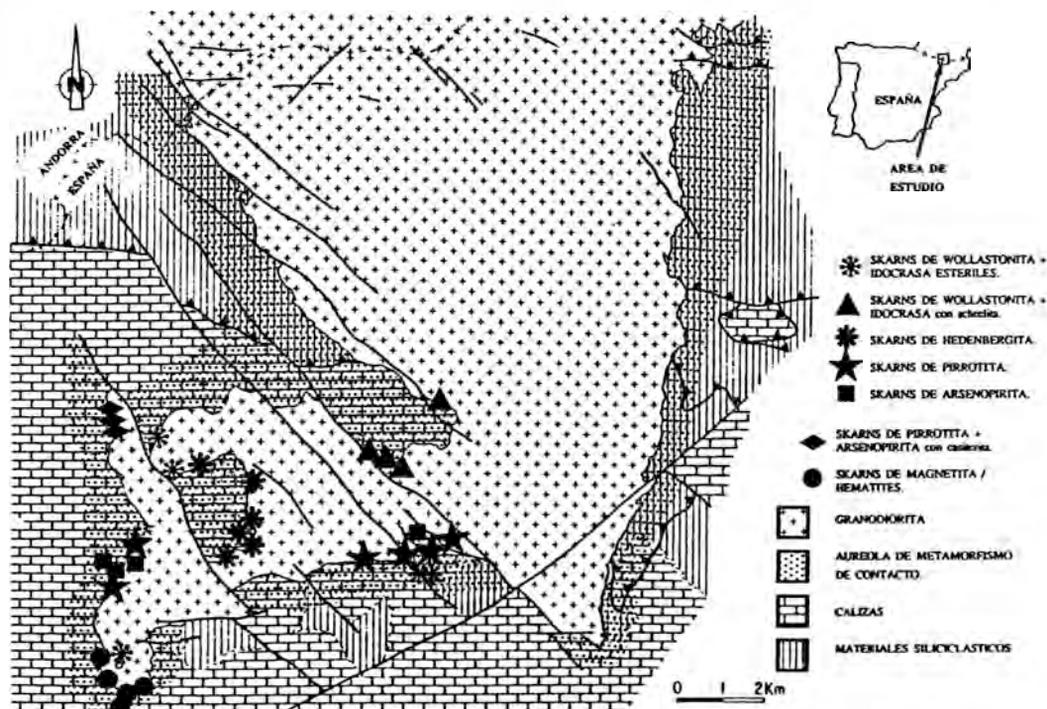


Figura 1. Esquema geológico del sector estudiado, con la situación de los diferentes tipos de skarn comentados en el texto.

tura de intrusión anteriormente indicada.

En este contexto geológico se enmarcan diferentes tipos de skarns: (1) skarns de idocrasa + wollastonita estériles, (2) skarns de idocrasa + wollastonita mineralizados en W, (3) skarns de hedenbergita (Au-Ag-Bi-W-As-Pb-Zn), (4) skarns de pirrotita (Bi-Cu-Bi-As), (5) skarns de arsenopirita (Au-Ag-Bi-As-Pb-Zn-Cu-Pt-Pd), (6) skarns de pirrotita + arsenopirita (Sn-Au-Ag-Bi-As-Cu), (7) skarns de magnetita y hematitas (Soler y Ayora, 1989; Soler et al., 1990; Soler, 1990). Todos los tipos de skarns muestran una zonación, en mayor o menor grado, correspondiente a los diferentes frentes metasomáticos, en el mismo sentido que los descritos por Guy (1979) en el skarn del Costabona. Soler (1990), a partir de las secuencias minerales de los diferentes tipos de skarns anteriormente mencionados, y Soler et al. (1990b), a partir del estudio de los isótopos estables de C y O de las calcitas asociadas a los diferentes tipos de skarns, ponen de manifiesto que todos ellos corresponden a un mismo proceso metasomático.

### 3. Mineralogía

Las condiciones de afloramiento sólo han permitido estudiar la zona del endoskarn y una parte del exoskarn de estas mineralizaciones, diferenciándose 3 zonas que de la parte más interna a la más externa son: (0) granodiorita biotítica, (1) zona de sulfuros masivos, (2) zona del corindón + hercinita, (3) zona de la hedenbergita en filoncillos, (4) zona de la hedenbergita y (5) zona del granate (Fig. 2). De todas estas zonas la de hedenbergita masiva y la de sulfuros masivos son las de mayor desarrollo. El skarn muestra tres afloramientos situados en el propio contacto intrusivo entre la granodiorita biotítica y los carbonatos devónicos. Los afloramientos se distribuyen de norte a sur, siendo los situados más al sur los que muestran un desarrollo mucho mayor de la zona de sulfuros.

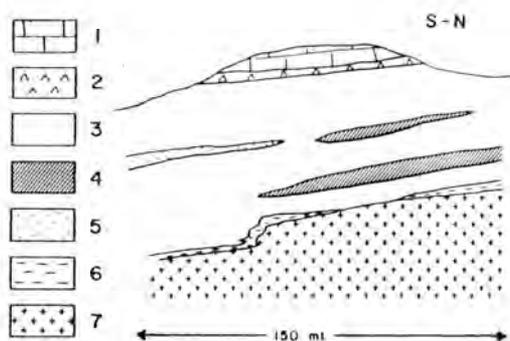


Figura 2. Corte geológico del afloramiento norte del skarn. Leyenda: (1) calizas, (2) zona del granate, (3) zona de la hedenbergita, (4) zona de la hedenbergita masiva, (5) nivel de actinolita, (6) zona del corindón + hercinita y (7) granodiorita.

#### 3a. Mineralogía silicatada

La zona del corindón + hercinita se caracteriza por una roca de grano fino (<1mm) constituida por un agregado de biotita + feldespato potásico + albita + corindón. Esta zona correspondería a un antiguo nivel pelítico recrystalizado por el metamorfismo de contacto. Localmente se observan filoncillos y geodas con cristales de tamaño mayor (>3mm) de feldespato potásico y plagioclasas zonadas, desde núcleos más ricos en anortita a bordes albiticos. El corindón se presenta en cristales hipi- a idiomórficos de tamaño milimétrico (< 6 mm), generalmente asociado a biotita (Fig. 3). En las partes más internas de la zona, el corindón presenta coronas de reacción a hercinita (Fig. 4), pudiendo llegar a quedar totalmente remplazado por hercinita. Localmente esta zona presenta sectores con una importante moscovitización de la roca, así como con la formación de una serie de minerales de retrogradación (moscovita, margarita, diasporo) relacionados con la circulación de los fluidos metasomáticos (ver más adelante). El campo de estabilidad de la paragénesis feldespato potásico + corindón confirma la temperatura del metamorfismo de contacto indicada

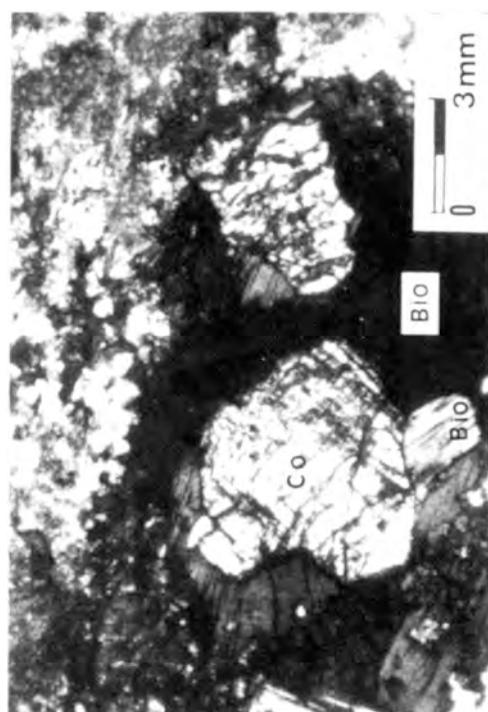


Figura 3. Fotografía al microscopio de corindón + biotita. Nicoles paralelos. Co= corindón; Bio= biotita.

anteriormente (Fig. 5).

La zona de la hedenbergita en filoncillos, corresponde a una facies leucogranítica atravesada por numerosos filoncillos de hedenbergita + feldespato potásico + cuarzo (Fig. 6). En estos localmente también se puede observar esfena y allanita. Los filoncillos son aproximadamente sub-paralelos al contacto intrusivo.

La zona de la hedenbergita masiva es la más característica del skarn, juntamente con la zona de sulfuros, las cuales son de tamaño métrico. Esta zona se caracteriza por el desarrollo de un nivel masivo de piroxeno hedenbergítico de composición comprendida entre  $Wo_{48} Di_{17} Hd_{35}$  y  $Wo_{46} Di_6 Hd_{48}$  (tabla I). Localmente ha sido observado un piroxeno anterior de composición más diopsídica ( $Wo_{50} Di_{41} Hd_9$ ) El

conjunto de la zona presenta la formación de pequeños filoncillos y geodas con feldespato potásico y plagioclasa. La hedenbergita es incipientemente remplazada por un granate de composición intermedia ( $Gr_{50} And_{49} Sp_1 - Gr_{44} And_{54} Alm_1 Sp_1$ ) con contenidos bajos en Sn (<0.6% en peso), a diferencia de las andraditas estanníferas descritas por Soler et al., (1990a) y Soler, 1990 en los skarns de hedenbergita del mismo sector. Localmente en la zona de la hedenbergita masiva se observa la formación de cristales hipidiomórficos de actinolita, que pueden agruparse en forma de

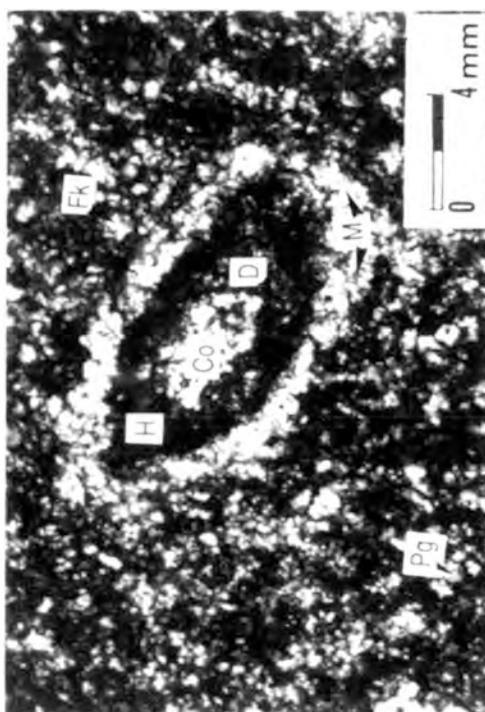


Figura 4. Fotografía al microscopio de un grano de corindón con una corona de reacción a hercinita en una matriz de feldespato potásico y plagioclasa. Observense también la formación de margarita, moscovita y diasporo por retrogradación (ver texto). Nicoles cruzados. Co= corindón; H= hercinita; D= diasporo; M= moscovita + margarita; Fk= feldespato potásico; Pg= plagioclasa.

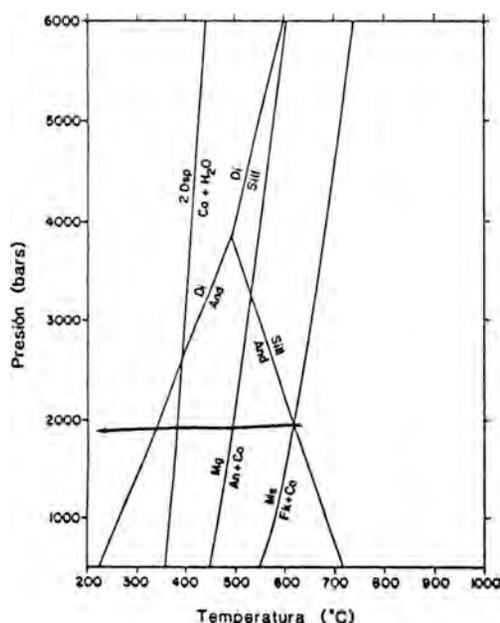


Figura 5. Diagrama presión-temperatura donde se pueden observar las reacciones de retrogradación de las paragénesis del metamorfismo de contacto de la zona del corindón + hercinita. Cálculos realizados a partir de datos de Berman et al. (1987).

niveles masivos muy localizados y que suelen presentar una mineralización asociada de scheelita muy incipiente. Se ha observado el remplazamiento del granate por la actinolita. Intersticialmente en la actinolita y/o hedenbergita se encuentra clorita + cuarzo + arsenopirita con inclusiones de pirrotita y bismuto nativo.

La zona del granate se caracteriza por la formación incipiente de idocrasa, y posteriormente de granate. Las pésimas condiciones de afloramiento de esta zona no han permitido su estudio detallado.

El conjunto de las zonas anteriormente descritas muestran una retrogradación incipiente a prehnita. También la hedenbergita muestra una retrogradación muy incipiente, a partir de pequeñas grietas, a actinolita.

El campo de estabilidad de la hedenbergita limita la temperatura mínima de

formación estos skarns, mediante el equilibrio hedenbergita + actinolita + cuarzo + calcita. Este equilibrio es dependiente de la T en función de la  $X_{CO_2}$  del fluido. La idocrasa observada localmente en la zona del granate, es indicadora de fluidos ricos en  $H_2O$  ( $X_{CO_2} < 0.1$ ) (Valley et al., 1985). Esta composición del fluido en equilibrio está de acuerdo con los obtenidos en otros tipos de skarns del sector (Soler y Ayora, 1989; Soler et al., 1990a; Soler et al., 1990b) y es común en otros skarns (Einaudi, 1981), sobre todo del Pirineo (Guy, 1979; Guy, 1988). Así pues, para fluidos con una  $X_{CO_2} < 0.1$  la temperatura de formación de este estadio del skarn se puede estimar en  $>480$  °C (Fig. 7). Los cálculos se han realizado

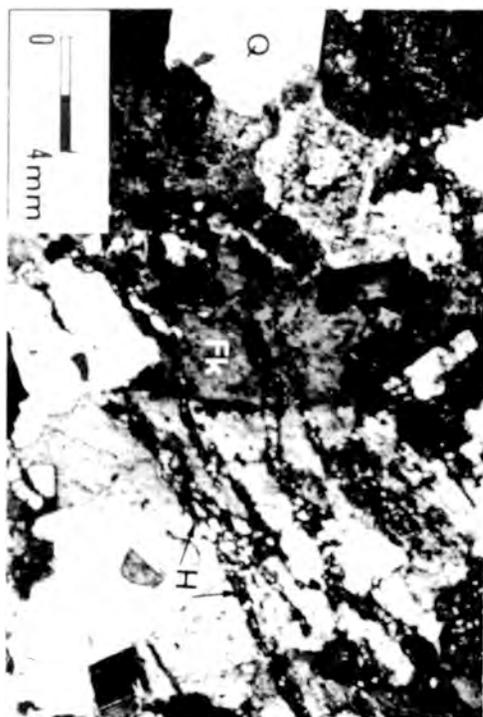


Figura 6. Fotografía al microscopio de una veta de hedenbergita cortando una facies leucogranítica. Lado mayor de la fotografía = 0.7 mm. Nícoles descruzados. Fk= feldespato potásico; Pg= plagioclasa; Q= cuarzo; H= hedenbergita.

TABLA I.- ANALISIS A LA MICROSONDA ELECTRONICA DE LOS PIROXENOS ASOCIADOS A LOS SKARNS MINERALIZADOS EN ESTAÑO DE L'ALT URGELL.

% PESO

Muestra	827C10	827C11	82712	827D13	827D14	827D16	827C18	827B37	827B38
SiO <sub>2</sub>	49.60	49.27	49.87	49.10	49.23	49.48	49.58	53.60	53.14
TiO <sub>2</sub>	0.05	0.11	0.23	0.09	0.08	0.00	0.02	0.03	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.12	0.27	0.19	0.15	0.06	0.20	0.24	0.26
FeO	23.71	23.86	19.87	26.21	25.95	24.46	24.08	5.60	6.00
MnO	1.20	1.19	1.06	0.83	1.33	1.21	1.15	0.27	0.40
MgO	3.29	3.42	5.63	1.87	2.89	2.95	3.57	14.98	14.64
CaO	21.87	20.84	22.08	20.61	19.47	21.42	20.68	24.88	25.38
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SnO <sub>2</sub>	0.00	0.08	0.00	0.04	0.01	0.04	0.00	0.06	0.07
Na <sub>2</sub> O	0.17	0.29	0.15	0.30	0.19	0.09	0.16	0.06	0.00
K <sub>2</sub> O	0.06	0.00	0.02	0.00	0.09	0.04	0.09	0.05	0.00
TOTAL	100.05	99.18	99.18	99.24	99.39	99.75	99.53	99.77	99.89

FORMULA ESTRUCTURAL

Si(T)	2.00	2.00	1.99	2.01	2.01	2.01	2.01	1.99	1.98
Al(T)	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ti	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.20	0.21	0.33	0.11	0.18	0.18	0.22	0.83	0.81
Fe <sup>2+</sup>	0.80	0.81	0.66	0.90	0.89	0.83	0.81	0.17	0.19
Mn	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.01	0.01
Ca	0.94	0.91	0.94	0.90	0.85	0.93	0.90	0.99	1.01
% Di	9.97	10.53	16.93	5.87	8.97	9.00	10.95	41.43	40.13
% Hd	42.39	43.33	35.34	47.64	47.57	44.00	43.45	9.12	9.85
% Wo	47.64	46.14	47.73	46.49	43.46	47.00	45.60	49.46	50.01

a partir de datos de Holland y Powell (1990) y Powell y Holland (1988).

Las cloritas asociadas a los sulfuros, han sido analizadas mediante una microsonda electrónica convencional. En base a los resultados presentados en la tabla II, estas cloritas pueden considerarse pertenecientes a la serie chamosita - talco-3-brucita (Stoessell, 1984). Las cloritas, analizadas mediante espectroscopía Mössbauer en el tipo de skarns de arsenopirita del sector (Soler y Ayora, 1989) y en los tipos de skarns de pirrotita y de hedenbergita (Soler et al., 1990), muestran una relación Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> aproximadamente igual a 0.2 que ha sido la asumida en los skarns objeto de este trabajo.

Los cálculos termoquímicos de las cloritas se han basado en el método de solución sólida de 6 componentes de Walshe (1986). Se han introducido modificaciones en la fracción molar y actividad de algunos componentes basado en la ausencia de Fe<sup>3+</sup> en posiciones tetraédricas, de acuerdo con los resultados de paragénesis naturales (Soler y Ayora, 1989). Para una temperatura particular la fO<sub>2</sub> ha sido calculada asumiendo el equilibrio entre los componentes de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> a partir de los análisis realizados mediante microsonda electrónica y la relación Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> comentada anteriormente. La fS<sub>2</sub> ha sido calculada asumiendo el equilibrio entre el componente de Fe<sup>2+</sup> y el sulfuro de hierro. Más

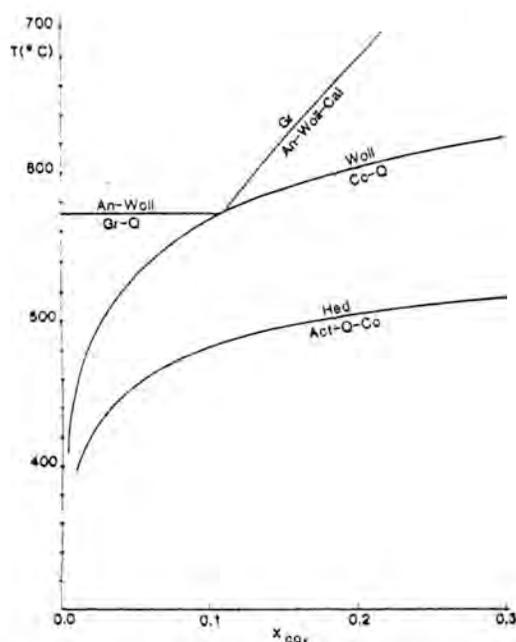


Figura 7. Diagrama T- $X_{CO_2}$  donde se muestra la reacción de transformación de la hedenbergita en actinolita, la cual limita la temperatura mínima de formación de estos skarns.

detalles sobre el método se encuentran en Soler y Ayora (1989). La fugacidad de oxígeno indicada por las cloritas asociadas a la mineralización se sitúa entre los tampones cuarzo-fayalita-magnetita (QFM) y pirita-pirrotita-magnetita (PPM) (Fig.8).

Asociada a la masa de sulfuros, de los afloramientos del sector sur, se encuentra una paragénesis de cuarzo + clorita + grosularita + epidota + casiterita + calcopirita, que será tratada conjuntamente con las paragénesis metálicas más adelante.

En la Fig. 9, se puede observar la secuencia mineral de estos skarns.

### 3b. Mineralogía metálica

La zona de sulfuros se encuentra muy bien representada en los dos afloramientos situados al sur, mientras que en el afloramiento norte únicamente se ha desarrollado una disseminación de arsenopirita con inclusiones de bismuto nativo y pirrotita, asociada a una paragénesis de cuarzo + clorita.

La mineralogía metálica se caracteriza por un agregado masivo de pirrotita y arsenopirita, pudiendo en ocasiones mostrar un pseudo-bandeado composicional de estos dos minerales. La arsenopirita engloba pequeñas inclusiones de pirrotita, bismuto nativo, y calcopirita. Tanto la arsenopirita como la calcopirita se halla atravesada por multitud de fracturas rellenas de calcopirita, esfalerita, bismuto nativo, oro nativo y casiterita.

Una fase de sulfuración posterior, sin conexión con la mineralización, transforma la pirrotita en pirita, a excepción de la incluida en la arsenopirita. Juntamente con esta neoformación de pirita se forma siderita, una segunda clorita y bismutinita a expensas del bisulfo nativo. (Fig. 10). La  $fO_2$  de este proceso, de acuerdo con la termoquímica de estas cloritas, según el método ya comentado anteriormente, está controlada por el tampón PPM. La estabilidad de la paragénesis siderita - pirita, para fluidos muy acuosos ( $X_{CO_2} < 0.1$ ) confirma esta  $fO_2$ . También se ha observado la oxidación del bismuto nativo a bismita (Fig. 10), fenómeno atribuido (ver más adelante) a procesos tardíos desligados de la mineralización (meteorización?).

La arsenopirita se ha analizado mediante EDAX (SK $\alpha$ , FeK $\alpha$ , AsL $\alpha$  a 15 kV y  $2000 \pm 100$  cps, 100 sec), utilizando como referencia los estándares ASP-57, ASP-200 (Kretschmar y Scott, 1976) y RB-Orl (Mořlo et al., 1985). No ha sido detectada la presencia de trazas de Co, Ni, Cu ni Sb en ninguno de los análisis, que podrían invalidar las conclusiones posteriores. Los resultados se han proyectado en un diagrama As-S-Fe atómico. El contenido en Fe muestra una variación de  $\pm 0.6$  respecto al valor teórico de 33,3 % atómico, dentro de los límites usuales ( $\sim 1\%$ ) del mineral (Kretschmar y Scott, 1976).

Considerando la presencia de bismuto nativo incluido en la arsenopirita y la ausencia de löllingita en el sistema, la  $fS_2$  del sistema se puede suponer controlada entre

TABLA II.- ANALISIS A LA MICROSONDA ELECTRONICA DE CLORITAS ASOCIADAS A LOS SKARNS MINERALIZADOS EN ESTAÑO DE L'ALT URGELL.

MUESTRA	826A24	826A26	826B27	826B28	827AP1	827AP2	827AP3	827AP4	827AP5	827C39	827C40
% PESO											
SiO <sub>2</sub>	24.41	23.61	23.61	24.33	23.98	23.90	24.30	23.91	24.30	24.36	24.65
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.00	0.08	0.03	0.00	0.04	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.76	21.26	21.28	21.14	20.16	19.85	19.57	19.67	19.79	20.03	19.49
FeO	31.24	31.52	31.05	33.09	41.96	41.55	40.07	41.84	40.79	37.10	36.64
MnO	2.78	2.29	2.26	1.80	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00	0.64	0.84
MgO	7.90	7.82	8.33	7.49	1.95	2.10	3.18	2.48	2.24	5.97	6.49
CaO	0.07	0.02	0.00	0.03	0.00	0.05	0.14	0.06	0.08	0.00	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.00	0.04	0.06	0.00	0.07	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	0.10	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00
H <sub>2</sub> O	11.03	10.99	11.02	10.97	10.58	10.54	10.66	10.57	10.63	10.81	10.82
Total	99.24	97.61	97.67	99.00	98.63	99.11	97.95	98.62	97.89	98.91	98.93

## FORMULA ESTRUCTURAL

Si IV	2.68	2.65	2.64	2.69	2.76	2.75	2.80	2.76	2.81	2.74	2.77
Al IV	1.32	1.35	1.36	1.31	1.24	1.25	1.20	1.24	1.19	1.26	1.23
total (T)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al VI	1.49	1.46	1.44	1.45	1.50	1.44	1.45	1.43	1.50	1.39	1.34
Ti	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Fe +2	2.86	2.96	2.90	3.06	4.04	3.99	3.86	4.03	3.94	3.49	3.44
Mn +2	0.26	0.22	0.21	0.17	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.06	0.08
Mg	1.29	1.31	1.39	1.24	0.33	0.36	0.55	0.43	0.39	1.00	1.09
Ca	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00
Na	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
total (O)	5.92	5.95	5.96	5.94	5.87	5.91	5.88	5.90	5.85	5.94	5.95
O	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
OH	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00

los equilibrios bismuto nativo + bismutinita y löllingita + pirrotita + As. La representación  $\log f_{S_2} - T$  (Fig. 11) del sistema As-S-Fe (Kretschmar y Scott, 1976), las isopletras 33.6 y 35.3 % atómico de As, correspondientes a la media  $\pm$  desviación estándar, indican una temperatura de formación de este mineral de  $475 \pm 50$  °C. La influencia de la presión (~2 Kb) supondría un incremento de esta temperatura en no más de 10 °C (Sharp et al., 1985), que no ha sido considerado.

La presencia en equilibrio de calcopirita + casiterita con pirrotita, indica para éste estadio polimetálico una temperatura inferior a los 400 °C (Fig. 12). El equilibrio

casiterita + calcopirita + pirrotita + estannita a 350 °C, temperatura máxima a la que se disponen de datos termodinámicos de la estannita, limita la  $f_{O_2}$  para condiciones más reductoras que las indicadas por el tampón pirita-pirrotita-magnetita (Fig. 8), coherentemente con los datos obtenidos a partir de la termoquímica de la clorita.

La presencia de cuarzo y grosularita en asociación con la paragénesis polimetálica, limita la  $X_{CO_2}$  del fluido a  $<0.25$  (Kerrick, 1976).

El campo de estabilidad de la bismita, a las temperaturas de formación de la mineralización anteriormente comentadas, se encuentra en el del hematites, por lo que

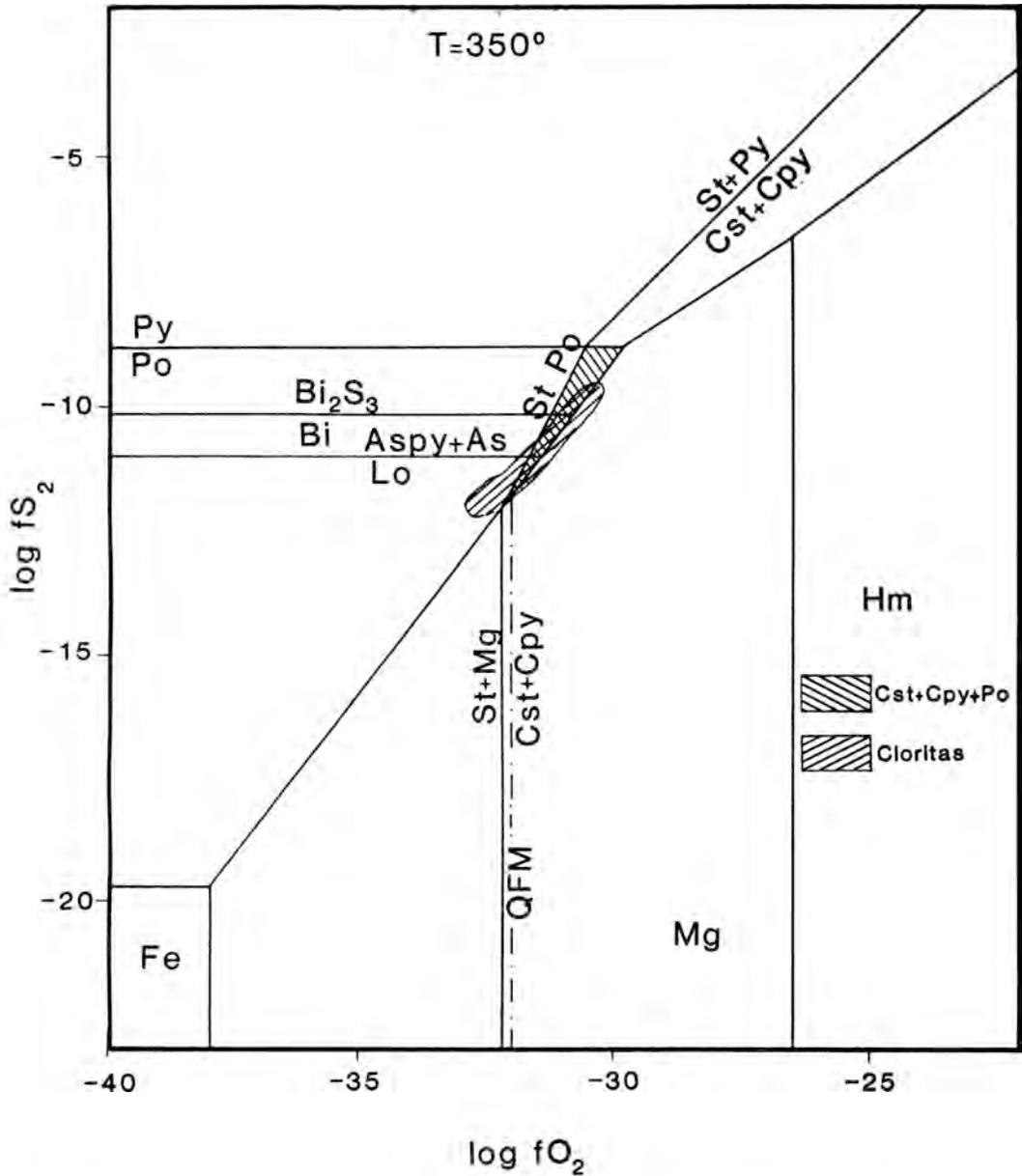


Figura 8. Diagrama log  $fO_2$ -log  $fS_2$  a  $350^\circ C$ , donde se muestra el campo de estabilidad de la paragénesis calcopirita - casiterita - bismuto nativo - bismutinita. También se ha proyectado la  $fO_2$  y  $fS_2$  calculada a partir del estudio termoquímico de las cloritas (ver texto). Cálculos a partir de datos de Barton y Skinner (1979) y Paterson et al. (1981).

	MET. TERMICO	METABOMATISMO	ALTERACION
Feldespato K	■	■	
Plagioclasa	■	■	
Cuarzo		■	■
Biotita	■		
Corindón	■		
Hercinita	■		
Granata		■	
Hedenbergita		■	
Andradita-Sn		■	
Allanita		■	
Épidota		■	
Actinolita		■	
Prehnita		■	
Idocrasa		■	
Clorita		■	
Grosularita		■	
Moscovita		■	■
Rutilo		■	
Ilmenita	■		
Estena		■	
Caesita		■	
Pirrotita			■
Arsenopirita			■
Calcopirita			■
Bismuto nativo			■
Bismutinita			■
Esferalerita			■
Electrum			■
Bismita			■
Pirita			■
Siderita			■

Figura 9. Sucesión mineral de los skarns estudiados.

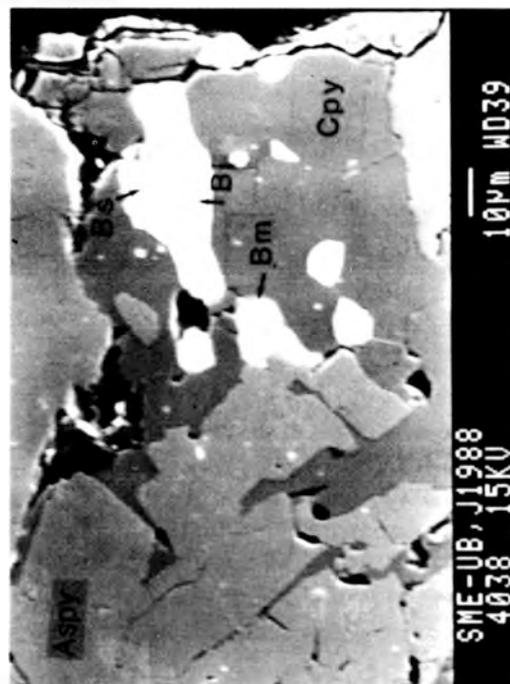


Figura 10. Fotografía al microscopio electrónico de barrido, donde se puede observar la asociación de calcopirita (Cpy), arsenopirita, (Aspy), bismuto nativo (Bi), bismutinita (Bim), bismita (Bis). La presencia de bismita se ha atribuido a un proceso posterior (ver texto).

parece indicar que la formación de este mineral está desligada, tanto de la mineralización como de la sulfuración tardía de la pirrotita a pirita.

#### 4. Alteración hidrotermal del encajante

Como ya se ha comentado anteriormente, en la zona del corindón + hercinita existen diversos sectores donde las paragénesis del metamorfismo de contacto, han sido fuertemente retrogradadas. Las reacciones de retrogradación observadas son:

moscovita = corindón + feldespato potásico.

margarita = corindón + anortita.

diasporo = corindón + H<sub>2</sub>O

Asumiendo la presión de 2 Kb del metamorfismo de contacto para este proceso, la reacción de transformación de la paragénesis corindón + feldespato potásico a moscovita tiene lugar a una temperatura cercana a los 600 °C, para un fluido con  $X_{H_2O} = 1$  y actividades de los componentes igual a la unidad, de acuerdo con los análisis a la microsonda electrónica de estos. Por otro lado, la reacción de hidratación del corindón a diasporo se produce a una temperatura cercana a los 400 °C, para un fluido con la mismas características y actividades de los componentes también igual a la unidad. Por otro lado, la reacción de desestabilización de la paragénesis anortita + corindón a margarita para actividades variables de la anortita y margarita se desarrolla a una temperatura cercana a los 500 °C; variaciones en la actividad de los componentes causan un descenso de la T siempre comprendida entre las dos reacciones anteriores. Los cálculos se han realizado a partir de datos de Berman et al. (1987). Así pues, las condiciones físico-químicas del fluido causante de estas reacciones de retrogradación, son congruentes con las de los fluidos metasomáticos que dan lugar a la mineralización (Fig. 5). Por lo que la retrogradación de las paragénesis del metamorfismo de contacto podrían ser el resul-

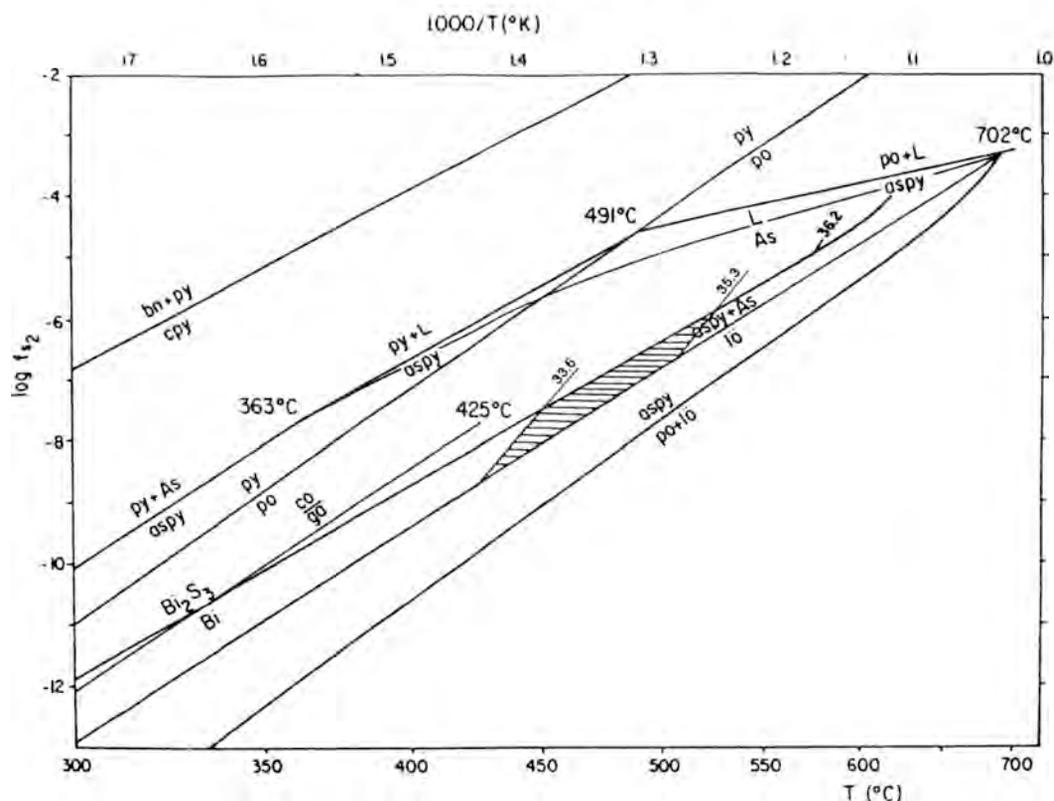


Figura 11. Campo de estabilidad de la arsenopirita de los skarns estudiados (rayado) en el diagrama  $\log f_{S_2}$ -T. Cálculos realizados a partir de datos de Kretschmar y Scott (1976), Toulmin y Barton (1964), Schneeberg (1973) y Craig y Barton (1973).

tado de la circulación de los fluidos mineralizantes a través de la roca encajante.

El campo de estabilidad de la prehnita a altas temperaturas, es limitado por la reacción de formación de grosularita a partir de la reacción  $Pr = Zo + Gr + Q$  a una temperatura cercana a los 400 °C, para actividades de los componentes iguales a la unidad (Liou, 1971). Por otro lado, el campo de estabilidad de la prehnita, también es limitado a  $X_{CO_2} < 0.02$  por la reacción de formación de la zoisita, a partir de la reacción  $Pr = Cc + Q + Zo$ . Así pues, la retrogradación local de algunos sectores del skarn a prehnita, pone de manifiesto la circulación de un fluido muy acuoso ( $X_{CO_2} < 0.02$ ), a  $T < 400$  °C, posiblemente ligado

al depósito de la paragénesis polimetálica.

## 5. Conclusiones

Se ha puesto de manifiesto la existencia de skarns de pirrotita y arsenopirita mineralizados en Sn asociados a la intrusión granodiorítica de Andorra. Estos skarns se caracterizan desde un punto de vista genético, fundamentalmente por dos estadios, un estadio incipiente silicatado y otro más tardío metálico. Los silicatos presentes, tal como la hedenbergita, son típicos de skarns cálcicos reducidos. El estaño se encuentra en forma de casiterita asociado a sulfuros, oro nativo y bismuto nativo. La asociación de hedenbergita con Au y mine-

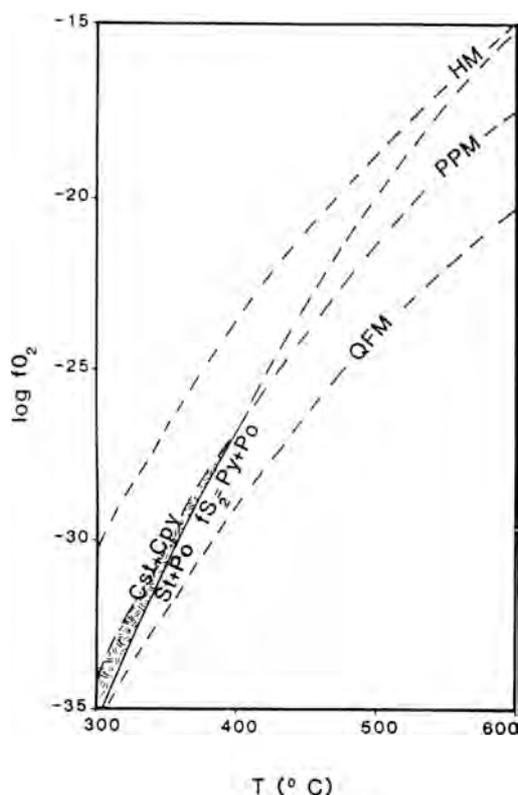


Figura 12. Diagrama  $fO_2$ -T, donde puede observarse que la paragénesis casiterita-calcopirita en presencia de pirrotita se encuentra limitada a temperaturas aproximadamente inferiores a 400 °C. Cálculos realizados a partir de datos de Paterson et al. (1981), Barton y Skinner (1979) y Robie et al. (1978).

rales de bismuto, es una característica común de los skarns mineralizados en Au (Meinert, 1989). Los skarns mineralizados en Sn, presentan una serie de características mineralógicas de los skarns de hedenbergita mineralizados en Au del sector (Soler et al., 1990), si bien a diferencia de estos, presentan una importancia mayor de los sulfuros y la presencia de casiterita con leyes de hasta el 1%.

La zona silicatada de estos skarns se formaría a una temperatura superior a los 480°C, tal y como indica el equilibrio

hedenbergita + actinolita + cuarzo + calcita, por fluidos muy acuosos ( $X_{CO_2} < 0.1$ ) de acuerdo con la presencia de idocrasa. La fase metálica del skarn, consta de dos episodios: un primer episodio de arsenopirita y pirrotita que tiene lugar alrededor de los  $475 \pm 50$  °C, con un  $\log fS_2$  comprendido entre -6 y -8.7; y un segundo episodio polimetálico que tiene lugar a temperaturas < 400 °C, tal y como indica la estabilidad de casiterita y calcopirita con pirrotita, con un  $\log fS_2$  controlado por el equilibrio bismuto nativo - bismutinita ( $\log fS_2$  entre -9 y -10), para fluidos acuosos ( $X_{CO_2} < 0.25$ ) de acuerdo con la presencia de grosularita ( $X_{Gr} = 0.8$ ). Procesos tardíos, seguramente desligados de la mineralización dan lugar a la sulfuración de la pirrotita a pirita, junto con la neoformación de siderita y clorita. La  $fO_2$  de este proceso estaría, de acuerdo con la termoquímica de las cloritas controlada por el tampón PPM. Procesos, seguramente, meteóricos darían lugar a la oxidación del bismuto nativo a bismita.

### Agradecimientos

Los patrones de arsenopirita ASP-57, ASP-200 y RB-Orl han sido amablemente facilitados por el Profesor S.D.Scott (Univ. de Toronto, Canada) y por el Dr. Y. Moëlo (CNRS, Orleans, Francia) respectivamente. Los análisis de arsenopirita se han realizado en el Servei de Microscopia Electrònica de la Univ. de Barcelona. Los análisis a la microsonda electrònica de silicatos se han realizado en el Museum d'Histoire Naturelle de Paris. El trabajo ha sido financiado por el proyecto PB-86-0572 de la CICYT.

Los comentarios de C. Ayora (Inst. Jaume Almera, CSIC Barcelona) y E. Cardellach (Dep. Geologia, Univ. Auton. Barcelona), han contribuido a mejorar el manuscrito original.

### Referencias

Autran, A. (1980).- Le cadre paleozoïque

- et orogénique hercynien de la formation des gites de skarns à tungstène des Pyrénées. In Z. Johan (Ed): "Mineralisations liées aux granitoïdes. Mem. BRGM n° 99, p193-203.
- Autran, A.; Enrique, P. y Soler, A. (1990).- Pluton de Mont Louis - Andorra. In BRGM y IGTE (Eds): Synthèse géologique de la Chaîne des Pyrénées et de ses avant-pays Aquitainien-Languedocien et Iberique. En prensa.
- Barton, P.B.JR. y Skinner, B.J. (1979).- Sulfide mineral stabilities. In H.L. Barnes (Ed): Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd edition, J. Wiley & Sons, New York, pp. 278-403.
- Bean, J.H. (1969).- The iron ore deposits of west Malaysia. *Geol. Survey Dept. Econ. Bull.*, 2.
- Berman, R.G. (1988).- Internally-consistent Thermodynamic Data for minerals in the system Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. *Journal of Petrology*, v.29, part 2, pp.445-522.
- Berman, R.G.; Brown, T.H. y Perkins, E.H. (1987).- GEOCALC software for calculation and display of pressure-temperature-composition diagrams.
- Boyle, R.W. (1979).- The geochemistry of gold and its deposits. *Geol. Surv. Canada, Bull.* n°280, 584 pp.
- Brown, I.J. y Nesbitt, B.E. (1987).- Gold-copper-bismuth mineralization in hedenbergite skarn, Tombstone Mountains, Yukon. *Can. Jour. Earth Sci.*, v.24, p.2362-2372.
- Casas, J.M.; Domingo, F.; Poblet, J. and Soler, A. (1989).- The role of the Hercynian thrusts in the upper Paleozoic rocks of the central-eastern Pyrenees. *Acta Geodinamica*, 3, 2, 135-147.
- Craig, J.R. y Barton, P.B.JR. (1973).- Thermochemical approximations for sulphosalts. *Econ. Geol.*, 68, pp.493-506.
- Einaudi, M.T.; Meinert, L.D. y Newberry, R.J. (1981).- Skarn deposits. *Economic Geology*, 75 th. Anniv., v. 75, p.317-391.
- Ewers, G.R. y Sun, S.S. (1989).- Genesis of the Red Dome gold skarn deposit, Northeast Queensland. *Econ. Geol. Mon.* 6, p. 218-232.
- Guy, B. (1979).- Petrologie et géochimie isotopique (S,C,O) des skarns à scheelite de Costabonne (Pyrénées Orientales, France). Thèse Ing. Doct. Ecole Nationale des Mines de Saint-Etienne, 238p.
- Guy, B. (1988).- Contribution à l'étude des skarns de Costabonne (Pyrénées Orientales, France) et à la théorie de la zonation metasomatique. Thèse de Doctorat d'Etat. Ecole Nationale des Mines de Saint Etienne. 925 p.
- Hartevelt, J.J.A. (1970).- Geology of the upper Segre and Valira valleys, Central Pyrenees, Andorra, Spain. *Leidse Geol. Meded.*, V.45, p.167-236.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1990).- An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-C-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. *J. Metamorphic. Geol.*, 8, 89-124.
- Kawak, T.A.P. (1987).- W-Sn skarn deposits and related metamorphic skarns and granitoids. *Developments in Economic Geology*, 24, pp. 451.
- Kerrick, D.M. (1972).- Experimental determinations of muscovite + quartz stability with  $P_{H_2O} < P_{total}$ . *Am. J. Sci.*, v.272, p. 946-958.
- Kerrick, D.M. (1976).- The genesis of zoned skarn in the Sierra Nevada, California. *Journal of Petrology*, vol. 18, pp. 144-181.
- Kretschmar, U. and Scoot, S.D. (1976).- Phase relations involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. *n. Mineral.*, 14, p. 364-386.
- Lamb, J., Busch, J.B. and Williams, C.T. (1957).- Nickel Plate Mine, Hedley,

- B.C. *In: Structural Geology of Canadian ore Deposits*, v.2, Can. Inst. Miner. Metall., Montreal, p.42-46
- Li, S.; Jiang, Y.; Li, J.; Yin, C. y Yin, J. (1984).- The geology of the Gejiu deposits. Compilation S.W. prospecting Co., P.R.C.
- Liou, J.G. (1971).- Synthesis and stability relations of prehnite,  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . *Amer. Mineral.*, v.56, pp.505-531.
- Meinert, L.D. (1989).- Gold skarn deposits-Geology and Exploration criteria. *Econ. Geol. Mon.*, 6, pp.533-562.
- Moelo, Y.; Ohnenstetter, D.; Marcoux, E. y Maurel, D. (1985).- Etude méthodologique relative à la non-stoichiométrie du mispickel,  $\text{FeAs}_{1-x}\text{S}_{1+x}$ . *In: B.R.G.M. (Ed.): Princ. Rés. Scient et Tech. du BRGM*, 303 pp.
- Paterson, D.J.; Ohmoto, H. y Salomon, M. (1981).- Geologic setting and genesis of cassiterite-sulfide mineralization at Renison Bell, Western Tasmania. *Econ. Geol.*, 76, pp.393-438.
- Powell, R. and Holland, T.J.B. (1988).- An internally consistent dataset with uncertainties and correlations: 3. Applications to geobarometry, worked examples and a computer program. *J. Metamorphic Geol.*, 6, 173-204.
- Robie, R.A.; Hemingway, B.S. y Fisher, J.R. (1978).- Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1452.
- Sato, K. (1980).- Tungsten skarn deposit of the Fujigatani Mine, south west. *Econ. Geol.*, v.75, p. 1066-1082.
- Schneeberg, E.P. (1973).- Sulfur fugacity measurements with electrochemical cell  $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Ag}_{2+x}\text{S}, \text{fS}_2$ . *Econ. Geol.*, 68, 507-517.
- Sharp, Z.D.; Essene, E.J. and Kelly, W.C. (1985).- A reexamination of the arsenopyrite geothermometer: pressure considerations and applications to natural assemblages. *Can. Mineral.*, 23, p.517-534.
- Shimazaki, H. (1980).- Characteristics of skarns deposits and related acid magmatism in Japan. *Econ. Geol.*, 85, p. 173-183.
- Soler, A. (1990).- Geologia i metal·logenia de la terminació sud del granit d'Andorra (Pirineu Central). Tesis doctoral, Universitat de Barcelona. 886 p.
- Soler, A. and Ayora, C. (1989).- Gold bearing arsenopyrite bodies in skarns from l'Alt Urgell, Central Pyrenees, Spain. *In: Augustithis (Ed.): Skarns their genesis and metallogeny*. Teophrastus Publications, Athens. P. 227-251.
- Soler, A. y Enrique, P. (1989).- La terminación sur-occidental del batolito de Andorra-Mont Lluís: características petrologicas y geoquímicas. *Acta Geologica Hispanica*, 24, nº 2, p. 139-146.
- Soler, A.; Ayora, C.; Cardellach, E. y Delgado, J. (1990a).- Gold bearing hedenbergite skarns from the SW contact of the Andorra Granite (Central Pyrenees, Spain). *Mineralium Deposita* 25 (suppl) S59-S68.
- Soler, A.; Cardellach, E. y Ayora, C. (1990b).- Isotopos estables de C y O en los carbonatos de los skarns de la Cerdanya (Pirineo Central): Resultados e interpretación. *Bol. Soc. Española de Mineralogia*. 14.
- Sonnet, P.M. (1981).- Les skarns a tungstène, étain et bore de la région d'El Hammam (Maroc Central). Thèse Docteur, univ. Catholique de Louvain, Fac. Scien. Appliq., Lab. Mineralogie et de Geologie Appliquée. 550 pp.
- Sonnet, P.M. y Verkaeren, J. (1989).- Scheelite-, Malayaite-, and Axinit-bearing skarns from El Hammam, Central Morocco. *Econ. Geol.*, vol 84, pp. 575-590.
- Stoesell, R.K. (1984).- Regular solution site-mixing model for chlorites. *Clays and clay minerals* 32, p. 205-212
- Toulmin, P.III y Barton, P.B.JR. (1964).-

- A thermodynamic study of pyrite and pyrrhotite. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 28, pp. 641-671.
- Valley, J.W.; Peacor, D.R.; Bowman, J.R.; Essene, E.J. y Allard, M.J. (1985).- Crystal chemistry of a Mg-vesubianite and implications of phase equilibria in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>.- *Journal of Metamorphic Geology*, 3, p. 137-153.
- Vitrac Michard, A. and Allegre, C.J. (1975).- A study of the formation and history of a piece of continental crust by <sup>87</sup>Rb-<sup>87</sup>Sr method: the case of the French oriental pyrénées. *Contrib. to Mineral. and Petrol.*, v.50, p.257-285.
- Walshe, J.L. (1986).- A six-component chlorite solid solution model and geothermal systems. *Econ. Geol.*, v.81, p.681-703.
- Zwart, H.J. (1965).- Geological map of the Paleozoic of the Central Pyrenees, sheet 6, Aston, France, Andorra, Spain. Scale 1:50.000. *Leidse Geol. Meded.*, p. 191-254.

## **Instrucciones a los Autores para la presentación de manuscritos**

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía publica trabajos originales, revisión de artículos y notas cortas relacionadas con mineralogía, petrología, geoquímica, cristalografía, yacimientos minerales y mineralogía aplicada.

Los manuscritos deberán estar escritos en español o en inglés.

De cada manuscrito (texto y figuras) se enviarán **Original y Dos Copias** a la Dirección del Comité de Redacción. Las dos copias serán revisadas por especialistas elegidos por el Comité Editorial, y sólo se publicarán los manuscritos que hayan sido informados favorablemente.

**Cada manuscrito deberá estar preparado según las siguientes normas. Si no se cumplen le será devuelto a los autores.**

### **I- Trabajos originales y revisión de artículos**

- 1./ Planificación
- 2./ Título
- 3./ Título abreviado
- 4./ Nombre(s) de autor(es) y nombre(s) y dirección(es) de la(s) institución(es)
- 5./ Resumen - Abstract
- 6./ Palabras Clave - Key Words
- 7./ Texto
- 8./ Referencias
- 9./ Tablas
- 10./ Figuras
- 11./ Leyenda de Tablas y Leyenda de Figuras

Si el manuscrito no está escrito en español, el título y las leyendas de tablas y figuras deberán estar también traducidas al español.

#### **1./ Planificación**

El plan indica el orden de los diferentes apartados del manuscrito. No será publicado.

#### **2./ Título**

Deberá ser conciso, preciso y con palabras que reflejen el contenido del trabajo

#### **3./ Título abreviado**

No contendrá más de 60 caracteres, con objeto de poderlo imprimir en la parte superior de cada página impar del Boletín.

#### **4./ Nombre(s) de autor(es)**

Deberá incluirse el primer nombre completo y la inicial del segundo (si es compuesto) y los apellidos de cada autor, así como la dirección(es) completa(s) del Centro de trabajo de cada uno. Cualquier correspondencia se dirigirá al primer autor si no existen indicaciones en contra.

#### **5./ Resumen - Abstract**

Ambos deberán presentar los resultados principales del trabajo, con datos cuantitativos. Extensión máxima de 150-200 palabras.

## 6/ Palabras clave - Key Words

A continuación del Resumen y del Abstract se añadirán ocho palabras, como máximo, que caractericen el contenido, las técnicas y los resultados. Siempre que sea posible se elegirán de las contenidas en el Index publicado en cooperación con las Sociedades Mineralógicas Europeas o en el "Multilingual Thesaurus of Geosciences", Ed. Pergamon.

## 7/ Texto

Deberá ser claro y conciso, con una extensión total que no exceda de las 15 páginas mecanografiadas a doble espacio en tamaño DIN A4, incluyendo referencias, tablas y figuras.

Las referencias en el texto deberán aparecer como sigue:

(Arribas, 1978; Fontboté & Amstutz, 1981)

o

según Arribas (1978) y Fontboté & Amstutz (1981)

o, si son más de dos autores:

(Velasco et al., 1988)

Si en la lista de referencias hay varias para un mismo autor con el mismo año de publicación, deberán distinguirse entre sí añadiéndole una letra tal como se indica:

(Puga 1987a; Brindley & Robinson, 1947a y b)

Los nombres de los autores de las referencias se escriban siempre con minúsculas.

Las figuras (independientemente de que sean gráficos o fotos) y las tablas se numerarán separadamente, usando números arábigos, así:

(Fig. 3) (Tabla 2)

Para obtener palabras impresas :

. en *itálica*, deberán ir subrayadas así: mineralogía

. en **negrita**, deberán ir subrayadas así: mineralogía.

Para facilitar los trabajos de impresión se aconseja que los autores envíen una copia del texto (una vez aprobado por el Comité de Redacción) registrada en disquete, en lenguaje Wordstar o Wordperfect para compatibles PC.

## 8/ Referencias

Las referencias deberán presentarse en un listado final ordenado alfabéticamente tal como sigue:

### Referencias

Bliss, N.W. & MacLean, W.H. (1975): The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 973-990.

Frenzel, G., Ottemann, J., Kurtze, W. (1973): Über Cu-haltigen Bleiglanz und Pb-haltigen Covellin von Boarezzo (Varese) und ihre Sulfidparagenese. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **53**, 217-229.

Guinier, A. (1956): Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod ed., Paris, 736 p.

McLaren, A.C. (1974): Transmission electron microscopy of the feldspars. in "the Feldspars", W.S. MacKenzie and J. Zussman, ed. Manchester University Press, 379-423

- Spry, P.G. (1978): The geochemistry of garnet-rich lithologies associated with the Broken Hill Orebody, N.S.W., Australia. M.S. thesis, Univ. Adelaide, Adelaide, Australia.
- \_\_\_\_ & Scott, S.D. (1986a): The stability of zincian spinels in sulfide systems and their potencial as exploration guides for metamorphosed massive sulfide deposits. *Econ. Geol.* **81**, 1446-1463.
- \_\_\_\_ & \_\_\_\_ (1986b): Zincian spinel and staurolite as guides to ore in the Appalachians and Scandinavian Caledonides. *Can. Mineral.* **24**, 147-163

### 9./Tablas

Todas las tablas se reproducirán reduciendo un 50% y por tanto deberán estar escritas con especial cuidado y nitidez.

Se sugiere un espaciado de uno y medio y un número limitado de líneas horizontales o verticales. Si hay demasiados espacios desaprovechados se devolverán a los autores para su reimpresión.

La anchura de las tablas será de 13,5 cm (para reducir a una columna) o de 28 cm (para reducir a dos columnas).

### 10./ Figuras

El tamaño máximo de los originales será de 21 x 29,7 cm. En ellos deberá figurar, escrito a lapiz en la parte posterior, el nombre del autor y el número de orden.

Dibujos y gráficos: han de ser originales, preferiblemente delineados sobre papel blanco o vegetal, con grosor de líneas y tamaño de letras adecuados para ser legibles una vez reducidos; así, en una figura de 13,5 cm de ancho (para reducir a una columna) las letras deberán ser de 5 mm.

Fotografías: **4 máximo**. Deberán tener un buen contraste y la escala irá incluida en cada una de ellas. Si las fotos están agrupadas en una lámina, se enviarán también un duplicado de las fotos separadas.

### 11./ Leyendas

Todas las figuras y tablas llevarán una leyenda suficientemente explicativa. Dichas leyendas se escribirán en una hoja aparte.

## II - Notas cortas

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía podrá publicar también los resultados más importantes de un trabajo en forma condensada; la totalidad de los resultados podrán ser presentados posteriormente en un trabajo más extenso.

Dichas notas deberán presentarse como los artículos pero serán más cortas: con un pequeño abstract, un texto de 1000 a 1500 palabras y no más de dos tablas o figuras.

La decisión para su publicación la dará la dirección del Boletín o un miembro de la Comisión Editorial.

Los manuscritos originales y las ilustraciones se destruirán dos meses después de su publicación.