

Boletín de

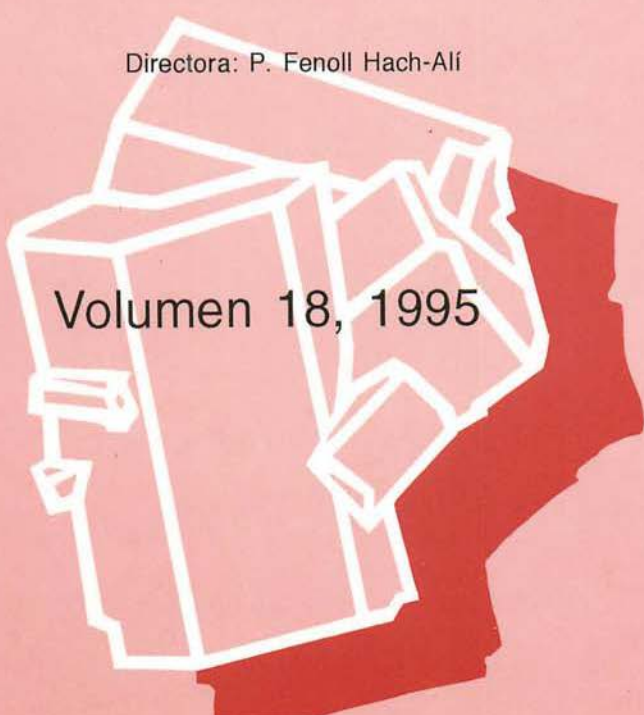
ISSN 0210-6558

la Sociedad Española de

Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alf



Volumen 18, 1995

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

Alenza, 1 - 28003 MADRID

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

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

Directora

P. Fenoll Hach-Alí (Universidad de Granada)

Comité Editorial (1995)

E. Cardellach López (Univ. Autónoma Barcelona)

C. Casquet Martín (Univ. Complutense Madrid)

E. Galán Huertos (Univ. Sevilla)

J.M. González López (Univ. Zaragoza)

J. M. Herrero Rubio (Univ. País Vasco)

A. López Galindo (Univ. Granada)

Suscripciones

Esta revista se envía directamente a todos los miembros de la Sociedad Española de Mineralogía que mantienen actualizada su cuota. Sin embargo, los miembros no asociados y entidades que deseen obtenerla pueden solicitar su recepción mediante el pago de un abono de 7000 ptas por ejemplar, más gastos de envío, en concepto de gastos de edición, dirigiéndose a la Secretaría de la Sociedad Española de Mineralogía, c/ Alenza, 1 (Despacho 201) 28003 MADRID.

Para inscribirse como socio los candidatos deberán cumplimentar el Boletín de Inscripción (última página de éste volumen) obligándose a pagar la cuota anual. Ello les dará derecho a asistir a las reuniones de la Sociedad y recibir la documentación que periódicamente se distribuye entre los socios, incluido el Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía.

Todo cambio de dirección deberá ser notificado al secretario de la Sociedad para evitar la devolución de correspondencia.

Para otra información dirigirse a:

Sociedad Española de Mineralogía, C/ Alenza, 1 (D-201), 28003 Madrid
(Horario de Secretaría: L-X de 18 a 21 horas) Tfno 91/ 4417138

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Vol 18

Periodicidad anual

ISSN 0210-6558

Volumen 18, 1995

**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**

Parte de los trabajos que se publican en éste volumen han sido presentados en la XIV Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía y todos ellos han sido supervisados por dos especialistas seleccionados de entre el grupo de evaluadores con que cuenta el Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía.

Depósito Legal : GR-491-1990

I.S.S.N. 0210-6558

Imprime: Copistería "La Gioconda", C/ Melchor Almagro (Granada)

Índice

Comunicaciones

The twin star mosaic from the niches of the "Sala de la Barca", "Salon de Comares", Alhambra, Granada / Makovicky, E. / Fenoll Hach-Alí, P.	1-6
Cristalización de soluciones sólidas witherita-estroncianita en sistemas acuosos controlados por difusión / Fernández-González, A. / Fernández-Díaz, L. / Prieto Rubio, M.	7-16
Estudio composicional y genético de las esmectitas del tránsito Mioceno-Plioceno de las cuencas de Vera y Sorbas (Almería) / Sánchez Bellón, A. / Moral Cardona, J.P. / Sebastián Pardo, E.	17-26
Mineralogía de las series miocenas y pliocenas en la cuenca de Sorbas (Almería) / Sánchez Bellón, A. / Moral Cardona, J.P. / Sebastián Pardo, E.	27-40
Caracterización de ladrillos de Monumentos Mudéjares en Calatayud, Zaragoza. Composición mineralógica y datación por termoluminiscencia / Lapuente Mercadal, M^a P. / Ramírez Inglés, M^a P. / Clark, P.	41-54
Influencia de los elementos menores en la estabilidad de la andalucita en rocas graníticas del Macizo Ibérico / Fernández-Catuxo, J. / Corretgé, L.G. / Suárez, O.	55-71
Composición e implicaciones genéticas de las turmalinas de granitoides y rocas filonianas de la Unidad de Aneto, Pluton de la Maladeta (Huesca) / Arranz Yagüe, E. / Lago San José, M. / Vaquer Navarro, R.	73-82
AFM mineral chemistry of the Santa Olalla pluton (pyroxene gabbro-quartz cordierite monzonite), Andalucía (Spain) / Bateman, R. / de la Rosa, J.D. / Castro, A.	83-97
El skarn de Arroyo Zancado: un caso peculiar de skarn de tipo Ca-(Fe) en la Sierra del Guadarrama (Sistema Central Español) / Tornos, F. / Casquet, C. / Galindo, C. / Caballero, J.M.	99-110
Metamorfismo de bajo-grado en facies prehnita-pumpellyita en las metabasitas del Sinclinal de Almadén / Higueras, P. / Morata, D. / Munha, J.	111-125
Ceolitas en basaltos jurásicos de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas / Morata, D. / Aguirre, L. / Puga, E. / Demant, A.	127-142
Heulandita asociada a esmectitas-Mg en el yacimiento de Sepiolita de Vicálvaro (Cuenca Neógena de Madrid) / Cuevas Rodríguez, J. / Medina Núñez, J.A. / Casas Ruíz, J. / Martín Rubí, J.A. / Torres Salvador, M.R. / Álvarez Berenguer, A. / Leguey Jiménez, S.	143-155
Mineralogía de materiales detríticos del Devónico de la Cordillera Ibérica / Bauluz Lázaro, B. / Mayayo Burillo, M.J. / Fernández-Nieto, C. / González López, J.M.	157-168
Estudio mineralógico y petrográfico de algunos afloramientos de arenas pliocenas y cuaternarias de la cuenca baja del río Guadalete y zonas próximas (SO de España) / Moral Cardona, J.P. / Sánchez Bellón, A. / López-Aguayo, F. / Caballero, M.A. / González Caballero, J.L.	169-178
Composición y génesis de los materiales representados en la Cuenca de Lorca (Murcia). Análisis estadístico / Guillén Mondéjar, F. / Arana, R. / Mancheño Jiménez, M.A. / López-Aguayo, F.	179-189
Procesos de alteración asociados a la removilización hidrotermal de cinabrio en el yacimiento de "Las Cuevas" (Almadén, Ciudad Real) / Higueras, P. / Parras, J. / Sánchez, C.J.	191-200
Mineralía: Una base de datos de las propiedades ópticas de los minerales que forman rocas / Velilla, N.	201-205
Definition of a mineral / Definición de mineral / Nickel, E.H.	207-212

Comunicaciones Cortas

New minerals recently approved by the Commission on New Minerals and Minerals Names 213-219
International Mineralogical Association / [Mandarino, J.J.](#)

New minerals recently approved by the Commission on New Minerals and Minerals Names 221-227
International Mineralogical Association / [Mandarino, J.J.](#)

The twin star mosaic from the niches of the “Sala de la Barca”, “Salon de Comares”, Alhambra, Granada

El mosaico con estrellas macladas de las tacas de la Sala de la Barca, Salón de Comares de la Alhambra, Granada

Emil MAKOVICKY(*) and Purificación FENOLL HACH-ALÍ

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada

(*) on sabbatical leave from Department of Mineralogy, Geological Institute, University of Copenhagen

Abstract: The twin star mosaic from the niches in the entrance to the Throne Hall of Palacio de Comares, Alhambra, is an outstanding result of unit cell twinning of a common Islamic pattern of 8- and 4-fold star rosettes. Local mirror planes from the latter become universal in this process.

Key Words: Twin star mosaic tile, Alhambra, Granada.

Resumen: El mosaico con estrellas macladas de las tacas que se encuentran en la entrada de la Sala del Trono del Palacio de Comares es un ejemplo notable de celdilla unidad maclada de un dibujo islámico común de rosetas estrelladas de 8 y 4 puntas. A partir de estas últimas generalmente se originan en este proceso planos de reflexion local.

Palabras Clave: Mosaico alicatado estrellas macladas, Alhambra, Granada

Introduction

At the entrance of the Throne Hall through Sala de la Barca, Palacio de Comares, the visitor is greeted by handsome niches set in both walls of the entrance arch, originally used to store jars (Fig. 1). Their marble adornment and mosaics were described at length by Darío Cabanelas & Fernando Puertas (1983 - 1984) who did not, however, analyse the possible origins of the fine twin star mosaic which covers the walls of these niches. This paper suggests a way in which this remarkable mosaic was derived from a star mosaic common in Islamic Spain.

Description

The mosaic of niches consists of paired, truncated 8-fold rosettes with blunt-tipped (square-based) 8-fold stars in the centers. These centers are situated around the nodes of a rectangular grid marked by black colour in the pattern (Fig. 2). The nodes of the grid are occupied by small white crosses whereas the enclosed fields are each occupied by a four-petal rosette. The orientation of these rosettes relates to the position of the 8-fold stars rather than to the orientation of the grid (Fig. 2). This suggested to us that the mosaics from Comares might have

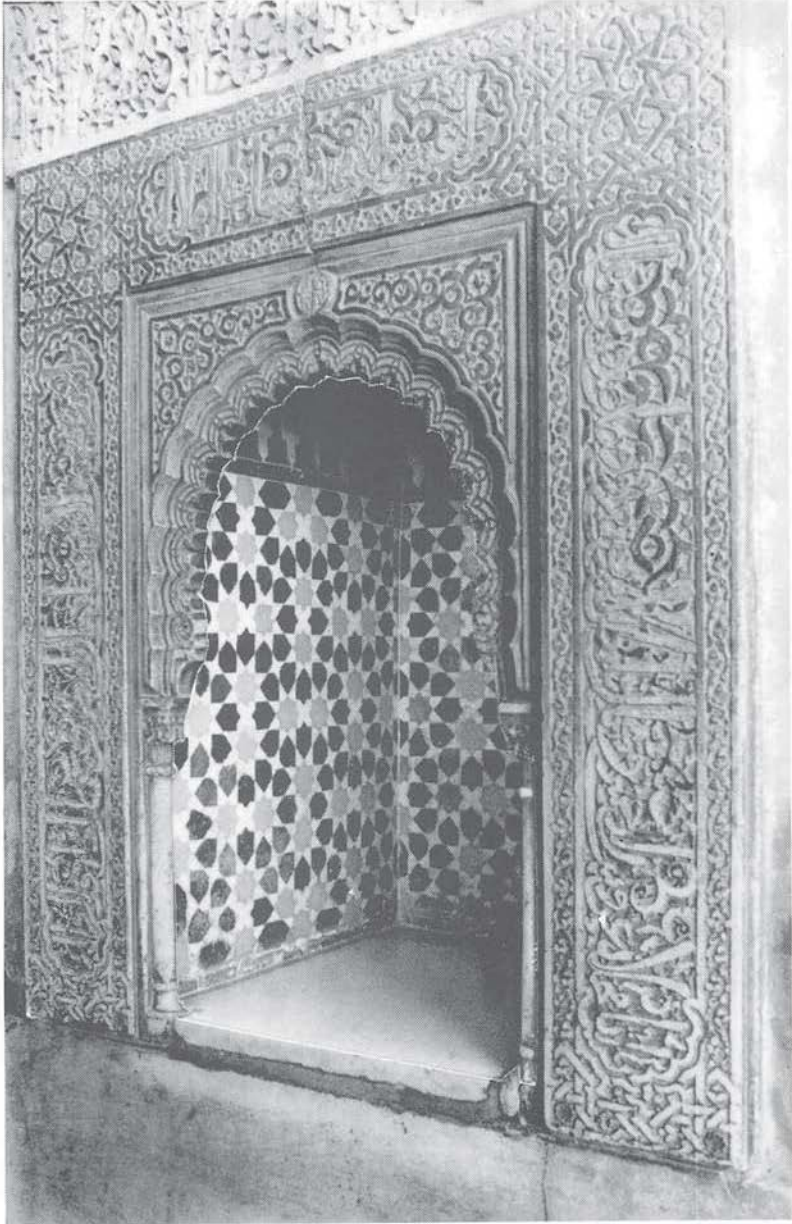


Figure 1.- The niche for water jars at the entrance to "Sala de la Barca", "Salón de Comares", Alhambra.
Figura 1.- Taca para jarras de agua de la entrada a la Sala de la Barca, Salón de Comares, Alhambra.

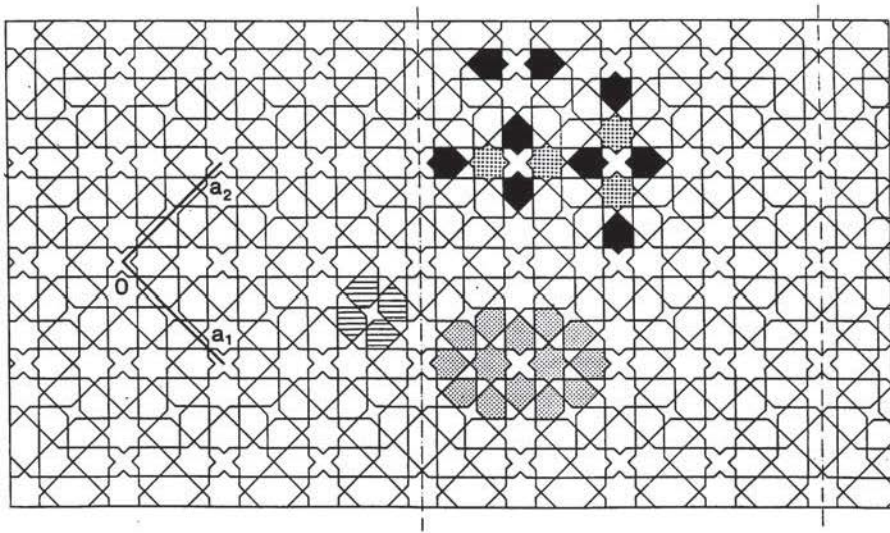


Figure 2.- The mosaic pattern from the niches, Sala de la Barca, Salón de Comares with 8-fold stars, 8-fold twinned rosettes, and 4-fold petalled rosettes indicated. Redrawn from Cabanelas & Puertas (1983 - 1984); dashed lines indicate corners of the niche.

Figura 2.- Modelo del mosaico de las tacas indicadas de la Sala de la Barca, Salón de Comares, con estrellas de 8 puntas, rosetas macladas de 8 puntas y rosetas con pétalos de 4 puntas. Redibujo de Cabanelas y Puertas (1983-1984); las líneas discontinuas indican los ángulos de la taca.

been derived from another one in which the orientation of petalled 4-fold rosettes corresponded to the principal directions of the pattern.

A search was undertaken for such patterns common in Islamic Spain, in which 8-fold stars, 8-fold rosettes, and 4-fold rosettes occur in non-truncated form and in substantial amounts. Preferably, it should be a pattern that can be found in Alhambra as well. Indeed, such a pattern exists, situated in the original form on the pilasters at the northern end of the Salón de los Reyes, Patio de los Leones and in not quite exact copies in the rest of this hall. Furthermore, it is one of the three patterns that decorate the "Mirador de Lindaraja".

This pattern (Fig. 3 shows its basic form) has also been localized in the monuments of Cairo, Egypt (e.g. from 1284) and at several places in Spain (Pavon Maldonado, 1989). Its symmetry is tetragonal, plane group $p4mm$, with the two sets of 4-fold axes situated on 4-fold and 8-fold rosettes, respectively.

This pattern is more complex than appears at first glance. In the directions that comprise 22.5° with the unit mesh axes, a set of parallel lines indicate strips with relative thicknesses $1:\sqrt{2}$ that alternate quickly in an *en echelon* way, the 8-fold stars being situated in the unit strips and the 4-fold ones in the $(\sqrt{2}-1)$ residuals (Fig. 3). Four such strip systems, 45° apart of each other, can be traced simultaneously at any point of the pattern.

Through the 8-fold stars and through the internal portions of the surrounding petals, local mirror planes can be drawn that do not extend beyond the internal portion of 8-fold rosettes (Fig. 3). The petalled 4-fold rosettes do not obey this partial symmetry.

The pattern in the niches of Comares was derived by extending the action of such a partial reflection plane over a much larger tile patch that includes four 8-fold cores and one 4-fold rosette (stippled in Fig. 3). From all such possible (mutually equivalent) mirror planes that can

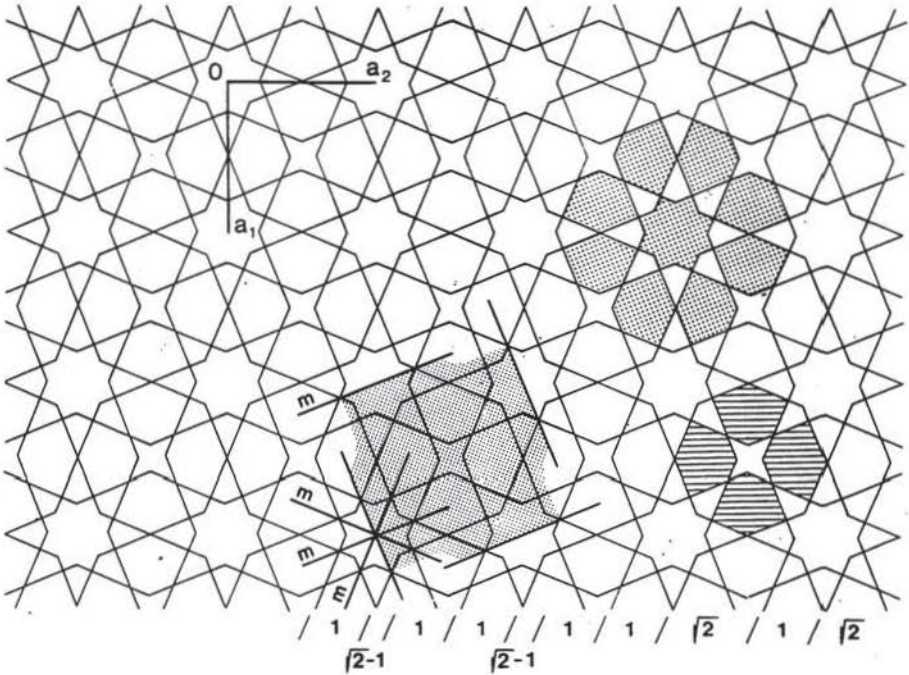


Figure 3.- Pattern of 8-fold and 4-fold rosettes from which the Comares pattern was derived. Strips of relative widths $1:\sqrt{2}:(\sqrt{2}-1)$, selected partial mirror planes and the tile patch used to derive the pattern in Fig. 2 by unit mesh twinning are indicated.

Figura 3.- Modelo de rosetas de 8 puntas y 4 puntas del que deriva el dibujo de Comares. Se indican las franjas de anchuras relativas $1:\sqrt{2}:(\sqrt{2}-1)$, los planos de reflexión parcial seleccionados y el alicatado reconstruido usado para derivar el modelo en la Fig. 2 mediante la malla unidad maclada.

perform this twinning operation of the pattern on a unit mesh scale, a set of four planes at right angles to each other was selected. Its action gradually gives a double, quadruple (etc.) patch and finally the entire pattern in Fig. 2.

If the 8-fold stars (rosette cores) are selected as a reference framework for a square lattice in Fig. 2, the unit mesh twinning alters this framework into a twinned net of squares and intermediate diamonds (Fig. 4), a scheme often used in Islamic ornamental art. The resulting pattern from Comares has symmetry $p4gm$ and the unit mesh indicated in Fig. 2.

Conclusion

The twin star mosaic pattern in the niches of the "Salón de Comares" is a product of unit

mesh twinning that results from the application of mirror planes of very local character to a larger tile patch.

The original pattern from which the derivation was made is a pattern of 8- and 4-fold star rosettes fairly widespread in Spain and (at least) also in Egypt. Mirror-twinning on a unit mesh scale explains completely the very pleasing but rather strangely structured pattern from Comares. It must have been created by an Islamic artist using mirror reflection, by copying and unfolding mirror-images of a suitably selected tile group.

As for the discussion of colouring (Fig. 5), the Comares pattern must be described using a non-primitive "unit-mesh" with the sides $\sqrt{2}$ times larger than those in Fig. 2. The colouring of the pattern is based on a dichroic scheme

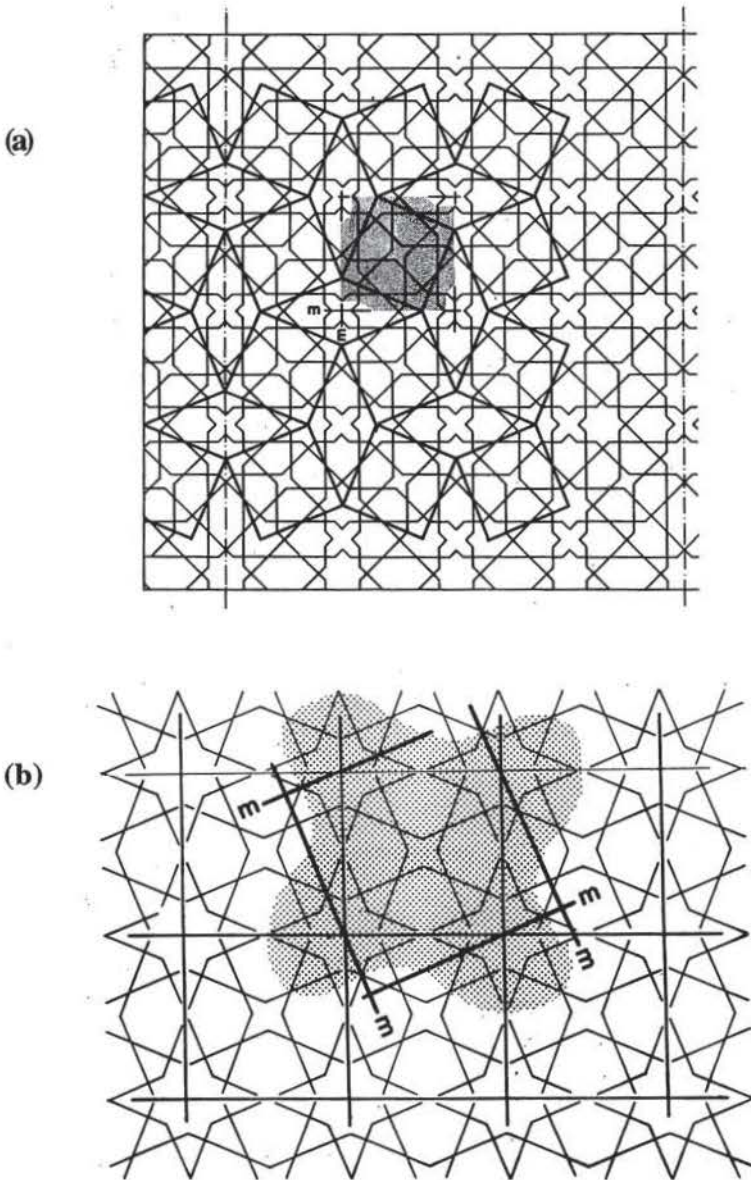


Figure 4.- (a) Unit mesh squares and the tile patch used (lobes indicate portions that overlap with adjacent tile patches) in the pattern from Fig. 3 and (b) their configuration in the Comares pattern from Fig. 2.

Figura 4.- (a) Malla unidad cuadrada y alicatado reconstruido usados en el modelo de la Fig. 3 (los lóbulos indican las porciones que solapan los alicatados reconstruidos adyacentes) y (b) su configuración en el modelo de Comares de la Fig. 2.

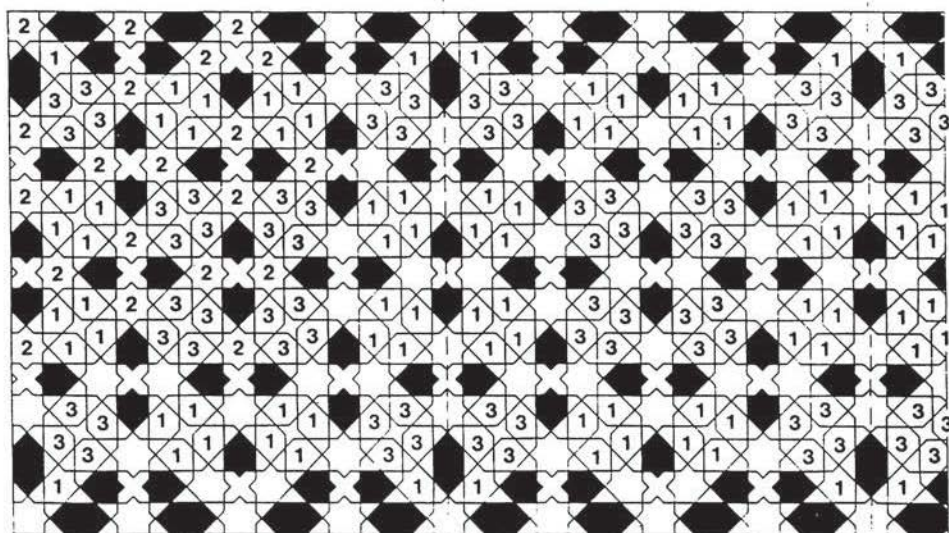


Figure 5.- Colour scheme used for the Comares pattern. Black tiles are coloured; green tiles, a part of blue tiles, and orange tiles are denoted by consecutive numbering. The topmost and lowermost rows of tiles do not belong to the 3-dimensional pattern.

Figura 5.- Esquema de color usado para el modelo de Comares. Los alicatados negros están coloreados; los alicatados verdes, una parte de los azules, y los alicatados naranja están señalados con números consecutivos. Las filas más altas y las más bajas de los alicatados no pertenecen al dibujo tridimensional.

(Fig. 5) with the unit mesh parameter of the new centered mesh doubled. All petals of 4-fold rosettes are of one of two colours, green or orange, respectively. If we follow the colour of the twinned truncated 8-fold rosettes, we can see that they can either have petals of one colour or of two variably distributed colours. Following the one-coloured twin rosettes, the dichroic colour group for the Comares pattern is orthorhombic, $c'mm$, and not tetragonal as it would appear from the tetragonal metrics of the pattern (unit mesh parameters of the coloured pattern are $2a\sqrt{2}$ if the unit mesh of the original primitive pattern is denoted as a) (Fig. 5).

Acknowledgements

This study was made possible by a grant to one of us (Emil Makovicky) from the Ministerio de Educación y Ciencia and by the kind

permission and facilities of the Patronato de la Alhambra. We are obliged to the University of Copenhagen and "Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía N° 4028 (GIMPY)" for support and understanding.

References

- Darío Cabanelas, O.F.M. & Fernandez Puertas, A. (1983 - 1984). Los poemas de las tacas del Arco de acceso a la Sala de la Barca. *Cuadernos de la Alhambra*, 19-20, 61-152.
- Pavon Maldonado, B. (1989). *El Arte Hispano-musulman en su Decoración Geométrica*. 2nd Ed. Agencia Española de Cooperación Internacional, Madrid.

Recibido: Octubre 1994
Aceptado: Julio 1995

Cristalización de soluciones sólidas witherita-estroncianita en sistemas acuosos controlados por difusión

Angeles FERNANDEZ-GONZALEZ¹, Lourdes FERNANDEZ-DIAZ² y Manuel PRIETO RUBIO¹

¹ Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo. J.Arias de Velasco s/n 33007-Oviedo

² Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad. Complutense 28040-Madrid

Abstract: When solid solutions crystallize under diffusion controlled conditions, there is a divergence between the thermodynamic equilibrium behaviour and the effective crystallization behaviour. Here, this disagreement is studied for the series $\text{SrCO}_3\text{-BaCO}_3$. Crystallization was carried by counter-diffusion of $\text{SrCl}_2\text{+BaCl}_2$ and Na_2CO_3 through a column of silica gel.

In relation to the spatial distribution of phenomena, nucleation does not occur in the region where the system is more supersaturated. An "approach range" must moreover exist between the activity of CO_3^{2-} and the sum of the activities $[\text{Ba}^{2+}]\text{+}[\text{Sr}^{2+}]$. This complementary kinetic criterion may be considered as a generalization of the so-called "equality-range" concept, founded for stoichiometric, sparingly soluble compounds.

In order to explain the solid solution composition, it is also necessary to introduce complementary kinetic criteria: the composition of the crystalline nuclei is not the one for which the system is more supersaturated but that one for which the system reach before a specific supersaturation threshold.

Key words: crystal growth, diffusion, solid solution, witherite, strontianite.

Resumen: Cuando la cristalización de soluciones sólidas se produce en sistemas controlados por difusión existe un fuerte contraste entre la conducta que cabría esperar en base a consideraciones puramente termodinámicas y la conducta de cristalización efectiva. En el presente trabajo se estudian estas discrepancias para la serie $\text{SrCO}_3\text{-BaCO}_3$. Los cristales se obtuvieron por contradifusión de $\text{SrCl}_2\text{+BaCl}_2$ y Na_2CO_3 a través de una columna de gel de sílice.

Desde el punto de vista de la distribución espacial de los fenómenos, la nucleación no se produce en el lugar donde el sistema está más sobresaturado. Es necesaria además la existencia de un "rango de igualdad" entre la actividad de CO_3^{2-} libre y la suma de actividades $[\text{Ba}^{2+}]\text{+}[\text{Sr}^{2+}]$. Este criterio cinético puede considerarse como una generalización del concepto de "rango de igualdad" postulado para sustancias estequiométricas.

En orden a justificar la composición de los precipitados es necesario asimismo, introducir criterios cinéticos complementarios: la composición de los núcleos no es aquella para la cual el sistema está más sobresaturado, sino aquella para la que se supera antes un umbral de sobresaturación específico.

Palabras clave: crecimiento cristalino, solución sólida, difusión, Witherita, Estroncianita

Introducción

Los procesos de nucleación y crecimiento de soluciones sólidas, están controlados por dos tipos de factores: termodinámicos y cinéticos (Prieto et al., 1990). Los primeros permiten prever el comportamiento de equilibrio químico; pero los cinéticos son los que determinan el comportamiento real, puesto que siempre van a jugar un papel más o menos importante. En el caso de las soluciones sólidas, van a ser los responsables de la aparición de fenómenos de no-equilibrio como la zonación oscilatoria o la sectorización.

De las técnicas que ofrece la mineralogía experimental, el crecimiento de cristales en geles a partir de soluciones a baja temperatura, es un excelente simulador de procesos naturales de cristalización, ya que es un sistema no homogéneo que cambia a lo largo del tiempo (García-Ruiz, 1986 y Prieto et al., 1993). El gel de sílice es un medio constituido por multitud de pequeños poros interconectados entre sí, a través de los cuales se transportan los reactivos en solución. Debido al pequeño tamaño efectivo de los poros ($\approx 100-1000 \text{ \AA}$), el único mecanismo de transferencia de masa posible es la difusión (Halberstad et al., 1969).

Como consecuencia de la difusión de los reactivos a través del gel, el que inicialmente era un medio homogéneo, se convierte en un sistema con gradientes de concentración y pH que evoluciona de forma continua en el espacio y en el tiempo. Además, el proceso de nucleación en medio gel está muy condicionado por el transporte, lo que provoca un aumento de la metaestabilidad del sistema, y que la nucleación se produzca en condiciones alejadas del equilibrio (Henisch, 1988). Por ello, esta técnica es muy empleada en trabajos sobre fenómenos de no-equilibrio y particularmente en el estudio de la zonación en soluciones sólidas. (Prieto et al., 1993).

En este trabajo se estudia la cristalización de la solución sólida Witherita-Estroncionita (Ba,Sr) CO_3 por contradifusión de SrCl_2 - BaCl_2

y Na_2CO_3 a través de una columna de gel de sílice. Se ha caracterizado el sistema solución sólida-solución acuosa (SS-SA), atendiéndose a las condiciones de equilibrio, sobresaturación y fenomenología de nucleación, con el objeto de establecer unos criterios de cristalización y explicar la historia de crecimiento y la composición de los precipitados obtenidos.

Henisch y García-Ruiz (1986) plantean que la existencia de sobresaturación es una condición necesaria pero no suficiente para que se produzca la nucleación en sistemas contradifusión-reacción. En este caso es necesario un criterio de cristalización complementario de carácter cinético: la existencia de un "rango de igualdad" entre las concentraciones de los reactivos. De acuerdo con la teoría de clásica de la nucleación y con la teoría de fluctuaciones, estos autores desarrollan un modelo, según el cual, la probabilidad de nucleación es máxima en el lugar donde existe un rango de igualdad en la concentración de los reactivos, y decrece rápidamente a medida que nos alejamos de esta situación.

Este criterio ha sido estudiado previamente para sustancias puras (Fernández-Díaz, 1989), pero no en soluciones sólidas. El establecimiento de un criterio de este tipo para la solución sólida (Ba,Sr) CO_3 es uno de los objetivos de este trabajo. Así mismo, se estudia la influencia de otros parámetros como el pH, o la distribución de especies en el medio en el que se produce la nucleación.

Experimental

Las experiencias de nucleación se han llevado a cabo mediante contradifusión de los reactivos en un gel de sílice. De las modalidades experimentales de esta técnica, se ha utilizado la conocida como de "gel inerte". Consiste un tubo en U, en el que la rama horizontal está rellena de un gel de sílice y las verticales con soluciones acuosas de los reactivos. Dichos reactivos contradifunden a través de la columna

de gel hasta que, en algún lugar de la misma, reaccionan y generan un precipitado (fig. 1). El gel se prepara por acidificación de una solución de Na_2SiO_3 de densidad 1.059g/cm^3 de pH 11.2 con una solución 1N de HCl, hasta un pH 5.5. Las experiencias se realizaron a temperatura ambiente. Con el objeto de modificar la evolución físico-química del sistema y por tanto su velocidad de sobresaturación, se llevaron a cabo varias experiencias con diferentes concentraciones iniciales de los reactivos. Las ramas verticales del tubo en U, se rellenaron con soluciones madre de Na_2CO_3 una de ellas, y la otra con una mezcla de soluciones de SrCl_2 y BaCl_2 combinando distintas concentraciones como aparece en la tabla 1.

Para el establecimiento de los criterios cinético-termodinámicos de cristalización, se observó el lugar de la columna de gel en que aparece el primer precipitado y se contó el tiempo de espera desde que se sitúan las soluciones madre en el tubo, hasta que pueden observarse los primeros núcleos bajo una magnificación $\times 500$. Por último, los cristales fueron extraídos dispersando el gel con agua bidestilada, tras un tiempo apropiado de crecimiento.

Los datos sobre transporte de los distintos

Tabla 1.- Tiempos de espera en horas, lugar de aparición de los primeros núcleos en la columna de gel y rango de variación de la relación $([\text{Ba}^{2+}] + [\text{Sr}^{2+}]) / [\text{CO}_3^{2-}]$ de un extremo a otro de la zona de nucleación.

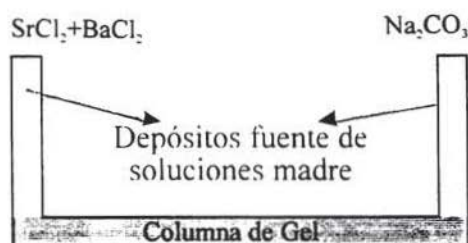


Fig. 1.- Dispositivo experimental.

constituyentes químicos y la evolución del pH se han tomado de trabajos previos (Prieto et al. 1989). El ajuste de estos datos por métodos numéricos a funciones de escritura conocida, permitió interpolar los perfiles de concentración y pH característicos de nuestros sistemas, para los tiempos de nucleación respectivos.

La identificación y caracterización de las fases sólidas se ha llevado a cabo con las siguientes técnicas:

- microscopía electrónica de barrido (SEM): además de la observación en detalle de la morfología, se han obtenido imágenes de electrones retrodispersados y de energía dispersiva para detectar posibles variaciones composicionales.

- microsonda electrónica, para el análisis de

Composición inicial de las soluciones madre			Tiempo de espera (horas)	Localización (dist.en cm al depósito de BaCl_2 y SrCl_2)	Rango de variación de $([\text{Ba}^{2+}] + [\text{Sr}^{2+}]) / [\text{CO}_3^{2-}]$ en la zona de nucleación
$\text{SrCl}_2(\text{M})$	$\text{BaCl}_2(\text{M})$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{N})$			
0.5	0.3	0.5	1068	21-24	8.2-0.6
0.5	0.1	0.5	1191	20-23	6-0.7
0.5	0.05	0.5	1335	20-23	7.3-0.6
0.5	0.1	0.5	1068	21-23	5.4-0.85
0.3	0.5	0.5	1091	20-22	6.4-0.7
0.1	0.5	0.5	1005	20-23	5.6-0.65
0.05	0.5	0.5	1091	20-23	7.2-0.6
0.01	0.5	0.5	1005	21-23	5.5-0.6
0.5	0.5	0.5	1216	21-24	9-0.25
0.5	0.5	0.3	1312	23-26	7.1-0.6
0.5	0.5	0.1	1918	25-28	3.6-0.8

Ba y Sr presentes en las muestras.

-difracción de rayos X, método de polvo, para la identificación de las fases presentes.

Modelización termodinámica y cálculo de la Sobresaturación

En el sistema $\text{SrCO}_3\text{-BaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ las leyes de acción de masas que define las condiciones de equilibrio, viene dada por dos ecuaciones:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{Ba}} a_{\text{Ba}} \quad (1)$$

$$[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{Sr}} a_{\text{Sr}} \quad (2)$$

donde $[\text{Ba}^{2+}]$, $[\text{Sr}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ representan las actividades de estos iones en solución acuosa, K_{Ba} , K_{Sr} son los productos de solubilidad de los extremos puros de la solución sólida y a_{Ba} , a_{Sr} son las actividades de BaCO_3 y SrCO_3 en solución sólida.

En el modelo de equilibrio de Lippmann para sistemas SSSA (Lippmann, 1982) se define la variable producto de solubilidad total, $\Sigma\Pi$ que en el caso de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{CO}_3)$ sería:

$$\Sigma\Pi = ([\text{Sr}^{2+}] + [\text{Ba}^{2+}])[\text{CO}_3^{2-}] \quad (3)$$

Atendiendo a las expresiones (1) y (2), el valor de $\Sigma\Pi$ en el equilibrio, expresado en función de la composición de la solución sólida, viene dado por la relación "solidus" de Lippmann:

$$\Sigma\Pi_{\text{eq}} = K_{\text{Ba}} a_{\text{Ba}} + K_{\text{Sr}} a_{\text{Sr}} = K_{\text{Ba}} \gamma_{\text{Ba}} \chi_{\text{Ba}} + K_{\text{Sr}} \gamma_{\text{Sr}} \chi_{\text{Sr}} \quad (4)$$

donde γ_{Ba} , γ_{Sr} , χ_{Ba} , χ_{Sr} son respectivamente los coeficientes de actividad y las fracciones molares de BaCO_3 y SrCO_3 en el sólido.

Por otra parte, el valor que toma $\Sigma\Pi$ en el equilibrio, expresado en función de la composición de la solución acuosa, es la llamada por Lippmann relación de "solutus":

$$\Sigma\Pi = \frac{1}{\frac{\chi_{\text{Ba, aq}}}{K_{\text{Ba}} \gamma_{\text{Ba}}} + \frac{\chi_{\text{Sr, aq}}}{K_{\text{Sr}} \gamma_{\text{Sr}}}} \quad (5)$$

donde χ_{Ba} , χ_{Sr} son las fracciones de Ba^{2+} y Sr^{2+} en solución acuosa.

Las dos relaciones, "solidus" y "solutus", pueden utilizarse para dibujar un pseudodiagrama de equilibrio. Para ello, basta representar $\log \Sigma\Pi$ en ordenadas frente a dos escalas superpuestas (χ_{Sr} y $\chi_{\text{Sr, aq}}$). Estos diagramas, además de definir estados de equilibrio, pueden usarse para describir otros estados termodinámicos como la saturación primaria, saturación estequiométrica y saturación respecto a los extremos puros de la solución (Glynn y Reardon, 1990).

Se ha confeccionado un programa de ordenador que permite elaborar diagramas de Lippmann para soluciones sólidas. El diagrama que aparece en la fig. 2 corresponde al sistema $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, en el que la solución sólida se ha considerado como ideal. El programa permite también obtener diagramas para soluciones sólidas no ideales.

A partir del diagrama de Lippmann, pueden establecerse las composiciones de las soluciones sólidas y soluciones acuosas que coexisten en el equilibrio. No obstante, en el sistema que estudiamos la precipitación tiene lugar en condiciones de no-equilibrio, con un cierto ni-

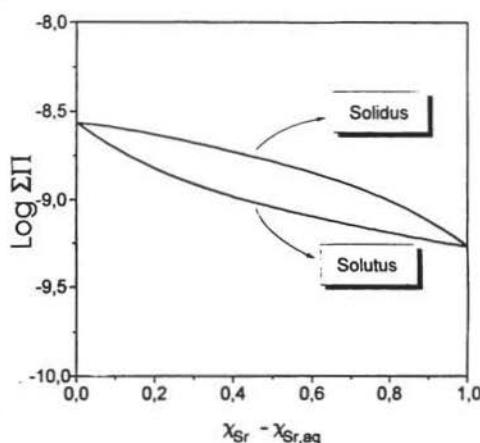


Fig. 2.-Diagrama de Lippmann para la solución sólida $(\text{Sr,Ba})\text{CO}_3$.

vel de sobresaturación (Prieto et al., 1993). Una de las formas de expresar la sobresaturación es a través del grado de sobresaturación β , que se define como la relación entre el producto iónico y el producto de solubilidad. En condiciones de desequilibrio, podemos obtener una expresión del grado de sobresaturación a partir de su relación con la diferencia de potencial químico, $\Delta\mu$:

$$\Delta\mu = KTLn\beta \quad (6)$$

En el caso de la solución sólida $Sr_{1-x}Ba_xCO_3$:

$$\Delta\mu = (1-x)\mu(Ba^{2+}) + x\mu(Sr^{2+}) + \mu(CO_3^{2-}) - [(1-x)\mu(Ba_{ss}) + x\mu(Sr_{ss})] \quad (7)$$

donde $\mu(Ba^{2+})$, $\mu(Sr^{2+})$, $\mu(CO_3^{2-})$ son los potenciales químicos de esos iones en solución acuosa y $\mu(Ba_{ss})$, $\mu(Sr_{ss})$ son los potenciales de los extremos puros de la solución sólida.

A partir de las expresiones (6) y (7), puede obtenerse la expresión de β en función de la composición de la solución sólida.

$$\beta = \frac{[Ba^{2+}]^{1-x}[Sr^{2+}]^x[CO_3^{2-}]}{(K_{Ba_xBa_yBa})^{1-x}(K_{Sr_xSr_ySr})^x} \quad (8)$$

Según la expresión (8), para conocer β , es necesario conocer la actividad de los iones libres CO_3^{2-} , Ba^{2+} y Sr^{2+} , lo que a su vez requiere modelizar la distribución de especies presentes en solución, en la columna de gel, en el momento de la nucleación. En nuestro caso, deben considerarse las siguientes especies: Ba^{2+} , Sr^{2+} , CO_3^{2-} , Cl^- , Na^+ , H^+ , OH^- , $SrOH^+$, $BaOH^+$, $NaOH^0$, $NaCl^0$, $NaCO_3^0$, $Na_2CO_3^0$, $NaHCO_3^0$, $BaCO_3^0$, $BaHCO_3^+$, $SrCO_3^0$, $SrHCO_3^+$, HCO_3^- , $H_2CO_3^0$.

Se ha puesto a punto un programa de ordenador que permite conocer esta distribución de especies en cada lugar de la columna de gel a partir del pH y de las concentraciones totales de los constituyentes químicos (Sr, Ba, C, Na, Cl). El programa calcula además, el valor de la función sobresaturación ($\beta(x)$), para distintas composiciones de la solución sólida.

A título de ejemplo, la fig. 3 muestra la función $\beta(x)$ para una solución de composición 45% de Estroncianita y 55% de Witherita. Valores de $\beta(x)$ pueden ser calculados, tanto para soluciones ideales como ésta, como para soluciones no ideales utilizando las ecuaciones de Redlich y Kister (Plummer y Busenberg, 1987).

Resultados y discusión

La nucleación en sistemas difusión-reacción tiene lugar en un medio espacialmente no homogéneo que evoluciona en el tiempo. Ello hace necesario considerar los aspectos espaciales y evolutivos del sistema de cara a justificar la conducta de nucleación observada. Las consideraciones espaciales permitirán justificar el "lugar" donde se produce la nucleación, mientras que el comportamiento evolutivo permite explicar el "momento" en que se produce la nucleación.

Prieto et al (1991) han estudiado bajo este enfoque la nucleación de sustancias puras de baja solubilidad, estableciendo criterios de nucleación de carácter espacial y secuencial. Tal metodología parece también adecuada para las soluciones sólidas, aunque en este caso los

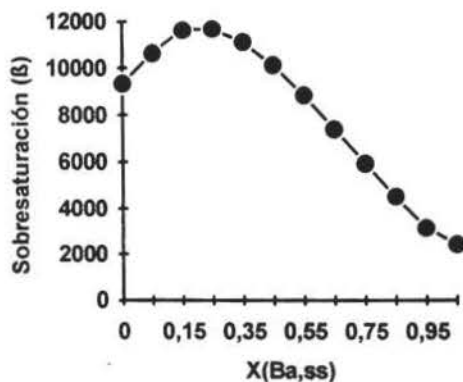


Fig. 3.- Representación de la función $\beta(x)$ para una solución de composición 45% de Estroncianita y 55% de Witherita.

criterios de nucleación van a tener peculiaridades específicas.

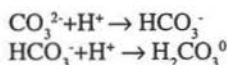
Por otra parte, en la cristalización de soluciones sólidas deben tenerse en cuenta los aspectos relativos a la composición del sólido. Es decir, en qué medida influye la evolución físico-química del sistema en los coeficientes de distribución efectivos (de no equilibrio) de los constituyentes químicos.

Nucleación: Aspectos espaciales

Prieto et al. (1991) correlacionan los perfiles de concentración, sobresaturación, pH y distribución de especies carbonáticas con la posición de la zona de nucleación para la Estroncianita y Witherita puras. La fig. 4 muestra una correlación similar para el caso de la solución sólida. La tabla 1 muestra además, la posición de la zona de nucleación, el tiempo de espera y el rango de variación de la relación $([Ba^{2+}] + [Sr^{2+}]) / [CO_3^{2-}]$ de un extremo a otro de la zona de nucleación.

Un primer examen de estos resultados permite generalizar el criterio de "rango de igualdad" para la nucleación de soluciones sólidas. Las peculiaridades radican en que en este caso, al intervenir dos cationes diferentes, el criterio debe establecerse para la suma de las concentraciones de los iones libres positivos, frente a la de CO_3^{2-} . Dentro de la región sobresaturada del sistema, la probabilidad de aparición de los primeros núcleos es máxima en la región de la columna de gel donde se produce un rango de igualdad entre la suma de las concentraciones de Ba^{2+} y Sr^{2+} y la concentración de CO_3^{2-} libre (fig. 4b).

La posición de la región sobresaturada (fig. 4a) es fácilmente explicable por la distribución de especies carbonatadas que es a su vez pH dependiente. Como consecuencia de la difusión de los reactivos, el pH inicialmente homogéneo de la columna de gel, se incrementa con la concentración de especies carbonáticas, de acuerdo con las reacciones:



En el momento de la nucleación, tal como puede verse en la fig. 4c, el pH se incrementa desde 5.5 para $x=9$ hasta 10.5 para $x=20$ y permanece constante a partir de ese punto. En consecuencia, en la región de bajo pH, la especie $H_2CO_3^0$ es predominante, HCO_3^- predomina desde $x=5$ a $x=19$ y finalmente, los iones CO_3^{2-} son los más abundantes a partir de ese punto (fig. 4d).

El hecho de que la concentración en CO_3^{2-} sea únicamente significativa en la región de alto pH, próxima al depósito fuente de Na_2CO_3 , explica que los máximos valores de sobresaturación se hallen constreñidos a esta región del sistema.

El segmento ascendente del perfil de pH es debido a la alta sensibilidad de este parámetro con respecto a la concentración total de carbonato. El pH cambia desde 5.5 para el $[C]_{total} \leq 14 \text{mMl/l}$ a 10.5 para $[C]_{total} \geq 35 \text{mMl/l}$. Incrementos de concentración mayores no se traducen en cambios significativos.

En la región de pH ascendente el gradiente de concentración de CO_3^{2-} (fig. 4d) es muy elevado, ya que surge de la superposición de dos efectos: el debido al gradiente general de concentración de los carbonatos y el debido al gradiente de pH. Es precisamente en esta zona en la que la concentración de CO_3^{2-} iguala a la de $Ba^{2+} + Sr^{2+}$ y tiene lugar la nucleación.

Evolución de la sobresaturación y composición de los precipitados

En una primera aproximación, parece lógico esperar que la composición de los núcleos cristalinos sea aquella para la que el sistema se encuentra más sobresaturado en el momento de la nucleación. Conocida la composición de la solución acuosa, bastaría por tanto computar el valor de $\beta(x)$ (eq. (8)) para predecir la composición de la solución sólida.

En la tabla 2 se muestran los valores analíticos de las composiciones medias de los sólidos para las diferentes composiciones iniciales. Los individuos cristalinos son globalmente homogéneos y la composición no varía

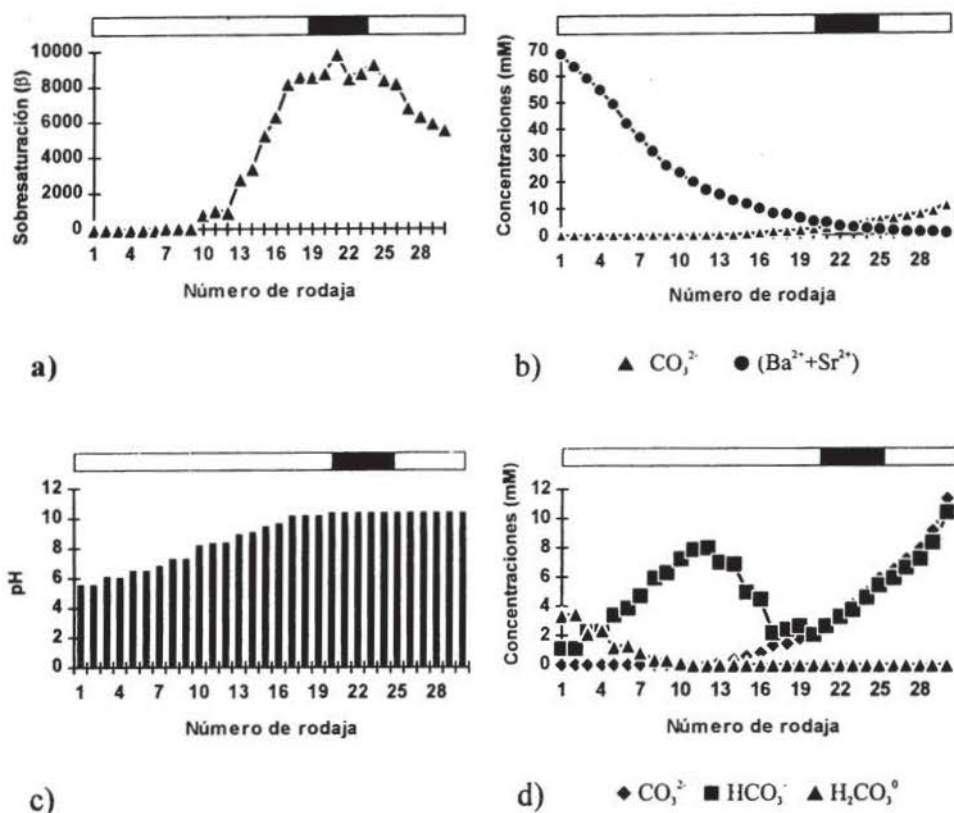


Fig 4.- Distintos aspectos espaciales de la nucleación. a) Grado de sobresaturación β a lo largo de la columna de gel. b) Concentración de iones libres CO_3^{2-} y de la suma $(\text{Sr}^{2+} + \text{Ba}^{2+})$ a lo largo de la columna de gel. c) Evolución del pH. d) Distribución de las principales especies carbonáticas. Todos los datos se refieren a experiencias de soluciones madre de concentración inicial 0.5M de BaCl_2 0.5M de SrCl_2 y 0.5N de Na_2CO_3 . En la barra superior, en negro, se ha señalado el lugar en el que se produce la nucleación. Cada rodaja de la columna de gel tiene 1cm de longitud.

significativamente de unos individuos a otros dentro de la misma zona de reacción. Junto con los valores experimentales se muestran también las composiciones teóricas correspondientes a los máximos de $\beta(x)$. Como puede observarse, existe completo desacuerdo entre los valores experimentales y los que cabría esperar en base a la sobresaturación. Ello significa que la función $\beta(x)$ no es suficiente para dar cuenta de los comportamientos reales: es necesario considerar criterios cinéticos complementarios.

Tabla 2.- Composiciones analítico-experimentales de los precipitados para distintas experiencias.

Condiciones iniciales		Composición teórica para el máx. de $\beta(x)$ Sr^{2+} (% M)	Composición de los precipitados Sr^{2+} (% Molar)
Ba^{2+} (M)	Sr^{2+} (M)		
0.5	0.1	9.52	14.83
0.5	0.3	19.28	32.94
0.5	0.5	52.55	42.93
0.3	0.5	78.78	92.69
0.1	0.5	78.78	97.85

Prieto et al. (1994) utilizan el concepto de sobresaturación umbral β_{\max} para referirse al valor máximo que alcanza la sobresaturación en el momento de la nucleación en este tipo de sistemas. Para una sustancia dada, la sobresaturación umbral depende de la historia evolutiva del sistema en la zona de nucleación. Dicha historia puede parametrizarse en términos de velocidad de sobresaturación $R_{\beta} = d\beta/dt$, de manera que se verifica:

$$R_{\beta} = K\beta_{\max}^m \quad (9)$$

es decir, la máxima sobresaturación que puede alcanzarse antes de que se produzca la nucleación, depende de la velocidad de sobresaturación del sistema. K y m son constantes empíricas que dependen de la naturaleza de la sustancia y de las condiciones operacionales. Prieto et al (1994) demuestran además que para una velocidad de sobresaturación determinada, β_{\max} depende además de la solubilidad de la sustancia: la metaestabilidad es mayor cuanto menor es la solubilidad.

El fenómeno resulta evidente si se comparan los valores de la sobresaturación umbral para Estroncianita y Witherita puras (tabla 3). La metaestabilidad de las soluciones acuosas de Estroncianita ($K_s = 10^{-9.27}$) es considerablemente

mayor que la de la Witherita ($K_s = 10^{-8.56}$). En ambos casos, los valores implican importantes alejamientos del equilibrio, que se hacen mayores a medida que se incrementa la velocidad de sobresaturación.

Las anteriores consideraciones permiten explicar las discrepancias entre los valores analíticos de la composición de los precipitados y los previsible a partir de los datos de sobresaturación. La composición química de los núcleos cristalinos no es aquella para la que el sistema está más sobresaturado, si no aquella para la que se supera antes un umbral de sobresaturación específico. Por esta razón los pares $\chi_{Sr} - \chi_{Sr,aq}$ reales no coinciden con los del equilibrio ni con los que cabría esperar en base a los máximos de $\beta(x)$.

Conclusiones y aplicaciones geológicas

En este trabajo se han presentado un conjunto de factores que afectan a la nucleación de soluciones sólidas en sistemas no-homogéneos que evolucionan en el tiempo. Aunque los fenómenos de metaestabilidad son cotidianos en sistemas experimentales de cristalización de sustancias débilmente solubles, existe un cierto escepticismo a la hora de aceptar que tales

Tabla 3.- Valores de la sobresaturación umbral y la velocidad de sobresaturación para distintas experiencias.

Witherita				Estroncianita			
BaCl ₂ (M)	Na ₂ CO ₃ (N)	β_{\max}	R_{β}	SrCl ₂ (M)	Na ₂ CO ₃ (N)	β_{\max}	R_{β}
0.5	0.5	889	2.60	0.5	0.5	3742	15.11
0.5	0.3	865	2.05	0.5	0.3	3234	7.46
0.3	0.5	435	1.14	0.3	0.5	1893	4.68
0.5	0.1	470	1.50	0.5	0.1	1390	4.53
0.1	0.5	434	0.80	0.1	0.5	1285	3.35
0.3	0.3	354	0.72	0.3	0.3	1269	3.00
0.1	0.3	283	0.57	0.1	0.3	946	2.99
0.3	0.1	138	0.50	0.3	0.1	663	2.60
0.1	0.1	82	0.40	0.1	0.1	457	1.45

ajustamientos del equilibrio son relevantes en el caso de los fluidos naturales. Sin embargo, la existencia de fluidos naturales con importantes niveles de sobresaturación es incuestionable. Prueba de ello son los fenómenos de zonación y sectorización composicional, inequívocamente característicos de situaciones de no equilibrio, que aparecen en muchos cristales naturales. El hecho de que estos fenómenos no puedan ser "acomodados" en el tratamiento termodinámico tradicional, los ha relegado en muchas ocasiones a la lista de "excepciones a la regla".

Cuando se considera la probabilidad de que la nucleación tenga lugar en condiciones de alta sobresaturación, la cinética de los subprocesos puede determinar la conducta de nucleación efectiva. En el presente trabajo se han establecido dos requisitos cinéticos que afectan a la conducta de nucleación de la solución sólida (Sr,Ba)CO₃ en sistemas controlados por difusión:

- El concepto de "rango de igualdad", que explica la localización de las zonas de nucleación en sistemas no-homogéneos, puede generalizarse para el caso de compuestos no-estequiométricos. En este caso el rango de igualdad debe establecerse entre la suma de las actividades de los cationes vicariantes y la actividad del anión.

- Los coeficientes de distribución efectivos dependen de un parámetro cinético, la sobresaturación umbral, que es función a su vez de la solubilidad de los diferentes términos de la serie. Según este criterio, la composición de una solución sólida no es aquella para la que el sistema está más sobresaturado, sino aquella para la que se supera antes un umbral de sobresaturación específico.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la dirección General de Investigación Científica y Técnica (PB92-0998). Agradecemos a los servicios comunes de Investigación de la Universidad de

Oviedo las facilidades en el uso de Microsonda Electrónica y MEB.

Referencias

- Fernández Díaz, L. (1989): Mecanismos de crecimiento en geles de carbonatos tipo aragonito: ontogenia, transferencia de masa y criterios de cristalización. Tesis doctoral. *Ed Universidad Complutense*.
- García-Ruiz, J.M (1986): Growth history of PbS single crystals at room temperature. *Journal of Crystal Growth*. **75**, 441-453.
- Glynn, P.D. & Reardon, E.J. (1990): Solid-Solution Aqueous-Solution equilibria: thermodynamic theory and representation. *American Journal of science* **290**, 164-201.
- Halberstadt, E.S, Henisch, H. K, Nickl, J & White E.W. (1969): Experiments on crystal growth in gels. *Journal Colloid Interface Science* **29**, 496
- Henisch, H. K. (1988): Crystals in gels and Liesegang rings. *Cambridge University Press*.
- _____ & García-Ruiz, J.M. (1986): Crystal growth in gels and Liesegang ring formation.II. Crystallization criteria and successive precipitation. *Journal of Crystal Growth*. **75**, 203-211
- Lippmann, F. (1982): Stable and metastable solubility diagrams for the system CaCO₃-MgCO₃-H₂O at ordinary temperature. *Bulletin de Mineralogie* **105**, 273-279
- Plummer, L. & Busenberg, E (1987): Thermodynamics of aragonite-strontianite solid solutions: Results from stoichiometric solubility at 25 and 76 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1393-1411.
- Prieto, M., Fernández-Díaz, L. & López Andrés, S. (1989): Supersaturation evolution and first precipitate location in crystal growth in gels; application to barium and strontium carbonates. *Journal of Crystal Growth* **98**, 447-460

- _____. & _____ (1991): Spatial evolutionary aspects of nucleation in diffusing-reacting systems. *Journal of Crystal Growth* **108**, 770-778
- _____, Putnis, A. & Fernández-Díaz, L. (1990): Factors controlling the kinetics of crystallization supersaturation evolution in a porous medium. Application to barite crystallization. *Geological Magazine* **127**, 485-495
- _____ & _____ (1993): Crystallization of solid solutions from aqueous solutions diffusing through a porous medium: zoning in (Ba,Sr)SO₄. *Geological Magazine* **130(3)**, 289-299.
- _____, _____ & López Andrés, S. (1994): Metastability in diffusing reacting systems. *Journal of Crystal Growth* **142**, 225-235

Recibido: Octubre 1994

Aceptado: Julio 1995

Estudio composicional y genético de las esmectitas del tránsito Mioceno-Plioceno de las cuencas de Vera y Sorbas (Almería).

Ángel SÁNCHEZ BELLÓN⁽¹⁾; José P. MORAL CARDONA⁽¹⁾ y Eduardo SEBASTIÁN PARDO⁽²⁾.

⁽¹⁾Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Cádiz. Aptdo. 40. 11510 Puerto Real, Cádiz.

⁽²⁾Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada e Instituto Andaluz de Geología Mediterránea (CSIC-Univ. de Granada). Avda. Fuentenueva s/n. 18002 Granada.

Abstract: Materials of the Mio-Pliocene age of the Vera and Sorbas basins (province of Almería) were studied. These sediments contain amongst other clay minerals (illite, kaolinite, chlorite, paragonite and palygorskite) abundant smectites, that have been classified into three compositional groups by means of EDS (X-Ray Dispersive Energy Spectrometry). It is noteworthy that the smectites which show mostly tetrahedral substitution, also permit highly variable octahedral compositions. The chemical composition of the smectites and their association with other minerals, basically clay minerals, lead us to propose different origins.

The smectites found in the studied sediments may have originated through four processes. Firstly, detrital Fe beidellites are derived from soils situated in nearby emerged areas. Secondly, the neoformation of aluminic saponites in magnesium-rich media and with alkaline pH; in the same media would be produced the transformation from ferric beidellites in magnesian beidellites. Finally, certain magnesian smectites may have formed due to the alteration during the diagenesis of volcanic rocks.

Key words: Smectites, chemical analysis, origin, neogene basins, Betic Cordilleras.

Resumen: Se han estudiado los materiales de edad mio-pliocena de las cuencas de Vera y Sorbas (provincia de Almería). Estos sedimentos contienen entre otros minerales de la arcilla (ilita, caolinita, clorita, paragonita y paligorskita) abundantes esmectitas, que mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) hemos podido clasificar en tres tipos composicionales. Se observa como las esmectitas, que presentan en su mayor parte sustitución tetraédrica, admiten también composiciones octaédricas muy variables. A partir de la composición química de las esmectitas y de su asociación con otros minerales, fundamentalmente de la arcilla, se proponen orígenes distintos.

En resumen, podemos decir que las esmectitas halladas en los sedimentos estudiados se han podido originar a partir de cuatro procesos. En primer lugar, herencia de beidellitas Al a partir de suelos situados en áreas emergidas próximas. En segundo lugar, neoformación de saponitas aluminicas en medios ricos en magnesio y con pH alcalino; en estos mismos medios se produciría la transformación a partir de beidellitas férricas en beidellitas magnésicas. Por último, ciertas esmectitas magnésicas se habrían formado por alteración durante la diagénesis de rocas volcánicas.

Palabras clave: Esmectitas, análisis químico, origen, cuencas neógenas, Cordilleras Béticas.

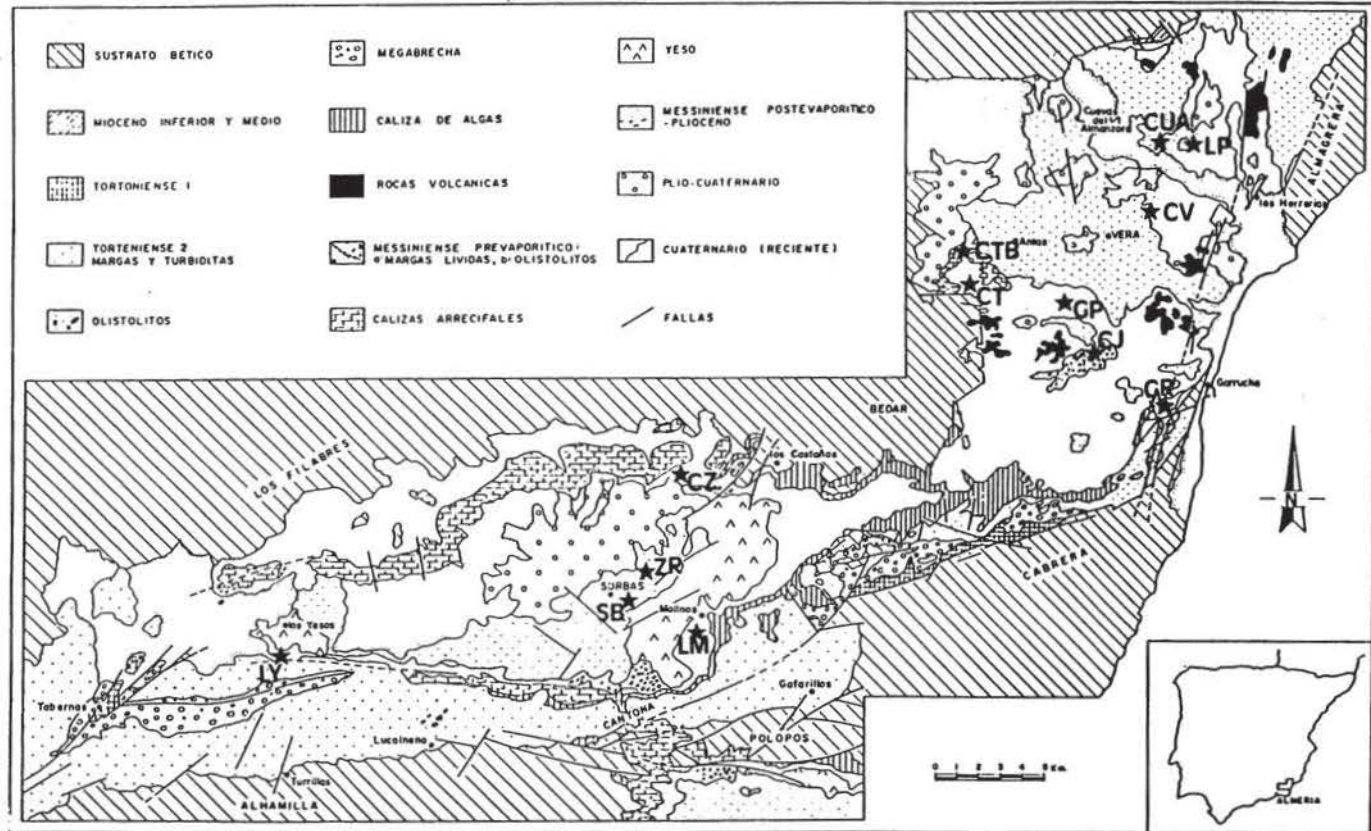


Figura 1. Esquema geológico de las cuencas de Vera y Sorbas y localización de los afloramientos muestreados. GR: Garrucha, CJ: Coscojar, GP: Garrapancho, CT: Cantera, CTB: Cantera - B, CV: Cañada de Vera, LP: Los Palacios, CUA: Cuevas de Almanzora, LY: Los Yesos, LM: Los Molinos del río Aguas, CZ: Cariatiz, SB: Sorbas y ZR: Zorreras. *Modificado de Ott d'Estevou y Montenat (1990) y Ott d'Estevou et al. (1990).*

Introducción.

Las cuencas de Vera y Sorbas, que se encuentran en el SE peninsular, en la provincia de Almería, son dos de las cuencas neógenas del sector oriental de las Cordilleras Béticas (Fig. 1). Estas cuencas se sitúan entre los bloques del basamento levantados como consecuencia del régimen compresivo desarrollado sobre todo al final del Serravallense en el contexto de la colisión Europeo-Africana. Ambas se encuentran comunicadas a través del pasillo de Almocazar que va desde el NE de la cuenca de Sorbas al SO de la cuenca de Vera. Se instalan sobre materiales pertenecientes a las Zonas Internas Béticas, los cuales conforman los relieves circundantes. La sierra de los Filabres, formada por rocas del complejo Nevado-Filábride, constituye el margen norte de la cuenca de Sorbas, y en su terminación, Sierra de Bédar, el borde occidental de la cuenca de Vera. El margen sur de estas cuencas lo configuran materiales alpujárrides y nevado-filábrides de las sierras Alhamilla y Cabrera. Al norte y noreste de la cuenca de Vera se sitúan respectivamente las sierras de Almagro (Alpujárride) y Almagrera (Nevado-filábride) entre las cuales discurre el pasillo de Pulpí que permite su comunicación con las cuencas de Huerca Overa e Hinojar. También hay materiales maláguides, siempre en afloramientos reducidos y aislados relacionados con accidentes tectónicos. Por último, la disyunción de las sierras Almagrera y Cabrera, producida por el accidente de Palomares, pone en contacto el borde oriental de la cuenca de Vera con el Mar Mediterráneo.

Los sedimentos que rellenan las cuencas de Vera y Sorbas son predominantemente de carácter marino. Sin embargo, se intercalan algunos materiales producto de una sedimentación continental. En el trabajo que aquí se presenta se han estudiado las esmectitas de los materiales de edad comprendida entre el Tortoniense final y el Plioceno superior en algunas de las secuencias, abarcando el tránsito Mioceno-Plioceno. Tras un estudio mineralógico de los

sedimentos para conocer la asociación de las esmectitas con el resto de los minerales, se ha realizado un estudio composicional de las esmectitas a partir del cual se pretende establecer los posibles orígenes de las mismas.

Contexto geológico.

Ambas cuencas se encuentran limitadas por varios sistemas de fracturas de desgarre cuyo régimen e intensidad de esfuerzos han variado a lo largo del tiempo (Ott d'Estevou & Montenat, 1990; Ott d'Estevou et al., 1990). El sustrato sobre el que se sitúan está constituido por el apilamiento de mantos que según el grado metamórfico que presentan se dividen de muro a techo en tres conjuntos tectónicos (Díaz de Federico et al., 1990): Complejos Nevado-Filábride, Alpujárride y Maláguide.

Los depósitos del Neógeno de las cuencas de Vera y Sorbas han sido clásicamente divididos (Völk & Rondeel, 1964 y Völk, 1967) en Neógeno antiguo y Neógeno moderno en función de la ausencia o presencia de clastos mesometamórficos del complejo Nevado-Filábride, respectivamente. El Neógeno antiguo está formado por el Mioceno inferior y medio y se encuentra generalmente mal representado, en afloramientos dispersos y muy tectonizados. En relación, la mayor parte de las veces, con el zócalo metamórfico. El Neógeno reciente lo componen el Mioceno superior y el Plioceno y constituye, junto al Cuaternario, la práctica totalidad de los materiales sedimentarios de estas cuencas. Tras comparar los depósitos en las dos cuencas, se puede llegar a la conclusión de que, en términos generales, la sedimentación sigue una evolución más o menos paralela en ambas cuencas hasta el Messiniense evaporítico, momento en el que en Sorbas se depositan yesos que llegan a alcanzar grandes espesores dentro de subcuencas evaporíticas subsidentes, al tiempo que en Vera (al menos en su zona norte) tiene lugar una sedimentación turbidítica formada por

alternancia de margas y areniscas. Los yesos de Sorbas representan de forma patente la crisis de la salinidad messiniense, evento que en la cuenca de Vera tuvo unos efectos difíciles de precisar.

Se han estudiado los sedimentos de trece secuencias, ocho en Vera y cinco en Sorbas. En la cuenca de Vera el tránsito Mio-Plioceno presenta dos tipos de afloramientos. En posiciones cercanas a los bordes de la cuenca, se relacionan con materiales olistostrómicos que constituyen el techo de las sucesiones. Estos olistostromas en el sur de la cuenca (series de Coscojar, CJ y Garrucha, GR) presentan cantos de yesos y travertinos, mientras que al N no es así. Por otro lado, en posiciones más centrales, no aparecen conjuntos olistostrómicos, estando las secuencias constituidas fundamentalmente por materiales margosos (series de Garrapancho, GP; Cantera, CT; Cantera B, CTB; Cañada de Vera, CV; Los Palacios, LP; y Cuevas de Almanzora, CUA). En la cuenca de Sorbas se han muestreado cinco secuencias, tres de ellas preevaporíticas (Los Yesos, LY; Los Molinos del Río Aguas, LM y Cariatiz, CZ) y dos postevaporíticas (Sorbas, SB y Zorreras, ZR)

Metodología.

A fin de conocer la abundancia relativa de las esmectitas y su relación con otros minerales, sobre todo de la arcilla, se ha realizado un estudio mineralógico mediante difracción de rayos X. En primer lugar se analizó polvo desorientado de la muestra total y a continuación se procedió a la extracción de la fracción < de 2µm por decantación y centrifugación tras descarbonatación de las muestras con ácido acético diluido. Los minerales de la arcilla han sido identificados mediante XRD en preparaciones de agregado orientado (normales, saturados con etilenglicol y dimetilsulfóxido y calentados a 550°C durante hora y media). La abundancia relativa de los diferentes minerales, tanto de la muestra global como de la fracción

arcillosa, ha sido estimada mediante la medición del área de la reflexión adecuada para cada mineral y usando los poderes reflectantes de Schultz (1964) y Barahona (1974) corregidos para un difractómetro con rendija automática Phillips modelo PW-1710.

La determinación de la composición química de las esmectitas se ha llevado a cabo a partir de datos de microanálisis realizado mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS). Los espectros químicos han sido recogidos por un sistema Kevex 8000 acoplado a un TEM Zeiss EM 10 C y un sistema Link acoplado a un TEMSCAN Jeol 1200 EX. El cálculo de las proporciones atómicas se realiza suponiendo que todas las cargas están compensadas y usando los factores de proporcionalidad calculados experimentalmente por López Galindo et al. (1989) y por Sánchez Bellón (1992).

Mineralogía.

La asociación mineralógica que constituye los sedimentos estudiados en las dos cuencas está formada, salvo pequeñas excepciones, fundamentalmente por filosilicatos, carbonatos (calcita y dolomita), cuarzo y feldespatos. Otras fases se han encontrado de forma continuada como minoritarios y/o accesorios; éste es el caso del yeso, ópalo CT y halita. Por lo general, los filosilicatos son los más abundantes y se encuentran en proporciones similares a las del total de carbonatos (35%). La suma de cuarzo y feldespatos se sitúa entre el 15 y el 30%.

Aunque los sedimentos margosos de ambas cuencas presentan contenidos semejantes de yeso, no podemos olvidar una diferencia muy significativa. Se trata de los importantes depósitos evaporíticos de yeso existentes dentro del tránsito Mioceno-Plioceno en la cuenca de Sorbas; en concreto estos niveles se sitúan a techo de la serie de Los Yesos y entre las secuencias de Los Molinos del Río Aguas y de Sorbas. En la cuenca de Vera aparece yeso de

facies selenita similar al de Sorbas, pero en este caso como cantos y bloques englobados dentro de los olistostromas de dos de las series estudiadas: Coscojar y Garrucha. También en estas dos secuencias se han encontrado trazas de ceolitas de tipo clinoptilolita.

Por lo que respecta a la fracción < 2 μ m, la asociación de minerales de la arcilla que constituye los sedimentos estudiados se compone de esmectitas, illita, interestratificados illita-esmectita, caolinita, clorita y paragonita; a estos minerales se les suma distintas proporciones de paligorskita (Tabla 1). La ausencia o presencia con distinta abundancia de paligorskita permite diferenciar varios tipos de secuencias. En el sur de la cuenca de Vera, series de Coscojar

y Garrucha, la paligorskita está ausente. Por contra en el resto de las secuencias de esta cuenca constituye aproximadamente el 30% de la fracción arcilla. En la cuenca de Sorbas podemos diferenciar igualmente dos grupos de secuencias: uno en el que tan sólo aparecen trazas de paligorskita (series de Los Yesos y Sorbas) y otro en el que los porcentajes de este mineral oscilan entre el 5 y el 10% (series de Los Molinos, Cariatiz y Zorreras).

La ausencia de paligorskita en las series de Coscojar y Garrucha y, en menor medida, su bajo porcentaje en la cuenca de Sorbas, implica que las proporciones relativas de illita y, sobre todo de esmectitas, sean superiores en estos dos sectores, alcanzando sus máximos respectivos

Tabla 1. Valores medios de los minerales de la arcilla en la fracción <2 μ m de las secuencias estudiadas. GR: Garrucha, CJ: Coscojar, GP: Garrapancho, CT: Cantera, CTB: Cantera - B, CV: Cañada de Vera, LP: Los Palacios, CUA: Cuevas de Almanzora, I.Y: Los Yesos, LM: Los Molinos del río Aguas, CZ: Cariatiz, SB: Sorbas y ZR: Zorreras

Serie	Esmect.	Illita	Caol+Clo	Paragon.	Palig.
CUENCA DE VERA					
CJ	67	32	Tr	Tr	-
GR	61	38	Tr	Tr	-
GP	42	26	Tr	Tr	29
CT	43	25	Tr	Tr	30
CTB	37	22	Tr	Tr	40
CV	45	29	Tr	Tr	25
LP	46	26	Tr	Tr	26
CUA	48	26	Tr	Tr	24
CUENCA DE SORBAS					
LY	54	37	5	Tr	Tr
LM	55	36	Tr	Tr	7
CZ	55	39	Tr	Tr	5
SB	44	50	10	Tr	Tr
ZR	47	40	10	Tr	10

(ilita 50% y esmectitas 67%). En el resto de las secuencias estos minerales presentan pequeños intervalos de variación, en el caso de la ilita del 22 al 29%, y en el de las esmectitas del 37 al 48%. En estos últimos porcentajes se incluyen los contenidos de interestratificados ilita-esmectita. Al haber interestratificados de tipo "random" o al azar en todas las secuencias, y al estar presentes en cantidades pequeñas, son difíciles de cuantificar, ya que en difracción de rayos-X no se separan bien sus reflexiones de la correspondiente a las esmectitas, sino que conforman una banda continua, con pequeñas inflexiones, hasta la primera reflexión de la ilita.

Caolinita y clorita están presentes en todas las series, si bien en muy pequeñas cantidades,

siempre inferiores al 10% de media y en la mayoría de los casos menor del 5%. En todas las series se ha detectado paragonita, si bien en esta fracción menor de 2 μm , únicamente está presente en forma de trazas.

Composición química de las esmectitas.

Se ha procurado siempre seleccionar partículas aisladas y lo más delgadas posible a fin de evitar interferencias de otras partículas en el microanálisis y minimizar los efectos de mezcla de láminas de diferente composición. El análisis químico de las esmectitas nos permite distinguir diversos tipos composicionales caracterizados por proporciones atómicas que se expresan resumidamente en la tabla 2.

Tabla 2. Proporciones atómicas de los distintos tipos de esmectitas analizadas. 1 a 5: Beidellititas férricas, 6 a 10: Beidellititas magnésicas y 11 a 15: Saponitas aluminicas.

Nº	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe	Mg	Ti	Mn	K	Ca	Na
1	3.67	0.33	1.44	0.32	0.26	0.06	-	0.22	0.04	-
2	3.85	0.15	1.10	0.60	0.19	0.02	-	0.29	0.13	0.01
3	3.93	0.07	1.15	0.54	0.22	-	-	0.29	0.14	-
4	3.58	0.42	1.32	0.46	0.22	-	-	0.46	0.08	0.02
5	3.78	0.22	1.03	0.72	0.18	-	-	0.29	0.12	0.02
6	3.89	0.11	1.16	0.21	0.73	-	-	0.25	0.14	0.01
7	3.91	0.09	1.12	0.22	0.77	0.01	0.01	0.41	0.02	-
8	3.89	0.11	1.13	0.17	0.81	-	-	0.52	0.01	0.02
9	3.88	0.12	1.15	0.22	0.67	0.02	-	0.33	0.12	0.01
10	3.84	0.16	1.09	0.30	0.76	-	-	0.29	0.08	0.01
11	3.77	0.23	0.93	0.17	1.16	0.01	0.01	0.23	0.12	0.03
12	3.59	0.41	0.54	0.34	1.54	0.02	-	0.28	0.15	0.01
13	3.74	0.26	0.60	0.12	1.84	0.01	0.01	0.24	0.06	0.01
14	3.68	0.32	0.69	0.27	1.42	0.01	0.01	0.24	0.15	0.02
15	3.42	0.58	0.49	0.30	1.74	0.02	0.01	0.27	0.14	0.02

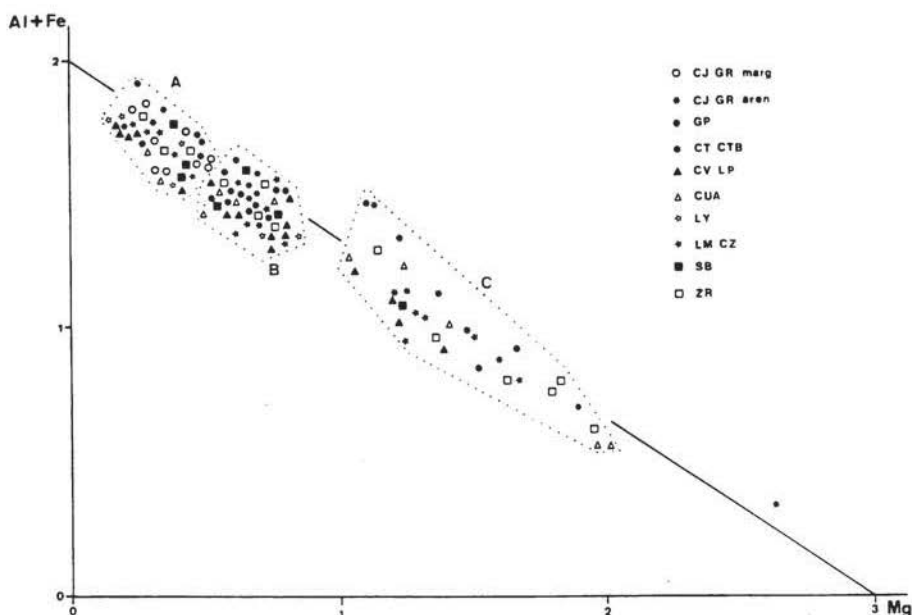


Figura 2. Representación de la composición química de la capa octaédrica de las esmectitas analizadas. Distribución de los cationes trivalentes en función de los divalentes.

Se puede observar que, a excepción de algunas montmorillonitas y estevensitas aluminicas, la práctica totalidad de las esmectitas analizadas presenta sustitución tetraédrica de silicio por aluminio. Este grado de sustitución oscila entre 0'1 y 0'6 átomos de Al tetraédrico. Se trata pues de beidellitas y saponitas que, en función de la composición de su capa octaédrica, agruparemos fundamentalmente en tres tipos (Fig. 2). No obstante, hay que precisar que algunas partículas muestran un contenido alto en hierro, cuando los átomos de Fe ocupan más del 30% de los huecos octaédricos hemos utilizado, acorde con la nomenclatura clásica, el termino nontronita (Weaver & Pollard, 1973).

El primer tipo son esmectitas que presentan una sustitución tetraédrica moderada (entre 0'1 y 0'4), ricas en aluminio e hierro; con más de 1'66 átomos de Al y Fe en la capa octaédrica, y pobres en magnesio; con menos de 0'66 átomos

de Mg. La carga interlamina se sitúa entre 0'3 y 0'6, siendo el catión dominante potasio. A estas esmectitas las denominaremos a partir de ahora beidellitas férricas (análisis 1 al 5 de la tabla 2 y grupo A de la Fig. 2). Entre ellas se incluyen algunos términos nontroníticos con más de 0'66 átomos de Fe^{3+} octaédrico.

Hay un segundo grupo de esmectitas que presentan un grado de sustitución tetraédrica similar al anterior, pero que se caracteriza por presentar una capa octaédrica en la que la suma de los cationes trivalentes (Al+Fe) se sitúa entre 1'33 y 1'66, al tiempo que el contenido de magnesio aumenta hasta situarse entre 0'66 y 1 átomo de Mg. A estas esmectitas las llamaremos beidellitas magnésicas (análisis 6 al 10 de la tabla 2 y grupo B de la Fig. 2).

Por último, también se han encontrado esmectitas con un déficit de carga tetraédrica variable entre 0'1 y 0'58 que son ricas en

magnesio, con 1 a 2 átomos de Mg octaédrico y que poseen hierro y aluminio en cantidades moderadas, entre 0'66 y 1'33 átomos de Al+Fe en la capa octaédrica; a estas esmectitas las nombraremos saponitas aluminico-férricas (análisis 11 al 15 de la tabla 2 y grupo C de la Fig.2).

En conjunto podemos decir que, si bien la mayor parte de las esmectitas analizadas muestran un grado de sustitución tetraédrica similar, la composición química de la capa octaédrica es muy variable. Así, además de las esmectitas dioctaédricas, con más de dos tercios de los huecos octaédricos ocupados por Al+Fe (Weaver & Pollard, 1973), que nosotros hemos separado según su contenido de magnesio en beidellitas férricas o magnésicas y además de algunas esmectitas clásicamente trioctaédricas, con más de 1'83 átomos de Mg (Foster, 1960), existen otras esmectitas que caen dentro del dominio di-trioctaédricas. Esmectitas con composiciones semejantes a estas últimas ya han sido descritas por otros autores (Trauth, 1977; Paquet et al., 1987 y Duplay, 1989). De hecho Paquet et al. (op. cit.), con análisis puntuales de partículas aisladas semejantes a los aquí realizados, encuentran composiciones octaédricas de las esmectitas que van de forma continua desde el polo dioctaédrico al trioctaédrico, lo que les lleva a proponer una ampliación de los límites clásicamente admitidos.

Origen de las esmectitas.

Las esmectitas de tipo beidellita férrica están presentes en todas las secuencias si bien en proporciones diferentes. Así, son las únicas esmectitas de las margas de las series de Coscojar y Garrucha y son las más abundantes en las series de Los Yesos, Cariatiz y Sorbas. Estas series son las que muestran ausencia o un bajo contenido de paligorskita y en ellas las esmectitas son el componente fundamental de la fracción arcilla. Todos estos hechos, unido a que estas secuencias son las de mayor carácter detrítico, nos hace pensar que han sido heredadas a partir

de suelos desarrollados en áreas circundantes. El origen detrítico de las beidellitas aluminico-férricas ha sido puesto de manifiesto por muchos autores (Thiry y Trauth, 1976; Trauth, 1977; Thiry, 1981; Chamley, 1989).

Las beidellitas magnésicas están presentes sobre todo en las series de GP, CT, CTB, CV, LP, CUA, LM y ZR. En estas series se ha comprobado, mediante un estudio geoquímico de la fracción arcillosa de los sedimentos, el mayor contenido de magnesio en el medio de depósito (Sánchez Beilón et al., 1994). Igualmente en estas series es donde se alcanzan los mayores porcentajes de paligorskita (Tabla 1). Esto nos lleva a pensar que en medios confinados con una alta concentración de magnesio se habrían originado las beidellitas magnésicas por transformación a partir de beidellitas férricas.

En estas mismas secuencias se han encontrado algunas esmectitas de tipo saponita aluminica, asociadas directamente con paligorskita. Para estas esmectitas se propone un origen de neoformación en medios alcalinos ricos en Mg en los que según Weaver y Beck (1977) un valor de pH inferior a 8 favorece su formación. La presencia de interestratificados I-S de tipo ilita-beidellita magnésica o ilita-saponita-aluminica sería un testigo de transformaciones de ilitas a esmectitas en estos medios ricos en magnesio.

Por último, también se ha encontrado beidellitas magnésicas y saponitas aluminicas en las areniscas (y no en las margas) de los olistostromas de Coscojar y Garrucha en la cuenca de Vera. Estas esmectitas también están presentes en las turbiditas tortonienses infrayacentes a la serie del cerro Coscojar, con las cuales se relacionan genéticamente los cuerpos areniscosos de los olistostromas, tal y como se ha puesto de manifiesto a la hora de estudiar el origen de la clinoptilolita encontrada en ambas (Sánchez Bellón, 1992). Todo esto, unido al carácter detrítico de las dos series, nos hace descartar la herencia de estas esmectitas a partir de suelos desarrollados en áreas circundantes, pues de ser así se encontrarían igualmente en las

margas de sendas series. Antes al contrario, la asociación con clinoptilolita y ópalo CT y la cercanía a coladas de veritas nos hace pensar en un origen para estas esmectitas magnésicas a partir de la alteración de rocas volcánicas durante la diagénesis.

En resumen, podemos decir que las esmectitas halladas en los sedimentos estudiados se han podido originar a partir de cuatro procesos. En primer lugar, herencia de beidellitas Fe a partir de suelos situados en áreas emergidas próximas. En segundo lugar, neoformación de saponitas aluminicas en medios ricos en magnesio y con pH alcalino; en estos mismos medios se produciría la transformación a partir de beidellitas férricas en beidellitas magnésicas. Por último, ciertas esmectitas magnésicas se habrían formado por alteración durante la diagénesis de rocas volcánicas.

Agradecimientos.

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Andalucía a través del grupo de investigación nº 6005 y por la DGICYT a través del Proyecto de Investigación PB 920960.

Referencias.

- Barahona Fernández, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral, Secret. Public. Univ. Granada, 398 pp.
- Chamley, H. (1989). Clay Sedimentology. Springer-Verlag ed, Berlín, 623 pp.
- Díaz de Federico, A.; Torres-Roldán, R. y Puga, E. (1990). The rock-series of the betic substratum. *Doc. et Trav. IGAL*, **12 y 13**, 19-29.
- Duplay, J. (1988). Géochimie des argiles et géothermométrie des populations monominérales des particules. Thèse d'État. U.L.P. Strasbourg.
- Foster, M. (1960). Interpretation of the composition of trioctahedral micas: *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* **354-B**, 11-50.
- López Galindo, A.; Fernández-Segura, E.; Sánchez Navas, A.; Martínez Guerrero, M.J. y Ortega Huertas, M. (1989). Puesta a punto del microanálisis EDX con el microscopio electrónico de transmisión Zeiss EM 10C. *Rev. Soc. Esp. Geol.* **2(1-2)**, 153-159.
- Ott d'Estevou, P. y Montenat, C. (1990). Le bassin de Sorbas-Tabernas. *Doc. et Trav. IGAL*, **12 y 13**, 101-128.
- Ott d'Estevou, P.; Montenat, C. y Alvado, J.C. (1990). Le bassin de Vera-Garrucha. *Doc. et Trav. IGAL*, **12 y 13**, 165-187.
- Paquet, H.; Duplay, J.; Valleron-Blanc, M.M. & Millot, G. (1987). Octahedral composition of individual particles in smectite-palygorskite and smectite-sepiolite assemblages. Proc. VIIIth I.C.C., AIPEA, Denver 1985. Schult, Van Olphen and Mumpton eds. The clay minerals society, 73-77.
- Sánchez Bellón, A. (1992). Caracterización mineralógica y geoquímica del tránsito Mioceno-Plioceno en las cuencas de Vera y Sorbas (Almería). Tesis doc., Univ. de Granada, 291 pp.
- Sánchez Bellón, A.; Mosser, Ch.; Roquin, C. y Sebastian Pardo, E. (1994). Geochemical characterization of sedimentary basins by statistical analysis: The Mio-pliocene sequences of the Vera Basin, SE Spain. *Chemical Geology*, **116**, en 229-243.
- Schultz, L. G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierre Shale, *U.S. Geol. Surv. Profes. Paper*, **391-C**, 31 pp.
- Thiry, M. (1981). Sédimentation continentale et altérations associées: calcitisation, ferruginisations et silicification. Les argiles plastiques du Sparnacien du Bassin de Paris. *Sci. Géol., Mem.*, **84**, 173 pp.
- Thiry, M. & Trauth, N. (1976). Les sédiments paléocènes et éocènes inférieurs du Bassin

- de Paris. Rôle des argiles dans la rétention d'éléments traces. *Sci. Géol. Bull.*, **29**, 33-43.
- Trauth, N. (1977). Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. Bassin de Paris, de Moemoiron et de Salinelles (France). Jbel Ghassoul (Maroc) *Sci. Géol., Mém.* **49**, 203 pp.
- Volk, H.R. & Rondeel, H.E. (1964). Zur gliederung des jungtertiärs im Becken von Vera, Südostspanien. *Geol. Minjb.*, **43**, 310-315.
- Weaver, C.E. & Beck, K.C. (1977). Miocene of the S.E. USA: a model for chemical sedimentation in a perimarine environment. *Devlop. in Sedim.*, **22**, Elsevier Scientific Publishing Company., 234 pp.
- Weaver, C.E. & Pollard, L.D. (1973). The chemistry of clay minerals. Elsevier, 213 pp.

Recibido: Octubre 1994

Aceptado: Julio 1995

Mineralogía de las series miocenas y pliocenas en la cuenca de Sorbas (Almería).

Ángel SÁNCHEZ BELLÓN⁽¹⁾; José P. MORAL CARDONA⁽¹⁾; y Eduardo SEBASTIÁN PARDO⁽²⁾

⁽¹⁾Dpto. de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Cádiz. Apto N° 40 (Fac. de Ciencias) 11510 Puerto Real, (Cádiz).

⁽²⁾Dpto. de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n (Fac. de Ciencias) 18002 Granada.

Abstract: Five sequences dating from the Mio-Pliocene in the Sorbas basin (NE of Almería) were studied. The mineralogical content, as determined by X-ray diffraction, is principally phyllosilicates, calcite, dolomite, quartz and feldspars; the clay minerals of fraction $<2\mu\text{m}$ are smectites, illite, paragonite, kaolinite, chlorite, and palygorskite.

From the mineralogical studies and analysis of the crystallographic parameters of the phyllosilicates, information on the source area rocks was gained; these were related to the Nevado-Filábride complex, especially to those from the Mulhacén thrust nappe. However, phyllosilicates from the Alpujarride complex were also present in the Los Yesos section. From the study of the minerals formed in the basin, it was possible to differentiate various types of deposit environments, with differing degrees of confinement, influenced by either marine or continental waters. Finally, it has been deduced from the diagenetic minerals that the diagenetic conditions were situated about 45°C and 250 Kg/cm^2 , reached during the early compaction stage.

Key words: Clay mineralogy, source area, paleoenvironmental conditions, Miocene-Pliocene, Sorbas Basin, Betic Cordilleras.

Resumen: De la cuenca de Sorbas, situada al NE de Almería, se han estudiado cinco secuencias que abarcan una edad Mio-Pliocena. La asociación mineralógica fundamental, determinada mediante difracción de rayos X, está compuesta por filosilicatos, calcita, dolomita, cuarzo y feldespatos; los minerales de la arcilla de la fracción $<2\mu\text{m}$ son esmectitas, illita, caolinita, clorita, paragonita y palygorskita.

Del estudio de la mineralogía y del análisis de los parámetros cristalográficos medidos en los filosilicatos, se ha obtenido información acerca de las rocas de las áreas fuente, relacionándolas con rocas del complejo Nevado-filábride, concretamente pertenecientes al manto del Mulhacén. No obstante, en la serie de Los Yesos también se ha reconocido la presencia de filosilicatos procedentes del complejo Alpujarride. El estudio de los minerales formados en la cuenca ha permitido diferenciar distintos tipos de medios de depósito con mayor o menor grado de confinamiento y con influencia de aguas marinas o continentales. Por último, a partir de minerales diagenéticos, se deduce que las condiciones de diagénesis alcanzadas se situaban en torno a 45°C y 250 Kg/cm^2 , englobadas dentro de la etapa de compactación temprana.

Palabras clave: Mineralogía de arcillas, áreas fuente, condiciones paleoambientales, Mioceno-Plioceno, cuenca de Sorbas, Cordilleras Béticas.

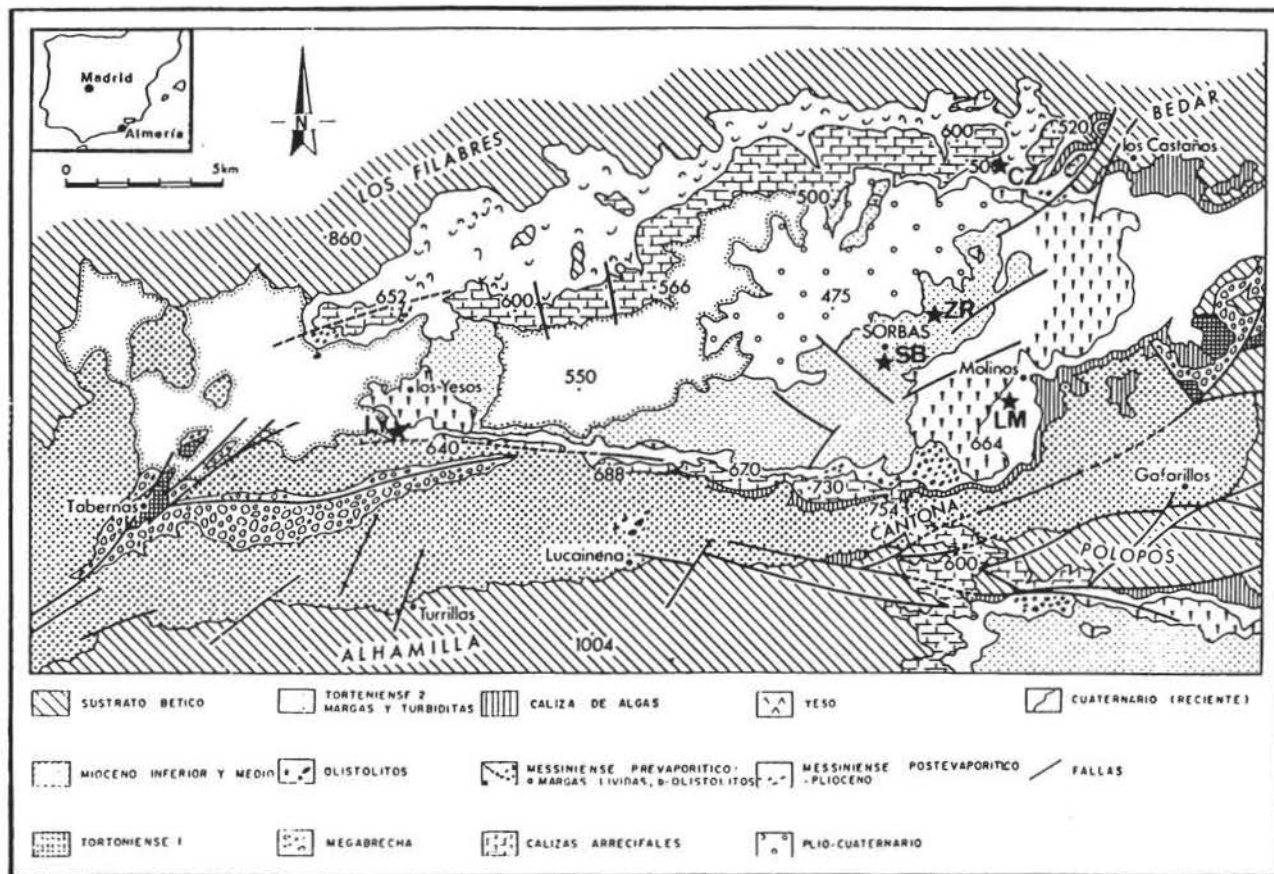


Figura 1. Esquema geológico de la cuenca de Sorbas y localización de los afloramientos muestreados. LY: Los Yesos, LM: Los Molinos del Río Aguas, CZ: Cariatiz, SB: Sorbas y ZR: Zorreras (Tomada de Ott d'Estevou & Montenat, 1990)

Introducción

La cuenca de Sorbas, situada en el SE de España a unos 40 Km de Almería, es una de las cuencas neógenas intramontañosas del sector oriental de las Cordilleras Béticas (Fig. 1). Estas cuencas se sitúan entre los bloques del basamento levantados como consecuencia del régimen compresivo desarrollado sobre todo al final del Serravallense en el contexto de la colisión europea-africana. Se comunica al NE con la cuenca de Vera a través del corredor de Almocaizar y al E se continúa con la depresión de Tabernas. Los depósitos terciarios se instalan sobre materiales metamórficos pertenecientes a las Zonas Internas de las Cordilleras Béticas, que, además, constituyen los relieves que la delimitan (Fig. 1). Al Norte, en las sierras de los Filabres y Bédar se sitúan materiales pertenecientes al complejo Nevado-Filábride; al Sur y SE, en las sierras de Alhamilla y Cabrera aparecen, además de las rocas nevado-filábrides, materiales del complejo Alpujárride.

Los sedimentos que rellenan la cuenca, cuyas edades abarcan desde el Burdigaliense hasta la actualidad, son predominantemente de carácter marino, si bien se intercalan algunos materiales producto de una sedimentación continental.

El estudio que aquí se aborda pretende contribuir desde el punto de vista mineralógico, a caracterizar las condiciones medioambientales de los distintos medios de depósito, conocer la influencia de las rocas madre sobre los sedimentos y localizar las áreas fuente de los materiales, así como a determinar el grado de diagénesis sufrido por los sedimentos. Todo ello durante un período geológico tan interesante como el tránsito Mioceno-Plioceno en el que se inscribe la crisis de la salinidad messiniense.

Contexto geológico

La cuenca de Sorbas se sitúa en la conjunción de dos dominios tectónicos diferentes de-

limitados por varios sistemas de fallas de desgarre. Por un lado, es la terminación del Corredor de las Alpujarras, a este sistema pertenecen las fallas de dirección aproximada E-W (fallas de Gafarillos, Lucainena y El Marchante) que constituyen un pasillo transcurrente de componente dextroso. Por otro lado, forma parte de la zona transcurrente Trans-Alborán a la cual pertenecen las fallas de componente sinextroso de dirección aproximada NE-SO (Tabernas, Sorbas y falla norte de Cabrera).

El sustrato sobre el que se sitúan está constituido por el apilamiento de mantos que según el grado metamórfico que presentan se dividen de muro a techo en tres conjuntos tectónicos (Aldaya *et al.*, 1979; Díaz de Federico *et al.*, 1990): Complejos Nevado-Filábride, Alpujárride y Maláguide.

En cuanto a los sedimentos, Völk & Rondeel (1964) realizan un trabajo clave en el que establecen las diferencias entre un Neógeno antiguo y Neógeno reciente para la cuenca de Vera, en función, sobre todo, de la ausencia o presencia de clastos mesometamórficos del complejo Nevado-Filábride respectivamente. Estas diferencias han sido posteriormente aceptadas por los autores que han estudiado las cuencas adyacentes. Tal es el caso de Ott d'Estevou, quien en 1980 y 1990 realiza dos trabajos básicos sobre la cuenca de Sorbas en los que estudia, sobre todo, los aspectos estratigráficos y sedimentológicos. El neógeno antiguo está formado por el Mioceno inferior y medio y se encuentra generalmente mal representado, en afloramientos dispersos y muy tectonizados, en relación, la mayor parte de las veces, con el zócalo metamórfico. El neógeno reciente lo componen el Mioceno superior y el Plioceno y constituye, junto al Cuaternario, la práctica totalidad de los materiales sedimentarios de esta cuenca.

Por lo que respecta a los sedimentos mio-pliocenos, pueden considerarse constituidos por la superposición de tres conjuntos. El primero, el Messiniense preevaporítico, es transgresivo y comienza con unas calizas de algas que se colocan sobre el Tortoniense, el

Mioceno inferior o incluso sobre el sustrato bético. A continuación una serie potente de margas pelágicas que contienen algunos bancos calcáreos y en su parte superior intercalaciones de laminas diatomíticas. Lateralmente, en zonas de borde, estas margas pasan a edificios arrecifales. El segundo conjunto es el Messiniense evaporítico, formado por depósitos de yeso en su mayor parte en facies selenita, si bien también hay niveles de yeso sacaroides. Finalmente, el tercer conjunto está constituido por materiales del Messiniense postevaporítico y el Plioceno pertenecientes a los miembros Sorbas y Zorreras. Se trata de una alternancia de calizas arenosas y margas arcillosas de tonos claros, seguida de una serie limosa rojiza con intercalaciones de calizas blancas y coronada por una molasa amarilla (Ott d'Estevou & Montenat, 1990).

Se han muestreado cinco secuencias, tres de ellas pertenecen al Messiniense preevaporítico, dos en posiciones centrales: series de Los Yesos (LY) y Los Molinos del Río Aguas (LM) y una en zona de borde de cuenca: serie de Cariatiz (CZ). Las otras dos son postevaporíticas: la serie de Sorbas (SB), que sigue siendo Messiniense y que se sitúa justo por encima de los yesos de Los Molinos del Río Aguas y la serie de Zorreras (ZR), que se superpone a la de Sorbas y que es la única que contiene el tránsito Mioceno-Plioceno (Fig 1).

Metodología

Se ha analizado mediante difracción de rayos X la mineralogía tanto global como de las fracciones arcilla y limo de unas cien muestras de las cinco series estudiadas. En primer lugar se ha analizado la muestra total en polvo desorientado y a continuación se procedió a la extracción de las fracciones $< 2\mu\text{m}$ y de $2\text{-}20\mu\text{m}$ por decantación y centrifugación tras descarbonatación de las muestras con ácido acético diluido. Los minerales de la arcilla han sido identificados mediante XRD en prepara-

ciones de agregado orientado (normales, saturados con etilenglicol, con dimetilsulfóxido y calentados a 550°C durante hora y media). La abundancia relativa de los diferentes minerales, tanto de la muestra total como de las fracciones arcilla y limo, han sido estimadas mediante la medición de las áreas de las reflexiones y usando los poderes reflectantes de Schultz (1964), Huertas (1969), Barahona (1974) y López Galindo (1986), corregidos para un difractor automático Phillips PW-1710. Dentro de los porcentajes de esmectitas se incluyen los contenidos de interestratificados I-S debido a que estos están ordenados al azar y forman una banda continua con las esmectitas. La medición del espaciado basal y de la cristalinidad de algunos de los filosilicatos se ha realizado de acuerdo con las condiciones experimentales descritas por Nieto *et al.* (1989).

Para confirmar la presencia de minerales a veces difíciles de identificar por XRD y para determinar la composición química de algunas fases minerales se ha utilizado microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) con sistemas acoplados de espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS). Los espectros químicos han sido recogidos por un sistema KEVEX 8000 acoplado a un TEM Zeiss EM 10C y por un sistema LINK acoplado a un TEMSCAN Jeol 1200 EX de acuerdo con López Galindo *et al.* (1989) y Sánchez Bellón (1992) respectivamente.

Resultados

La asociación mineralógica que constituye los sedimentos de las secuencias estudiadas puede decirse que, en general, y salvo pequeñas excepciones, está formada fundamentalmente por filosilicatos, carbonatos (calcita y dolomita), cuarzo y feldespatos (fig. 2 a 6). Otras fases se han encontrado de forma continuada como minoritarios y/o accesorios; éste es el caso del yeso, ópalo CT, ópalo A y halita. Por último,

goethita, rutilo, pirita y anfíboles aparecen puntualmente en algunas secuencias. Hay que señalar la existencia de depósitos evaporíticos de yeso existentes en el tránsito Mioceno-Plioceno, en concreto estos niveles se sitúan a techo de la serie de Los Yesos y entre las secuencias de Los Molinos del Río Aguas y de Sorbas. Se trata de yeso mayoritariamente en facies selenita, si bien también lo hay sacaróideo. Igualmente es de destacar la presencia de muestras constituidas mayoritariamente por ópalo A en tres de las secuencias (LY, LM y CZ). Estas muestras corresponden a las diatomitas que se depositaron en el Messiniense preevaporítico de esta depresión.

En principio es difícil establecer agrupaciones de secuencias en base a su mineralogía, ya que las diferencias existentes se combinan de forma dispar. A partir de los datos de mineralogía global podría hablarse de un polo con mayor cantidad de minerales detríticos, formado por las series de Los Yesos y Zorreras sobre todo; otro con mayor abundancia de minerales carbonatados, constituido por los cortes de Cariatz y Sorbas; y un tercero evaporítico que lo integran las secuencias de Los Molinos del Río Aguas y, de nuevo, Los Yesos.

Por lo que respecta a las fracciones arcilla y limo, la mineralogía de arcillas que constituyen los sedimentos estudiados se compone de esmectitas, illita, interestratificados illita-esmectita, caolinita, clorita, paragonita y paligorskita (Figuras 2 a 6). Las series preevaporíticas (LY, LM, y CZ) contienen una mayor cantidad de esmectitas (>50%) que las postevaporíticas, las cuales muestran los mayores porcentajes de illita (>40%). Caolinita y clorita están presentes en todas las series, si bien en muy pequeñas cantidades, siempre inferiores al 10% de media y en la mayoría de los casos menor del 5%; es en las series postevaporíticas de Sorbas y Zorreras donde se alcanzan los máximos de estos minerales, cercanos al 20%. En todas las series se ha detectado paragonita, si bien en esta fracción menor de 2 μm , únicamente está presente en forma de trazas. El

contenido de paligorskita varía entre la presencia a nivel de trazas de las series de Los Yesos y Sorbas y porcentajes del 5 al 10% en el resto de las series. Es de destacar el aumento de este mineral al techo de la serie de Zorreras, donde llega a formar incluso hasta el 60% de la fracción < de 2 μm .

Mediante el estudio de la composición química de las esmectitas se han diferenciado tres tipos de las mismas. Todas ellas presentan un grado de sustitución tetraédrica variable y en función del contenido de la capa octaédrica pueden clasificarse como beidellitas férricas, beidellitas magnésicas y saponitas aluminicas (Sánchez Bellón *et al.*, 1995).

Referente a la fracción limo podemos indicar que no hay diferencias notables de una secuencia a otra. En esta fracción se concentran los minerales de origen detrítico: illita (65%), paragonita, caolinita y clorita (que aquí llegan al 5% de media). Existen esmectitas en todas las series con valores que oscilan al rededor del 25% de esta fracción, en la cual no se han identificado interestratificados.

En cuanto a los parámetros cristalográficos, medidos en todas las muestras analizadas, podemos decir que las cristalinidades encontradas tanto en illita y paragonita como en clorita son bastante altas, sobre todo en la fracción limo, en la que los valores oscilan entre 0°15 a 0°20'20 para la illita, 0°16 a 0°22'20 para la paragonita y en torno a 0°20'20 para las cloritas, todas ellas propias de rocas metamórficas, lo cual indica claramente su origen detrítico. Los valores de menor cristalinidad se han medido en las illitas de la fracción <2 μm , si bien nunca llega a ser baja (siempre < 0°40'20), esta menor cristalinidad sería reflejo de una mayor facilidad de las partículas de menor tamaño para degradarse durante el transporte. Los espaciados basales medidos en los tres minerales presentan valores bastante uniformes. Para la clorita varían desde 14'14 a 14'30 Å y para la illita oscila en la mayoría de las secuencias entre 9'960 y 9'965 Å; sólo para la serie de Los Yesos (LY) este espaciado es algo mayor (9'980 Å).

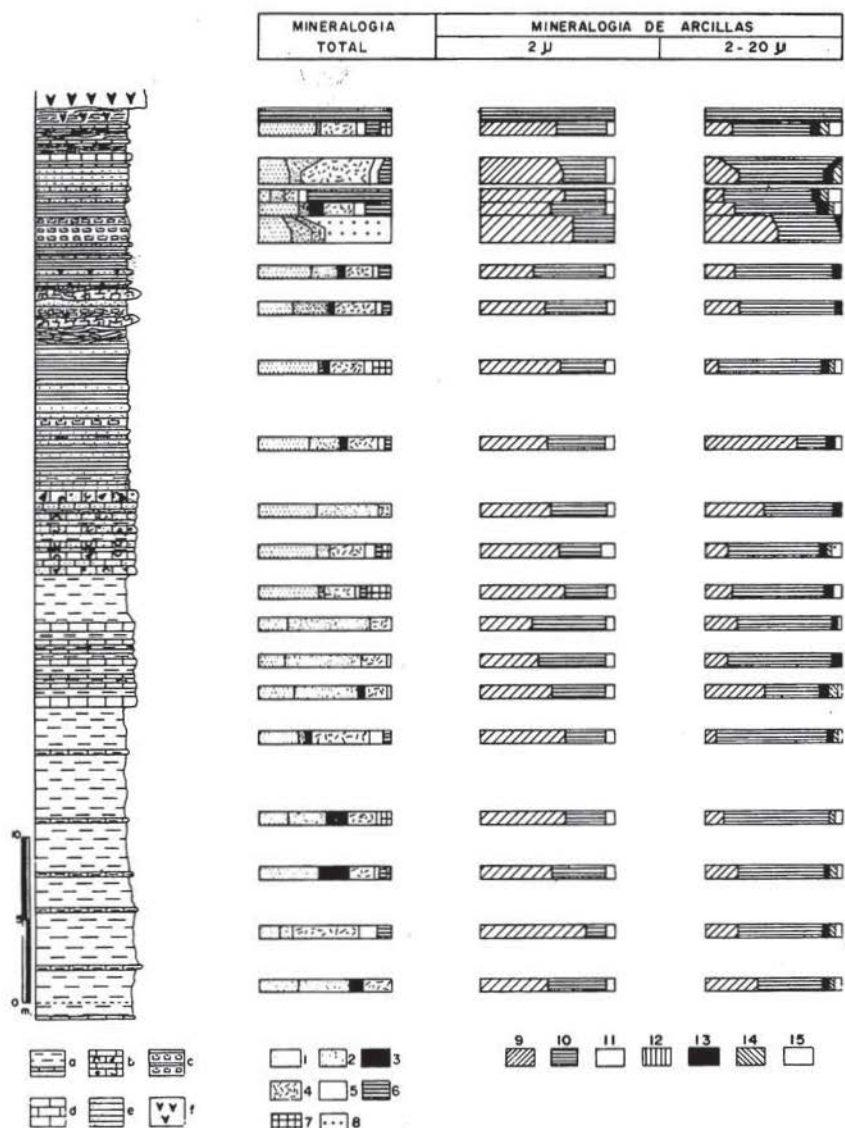


Figura 2. Litología y mineralogía global y de arcillas de la serie de Los Yesos. a: margas y margocalizas, b: calcarenitas, c: laminas con niveles de diatomitas, d: calizas, e: limos y arenas, f: yesos; 1: filosil., 2: calcita, 3: dolomita, 4: cuarzo, 5: feldesp., 6: yeso, 7: halita, 8: ópalo A, 9: esmect., 10: illita, 11: caol + clorita, 12: palig., 13: parag., 14: caolinita, 15: clorita. (Columna estratigráfica tomada de Ott d'Esteveu & Montecat, 1990)

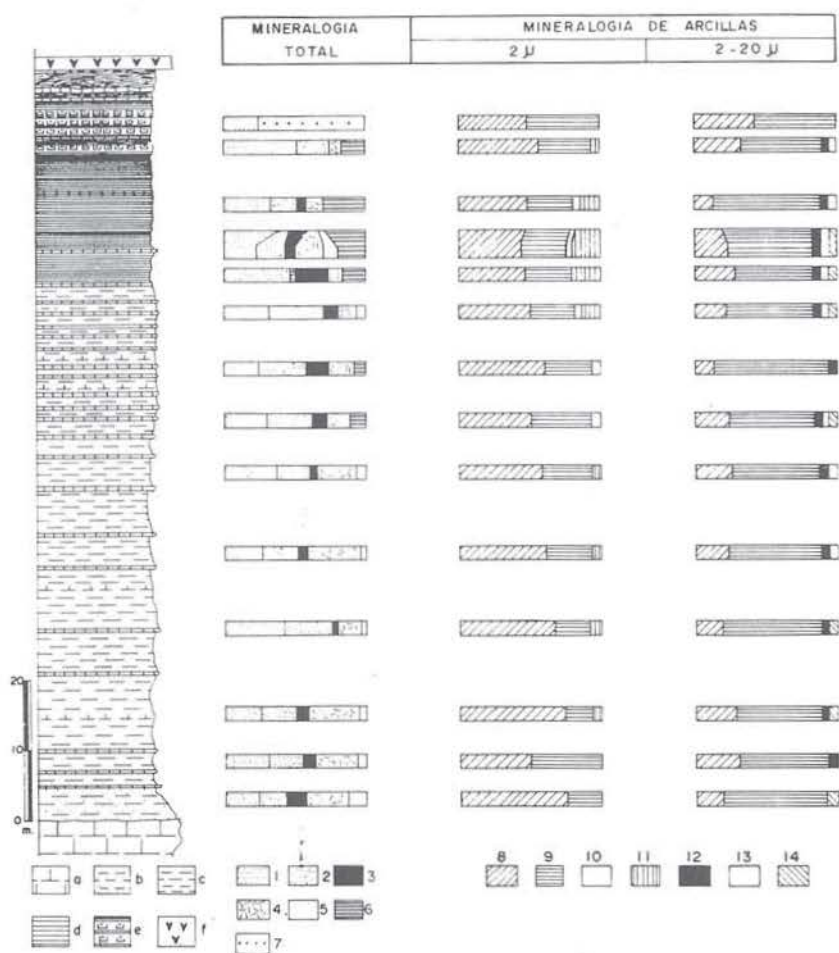


Figura 3. Litología y mineralogía global y de arcillas de la serie de Los Molinos del Río Aguas. a: calizas de algas, b: margas limosas, c: margas, d: laminitas, e: niveles de diatomitas, f: yesos; 1: filosil., 2: calcita, 3: dolomita, 4: cuarzo, 5: feldesp., 6: yeso, 7: ópalo A; 8: esmect. 9: illita, 10: caol + clorita, 11: palig. 12: paragon. 13: clorita, 14: caolinita. (Columna estratigráfica tomada de Ott d'Estevou & Montenat, 1990)

En cuanto a la paragonita se ha medido el incremento angular 2θ entre las reflexiones 00,10 de la illita y de la paragonita, el cual está comprendido para las muestras estudiadas entre $1'61$ y $1'78 \text{ \AA}$, si bien hay que hacer notar que la única serie que presenta valores superiores a $1'70 \text{ \AA}$ es la serie de Los Yesos (LY).

Discusión y conclusiones

Área fuente de los materiales

Del estudio de la mineralogía global y de la mineralogía de arcillas, así como del análisis de los parámetros cristalográficos medidos en filosilicatos, se pueden obtener una serie de

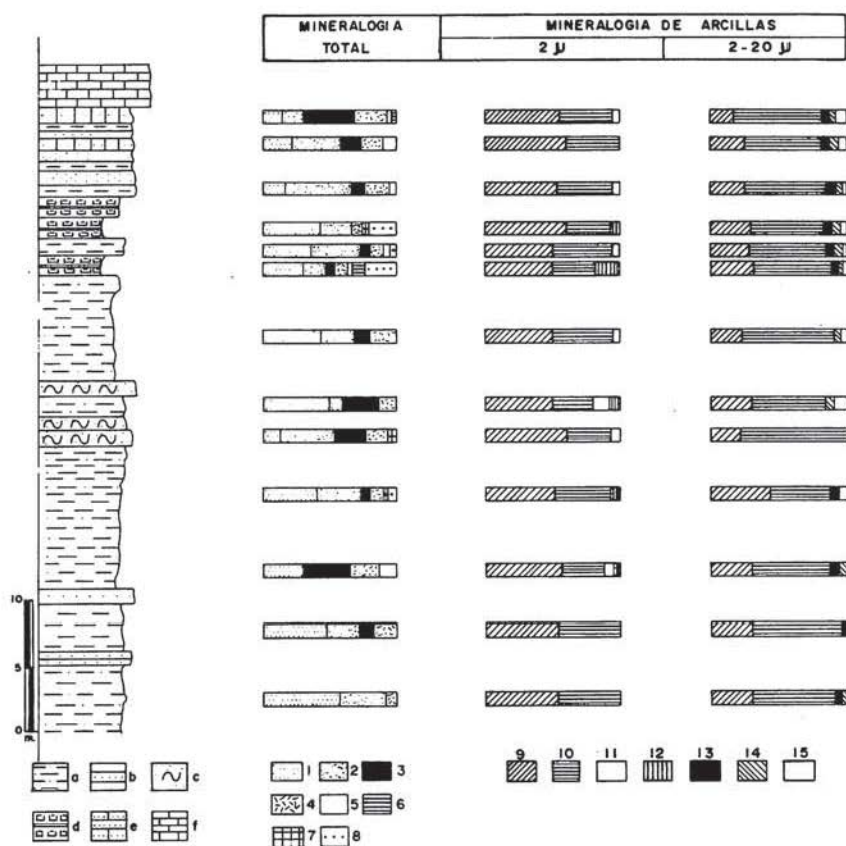


Figura 4. Litología y mineralogía de la secuencia de Cariatiz. a: margas y margas limosas, b: arenas, c: limos, d: laminitas con niveles de diatomitas, e: calizas arenosas, f: calizas arrecifales. 1: filosilicatos, 2: calcita, 3: dolomita, 4: cuarzo, 5: feldesp., 6: yeso, 7: halita, 8: ópalo A, 9: esmect. 10: illita, 11: caol + clorita, 12: palig. 13: parag. 14: caolinita, 15: clorita.

consideraciones acerca de las rocas de las áreas fuente.

La alta cristalinidad de la illita, clorita y paragonita sitúa su zona de procedencia en las rocas metamórficas que constituían los relieves emergidos circundantes. Igualmente el estudio de la relación de intensidades de las reflexiones basales de las micas indica un carácter fengítico de las mismas, propia de la mayoría de las

moscovitas de las Cordilleras Béticas (Martín Ramos, 1976).

Comparando los datos del espaciado basal de las micas aquí estudiadas con los proporcionados por Martín Ramos (1976), Nieto García (1983) y Nieto *et al.* (1989) relativos a rocas de la Zona Bética "sensu stricto", es factible proponer algunas conclusiones acerca de su procedencia. A fin de comprobar si era correcta la

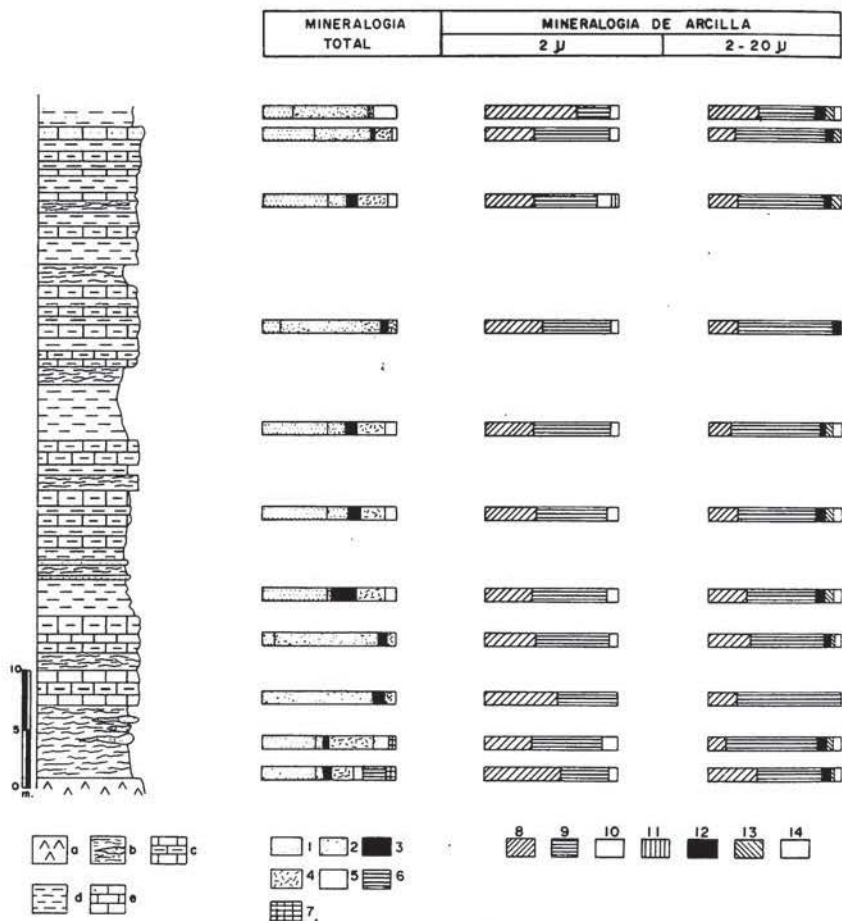


Figura 5. Serie estratigráfica y mineralogía de la serie de Sorbas. a: yesos, b: laminitas, c: calizas y margocalizas, d: margas e: calizas arenosas; 1: filosil., 2: calcita, 3: dolomita, 4: cuarzo, 5: feldesp., 6: yeso, 7: halita; 8: esmect. 9: ilita, 10: caol + clorita, 11: palig. 12: parag. 13: caolinita, 14: clorita.

comparación de parámetros medidos en los materiales de la cuenca de Sorbas con los de materiales de la zona central de las Cordilleras Béticas, calculados por los autores citados, se ha realizado la medición de los mismos en materiales metamórficos de los complejos Nevado-Filábride y Alpujárride de las zonas orientales de las Cordilleras Béticas obteniendo como resultado la total aplicabilidad de los

trabajos citados a las zonas estudiadas. Así pues, el espaciado basal de las micas, que oscila para la mayoría de las secuencias entre 9.960 y 9.965 Å, es propio de los hallados por los autores mencionados en micas del complejo Nevado-Filábride de las Cordilleras Béticas, y más concretamente del manto del Mulhacén. Para la serie LY el espaciado es algo mayor (9.980 Å), lo que significaría que parte de las

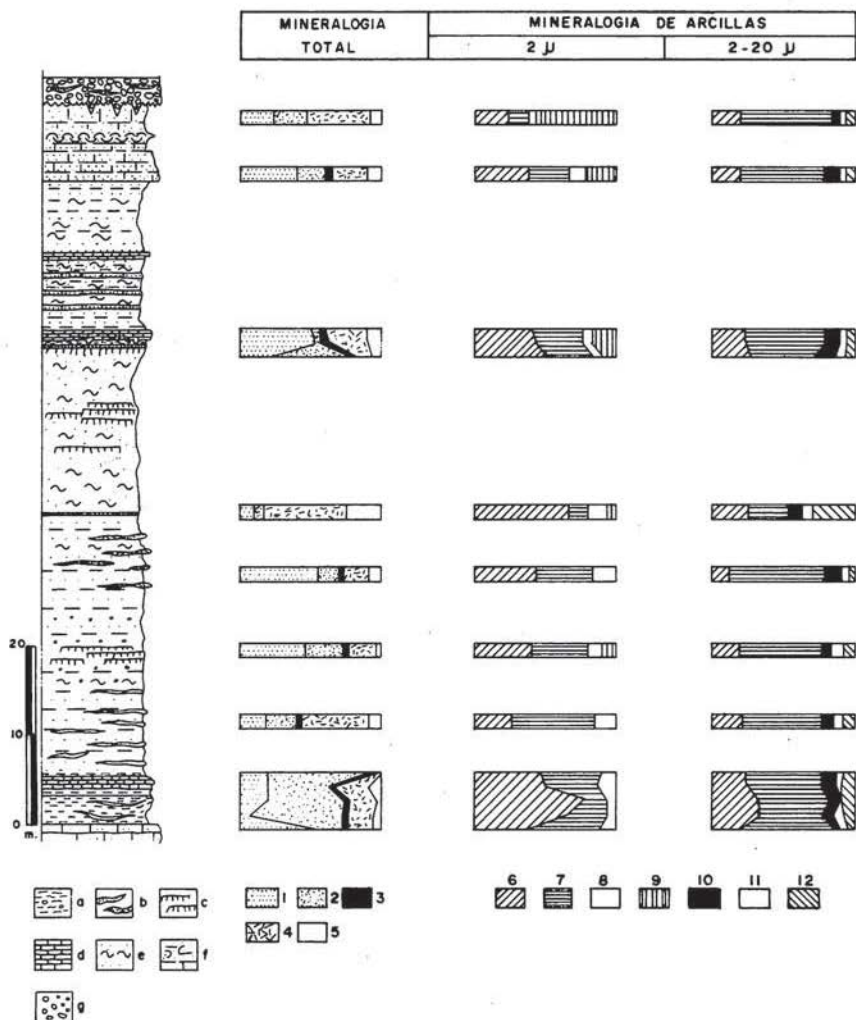


Figura 6. Columna estratigráfica y mineralogía, tanto global como de arcillas, de la serie de Zorreras. a: margas y margas arenosas, b: arenas, c: paleosuelos d: calizas blancas lagunares, e: limos rojos, f: calizas arenosas y molasa amarilla, g: conglomerados. 1: filosil., 2: calcita, 3: dolomita, 4: cuarzo, 5: feldesp.; 6: esmect. 7: illita, 8: caol + clorita, 9: palig. 10: parag. 11: clorita, 12 caolinita. (Columna estratigráfica tomada de Ott d'Estevou & Montenat, 1990)

ilitas procederían de las filitas alpujárrides. El valor del espaciado basal de las cloritas (14.14 a 14.30 Å) sitúa también su procedencia en el complejo Nevado-Filábride dado que los mate-

riales alpujárrides no suelen mostrar espaciados superiores a 14.15 (Nieto García, 1983). Por lo que respecta a la paragonita y su espaciado basal, podemos decir que, en las Cordilleras

Béticas, este mineral se ha identificado en materiales pertenecientes al complejo Nevado-Filábride (Martín Ramos, 1976), y en materiales pertenecientes al complejo Alpujárride (Martín Ramos, 1976; Nieto García, 1983). Dentro de este complejo se ha encontrado paragonita tan sólo en las filitas y esquistos verdes, ya que en los micaesquistos ha sido destruida debido a que el grado de metamorfismo ha sobrepasado las condiciones de estabilidad de este mineral (Martín Ramos, 1976). En una representación binaria de los espaciados basales de illita y paragonita, los puntos correspondientes a las muestras estudiadas se situarían dentro del campo perteneciente a rocas nevado-filábrides del manto del Mulhacén, si bien muy cerca del límite de las filitas alpujárrides. Mucho más definitivo en este sentido es la utilización del incremento angular 2θ de las reflexiones d_{0010} de la illita y la paragonita, que para los sedimentos estudiados oscila entre 1.61 y 1.78. Estos valores son indicativos de una procedencia de las micas a partir del manto del Mulhacén del complejo Nevado-Filábride para todas las secuencias a excepción de la serie LY; única que presenta un valor medio superior a 1.7 (1.723), más propio de las filitas alpujárrides (Martín Ramos, 1976).

Se deduce pues que los parámetros cristalográficos de los minerales de la arcilla heredados (illita, paragonita y clorita) relacionan a éstos con rocas del complejo Nevado-Filábride, concretamente con rocas del manto del Mulhacén. No obstante, en la serie de Los Yesos, también se ha reconocido la presencia de filosilicatos procedentes del complejo Alpujárride.

Hay que precisar que durante el tránsito Mioceno-Plioceno, la cuenca de Sorbas estaba limitada en el margen norte por el complejo Nevado-Filábride y en el borde sur se situaban depósitos tortonienses (turbiditas, conglomerados y megabrechas) constituidos fundamentalmente por cantos procedentes de este mismo complejo. La aparición en la serie de Los Yesos de materiales alpujárrides se debería, bien a una

mayor abundancia de cantos de este complejo en los depósitos tortonienses del sector occidental de la cuenca; bien a que la emersión de los sedimentos tortonienses en la zona oeste se produjo más tarde, lo que permitió que en el Messiniense inferior llegaran a la zona de Los Yesos aportes procedentes de los relieves alpujárrides situados al Sur.

Medio de depósito

La caracterización del medio de depósito en el que tuvo lugar la sedimentación de los materiales se ha basado principalmente en los minerales de neoformación, ya que sus condiciones genéticas serían las dominantes en la cuenca.

La composición química de los tres tipos de esmectitas encontradas y su relación con otros minerales nos permite proponer para cada uno de ellos una génesis diferente. El primer grupo de esmectitas, tipo beidellitas férricas, están presentes en todas las secuencias, si bien, en proporciones diferentes. Así, son las más abundantes en las series de Los Yesos, Cariatiz, Sorbas y parte baja de Zorreras. Estos niveles son los que muestran ausencia o un menor contenido de paligorskita, y en ellos las esmectitas son el componente fundamental de la fracción arcilla. El origen detrítico de las beidellitas férricas ha sido puesto de manifiesto por muchos autores (Trauth, 1977; Thiry, 1981; Chamley, 1989). De hecho, algunas de estas secuencias son las de mayor carácter detrítico, lo cual nos hace pensar que han sido heredadas a partir de suelos desarrollados en áreas circundantes y por lo tanto no nos darán información del medio de depósito. El segundo grupo de esmectitas, beidellitas magnésicas, se habrían formado a partir de estas beidellitas detríticas en medios más confinados con una alta concentración de magnesio. Estas esmectitas están presentes, sobre todo, en las series de Los Molinos del Río Aguas (LM) y en la parte alta de Zorreras (ZR), en las cuales análisis geoquímicos de la fracción arcillosa han puesto de manifiesto un mayor contenido de magnesio

(Sánchez Bellón, 1992). En estas mismas secuencias se han encontrado algunas esmectitas de tipo saponita alumínica, asociadas también con paligorskita. Para estas esmectitas se propone un origen de neoformación en medios alcalinos ricos en Mg en los que según Weaver & Beck (1977) un valor de pH inferior a 8 favorece su formación.

Otro mineral que en parte también ha sido formado en el medio es la paligorskita. Ésta se habría formado bien por neoformación, bien por transformación a partir de esmectitas magnésicas en algunos niveles de la serie de Los Molinos y sobre todo en el techo de la serie de Zorreras, en donde alcanza hasta el 60% de la fracción arcilla (Fig. 6); aquí se ha puesto de manifiesto mediante microscopía electrónica como las fibras de paligorskita crecen a partir de los bordes de esmectitas magnésicas (Fig. 7). Un segundo tipo de paligorskita sería la encontrada, casi siempre a nivel de trazas, en el resto de los niveles (series de Los Yesos, Cariatiz, Sorbas y los dos tercios inferiores de Los Molinos y Zorreras). En este caso no se relaciona con esmectitas magnésicas, sino con niveles de paleosuelos rojos con costras calcáreas, lo cual parece dejar claro su origen detrítico a partir de suelos de los relieves circundantes.

Estos datos contribuyen a diferenciar distintos tipos de medios de depósito. Durante el Messiniense preevaporítico, serie de Los Yesos, Los Molinos y Cariatiz, se produce un aumento del confinamiento tal y como indica la presencia de esmectitas magnésicas y los niveles de laminillas de diatomitas que reflejan una baja tasa de sedimentación en un medio de poca energía. En el centro de la cuenca, series de LY y LM, este confinamiento, que debió de ir unido a un aumento de la salinidad, es preludio de una sedimentación evaporítica que origina los potentes depósitos de yesos que se encuentran en ambas series. En algunos niveles de la serie de Los Molinos debieron de alcanzarse las concentraciones iónicas necesarias para la formación de paligorskita a partir de esmectitas magnésicas. Por contra en zonas de borde como

Cariatiz, el confinamiento, que debió de ir unido a un descenso de la salinidad, es seguido de un medio en el que se implantan arrecifes de corales tal y como atestiguan las calizas arrecifales que coronan la serie. Ambos tipos de sedimentación se enmarcan en el contexto de descenso del nivel del mar que origina la progradación de los arrecifes hacia el Sur y la formación de subcuencas en las zonas más deprimidas.

En el Messiniense postevaporítico tiene lugar la subida del mar en la cuenca de Sorbas instaurándose una sedimentación marina durante un período de tiempo en el que se deposita la serie de Sorbas con alternancia de calizas arenosas y margas arcillosas (Ott d'Estevou, 1980 y Ott d'Estevou & Montenat, 1990). A continuación la serie de Zorreras marca el paso a un medio fuertemente influenciado por agua dulce, en el que se depositan limos rojos en un medio probablemente fluvial (Ott d'Estevou, op. cit.). En estos limos se encuentra la paligorskita asociada a suelos calcáreos. En la parte alta de la serie, una lumaquela registra la transgresión pliocena. Las condiciones energéticas indicadas por la lumaquela debieron de

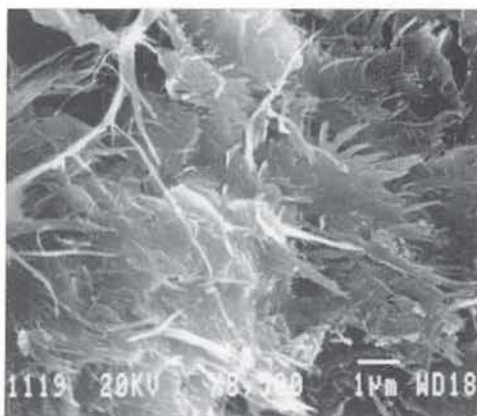


Figura 7. Microfotografías de SEM de fibras de paligorskita que crecen a partir de láminas de esmectitas magnésicas.

durar poco tiempo pues el nivel inmediatamente superior presenta gran cantidad de paligorskita (60 % de la fracción arcilla) formada en el propio medio tal y como se deduce de su crecimiento a partir de esmectitas magnésicas (Fig. 7). Esto nos sitúa en unas condiciones de gran confinamiento en un medio calmado con alta concentración de sílice y magnesio.

Grado de diagénesis

Sobre la historia sufrida por los materiales tras su sedimentación en la cuenca de Sorbas podemos hacer algunas consideraciones a partir de los minerales que han sido afectados por procesos diagenéticos. La presencia de esmectitas y paligorskita ya nos indica que no se han alcanzado estadios avanzados de la diagénesis en los cuales se hubieran desestabilizado; Mufler & White (1969) y Velde (1977) establecen el límite de estabilidad de ambos minerales en torno a los 80°C. Por otra parte, la formación de ópalo CT a partir de sílice biogénica durante la diagénesis implica que se alcancen temperaturas entre 45 y 69°C y la presión entre 250 y 660 Kg/cm² (Aoyagi & Kazama, 1980). Al encontrarse ópalo CT junto a ópalo A las condiciones de diagénesis debieron situarse en torno al límite de transformación del ópalo A en ópalo CT, es decir, 250 Kg/cm² y 45°C, correspondientes al límite entre las zonas A y B de la etapa de compactación temprana, Etapa I, de Aoyagi y Kazama.

Agradecimientos.

Este trabajo ha sido financiado por la Junta de Andalucía a través de los grupos de investigación n° 6005 y n° 4065 y por la DGICYT a través del Proyecto de Investigación PB 920960.

Referencias

Aldaya, F.; García Dueñas, V. & Navarro Vila, F. (1979). Los mantos alpujárrides del tercio

central de las Cordilleras Béticas. Ensayo de correlación tectónica de los Alpujárrides. *Acta Geol. Hisp.*, **14**, 154-166.

- Aoyagi, K. & Kazama, T. (1980). Transformational changes of clay minerals, zeolites and silica minerals during diagenesis. *Sedimentology*, **27**, 179-188.
- Barahona Fernández, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral, Secret. Public. Univ. Granada, 398 pp.
- Chamley, H. (1989). *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag Berlín, 623 pp.
- Díaz de Federico, A.; Torres-Roldán, R. & PUGA, E. (1990). The rock-series of the betic substratum. *Doc. et Trav. IGAL*, **12 y 13**, 19-29.
- Huertas, F. (1969). Los minerales fibrosos de la arcilla. Su genética en cuencas sedimentarias españolas y sus aplicaciones tecnológicas. Tesis Doctoral, Univ. Granada.
- López Galindo, A. (1986). Las facies oscuras del Cretácico medio en la zona subbética. Mineralogía y sedimentación. Tesis doctoral, Secret. Public. Univ. Granada, 267 pp.
- López Galindo, A.; Fernández-Segura, E.; Sánchez Navas, A.; Martínez Guerrero, M.J. & Ortega Huertas, M. (1989). Puesta a punto del microanálisis EDX con el microscopio electrónico de transmisión Zeiss EM 10 C. *Rev. Soc. Esp. Geol.*, **2** (1-2), 153-159.
- Martín Ramos, D. (1976). Las micas de las Cordilleras Béticas. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 244 pp.
- Nieto, F. & Rodríguez Gallego, M. (1980). Alteración experimental de cloritas. *Anales de la Real Soc. Esp. Fis. y Quim.*
- Nieto García, F.; Ortega Huertas, M. & Velilla, N. (1989). Some crystallochemical and petrographic criteria for determining source rocks and sedimentary processes. The example of neogene deposits of the

- alpujaran corridor (Betic Cordillera, SE Spain). *Clay Minerals*, **24**, 603-619.
- Ott d'Estevou, P. (1980). Evolution dynamique de bassin néogène de Sorbas (Cordillère Bétiques. Espagne. Thèses, *Doc. et trav. IGAL*, **1**, Paris, 264 pp.
- Ott d'Estevou, P. & Montenat, C. (1990). Le bassin de Sorbas-Tabernas. *Doc. et Trav. IGAL*, **12 y 13**, 101-128.
- Sánchez Bellón, A. (1992). Caracterización mineralógica y geoquímica del tránsito Mioceno-Plioceno en las cuencas de Vera y Sorbas (Almería). Tesis doc., Univ. de Granada, 291 pp.
- Sánchez Bellón, A.; Moral Cardona J.P. y Sebastián Pardo, E. (1995). Estudio composicional y genético de las esmectitas del tránsito Mioceno-Plioceno de las cuencas de Vera y Sorbas (Almería). *Rev. Soc. Esp. Min.* **18**, p 9-18.
- 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.
- Thiry, M. (1981). Sédimentation continentale et altérations associées: calcitisation, ferruginisations et silicification. Les argiles plastiques du Sparnacien du Bassin de Paris. *Sci. Géol. Mem.*, **84**, 173 pp.
- Trauth, N. (1977). Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. Bassin de Paris, de Moemoiron et de Salinelles (France), Jbel Ghassoul (Maroc). *Sci. Géol. Mém.*, **49**, 203 pp.
- Velde, B. (1985). Clay Minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence. *Develpt. in Sedim.*, **40**, Elsevier, 427 pp.
- Völk, H.R. & Rondeel, H.E. (1964). Zur gliederung des jungtertiärs im Becken von Vera, Südospanien. *Geol. Minjb.*, **43**, 310-315.
- Weaver, C.E. & Beck, K. (1977). Miocene of the S.E. USA: a model for chemical sedimentation in a perimarine environment. *Devlop. in Sedim.*, **22**, Elsevier Scientific Publishing Company., 234 pp.

Recibido: Diciembre 1994

Aceptado: Julio 1995

Caracterización de ladrillos de Monumentos Mudéjares en Calatayud, Zaragoza. Composición mineralógica y datación por termoluminiscencia.

M^a Pilar LAPUENTE MERCADAL ⁽¹⁾; M^a Pilar RAMIREZ INGLES ⁽¹⁾ y Peter CLARK ⁽²⁾

(1) Area Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad de Zaragoza. 50.009 ZARAGOZA

(2) The Research Laboratory for Archaeology. Oxford University. OXFORD OX1 3QJ England.

Abstract: Described in this paper are the mineralogical and textural characteristics of bricks and mortar of three Mudejar Monuments from Calatayud (Zaragoza). These ceramic elements belong to areas which are thought to be different in chronology. Six main groups have been distinguished by optical microscopy and X-Ray Diffraction. One sample of each group was submitted to thermoluminescence analysis to investigate the age difference between the bricks. The TL dates obtained range from the 14th to 19th centuries AD. With some exceptions, the TL ages are younger than expected. It is postulated that late 18th and 19th century AD dates could have resulted from dating bricks associated with later restoration work. Mortar composition and texture are similar in each zone studied regardless of brick chronology.

Key words: Archaeometry, ceramics, bricks, mortar, thermoluminescence.

Resumen: En este trabajo se estudian las características mineralógicas y texturales de ladrillos y morteros de Monumentos Mudéjares de Calatayud (Zaragoza). Estos elementos cerámicos forman parte de áreas con supuesta cronología diferente. Mediante Microscopía óptica y Difracción de Rayos-X se diferenciaron 6 grupos con características propias. Se analizó por termoluminiscencia una muestra de cada grupo para investigar la edad de los ladrillos. Los resultados de esta datación variaron entre los siglos XIV al XIX. En general, estas edades resultaron ser más recientes de las supuestas. No se descarta que los ladrillos de edades más recientes sean el resultado de reparaciones posteriores a su construcción. La composición y textura del mortero de unión de los ladrillos resultaron ser prácticamente iguales en todas las áreas estudiadas independientemente de la cronología de los ladrillos a los que cementan.

Palabras clave: Arqueometría, cerámicas, ladrillos, mortero, termoluminiscencia.

Introducción y objetivos

Entre los conjuntos arquitectónicos más representativos del Arte Mudéjar de Aragón, se encuentran las iglesias de San Andrés, San Pedro de los Francos y Santa María en Calatayud. Recientemente, estos Monumentos han sido

objeto de estudio para su restauración, estando en la actualidad en distintas fases de trabajo.

Con motivo de estas obras, se nos planteó la posibilidad de estudiar los elementos constructivos de estos Monumentos, con la finalidad de investigar las posibles diferencias composicionales entre ladrillos de supuesta cronología

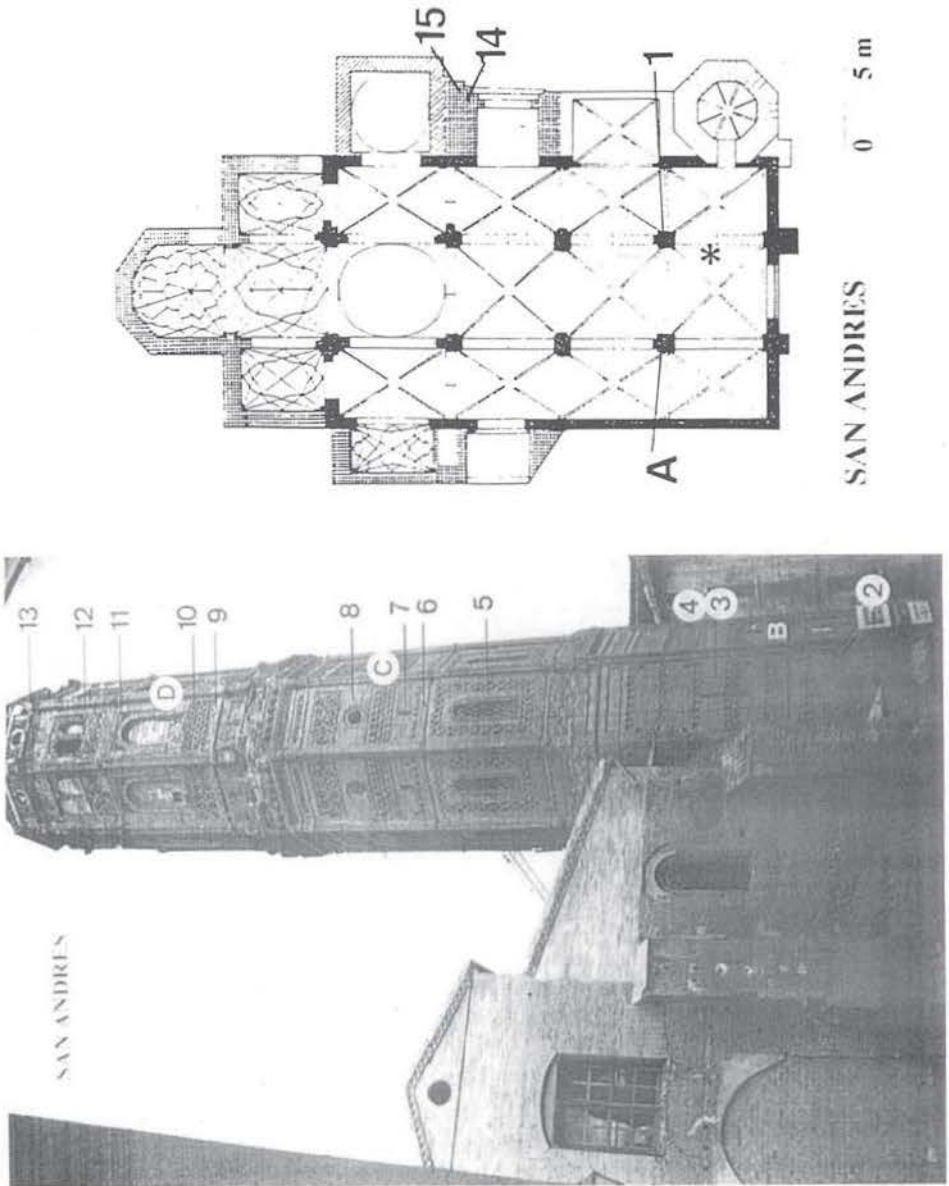


Figura 1. Iglesia de San Andrés. b) Planta según Borrás (1984).

Situación de las muestras estudiadas. Los números hacen referencian a la situación de los ladrillos y sus morteros estudiados. Las letras indican la localización de las muestras analizadas por TL. El asterisco (*) muestra la ubicación de la muestra de sustrato natural tomada por sondeo para el análisis de TL.

diferente. Así se marcó un triple objetivo: a) comparar la composición de los ladrillos de distintas partes de cada edificio, o entre conjuntos del mismo Monumento en los que se suponía una cierta diferencia cronológica en su construcción, especialmente en los elementos de las Torres; b) comparar la composición de los ladrillos de los distintos Monumentos estudiados; y c) comprobar si existía alguna relación entre composiciones diferentes y etapas constructivas diferenciadas. Respecto al estudio de los morteros se centró en contrastar si existía alguna relación entre posibles diferencias composicionales o texturales y su asociación con los ladrillos a los que cementan.

La Iglesia de San Andrés (Fig. 1) parece ser el Templo más antiguo de Calatayud. La parte superior de su torre octogonal mudéjar, el cuerpo de campanas, está fechada documentalmente en 1509, pero para el cuerpo inferior se baraja la hipótesis de ser más antiguo (siglo XIV) e incluso tratarse del alminar de una mezquita anterior. En el interior de la Iglesia, se reconocen varias fases constructivas, desde al menos el siglo XIV hasta el siglo XVI. El conjunto está siendo restaurado, no descartándose que algunas zonas hayan sido reparadas con posterioridad a su construcción.

La Iglesia de San Pedro de los Francos (Fig. 2) parece ser del siglo XIV, con planta de salón y portada gótica. Su carácter mudéjar queda patente en la decoración de ladrillo de los tres ábsides y en los esgrafiados policromados del interior. No está claro que su Torre, de planta cuadrada y estructura de alminar con ausencia de decoración de ladrillo, sea coetánea con la Iglesia, e incluso podría ser anterior.

En el Conjunto histórico-artístico de Santa María (Fig. 3) existen diversas etapas constructivas. El cuerpo de campanas de la Torre se cree

de los siglos XVI-XVII, sin embargo se carece de datación fiable para los cuerpos inferiores. Es posible que su construcción se iniciase en el siglo XIV ó XV. El claustro, considerado el de mayores dimensiones entre los claustros mudéjares, es de planta rectangular y parece haber sido construido en la segunda mitad del siglo XIV.

Metodología

El muestreo se realizó en dos fases, en la primera se tomaron las piezas cerámicas con sus respectivos morteros, para realizar su estudio mineralógico-textural. Con los resultados obtenidos, (véase la Tabla 1) se realizó un segundo muestreo, eligiendo una muestra de cada grupo establecido en el análisis composicional, para ser analizada por Termoluminiscencia (TL).

El problema a estudiar en San Andrés se centró en comprobar si existía alguna diferencia notable en la composición de los ladrillos de la Iglesia y de la Torre, así como entre las distintas partes de la Torre. Así se muestrearon ladrillos y morteros de la parte interna y alma del muro de la Torre a distintas alturas (Fig. 1a), se tomaron varias muestras de la fachada principal (muestras 14 y 15 en la Fig. 1b) y de los pilares del Templo (Fig. 1b), así como una muestra del sustrato natural (unos 250 grs) para calcular, en el análisis de TL, la dosis de irradiación en el terreno circundante. Con la misma inquietud principal de investigar las similitudes o diferencias entre las distintas partes del Conjunto de San Pedro, se muestrearon ladrillos y morteros del alma del muro de la Torre, a diferentes alturas, varios pilares y una muestra del sustrato natural. (Figs. 2a y 2b). En

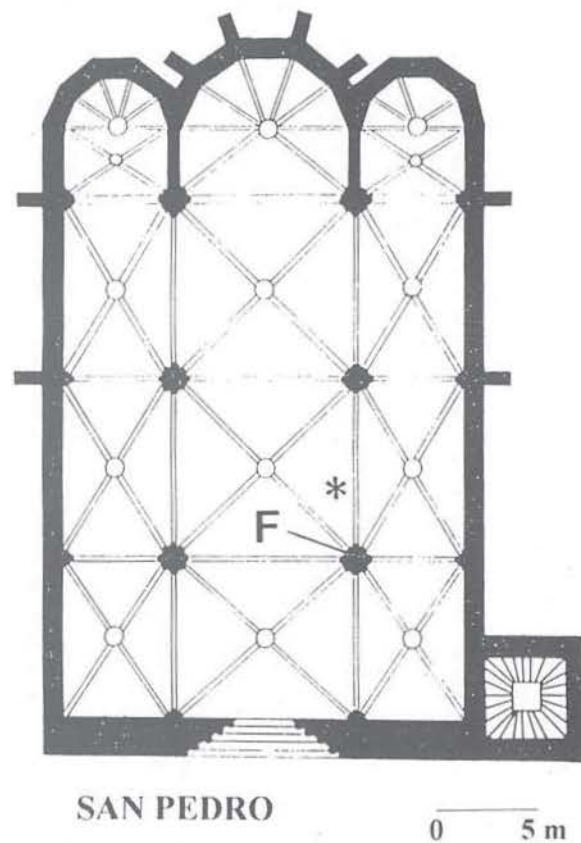


Figura 2. Iglesia de San Pedro de los Francos. b) Planta según Borrás (1984). Situación de las muestras estudiadas. Referencias como en la figura 1.

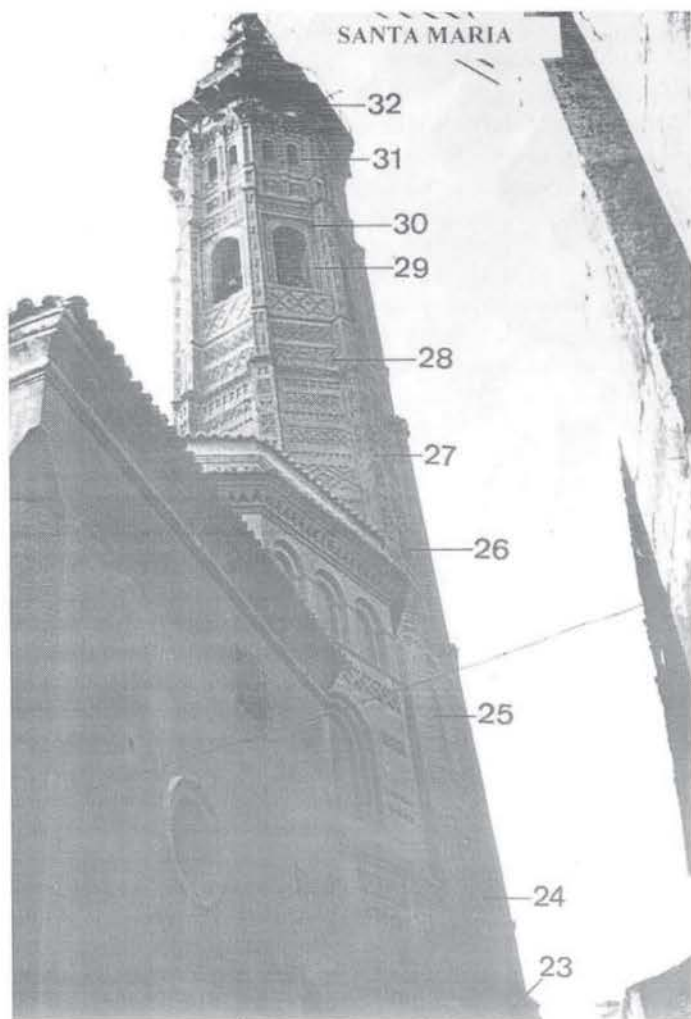


Figura 3. Iglesia de Santa María. Situación de las muestras estudiadas

el Conjunto de Santa María, se muestrearon ladrillos y morteros de la Torre, a diferentes alturas, y del claustro, sin embargo, no fue posible el acceso a la Torre para el segundo muestreo, y el tamaño de las muestras cerámicas, tomadas en la primera fase, no permitió realizar el estudio por TL. (Fig. 3).

En cada figura, correspondiente a cada

Monumento, se refiere con números, la localización de los elementos cerámicos y sus correspondientes morteros, y con letras, la de las muestras que fueron analizadas por TL una vez realizado el estudio mineralógico-textural. Se ha marcado con un asterisco la ubicación del sustrato natural, tomado por sondeo a una profundidad de 1 m.

La determinación de la **mineralogía y textura** de los ladrillos y morteros se ha realizado mediante microscopía óptica de luz transmitida y difracción de Rayos X.

El estudio de láminas delgadas de ladrillos mediante microscopía de polarización permite identificar los granos minerales y fragmentos de rocas que constituyen el desgrasante del producto cerámico, así como caracterizar su morfología y proporción relativa. Igualmente, es posible observar las características ópticas de la pasta o matriz arcillosa, especialmente su birrefringencia. Esta caracterización orienta sobre aspectos de la tecnología de la producción cerámica, y en particular sobre las condiciones de cocción. (Rice, 1987).

El análisis de la mineralogía de la pasta se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X por el método de polvo sobre muestra total y muestra descarbonada, así como en agregado orientado de la fracción menor de 2 μ , con tratamientos de solvatación con líquidos orgánicos. Esta técnica permite identificar los minerales de la arcilla relictos y los neoformados en la cocción de las piezas o en la hidrólisis posterior.

Entre los métodos de **datación** absoluta para material arqueológico, la técnica de Termoluminiscencia (TL) es la de mayor aplicación para restos cerámicos ya que permite datar objetos que hayan sufrido un calentamiento importante en su elaboración (proceso de cocción) o durante su utilización.

Esta técnica se basa en el fenómeno físico de emisión de luz cuando el material se calienta. La intensidad de esta emisión es proporcional a la magnitud de la dosis radiactiva que ha recibido después de su cocción y como ésta se considera constante en el tiempo, permite calcular la edad del elemento cerámico mediante la expresión dada por Aitken (1974):

$$\text{EDAD} = \frac{\text{DE (Dosis Equivalente)} + I \text{ (factor corrección)}}{\text{DA (Dosis Anual)}}$$

donde, DE + I representa la Dosis Total, o

dosis absorbida por la muestra desde su última cocción hasta efectuar la medida, siendo proporcional a la TL natural.

La Dosis Anual se debe a la contribución de elementos radiactivos presentes en la muestra, y se expresa por la conjunción de las distintas dosis α , β , γ :

$$\text{DA} = a D\alpha + D\beta + D\gamma$$

Para una explicación más exhaustiva del principio físico de TL y su resolución para muestras arqueológicas, puede consultarse el trabajo de Arribas et al, (1989). Las dataciones se realizaron mediante la técnica de grano fino (Zimmerman, 1971), separándose la fracción mineral con un tamaño de grano comprendido entre 1 y 8 μ . Las medidas de TL se efectuaron con un equipo automático Risø TL/DA-10 provisto de un tubo fotomultiplicador.

El cálculo de la Dosis Equivalente, o dosis artificial β necesaria para producir en la muestra una intensidad de emisión TL igual a la arqueológica, se realizó mediante el método de las dosis aditivas, suministrando sucesivas irradiaciones con una fuente beta calibrada de Sr⁹⁰-Y⁹⁰. Con una segunda dosis se comprobó su posible comportamiento supralineal, obteniéndose un valor nulo de este factor (I) para todas las medidas efectuadas. Las muestras se precalentaron a 150° C durante 100 seg. para evitar las señales inestables de TL, y se realizó el "test plateau" en el que se representa la relación entre las intensidades de TL natural e irradiada en función de la temperatura (Aitken, 1985), para averiguar el rango de temperatura correcto para realizar las mediciones. El cálculo de la Dosis Anual (α , β , γ) se realizó por medio del método de medidas indirectas, usando una combinación de técnicas que permiten calcular los isótopos radiactivos de U^{235,238}, Th²³², y K⁴⁰ presentes en las muestras. Las técnicas utilizadas en este trabajo han sido la medida de la actividad α , que permite calcular el contenido en U y Th de la muestra y las dosis α , β y γ asociadas, y el análisis de K por fotometría de llama.

El factor a , de efectividad de la dosis α , se determinó mediante una curva adicional irradiando con una fuente de Am^{241} .

La dosis γ ambiental o externa (la del terreno circundante y la debida a la radiación cósmica) se calcula o directamente por medio de un contador geiger en el punto de toma de la muestra, o calculando el contenido de elementos radiactivos del terreno circundante de igual forma que se hace para la muestra cerámica, teniendo en cuenta varios factores de corrección dependiendo de la geometría del yacimiento; en este trabajo se optó por la segunda posibilidad.

Conocido el porcentaje de isótopos radiactivos presentes en la muestra y la dosis media aportada por cada cadena radioactiva, se calcula finalmente la Dosis total Anual que corresponde a la suma de las dosis parciales:

$$DA = aD\alpha(U+Th) + D\beta(U+Th) + D\beta(K) + D\gamma(U+Th) + D\gamma(K) + D\gamma_{ext} + D\gamma_{c\acute{o}sm.}$$

Dichos valores se han expresado en porcentaje de dosis α , β , γ , siguiendo los factores de corrección de Aitken (1985).

Según Zimmerman (1971) otro factor que incide en la determinación de las medidas es el contenido en agua presente en la cerámica y la contenida en el terreno circundante. Finalmente se consideraron el error aleatorio (propio de la operación de medida) y el sistemático (debido al sistema de medida) según el método de Aitken (1976).

Resultados experimentales

Caracterización mineralogía y textural

El estudio composicional y textural de los ladrillos permitió diferenciar varios grupos (1,2,3a,3b,3c,4), atendiendo a criterios macroscópicos (color; homogeneidad-heterogeneidad textural; laminación textural) y microscópicos (comportamiento óptico de la pasta; presencia de incipientes microcristales,

composición, proporción y morfología de los desgrasantes; proporción pasta/desgrasantes), contrastando con las fases minerales obtenidas por difracción. Las muestras correspondientes a cada grupo, su ubicación en cada Monumento, sus características macroscópicas, así como las fases minerales obtenidas por difracción se expresan en la Tabla 1.

El **grupo 1** se caracteriza por presentar una matriz arcillosa (fundamentalmente **ilita**) con comportamiento anisótropo frente a la luz polarizada. Como desgrasantes contiene abundantes clastos de cuarzo, de tamaño limo y arena fina, escasos fragmentos de roca (cuarcita y grauvaca) de tamaño arena gruesa, fragmentos fósiles de conchas de bivalvos y gasterópodos constituidas por **calcita** (esparita) y **restos de materia orgánica** (vegetales) no descompuesta totalmente en la cocción de las piezas. El conjunto de desgrasantes que se distribuyen homogéneamente por la pasta, supone un 25% frente a la matriz. Ocupando algunos microporos ha cristalizado yeso fibroso.

El **grupo 2** es semejante al anterior con las siguientes diferencias: presenta, aunque escasa, mica blanca (moscovita) asociada a la matriz de ilita; una distribución heterogénea de desgrasantes que suponen en total un 15%, con granulometría ligeramente diferente, especialmente del cuarzo (con predominio de arena fina sobre limo); contiene mayor cantidad de carbonato (calcita) relacionado igualmente con restos fósiles; no presenta restos de materia orgánica, pero sí moldes de fragmentos vegetales; por último engloba escasos fragmentos de otros restos cerámicos (chamota).

El **grupo 3** presenta mayores diferencias en su composición y textura. Se ha dividido en tres subgrupos con menores diferencias entre sí. El **subgrupo 3a** presenta una pasta con características pseudoisótropas frente a la luz polarizada, debido a las reacciones sufridas por los filosilicatos en el proceso de cocción (Fig. 4). Respecto a la proporción de desgrasantes, distribución y tamaño del cuarzo presenta características semejantes a las descritas para el

Tabla 1. Características macroscópicas y fases minerales analizadas por DRX en los grupos composicionales establecidos en los ladrillos y localización de las muestras en cada Monumento.

GRUPO	LOCALIZACION Muestras	CARACTERIST. MACROSCOPICAS	DRX
1	SAN ANDRES: COLUMNAS: A - 1	Color: Rojo Anaranjado Munsell 10R 7/6 Textura: No bandeada Inhomogénea Porosidad móldica	Cuarzo-Calcita- Dolomita-Yeso-Ilita- Hematites
2	SAN ANDRES: BASE TORRE: B- 3 - 4	Color: Anaranjado Munsell 5YR 6/4 Textura: No bandeada Inhomogénea Porosidad móldica Chamota	Cuarzo-Calcita- Dolomita-Yeso-Ilita- Moscovita-Hematites
3a	SAN ANDRES: Arc BASE TORRE: 2 MEDIA TORRE: 8 SUPERIOR TORRE: 10-13 SAN PEDRO: COLUMNA: F	Color: Amarillento Munsell 10YR 8/4 Textura: Inhomogénea: Concentrac. diferencial Fe Punteados de cal Porosidad móldica	Cuarzo-Calcita-Felds- Diopsido-Essenita- Gehlenita-Wairakita- Ilita-Hematites-
3b	SAN ANDRES: SUPERIOR TORRE: 12 MEDIA TORRE: C-5-6-7 SAN PEDRO: SUPERIOR TORRE: 20-21-22 STA M ^a : INFERIOR TORRE: 24-25-26 SUPERIOR TORRE: 30-31-32	Color: Rosa Anaranjado Munsell 10R 6/4 Textura: = Grupo 3a	Cuarzo-Diopsido-Felds- Yeso-Essenita- Gehlenita-Wairakita- Ilita-Hematites
3c	SAN PEDRO: INF-MEDIA: E-16-17-18-19 STA M ^a : INF-MEDIA: 23-28-29	Color: Amarillento Munsell 10YR 7/4 Textura: = Grupo 3a	Cuarzo-Yeso-Diopsido- Felds-Essenita- Gehlenita-Wairakita- Ilita-Hematites
4	SAN ANDRES: SUPERIOR TORRE: D- 9-11 FACHADA: 14-15 STA M ^a : 27	Color: Rojizo Munsell 10R 5/6 Textura: Bandeada Concentrac. diferencial Fe. Tacto pulverulento	Cuarzo-Diopsido- Plag(An)-Gehlenita- Yeso-Hematites- Wollastonita-(Mullita)

grupo 1. Distintivo del subgrupo 3a es la presencia de **restos de carbonatos** (cal) en grumos microcristalinos que han servido de núcleo de crecimiento de **microcristales progradados** por reacción en la cocción (diópsido, essenita y gehlenita, fundamentalmente, junto con un mayor o menor porcentaje de silicatos de Ca hidratados). No se han observado restos fósiles, ni restos orgánicos, pero sí los moldes producidos por ambos. Otra diferencia es la presencia de fragmentos subredondeados de lutitas con una mayor concentración de óxidos de hierro. El **subgrupo 3b** se distingue por la escasez de grumos de carbonato y el mayor desarrollo, en tamaño y especialmente en distribución, de los minerales progradados, de forma que confieren a la pasta un carácter birrefringente por su distribución homogénea por toda ella. A diferencia, el **subgrupo 3c**, contiene menor cantidad de minerales progradados y éstos, sin embargo, han alcanzado un mayor tamaño, individualizándose a escala micrométrica. Un carácter distintivo es la presencia de abundante yeso lenticular (Fig. 5) de tamaño milimétrico que se orienta subparalelo a los bordes de la pieza cerámica.

El **grupo 4** presenta un mayor porcentaje de **desgrasantes** (30%) que le confieren incluso un tacto pulverulento. Su morfología extremadamente angulosa, su distribución irregular y su escasa selección del tamaño hace pensar que pudieron ser añadidos intencionadamente a la pasta (Stoltman, 1989). Por otra parte, los **minerales progradados** se han desarrollado con un mayor tamaño que en el grupo anterior, obteniéndose además fases minerales de mayor temperatura (**wollastonita**, **anortita** e incluso muy ocasionalmente **mullita**) y perdiéndose, por completo, la estructura cristalina de los filosilicatos.

El **mortero** utilizado en la unión entre las piezas cerámicas de todos los Monumentos estudiados está constituido, casi en su totalidad, por yeso con una baja proporción de cal y sin apenas adición de áridos. Todos las muestras estudiadas presentan igual composición, independientemente de la zona del Monumento en la que se hayan tomado, e incluso de la cronología de los ladrillos que asientan. Solamente el utilizado en las partes últimamente restauradas del Claustro de Santa María muestra una com-

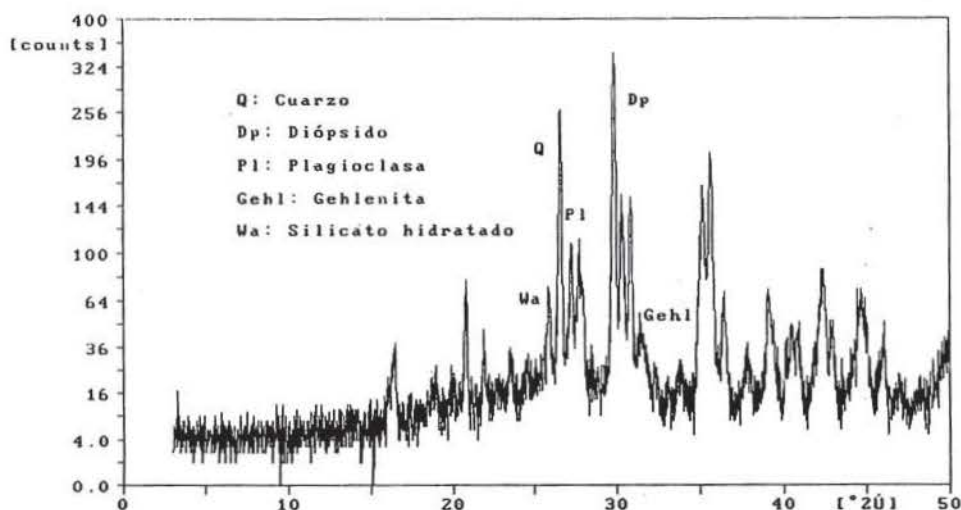


Figura 4. Difractograma de una muestra del grupo 3a, mostrando las intensidades principales de las fases minerales presentes.

posición distinta, con predominio de aglomerante calcáreo sobre yeso, y un aporte de áridos de composición variada (cuarzo, fragmentos de calizas, cuarcitas y yeso) de tamaño arena, inferior a 1.8 mm.

El uso de yeso como aglomerante de mampostería de ladrillo o de piedra es bien conocido en la arquitectura mudéjar aragonesa, ya que su rápido fraguado facilita la realización de formas decorativas y estructurales difíciles de realizar con otros medios (Almagro, 1984).

Datación por termoluminiscencia.

Los resultados experimentales de la aplicación de esta técnica a una muestra de cada grupo diferenciado en el análisis mineralógico-textural se recogen en la Tabla 2. El rango de temperatura idóneo para realizar las mediciones resultó estar comprendido entre 250 - 400° C. Los valores de saturación en agua de las muestras se recogen igualmente en la Tabla 2. El error aleatorio fue nulo y el sistemático resultó con un nivel de confianza del 68% que permitió obtener edades con un margen de error < del 5%. Los resultados de esta

datación dan una cronología que varía entre los siglos XIV y XIX.

Discusión

Al relacionar las características composicionales de los ladrillos analizados y su datación obtenida por TL cabe destacar algunas consideraciones sobre aspectos de la tecnología de estas producciones cerámicas.

Los cambios mineralógicos sufridos en un cuerpo cerámico al ser cocido han sido objeto de estudio por parte de distintos investigadores (Grim & Kulbicki, 1957; Schmidt, 1976; Peters & Iberg, 1978, etc). Así se conoce que los minerales de la arcilla, y en particular la illita, comienzan a descomponerse lentamente entre los 650 y 700 °C, decreciendo rápidamente entre los 800 y 850 °C para desaparecer por completo a temperaturas próximas a los 950 °C. Por lo que respecta a la calcita se descompone en torno a los 870 °C, aunque la temperatura exacta es difícil de precisar, ya que algunos autores consideran que la descomposición tiene

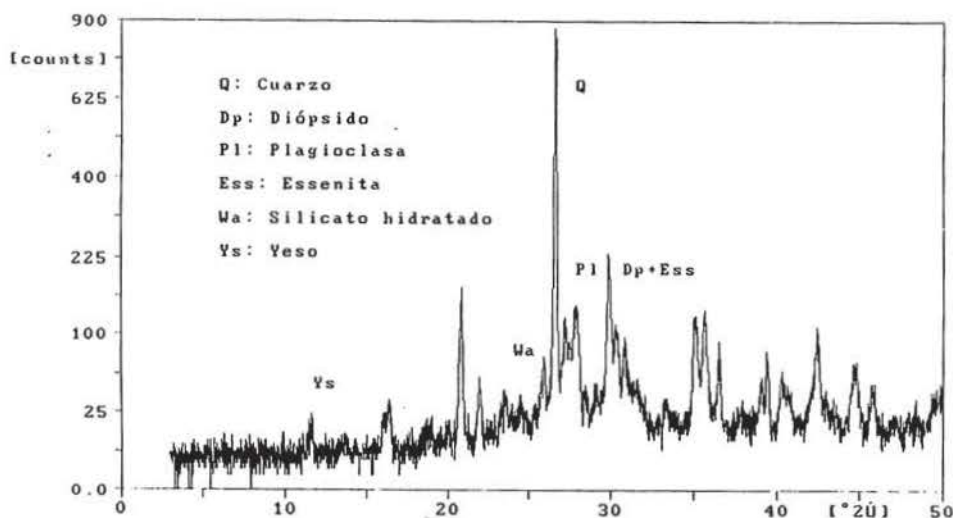


Figura 5. Diffractograma de una muestra del grupo 3c, mostrando las intensidades principales de las fases minerales presentes.

Tabla 2. Datos analíticos y resultados de la datación por Termoluminiscencia.

Muestra	Dosis Equiv. (Gy)	I	Test Plateau	Pico	Factor a	Dosis Anual (mGy/año)	% Relación Dosis			Radon %	% Agua muestra	Edad TL (años)	Error sistem.
							α	β	$\gamma+c$				
A	2.97 +/- 0.51	0	(250-350°C)	325° 3°/s	0.10	4.81 +/- 0.45	26	59	15	0	8	620	100
B	2.09 +/- 0.35	0	(275-350°C)	330° "	0.10	4.80 +/- 0.49	27	57	16	0	19	435	70
C	1.50 +/- 0.18	0	(275-325°C)	280° "	0.22	8.14 +/- 0.79	50	38	12	0	21	185	25
D	0.96 +/- 0.19	0	(250-325°C)	275° "	0.24	8.59 +/- 0.83	53	36	11	0	21	110	15
E	3.23 +/- 0.42	0	(300-400°C)	290° "	0.23	8.70 +/- 0.75	53	36	11	0	13	370	45
F	1.68 +/- 0.25	0	(250-350°C)	300° "	0.23	7.82 +/- 0.78	50	39	11	0	24	215	30

Grupo	Muestra	Dosis Arqueológica (Gy)	Dosis Anual (mGy/año)	Edad (años)	FECHA
1	A (San Andrés)	2.97 +/- 0.51	4.81 +/- 0.45	620 +/- 100	1370 +/- 100
2	B (San Andrés)	2.09 +/- 0.35	4.80 +/- 0.49	435 +/- 70	1555 +/- 70
3a	F (San Pedro)	1.68 +/- 0.25	7.82 +/- 0.78	215 +/- 30	1775 +/- 30
3b	C (San Andrés)	1.50 +/- 0.18	8.14 +/- 0.79	185 +/- 25	1805 +/- 25
3c	E (San Pedro)	3.23 +/- 0.42	8.70 +/- 0.75	370 +/- 45	1620 +/- 45
4	D (San Andrés)	0.96 +/- 0.19	8.59 +/- 0.83	110 +/- 15	1880 +/- 15

lugar entre los 850 y 900 °C, mientras otros piensan que puede tener lugar a temperaturas inferiores (650-750 °C) dependiendo de otros factores, como el tipo de atmósfera y el tiempo que permanece en cocción. Así, a una temperatura entre los 650 y 900 °C se produce la disociación de la calcita, con formación de cal (CaO) y desprendimiento de CO₂. Cuando este proceso ha tenido lugar a temperatura inferior o igual a los 850 °C la hidratación de la cal puede producir serios problemas al producto cerámico, ya que este proceso involucra un fuerte cambio de volumen por expansión, pero si ha alcanzado temperaturas superiores (850-1100 °C) reaccionará con la sílice y alúmina de los minerales de la arcilla, para formar nuevos compuestos, o minerales progradados como Anortita (CaAl₂Si₂O₈), Gehlenita (Ca₂Al₂Si₂O₇), Wollastonita (CaSiO₃), Dióxido (CaMgSi₂O₆), Essenita (CaFeAlSiO₆), etc. Además la formación de estos nuevos minerales se ve acelerada en condiciones de atmósfera reductora o cuando la cal es de tamaño de grano muy fino (Tite & Maniatis, 1975; Maniatis et al, 1983).

Así las fases minerales presentes en cada uno de los grupos diferenciados pueden relacionarse con la temperatura de cocción. En los grupos 1 y 2, los minerales presentes corresponden a la materia prima original poco o nada transformada (ilita, cuarzo, calcita, hematites,...) aportados en parte como desgrasantes. Sin embargo, los ladrillos de los grupos 3 y 4 aunque fueron elaborados con una pasta de características análogas a las de los grupos anteriores, arcilla íltica calcárea, la historia térmica de las piezas fue diferente como nos aporta la presencia del resto de las fases minerales detectadas.

Relacionando las características composicionales con la datación obtenida por TL y la ubicación de cada grupo podemos establecer algunas consideraciones:

En el Conjunto de **San Andrés** se han diferenciado cinco grupos composicionales-texturales (1,2,3a,3b,4), analizándose las muestras A, B, C y D por TL. El grupo 1 está representado por los pilares de la nave central

(Fig.1b) cuya edad (1370+/-100) ha resultado ser la más antigua de las analizadas y en consonancia o incluso más antigua de lo esperado, ya que las referencias documentales apuntaban una posible edad del siglo XIV. No se han localizado ladrillos de características semejantes en otras partes del mismo edificio o en los otros Monumentos estudiados. Su composición, con abundantes carbonatos bien cristalizados, restos de materia orgánica sin descomponer, así como el carácter birrefringente de su pasta nos proporciona información sobre la temperatura de cocción relativamente baja, inferior a 850 °C, alcanzada en su elaboración.

En la base de la Torre se han distinguido ladrillos que constituyen el grupo 2 cuya edad, dada por la muestra B, de 1555+/-70 es acorde con los datos aportados por algunos historiadores del arte (Borras, 1984). Los documentos históricos revelan que el cuerpo de campanas está fechado en 1509, por lo que parece razonable pensar que, con el margen de tiempo que conllevaría la edificación de toda la Torre, serían estos ladrillos del grupo 2, los representantes de las piezas originales de la Torre. Respecto a las características composicionales de estos ladrillos no presentan grandes modificaciones respecto a los descritos en el grupo 1, únicamente varía en la proporción, tamaño y distribución de desgrasantes, a los que añadieron chamota en su elaboración. Por lo que se refiere a la temperatura de cocción no superaría tampoco los 850 °C ya que los minerales de la arcilla (ilita) muestran una adecuada cristalinidad y los carbonatos no presentan reacción, sin embargo podría decirse que debió ser ligeramente superior a la utilizada en los ladrillos del grupo 1 ya que no presenta restos de materia orgánica pero sí los moldes de fragmentos vegetales cuya combustión se realiza en torno a los 500 °C (Rice, 1987).

En la parte media de la Torre y en algunas zonas puntuales de la base de la Torre, zona del Arco, (grupo 3a) y más aun en el cuerpo superior (grupos 3a, 3b y 4), los ladrillos analizados parecen corresponder a reparaciones posterior-

res a su construcción ya que los resultados de TL proporcionan edades de 1805 \pm 25 para la muestra C del grupo 3b, y 1880 \pm 15 para la muestra D del grupo 4; por lo que respecta a la edad de las muestras del grupo 3a, puede deducirse una edad próxima a 1775 \pm 30, por su similitud composicional con la muestra F analizada en San Pedro de los Francos. Las características composicionales de los ladrillos de estos grupos, con la presencia de minerales progradados nos informan de las altas temperaturas alcanzadas en el proceso de cocción, superiores en todo caso a los 850 °C, sobrepasando incluso los 950 °C en los del grupo 4.

En **San Pedro de los Francos** los ladrillos analizados no presentan grandes diferencias entre sí, correspondiendo todos al grupo 3 (3a, 3b y 3c). Se analizaron por TL dos muestras, E y F, cuyas edades resultan ser más modernas que las esperadas. La muestra de los pilares fasciculados de la nave central, F del grupo 3a, da una edad de 1775 \pm 30, cuando las referencias documentales apuntaban una cronología del siglo XIII-XIV (Borrás, 1984). Igualmente ocurre con la datación obtenida para la muestra E, del grupo 3c, que corresponde en distribución a la parte inferior y media de la Torre y cuya datación ha resultado ser de 1620 \pm 15, cuando los datos históricos revelan que esta Torre sirvió de atalaya en la guerra de los Dos Pedros a la que se supone edificada a mediados del siglo XIV. Sin embargo, la parte superior de la Torre, el cuerpo de campanas presenta analogías con los ladrillos del grupo 3b presentes en San Andrés y Santa María, y cuya muestra C, analizada por TL da una edad de 1805 \pm 25; edad que es concordante con la fecha registrada de la reparación llevada a cabo en esta parte superior de la torre, por los problemas que presentaba de inclinación.

En la torre de **Santa María** se han diferenciado ladrillos de los grupos 3b, 3c y 4 con una distribución no uniforme de estos grupos. Por las muestras analizadas y por sus semejanzas con los componentes cerámicos de los otros dos Monumentos, puede deducirse que esta Torre

es la que ha sufrido más fases restauradoras; sin embargo el hecho de no haber realizado ningún análisis de TL en este Edificio hace que tomemos este dato con precaución. Las referencias documentales atienden a la similitud de la planta de construcción de las torres de San Andrés y Santa María y a la presencia de contrafuertes en su exterior, rasgo que parece ser característico de las torres mudéjares tardías, para considerar que ambas se construirían a comienzos del siglo XVI. Si tenemos en cuenta las relaciones composicionales establecidas para ambos Monumentos, y por las dataciones obtenidas en muestras de San Andrés, resultarían edades de 1620 \pm 45 para la parte inferior y la zona de campanas de esta torre de Santa María.

Conclusiones

A través del estudio mineralógico-textural se diferenciaron seis grupos principales de ladrillos presentes en uno o en varios Monumentos, relacionándose elementos cerámicos de composición semejante en distintas áreas del mismo Edificio y entre Conjuntos distintos.

En el análisis por termoluminiscencia de una muestra de cada grupo se obtuvieron edades comprendidas entre los siglos XIV y XIX. En general, esta cronología resultó ser algo más reciente de lo supuesto. Las diferencias mineralógicas y/o texturales utilizadas para la separación de grupos, resultaron ser adecuadas para diferenciar etapas constructivas o restauradoras, lo cual ha permitido establecer una posible distribución areal de etapas diferentes para las Torres de los Conjuntos estudiados.

La materia prima utilizada en las piezas cerámicas fue una arcilla íltica calcárea con algo de yeso. La naturaleza de los desgrasantes de los ladrillos parece corresponder a la presente en una arcilla natural, con excepción de los fragmentos de cerámica (chamota) del grupo 2. Sin embargo, el exceso de desgrasantes, morfología y tamaño del cuarzo del grupo 4, parecen ser indicio de haber sido añadidos. Las mayores diferencias composicionales se en-

contraron entre los ladrillos correspondientes a grupos cronológicamente más distantes. Los ladrillos más antiguos (siglo XIV) corresponden a una tecnología de producción menos elaborada con temperaturas de cocción relativamente bajas (650-850 °C). Por el contrario las piezas más modernas (siglos XVIII-XIX) se elaboraron a mayores temperaturas (>850 °C) especialmente las correspondientes al grupo 4 quienes habrían superado los 900-950 °C.

El mortero de unión entre los elementos cerámicos, mezcla de yeso pulverulento, algo de cal y escasos áridos resultó de composición y textura prácticamente constantes en todas las áreas estudiadas, independientemente de la zona o de la cronología de los ladrillos a los que asientan. Parece probable que el yeso fibroso, que aparece asociado a la microporosidad de las muestras de los grupos 1, 2 y 3b, tenga su origen en la infiltración y precipitación de soluciones ricas en sulfato de calcio procedentes de los morteros. Sin embargo, el yeso lenticular característico del grupo 3c parece formar parte de la textura original del ladrillo.

Agradecimientos

Los análisis de TL se realizaron en el *Research Laboratory for Archeology and the History of Art* de la Universidad de Oxford (Reino Unido) aprovechando una Beca Postdoctoral del Programa de Formación del Profesorado del Ministerio de Educación y Ciencia, de una de las autoras de este trabajo (M^a P.L.). Agradecemos a los Drs. Tite y Doherty las facilidades y atención prestadas.

Referencias

- Aitken, M.J. (1974): *Physics and Archaeology*. Clarendon Press. Oxford.
- Aitken, M.J. (1976): Thermoluminescence age evaluation and assesment of error limits: revised system. *Archaeometry* **18**, 233-238.
- Aitken, M.J. (1985): *Thermoluminescence dating*. London Academic Press.
- Almagro, A (1984): El yeso, material mudéjar. *Actas III Simp. Int. Mudejarismo*. Teruel. 453-457.
- Arribas, J.G., Calderón, T. y Blasco, C. (1989): Datación absoluta por termoluminiscencia: Un ejemplo de aplicación arqueológica. *Trabajos Prehist.*, **46**, 231-246.
- Borrás Gualis, G.M. (1984): *Arte mudéjar aragonés*. Guara ed. 237 p.
- Grim, R.E. & Kulbicki, G. (1957): X-Ray study of high temperature reactions in clay minerals. *Bull. Soc. France Ceram.*, **36**, 21-28.
- Maniatis, Y., Simopoulos, A., Kostikas, A. & Perdikatsis, V. (1983): Effect of reducing atmosphere on minerals and iron oxides developed in fired clays: The role of Ca. *Journ. Amer. Ceram. Soc.*, **66**, 773-781.
- Peters, Y. & Iberg, R. (1978): Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 503-506.
- Rice, P.M. (1987): *Pottery Analysis: A sourcebook*. Univ. Chicago Press. 559 p.
- Schmidt, H. (1976): New mineral formation in ceramic bodies of heavy clay at high temperature and their effect on the quality characteristics of the products. *ZI Int.*, **12**, 526-542.
- Stoltman, J.B. (1989): A quantitative approach to the petrographic analysis of ceramic thin sections. *Amer. Antiq.*, **54**, 147-160.
- Tite, M.S. & Maniatis, Y. (1975): Scanning electron microscopy of fired calcareous clays. *Transact. British Ceram. Soc.*, **74**, 19-22.
- Zimmerman, D.W. (1971): Thermoluminescence dating using fine grains from pottery. *Archaeometry*, **13**, 9-52.

Recibido: Septiembre 1994

Aceptado: Junio 1995

Influencia de los elementos menores en la estabilidad de la andalucita en rocas graníticas del Macizo Ibérico.

Javier FERNÁNDEZ-CATUXO (*); Luis Guillermo CORRETGÉ (*); Ofelia SUÁREZ (*).

(*) Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo. C/Arias de Velasco s/n. 33005-Oviedo. España.

Abstract: Textural and compositional features of accessory andalusite and sillimanite from Hercynian granites, were studied to define their main distinctive characteristics. Microprobe analyses show that Fe and other minor elements are always present in these minerals, and have a significant effect on the and-sill equilibrium (up to 100° C displacement in P-T field. The direct implication is that andalusite may grow in equilibrium with low P, water-saturated granitic melts.

Key words: andalusite, sillimanite, equilibrium, leucogranite, haplogranite.

Resumen: Las características texturales y composicionales de andalucitas (y sillimanitas) han sido estudiadas en una serie de granitos y leucogranitos del Hercínico Ibérico. Los análisis muestran la existencia de elementos menores abundantes (especialmente Fe) en estos polimorfos y que pueden desplazar su equilibrio de hasta 100° C en un espacio P-T, permitiendo la posibilidad teórica de que exista andalucita en equilibrio con un líquido granítico. Este fenómeno se vería favorecido por el carácter saturado en H₂O de los fundidos.

Palabras clave: Andalucita, sillimanita, equilibrio, leucogranito, haplogranito.

Introducción

Dejando aparte los ejemplos de contaminación local de magmas graníticos por rocas pelíticas de contacto, existen dos tipos de asociaciones de rocas graníticas peraluminicas (Crawford & Windley, 1990) que pueden contener andalucita entre sus minerales constituyentes. Una de ellas corresponde a granitos directamente relacionados con procesos metamórficos y tasas de fusión parcial muy bajas, y otro, a asociaciones leucograníticas presentes en dominios corticales superficiales, y relacionadas con masas de granitos

peraluminicos que han sufrido procesos de cristalización fraccionada. Estos últimos serán objeto exclusivo de este trabajo.

Las rocas graníticas portadoras de andalucita corresponden, fundamentalmente, a rocas aluminicas de tipo "S" (Chappell & White, 1974). En ellas, los aluminosilicatos raramente superan el 2% de la composición modal y muestran diferentes relaciones texturales con otros minerales, especialmente con la moscovita, fase con la que muy frecuentemente están asociados.

El objeto de este trabajo, es mostrar las características fundamentales de la composi-

ción química de los polimorfos de Al_2SiO_5 , con especial énfasis en los granitos hercínicos del macizo Hespérico, así como la influencia de los elementos traza en la estabilidad de dichos minerales, en presencia de fundidos graníticos. El trabajo se centra en la andalucita presente en leucogranitos peraluminicos que han sufrido procesos de diferenciación (Corretgé et al. 1985; Suárez et al., 1987; Corretgé et al., 1991) como son: Ponferrada (Fernández-Suárez, 1994), Nisa-Albuquerque (Rodríguez Suárez, 1985), Cabeza de Araya (Corretgé, 1971) y Valdeverdejo-Puente del Arzobispo (Dat. Ined.).

Metodología

Las observaciones microscópicas se han realizado sobre unas seiscientas muestras pertenecientes a diferentes macizos hercínicos de la Península Ibérica y, a efectos de comparación, de granitos de Cornualles (Exley et al.,

1982). De todas ellas, se han seleccionado unas cien preparaciones excepcionalmente ricas en andalucita

El análisis químico de los polimorfos de alúmina se realizó con la microsonda electrónica del Laboratorio de Geología y Geoquímica de los Servicios Comunes de la Universidad de Oviedo (CAMEBAX SX-50), bajo las siguientes condiciones de trabajo: Corriente de imagen: 10 n.A.; Energía de activación: 15 Kv.; Tiempo de integración: 10 s. Los resultados obtenidos fueron sometidos al programa de corrección ZAF. Los elementos analizados fueron: Si, Al, Ti, Cr, Fe, Mn, Mg, Ca, Na y K (Tabla I).

Características de los Polimorfos de Al_2SiO_5 en los macizos estudiados

En las rocas graníticas estudiadas, la andalucita se presenta básicamente en dos tipos

Tabla I. Selección de análisis y fórmulas estructurales de and y sill.

	Ponferrada				Cabeza de Araya		Valdeverdejo-P. del A.	
	Andalucita (N=9)		Sillimanita (N=11)		Andalucita (N=9)		Andalucita (N=9)	
	Media	rango	Media	rango	Media	rango	Media	rango
SiO ₂	37,36	37,11-37,6	36,96	36,54-37,55	37,43	37,11-37,56	37,10	36,76-37,42
Al ₂ O ₃	62,73	62,05-63,1	61,83	61,36-62,16	63,02	62,17-63,75	62,41	61,84-63
TiO ₂	0,05	0-0,2	0,01	0-0,04	0,02	0-0,09	0	0
Cr ₂ O ₃	0,00	0-0,01	0,01	0-0,08	0,03	0-0,13	0	0
FeO _t	0,51	0,34-1	0,37	0,18-0,55	0,25	0,17-0,36	0,36	0,22-0,79
MnO	0,00	0	0,01	0-0,08	0,00	0	0	0
MgO	0,02	0-0,04	0,01	0-0,05	0,02	0-0,04	0,03	0-0,05
CaO	0,04	0-0,1	0,03	0-0,09	0,07	0-0,13	0,12	0-0,24
Na ₂ O	0,01	0-0,03	0,02	0-0,06	0,01	0-0,03	0,01	0-0,04
K ₂ O	0,00	0	0,02	0-0,04	0,00	0-0,01	0	0
TOTAL	100,72		99,27		100,85		100,03	
Fórmula estructural (en base a 5 Oxígenos)								
Si	1,00	1-1,01	1,00	0,99-1,02	1,17	0,99-1,01	1,00	0,99-1,01
Al	1,98	1,96-1,99	1,98	1,97-2	1,99	1,97-2	1,98	1,97-2
Ti	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0	0	0
Cr	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0	0	0
Fe	0,01	0-0,02	0,01	0-0,01	0,01	0-0,18	0,01	0-0,02
Mn	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0	0	0
Mg	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0
Ca	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0	0,00	0
Na	0,00	0	0,00	0-0,02	0,00	0	0,00	0
K	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0	0	0

texturales diferentes: como cristales aislados o en forma de agregados de hábito redondeado o alargado (Fdez-Catuxo, 1991).

Las andalucitas que aparecen como cristales aislados son idiomórficas, exhibiendo con frecuencia, núcleos o porciones con pleocroismo rosado. A este tipo textural pertenecen las andalucitas de mayor tamaño. Estos cristales aislados, se encuentran con frecuencia asociados a moscovita, cordierita y turmalina, pero también pueden aparecer incluidos en fases típicamente magmáticas como feldespatos.

Las asociaciones de andalucitas que hemos denominado "agregados" son acumulaciones de tamaño y forma variables, (equidimensionales a alargados), formadas por diminutos cristales predominantemente alotriomórficos. En ocasiones están moscovitizados y asociados a sillimanita.

Granito de Ponferrada.

El granito de Ponferrada (N de León) es un granito de dos micas con megacristales de feldespato potásico en el que son diferenciables dos facies principales: a) facies de grano grueso, y b) facies de grano fino a medio (Suárez, 1970; Fernández Suárez, 1994). Ambas facies presentan una textura hipidiomórfica granular, con una mineralogía esencial de cuarzo, plagioclasa, microclina, moscovita y biotita. Además de la andalucita y sillimanita, entre los accesorios figuran turmalina, rutilo, granate, esfena y circón.

En este macizo, la andalucita, que puede representar hasta el 1,1 % modal, es más abundante en forma de agregados que en cristales idiomórficos aislados. Existen dos tipos de agregados diferentes: redondeados y alargados. Los primeros están formados por pequeñas andalucitas equidimensionales, en su mayoría alotriomórficas, que raramente superan 1 ó 2 mm, siendo su tamaño más frecuente inferior a 1mm. Los agregados de forma alargada, son de tamaño similar a los anteriores (hasta 2 mm) y se disponen casi siempre en los contactos entre otros cristales de mayor tamaño, sobre todo

feldespatos y ocasionalmente cordierita, adaptándose a la forma de éstos. Pueden sufrir una moscovitización bien desarrollada o preservarse total o parcialmente. La sillimanita aparece con hábito fibrolítico, preferentemente formando parte de agregados o bien en forma de cristales prismáticos aislados.

Granitos de Valdeverdejo-Puente del Arzobispo

Estos granitos están situados al sur-oeste del "Macizo cristalino de Toledo" y pertenecen al conjunto plutónico discontinuo de Naval Moral de la Mata-Puente del Arzobispo. Las rocas más frecuentes en estas unidades son: a) granitos biotíticos de grano medio a grueso con megacristales de feldespato, b) granitos biotíticos de grano medio a grueso sin megacristales y c) granitos de dos micas de grano fino sin megacristales (Barbero & Villaseca, 1992). Las muestras seleccionadas en nuestro estudio fueron recogidas, en su mayor parte, en los granitos del embalse de Azután. La mineralogía esencial consiste en cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, moscovita y biotita, apareciendo como accesorios: sillimanita, andalucita, rutilo y circón.

La andalucita es un componente importante (hasta 2% modal) y de dimensiones variables que alcanza tamaños de hasta 2-3 mm. En general, tiene forma subidiomórfica, aunque existen cristales idiomórficos que pueden aparecer en forma de acumulados en algunas zonas de la roca. Los minerales accesorios que se asocian con la andalucita son, por orden de importancia: sillimanita, biotita y turmalina. La sillimanita, de hábito fibrolítico, aparece en íntima relación con la andalucita o en haces aislados, y, en algunas muestras concretas, puede llegar a ser más abundante que la propia andalucita. Es común encontrar la andalucita moscovitizada y se ha observado algún ejemplo en el que, aparentemente, sustituye a la moscovita.

Granito de Cabeza de Araya

El batolito de Cabeza de Araya es un gran

cuerpo granítico zonado, sito en la provincia de Cáceres y perteneciente a la denominada "serie mixta" (Corretgé, 1971, Capdevila et al., 1973). Se trata de un cuerpo alóctono, epizonal, de edad hercínica en el que son diferenciables, desde el punto de vista textural y composicional, tres facies distintas: a) granitos y granodioritas biotítico-moscovítico-cordieríticos con megacrístales de feldespato potásico; b) granitos de dos micas de grano grueso no porfídicos, y c) granitos aplíticos y leucogranitos de grano medio. La mineralogía esencial está constituida por cuarzo, feldespato potásico perfitico, plagioclasa (albita a oligoclasa), biotita y moscovita. Los accesorios más importantes son: cordierita, andalucita, circón y apatito. Algunas facies contienen también abundante granate.

Los polimorfos de Al_2SiO_5 son muy abundantes en estos granitos, especialmente la andalucita que supera el 2% en algunas muestras. Por esta razón, se ha propuesto incluso el nombre de "granito andalucítico" para la facies de granitos de dos micas de grano grueso (Corretgé et al., 1985). La andalucita aparece aquí, tanto en agregados como en cristales aislados. Los agregados son muy abundantes y de formas variadas, aunque predominan los alargados. Estas estructuras son similares a las que se han descrito en algunos mesosomas migmatíticos.

Granito de Nisa-Alburquerque

El granito de Nisa-Alburquerque, perteneciente también a la "serie mixta", es un cuerpo intrusivo alargado y alineado con las estructuras hercínicas locales que alcanza unos 95 kilómetros de longitud en su eje más largo. Su carácter aluminico se evidencia por la abundancia de minerales como moscovita, cordierita y andalucita. Básicamente, se diferencian dos facies (Rodríguez Suárez, 1985): a) granito porfídico con megacrístales de feldespato, y b) granito de grano fino sin megacrístales.

El granito porfídico con megacrístales de feldespato, es el más importante volumétricamente y se caracteriza por tener una textura

hipidiomórfica heterogranular. La mineralogía esencial es a base de cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, moscovita y biotita. Aparte de los mencionados, como accesorios aparecen: circón, apatito, turmalina y opacos, además de andalucita. La facies menos abundante, correspondiente al granito de grano fino sin megacrístales, es un granito de dos micas de textura alotriomórfica heterogranular con tamaño de grano de fino a medio y mineralogía similar a la de la facies principal.

En el granito porfídico, las andalucitas son alotriomórficas y presentan un tamaño aproximado de 0,2 mm, y aparecen moscovitizadas en mayor o menor grado. En el granito de grano fino, la andalucita es uno de los accesorios más abundante y se presenta como cristales aislados subidiomórficos y alotriomórficos con tamaños que oscilan entre 0,15 y 0,2 mm. La moscovitización es importante, manifestándose tanto en forma de grandes láminas como en fibrillas. También se encuentra andalucita exenta de moscovitización englobada en ortosa como ocurre en otros granitos como en el de Ponferrada.

Geoquímica de la andalucita

La información sobre la química mineral de andalucitas de origen metamórfico es amplia (Pearson & Shaw, 1960; Albee & Choodos, 1969; Faye & Harris, 1969). Por el contrario, los datos sobre las andalucitas en rocas ígneas son más escasos (Haslam, 1971; D'Amico et al., 1982; Kerrick & Speer, 1988; Kerrick, 1990).

Los polimorfos de Al_2SiO_5 pueden contener gran número de elementos que incorporan a su estructura. La andalucita contiene metales de transición entre los cuales el Fe es el más importante, pero también hay que mencionar el Mn, Ca, Mg, V, Cr, Ti y P. Entre los álcalis que pueden entrar en su composición, el Na suele ser más abundante que el K, aunque ambos presentan valores absolutos muy bajos. En ninguna de las muestras analizadas en este trabajo se ha detectado la presencia de Mn (Tabla 1).

La débil dispersión observada en las variaciones relativas de los elementos minoritarios y del FeO y CaO (Fig. 1) en relación a la alúmina en los tres macizos estudiados, se debe principalmente al carácter zonado de las andalucitas (Fig. 2). No se han observado algunas correlaciones interelementales, como Fe vs Mg, que se aprecian frecuentemente en andalucitas metamórficas (Fernández Suárez, 1994).

La distribución de los elementos menores en las andalucitas analizadas, suele seguir ciertas pautas, que pueden ser explicadas por diversos tipos de sustituciones interelementales (Okrusch & Evans 1970; Grambling & Williams 1985). Uno de los elementos con un comportamiento más constante es el Fe que en general, tiende a concentrarse en el núcleo de los cristales, siendo este hecho más patente en los de carácter idiomórfico y sobre todo en las secciones (001). La muestra 4499-1(2) del Macizo

de Ponferrada es un excelente ejemplo de este fenómeno, observado en caras (100). Estas andalucitas, en los casos en que la sección intersecta claramente el núcleo del cristal, muestran zonación concéntrica (Fig. 2). Los histogramas de distribución de Fe (Fig. 3) muestran que, con frecuencia, la transición núcleo-corona es muy brusca y se podría hablar, incluso, de dos poblaciones bien diferenciadas en cuanto al contenido en Fe.

El Ti, pese a ser un elemento muy escaso, manifiesta dos tipos de comportamiento bien definido en las andalucitas estudiadas. En los cristales zonados e idiomórficos, como es la muestra 4499-1(2) de Ponferrada (Fig. 4), el Ti se concentra al igual que el Fe en el núcleo del cristal. Por otra parte, en ciertos individuos alotriomórficos y aparentemente no zonados, este elemento presenta una distribución en capas con diferentes contenidos desde el núcleo

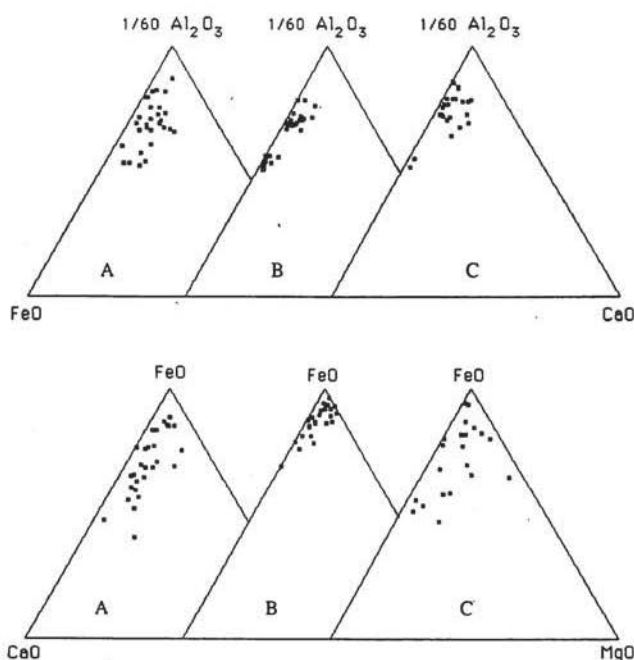


Figura 1. Características composicionales de las andalucitas para los tres macizos en los que se han realizado análisis. A) Valdeverdejo-Puente del Obispo. B) Ponferrada. C) Cabeza de Araya.

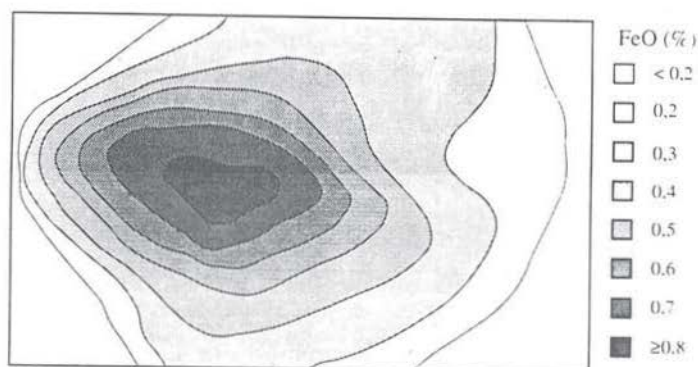


Figura 2. Contornos del contenido en FeO para un cristal de andalucita zonado del granito de Ponferrada.

del cristal a la parte exterior, sugiriendo un posible zonado oscilatorio.

El Fe parece ser el elemento determinante del pleocroísmo rosado. En las andalucitas estudiadas, la concentración máxima de FeO se encuentra ligeramente desplazada de la zona pleocroica. Un caso muy particular de pleocroísmo lo constituyen los cristales con rubor característico desplazado hacia uno de los márgenes del cristal. En las rocas graníticas estudiadas pueden observarse con relativa frecuencia este tipo de cristales, e incluso casos en los que, pese a no apreciarse rubor aparente en una andalucita, los contenidos en Fe están marcadamente concentrados en un extremo del cristal. El hecho de que el zonado no sea concéntrico ya ha sido observado en rocas metamórficas por otros autores. Grambling & Willians (1985), atribuyen el comportamiento errático de la zonación a heterogeneidades químicas del sistema, previas al crecimiento del cristal.

Influencia del contenido en elementos menores sobre la estabilidad del equilibrio and-sill

Algunos trabajos clásicos como los de Albee & Choodos (1969), Okrusch & Evans (1970), Holdaway (1971) y Rumble (1973), no conce-

dían un papel relevante a las soluciones sólidas en la estabilidad de los polimorfos de Al_2SiO_5 .

Por el contrario, los trabajos de Strens (1968), Grambling y Willians (1985), Grapes (1987), Kerrick & Speer (1988), Holdaway & Goodge (1990), han demostrado la importancia de tales sustituciones, aunque concluyen que los efectos de solución sólida no juegan un papel cuantitativo crucial en la estabilidad de la andalucita. Otro importante efecto a tener en cuenta es la influencia de la f_{O_2} (Grambling & Willians, op. cit), en la expansión del campo de estabilidad de la andalucita.

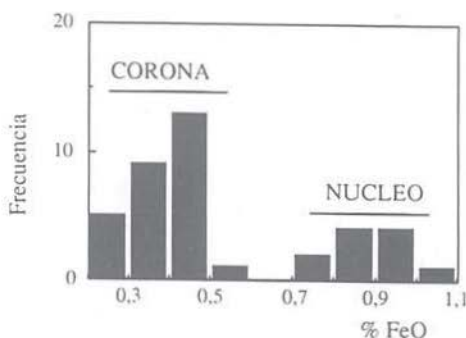


Figura 3. Histograma mostrando la distribución de los contenidos en FeO en el mismo cristal de la fig. 2. Obsérvese la existencia de dos poblaciones bien diferenciadas que corresponden a los análisis del núcleo y de la corona respectivamente.

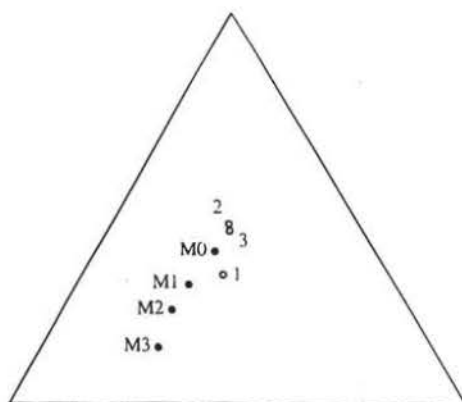


Figura 4. Sistema residual Q-Ab-Or mostrando los mínimos calculados para los siguientes granitos: 1) Ponferrada (N=9) (Fernández Suárez, 1994). 2) Facies "B" de Cabeza de Araya (N=27). 3) Facies "A" de Cabeza de Araya (N=43) (Corretgé et al., 1985). Los puntos M0, M1, M2 y M3 representan el sistema residual haplogranítico con 1%, 2%, 3% y 4% de F, respectivamente a 1 Kb (Manning & Pichavant, 1983).

En los ejemplos estudiados en este trabajo, partimos de la evidencia de que andalucita y sillimanita no son compuestos puros, sino que ambos forman una solución sólida entre un término puro Al_2SiO_5 y otro término $AlMSiO_5$, donde M es principalmente Fe^{3+} , pero también pueden ser Mg (Mn) y Ti. Dicha solución sólida $Al_{2-x}M_xSiO_5$ es evidentemente muy limitada. Debido a la diferente concentración de elementos $3d^{3+}$ en las diferentes estructuras de los refe-

ridos polimorfos, la transición $and_{ss} = sill_{ss}$ se convierte consecuentemente, en campo divariante (Strens, 1968; Langer, 1976).

El cálculo de las fracciones molares de las soluciones sólidas previo al cálculo de actividades, supone conocer con precisión la estructura del compuesto, tipo de posiciones y elementos que las ocupan y coordinación de todos ellos. Esto se debe a que, en las disoluciones cristalinas, la mezcla no es aleatoria, sino que los elementos disueltos se sitúan en los minerales en posiciones de la red específicas. En consecuencia, las variables termodinámicas sólo se pueden definir con precisión, si se tienen en cuenta estos factores (Powell, 1978).

Grambling & Willians (op.cit) han realizado sus cálculos de actividades en polimorfos de Al_2SiO_5 , basándose en la presunción de que todo el Fe^{3+} y el Mn^{3+} se presentan en la andalucita en posición octaédrica, es decir, asumiendo un modelo de mezcla en una única posición ("single site mixing"). Aunque las posiciones estructurales del Al se distribuyen al 50% en las posiciones Al1 y Al2, tanto en la andalucita como en la sillimanita, la entrada de cationes en solución sólida debe cambiar sin duda las proporciones de Al a efectos de cálculos precisos de actividades. Los estudios espectroscópicos llevados a cabo por Abs-Wurmbach et al. (1981) y Weis et al. (1981), han demostrado que el 85% del Fe^{3+} y Mn^{3+} de la andalucita, se sitúa en coordinación octaédrica y el 15% restante ocupa las bipirámides trigonales de coordinación cinco; en la sillimanita, la sustitución es similar: 80% en coordinación octaédrica y 20% en tetraédrica.

Tabla II. Síntesis de la cristalografía de la and y sill.

MINERAL	FORMULA	Pos. Coord. 4	Pos. Coord. 6	Pos. Coord. 5
And	$Al^{VI}Al^{VO}(SiO_5)$	Si	$Al^{VI}, Fe^{3+}, Mn^{3+}$	Al^{IV}
Sill	$Al^{VI}(Al^{IV}SiO_5)$	Al^{IV}, Si	Al^{VI}, Fe^{3+}	

En la Tabla 2 se presenta una simplificación ideal de la cristalografía de estos polimorfos.

Por lo tanto, asumiendo una mezcla ideal ($a=x$) de cationes en posiciones múltiples ("multisite mixing"), la expresión de la actividad en función de las fracciones molares será (Powell, 1978):

$a_{Al_2SiO_5}^{And} = (x_{Al^v})^{Al^v} (x_{Al^IV})^{Al^{IV}} (x_{Si})^{Si}$, donde x representan las fracciones molares respectivas de cationes en la fórmula unidad, calculadas a partir de los análisis de andalucita. Idéntica expresión se obtiene para la sillimanita, sustituyendo el Al^V por el Al tetraédrico.

Los valores de los diferentes aluminios se han resaltado para expresar que dichos valores deben ser corregidos por el factor correspondiente a la entrada de Fe en diferentes posiciones. No obstante, las fracciones de fórmula unidad correspondiente a este catión son tan pequeñas, que, en la práctica, puede considerarse un reparto al 50% del aluminio total.

A título de ejemplo característico, en la fig. 5 se ha representado la variación de la constante de equilibrio $K = a_{Al_2SiO_5}^{Sill} / a_{Al_2SiO_5}^{And}$ calculada a lo largo de un perfil realizado en una andalucita coexistiendo con sillimanita, en una muestra

del granito de Ponferrada. La andalucita analizada, constituye un pequeño cristal idiomórfico y fuertemente zonado (fig. 2). Los análisis de sillimanita efectuados, corresponden a pequeños cristallitos que rodean a la andalucita. El perfil longitudinal del cristal de andalucita muestra las variaciones del valor de K , fiel reflejo del contenido de elementos menores de este mineral en cada punto (Fdez-Catuxo, 1991).

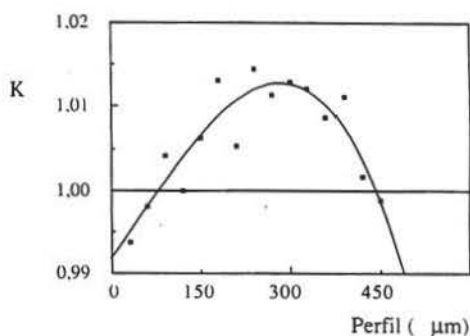


Figura 5. Perfil realizado en una andalucita del granito de Ponferrada mostrando la variación de los valores de la constante (K) del equilibrio andalucita-sillimanita.

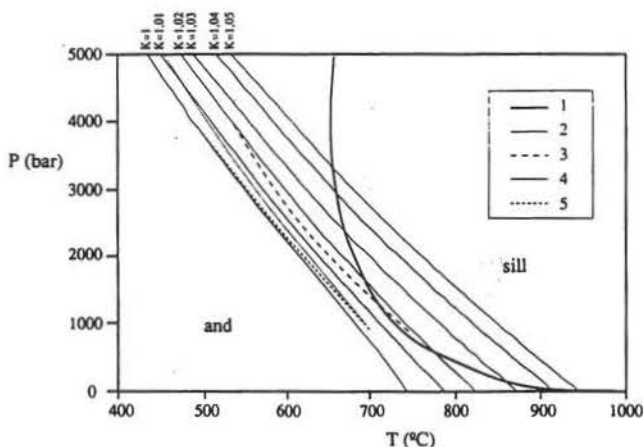


Figura 6. Equilibrio and-sill para diferentes valores de la constante de equilibrio (K) y relaciones con el solidus granítico. 1) Solidus granítico (Johannes & Holtz, 1990). 2) Equilibrio and-sill calculado a partir del programa GEO-CALC (Berman et al., 1987). 3) Equilibrio and-sill (Saxena & Shen, 1992). 4) Equilibrio and-sill (Hemingway et al., 1991). 5) Equilibrio and-sill (Holdaway & Mukhopadhyay, 1993).

En la Fig. 6 se proyecta el equilibrio andalucita-sillimanita calculado por diferentes autores, y un equilibrio de referencia para diferentes valores de K , calculado mediante la ecuación: $\Delta G_{P,T} = \Delta G^\circ + RT \ln K$.

Las curvas de isovalores trazadas en un espacio P-T, se han obtenido con la utilización del programa SUPCRT92 (Johnson et al., 1991) y GEO-CALC (Berman et al., 1987). Estas funciones son polinómicas de grado tres que han sido resueltas para un número discreto de temperaturas (Fig. 6). Los cálculos realizados sobre el equilibrio andalucita-sillimanita, introduciendo los valores de expansión térmica (Saxena & Shen, 1992) y módulo de volumen isotérmico de andalucita y sillimanita (Brace et al., 1969), producen un efecto de desplazamiento del equilibrio andalucita-sillimanita aún más marcado hacia regiones de mayor temperatura, aumentando el campo de estabilidad de la andalucita (Fig. 6). Tomando como referencia los componentes puros ($K=1$) el desplazamiento de las curvas de equilibrio puede superar fácilmente los 100°C en el caso de componentes impuros ($K=1-1,04$).

Discusión

Durante el desarrollo de las diferentes etapas del trabajo, surgieron una serie de problemas que pueden suponer algunas limitaciones a los resultados obtenidos. Los principales son:

- Dificultades para analizar cristales de sillimanita con microsonda electrónica, debido a que la mayoría corresponden a la variedad fibrolítica, con grosores del mismo orden de magnitud que el diámetro del haz de la sonda.

- En contadas ocasiones se encuentran cristales de sillimanita en contacto con andalucita; en esos casos, tampoco se observa ninguna reacción de transformación entre ambas fases.

- La mayoría de las andalucitas en rocas graníticas exhiben zonados en los que varía, precisamente, el contenido en elementos meno-

res desde el núcleo a la periferia de los cristales. Dado que en el cálculo de la constante de equilibrio los valores de $a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{Sill}}$ son prácticamente constantes, la variabilidad de $K = a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{Sill}} / a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{And}}$ sólo depende en este caso de la actividad $a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{And}}$.

Teniendo en cuenta las limitaciones citadas anteriormente creemos, no obstante, que los resultados obtenidos son coherentes con una serie de aspectos geológicos y petrogenéticos.

Carácter magmático vs restítico de las andalucitas

El carácter magmático de los polimorfos Al_2SiO_5 se deriva simplemente, de su posibilidad de crecer en equilibrio con un fundido. Es altamente improbable que el polimorfo de Al_2SiO_5 en equilibrio con fundido en la mayor parte de las reacciones de alto grado sólido = sólido + fundido susceptibles de producirlo, sea andalucita. Por ejemplo la reacción $\text{Q} + \text{Fk} + \text{cordierita} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{fundido}$ se realiza a 720°C a 3.5 Kb y a 760°C a 2 Kb (Vielzeuf & Holdaway, 1988), condiciones propias del campo de estabilidad de la sillimanita salvo que este mineral sea, como hemos dicho, extraordinariamente rico en elementos $3d^{3+}$.

Independientemente del significado de la andalucita en los fundidos graníticos (Ugidos, 1990), la existencia general de zonación más o menos acusada, denota que la difusión del Fe en la andalucita es considerablemente más baja que la velocidad de enfriamiento del sistema magmático. La existencia de algunas dobles zonaciones y discontinuidades en la zonación observada en la andalucita de algunos granitos (Ponferrada), puede representar la presencia de andalucitas metamórficas sobre la que se ha nucleado andalucita en equilibrio con fundido o dos estadios discontinuos diferentes en la evolución del proceso magmático.

Tal como cabría esperar, al comparar las figuras 2 y 3, deducimos que los núcleos de las andalucitas, más ricos en elementos menores, se han equilibrado a mayor temperatura que las coronas, reflejando probablemente la evolu-

ción del sistema magmático. Tal comportamiento sería perfectamente coherente con la disminución de la actividad del Fe observada por Puziewicz y Johannes (1988) en fundidos peraluminicos al disminuir la P_{H_2O} y T. No obstante, puede producirse un efecto similar si los magmas aparte de ser peraluminicos son a su vez perfosforicos (Bea et al., 1992). Gwinn & Hess (1993) muestran como en liquidos peraluminicos, el coeficiente de actividad del Fe^{3+} decrece con el aumento en fósforo en el sistema.

Estabilidad de la andalucita en sistemas graníticos

La presencia de andalucita en sistemas graníticos y su significado petrogenético es un tema controvertido (Kerrick, 1990). Clásicamente, los dos puntos triples más utilizados para definir el sistema and-sill-ky han sido los de Richardson et al. (1969) y Holdaway (1971). La situación en el plano P-T del equilibrio andalucita-sillimanita propuesta por Richardson et al. (op. cit.), es ligeramente compatible con la presencia de andalucitas estables en un fundido granítico con alta actividad de alúmina; sin embargo, el equilibrio andalucita-sillimanita de Holdaway (1971), Holdaway & Mudkhopahyay (1993), aunque es aparentemente incompatible con la formación de andalucita en un fundido granítico, resulta ser mucho más consistente con otros geotermómetros y geobarómetros, con lo que debe considerarse como más real para compuestos puros.

Los efectos topoquímicos más plausibles para justificar el crecimiento de la andalucita en equilibrio con fundidos graníticos son: 1) disminución de la temperatura del sólido granítico hasta la intercepción del campo de la andalucita y 2) desplazamiento del equilibrio and-sill hacia temperaturas más altas y solapamiento con el sólido granítico. Los datos derivados de este trabajo, ponen de manifiesto la influencia del contenido en elementos menores sobre el equilibrio andalucita-

sillimanita, con desplazamientos de hasta 100 (e incluso bastante más para ciertos casos aislados) sobre el valor correspondiente a los compuestos puros.

Respecto al primer efecto, podemos decir que prácticamente todos los tipos petrológicos estudiados en este trabajo, podrían englobarse dentro del sistema haplogranítico: $NaAlSi_3O_8$ - $KAlSi_3O_8$ - SiO_2 - H_2O . Por este motivo, en la fig. 6 aparece representado el sólido correspondiente a un sistema haplogranítico saturado en agua (Johannes & Holtz, 1990). La existencia de corindón normativo en estos granitos, no desvirtúa las relaciones de fases en el sistema Q-Ab-Or, pues como han demostrado Holtz et al. (1992) y Joyce & Voigt (1994) sólo origina un débil desplazamiento (3%) del cotético hacia el vértice del cuarzo, pero ejerce un importante efecto en las temperaturas del sólido granítico. De acuerdo con los trabajos experimentales de los autores citados, a presiones de 2 Kbs y en condiciones de saturación en Al_2SiO_5 , la temperatura del sólido se rebaja a proximadamente 30° C con relación a las temperaturas de fundidos mínimos no saturados. En los granitos estudiados, el corindón normativo presenta valores similares a los especificados por Holtz et al. (1992) y Joyce & Voigt (1994) de saturación en Al_2SiO_5 (1,5 a 2,3 % y 2,27 %, respectivamente). Como referencia, el granito de Ponferrada contiene 2,56% (Fernández Suárez, 1994).

Los efectos de diversos volátiles sobre las condiciones P-T de la curva sólido en este sistema, han sido establecidos también con bastante exactitud, en base a numerosos trabajos experimentales. Los volátiles con un mayor efecto en los sólidos graníticos son fundamentalmente F y B (siempre en presencia de agua) que pueden rebajar la temperatura del sólido de 715° C a 600° C con 15% de B y hasta 500° C con 4 % de F (todo ello a 1 Kb de P) (Manning & Pichavant, 1983; Chakraborty et al., 1993). Este fenómeno ha sido invocado con frecuencia como el responsable de la presencia de andalucita en los granitos (Kerrick & Spear, 1988). Las

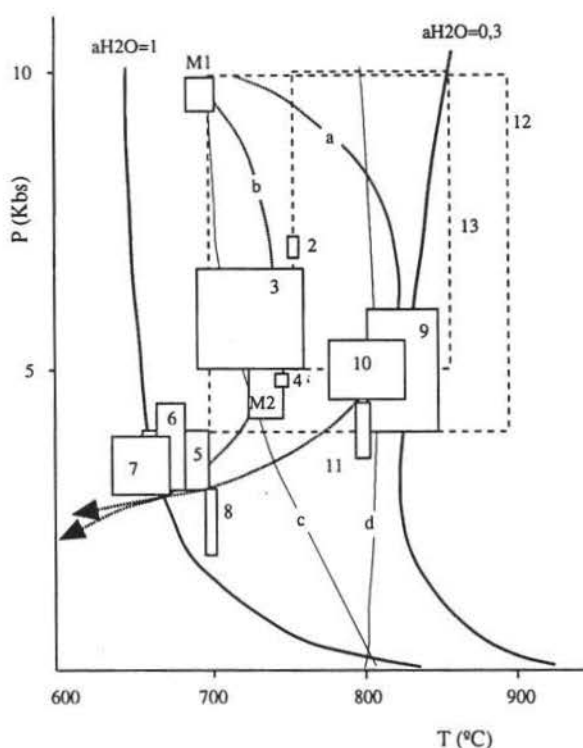


Figura 7. Campos de migmatización y anatexia para diversos macizos del hercínico Ibérico.

a: Trayectoria P-T de una cuña continental soterrada a 40 km. Conductividad litosférica $k=1,15$. England & Thomson (1984).

b) Evolución del metamorfismo en el Guadarrama Central. Villaseca (1983). M1 y M2: Fases metamórficas.

c) $Phl+Ksp+Q+v=Liq$. Peterson & Newton (1989).

d) $Phl+Q+v=Liq+OPx$. Peterson & Newton (1989).

2) Condiciones para el crecimiento del granate en restitas migmatíticas del área Miranda-Fermoselle. Martínez et al. (1989).

3) Resorción del granate en restitas migmatíticas del cinturón Vila Real-Moncorvo-Vitigudino. Martínez et al. (1990).

4) Comienzo de la migmatización en el complejo anatético de la Peña Negra. Bea & Pereira (1990).

5) Condiciones P-T aproximadas para las migmatitas de Trois Seigneurs. Wickham (1987).

6) Intrusión de los granitos en el área Fermoselle-Almeida. Martínez (1988).

7) Condiciones mínimas del metamorfismo en el Sistema Central Español (S.C.E.). Díaz Balda (1982).

8) Condiciones de anatexia en el S.C.E. Ugidos (1981, 1985).

9) Área P-T máxima en el macizo de Toledo. Barbero & Villaseca (1992).

10) Ambito de formación de leucogranitos migmatíticos de granate o cordierita tipo Cervatos. Andonaegui (1990).

11) Asociación granate-cordierita en granitos de Cabeza de Araya. Corretgé & Suárez (1994).

12) Dominio granulítico. Bohlen et al. (1983).

13) Dominio granulítico. Johannes & Holtz (1990).

rocas consideradas en este trabajo contienen con frecuencia turmalina y ocasionalmente fluorita, que pueden considerarse como indicadores de alta actividad de F y B en el magma. No obstante, aunque los K_D mineral/fundido son $\gg 1$, los contenidos totales de B y F de la roca son bajos y sus efectos parecen ser insignificantes en sus solidi. Como podemos ver en la Fig. 4, en la proyección del sistema residual Q-Ab-Or, los granitos de Ponferrada y Cabeza de Araya, se proyectan lejos de los mínimos térmicos originados por los altos contenidos en F. Tenemos que considerar además, el importante papel que juegan ciertas fases gaseosas como es el CO_2 . Su efecto es contrario al del F y B, provocando ascensos de T en la curva solidus (Keppler, 1989).

Saturación en H_2O o $a_{\text{H}_2\text{O}}$ en los granitos estudiados

Las posiciones de los solidus graníticos a diferentes $a_{\text{H}_2\text{O}}$ varían notablemente dentro del campo P-T (Johannes & Holtz, 1990). Según los datos de estos autores, el solapamiento de los dos campos (andalucita-solidus granítico) sólo sería posible en aquellos fundidos próximos a la saturación en H_2O , como el que se ha representado en la fig. 6.

En el caso que nos ocupa (leucogranitos muy evolucionados en plutones intrusivos epizonales), las condiciones restringidas de presión no tienen por que reflejar las condiciones iniciales del sistema magmático, sino más bien las condiciones finales. En efecto, la génesis de los granitos y granodioritas peraluminicos objeto de este trabajo, debió realizarse en condiciones de $a_{\text{H}_2\text{O}} < 1$. Esta presunción se basa en los datos de múltiples autores (fig. 7). La existencia en el orógeno Hercínico Ibérico de granitos con granate y cordierita espacialmente relacionados con granulitas peraluminicas, nos permite precisar mejor las condiciones iniciales de los granitos que contienen estos dos minerales. Los picos térmicos de migmatización van desde $T=750^\circ\text{C}$ y $P=4,7\text{ Kb}$ (campo 4, fig. 7) a $T=800^\circ\text{C}$ y $P=5\text{ Kb}$ (campos 9 y 10, fig. 7). Igualmente, algunos granitos granatíferos

cordieríticos del batolito de Cabeza de Araya, proporcionan datos de equilibrio granate-cordierita compatibles con $T=800^\circ\text{C}$ y $P=4,5\text{ Kb}$ (campo 11, fig. 7). Si las condiciones térmicas y barométricas aludidas producen migmatización y génesis de granitos peraluminicos, éstos han debido generarse, en consecuencia, en dominios granulíticos de baja presión. Concretamente si la reacción $\text{bi}+\text{sill}=\text{cd}+\text{gr}+\text{l}$ es la reacción crítica en la producción del fundido, ésta debe considerarse como la transición de baja presión entre facies anfibolita y granulita (Powell & Downes, 1990). Las condiciones más probables de génesis de magmas graníticos con granate-cordierita estarían, por lo tanto, comprendidas en los rangos: $P=4-6\text{ Kb}$, $T=750-850^\circ\text{C}$ y $a_{\text{H}_2\text{O}}=0,65-0,40$, es decir, en condiciones de subsaturación de H_2O .

El ascenso lento de las grandes masas de granitos alóctonos y de sus facies diferenciadas, supone pérdida progresiva de calor e incremento paulatino de la $a_{\text{H}_2\text{O}}$ en el fundido residual. El solidus de referencia para cada momento de la evolución del sistema, no podrá permanecer fijo sino que se desplazará hacia temperaturas más bajas, como se pone de manifiesto en la fig. 8. Sólo en los casos de $a_{\text{H}_2\text{O}}$ próximos a la unidad, habrá posibilidad de intersección de la curva que representa al sistema Q-Ab-Or- H_2O - CO_2 y la transición andalucita-sillimanita, siempre que exista un grado de solución sólida $\text{Al}_{2-x}\text{M}_x\text{SiO}_5$ importante y que la constante K sea mayor que la unidad ($D_{\text{Fe}}^{\text{sill/and}} < 1$). De ahí que sólo los diferenciados graníticos peraluminicos residuales ricos en agua y cristalizados a presión $P_{\text{H}_2\text{O}} < 2\text{ Kb}$ (fig. 8) pueden tener andalucita creciendo en equilibrio con líquidos graníticos. Tal circunstancia se da claramente en los diferenciados leucograníticos y aplitoideos de Cabeza de Araya, Nisa-Albuquerque y Ponferrada. Si la ascensión fuese rápida en los diferenciados intragraníticos, se puede inferir incluso, una pérdida de calor mínima con lo que la actividad del agua en el fundido y la relación cristales/fundido serían prácticamente constantes hasta el nivel de emplazamiento, donde se produciría saturación de agua y cristalización eutéctica.

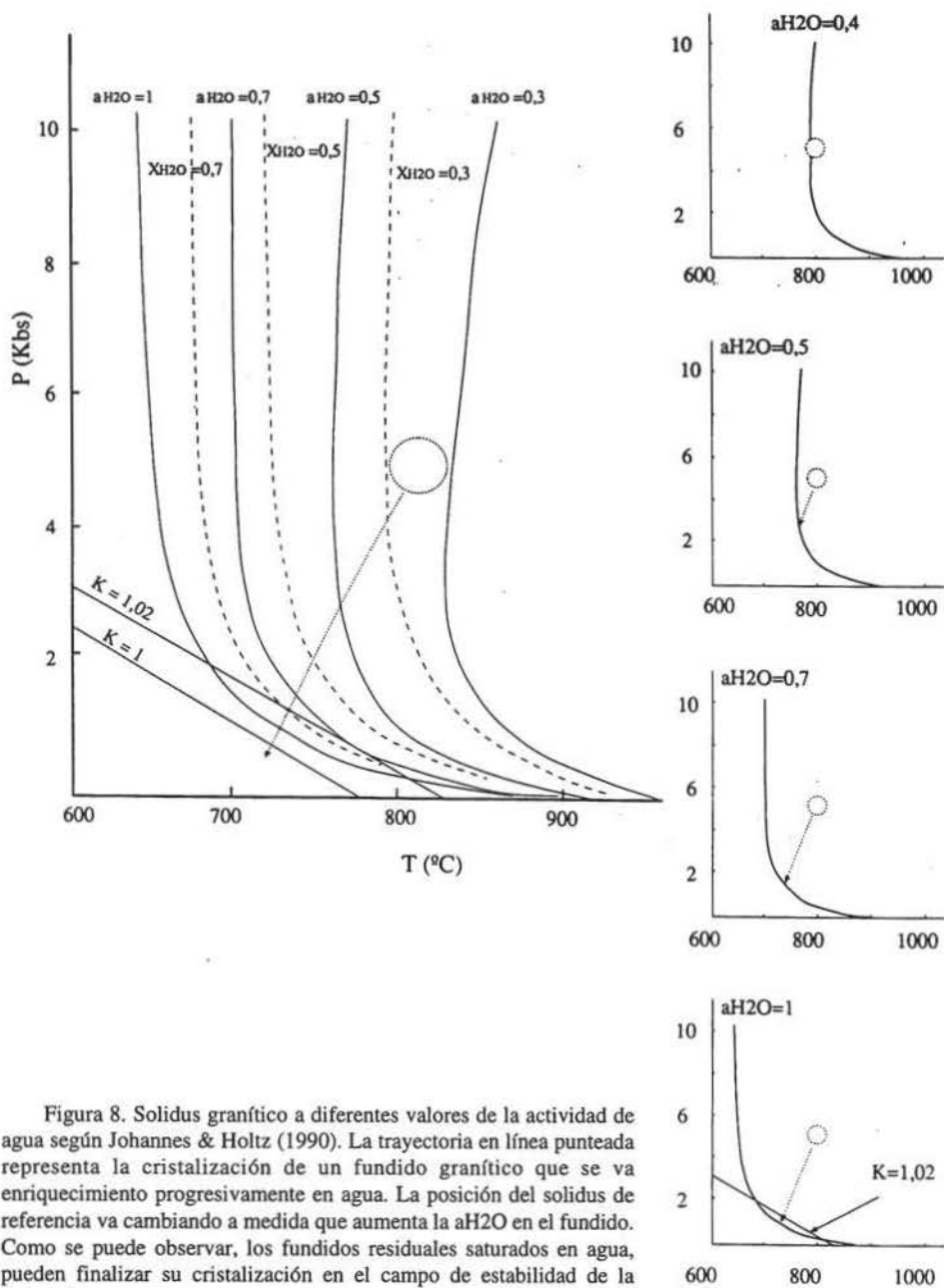


Figura 8. Solidus granítico a diferentes valores de la actividad de agua según Johannes & Holtz (1990). La trayectoria en línea punteada representa la cristalización de un fundido granítico que se va enriqueciendo progresivamente en agua. La posición del solidus de referencia va cambiando a medida que aumenta la aH₂O en el fundido. Como se puede observar, los fundidos residuales saturados en agua, pueden finalizar su cristalización en el campo de estabilidad de la andalucita.

Conclusiones.

1. Las andalucitas (y sillimanitas) pertenecientes a los macizos graníticos estudiados presentan contenidos variables de elementos menores, con carácter zonado, entre los que destacan: Fe, Ti, Mg y Na. La presencia de estas impurezas, influye en las condiciones P-T a las que se produce la transición and-sill, desplazando el equilibrio, en general, hacia mayores T.

2. De la simple observación del gráfico de la fig. 6, parece bastante evidente deducir que las condiciones de P y T bajo las cuales pueden coexistir andalucita y fundido granítico son bastante restringidas y están comprendidas entre 0 y 3 Kbs y entre -650 y 900° C (para valores máximos de $K < 1,04$ y fundidos saturados en H₂O). Prácticamente todos los diferenciados graníticos alóctonos considerados y en especial aquéllos de los que se poseen datos geoquímicos, parecen haberse formado próximos a estas condiciones.

3. El importante desplazamiento del equilibrio andalucita-sillimanita, por la influencia del contenido de elementos menores, define un mayor campo de estabilidad para andalucita + Líquido, que permite considerar la posibilidad termodinámica de que existan andalucitas creciendo en equilibrio con un líquido magmático y por lo tanto, podría explicar la presencia generalizada de este polimorfo en las rocas consideradas, cuando éstas se generan o cristalizan en dominios de alta T y baja P.

4. En el caso de fundidos de naturaleza peraluminica y con valores de $a_{\text{H}_2\text{O}}$ próximos a la unidad, existe un mayor solapamiento de la curva que representa al sistema Q-Ab-Or-H₂O-CO₂ y la transición andalucita-sillimanita, siempre que exista, en estos minerales, un grado de solución sólida importante y que la constante K sea mayor que la unidad.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado a través de

los proyectos Pb86/158 (DGICYT) y GEO 89-0600-C03-02 (CICYT). Los autores agradecen las sugerencias hechas por F. Bea y un revisor anónimo.

Bibliografía

- Abs-Wurmbach, Langer, K., Seifert, F. & Tillmanns, E. (1981): The crystal chemistry of (Mn³⁺, Fe³⁺)-substituted andalusites (viridines and kanonaite), (Al_{1-x-y}Mn_x³⁺Fe_y³⁺)₂(O-SiO₄): crystal structure refinements, Mössbauer, and polarized optical absorption spectra. *Zeits. Kristallogr.*, 155:81-113.
- Albee, A.L. & Choodos, A.A. (1969): Minor element content of coexistent Al₂SiO₅ polymorphs. *American Journal of Science*, 267: 310-316.
- Andonaegui, P. (1990): Geoquímica y geocronología de los granitoides del sur de Toledo. *Tesis Doctoral, Univ. Complutense de Madrid, España*.
- Barbero, L. & Villaseca, C. (1992): "The layos granite, hercynian complex of Toledo (Spain): an example of paraloctonous restite-rich granite in a granulite area". *Transactions of the royal society of Edinburgh: Earth Sciences*, 83. 127-138.
- Bea, F. & Fershtater, G.B., Corretge, L.G. (1992): The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effect of aluminium. *Lithos*, 29: 43-56.
- Bea, F., Pereira, M.D. (1990): Estudio petrológico del Complejo Anatético de la Peña Negra, Batolito de Avila. *Rev. Soc. Geol. España*, 3: 87-104.
- Berman, R. G., Brown, T.H. & Perkins, E.H. (1987): GEO-CALC. Software for calculations and display of pressure-temperature-composition phase diagrams. *University of British Columbia*.
- Bohlen, S.R., Boettcher, A.L., Wall, V.J. & Clemens, J.D. (1983): Stability of phlogopite-quartz and sanidine-quartz: a model for melting in the lower crust.

- Contributions to Mineralogy and Petrology*, 83: 270-277.
- Brace, W.F., Scholz, C.H. & La Mori, P.N. (1969): Isothermal compressibility of kyanite, andalusite and sillimanite from syntetic aggregates. *J. of Geophys. Res.*, 74: 2089-2098.
- Capdevila, R., Corretge, L.G. & Floor, P. (1973): les granitoides varisques de la meseta Ibérique. *Bull. Soc. Géol. France*, 15(3-4): 209-228.
- Carmichael, D.M. (1969): "On the mechanism of prograde metamorphic reactions in quartz-bearing pelitic rocks". *Contr. Mineral. Petr.*, 20: 244-67.
- Corretge, L.G. (1971): Estudio petrológico del batolito de Cabeza de Araya (Cáceres, España): *tesis doctoral, univ. De Salamanca*, 453 p.
- Corretgé, L.G. & Suárez, O. (1994): A garnet-cordierite granite porphyry containing rapakivi feldspars in the Cabeza de Araya Batholith (Extremadura, Spanish Hercynian Belt). *Mineral. and Petrol.*, 50: 97-111.
- Corretgé, L.G., Bea, F. & Suárez, O. (1985): Características geoquímicas del batolito de Cabeza de Araya (Cáceres, España): implicaciones petrogenéticas. *Trabajos de Geología*, 15: 219-238.
- Corretgé, L.G., Suárez, O. & Galan, G. (1991): "West-asturian-leonese zone: igneous rocks". En Dallmeyer & Martinez Garcia (eds): "Premesozoic Geology of Iberia". *Springer-Verlag*. 115-128.
- Chakraborty, S., Dingwell, D. & Chaussidon, M. (1993): Chemical diffusivity of boron in melts of haplogranitic composition. *Geoch. et cosmoch. Acta*, 57: 1741-1751.
- Chappell, B.W. & White, A.J.R. (1974): Two contrasting granite types. *Pacific Geol.*, 8: 173-174.
- Crawford, M.B. & Windley, B.F. (1990). "Leucogranites of the Himalaya/ Karakoram: implications for magmatic evolution within collisional belts and the study of collision-related leucogranite petrogenesis". En Le Fort, P., Pearce, J.A. & Pêcher, A. (eds): "Collision Magmatism". *Elsevier S. P. B. V.*
- D'Amico, C., Rottura, A., Bargossi, G.M. & Nannetti, M.C. (1982): Magmatic genesis of andalusite in peraluminous granites. Examples from Eisgarn type granites in Moldanubikum. *R. Società Italiana di Mineralogia e Petrología*, 38(1): 15-25.
- Díez Balda, M.A. (1982): El complejo esquistó-grauváquico, las series paleozoicas y la estructura hercínica al sur de Salamanca. *Tesis Doctoral. Univ. de Salamanca*. 279 pp.
- England, P.C. & Thompson, A.B. (1984): Pressure-Temperature-paths of regional metamorphism I. Heat transfer during the evolution of regions of thickened continental crust. *J. Petrol.*, 25, 894-928.
- Exley, C.S., Stone, M. & Floyd, P.A. (1982): Composition and petrogenesis of the cornubian granite batholith and post-orogenic volcanic rocks in southwest England. En: *The Variscan fold belt in the british isles. Adam hilger ltd. Bristol*. 153-177.
- Faye, G.H. & Harris, D.C. (1969): On the origin of colour and pleochroism in andalusite from Brazil. *Can. Min.*, 10: 47-56.
- Fernández-Catuxo, J. (1991): Efecto del contenido en elementos menores sobre el equilibrio andalucita-sillimanita en rocas graníticas. *Tesina de Licenciatura. Universidad de Oviedo*. 28 p.
- Fernández Suárez, J. (1994): Petrología de los granitos peraluminicos y metamorfismo de la banda Boal-los ancares. *Tesis doctoral. Univ. De Oviedo*.
- Grambling, J.A. & Willians, M.L. (1985): The effects of Fe and Mn on aluminum silicate phase relations in north-central New Mexico, U.S.A. *Journal of Petrology*, 26: 324-354.
- Grapes, R.H. (1987): Composition and melting relationships of andalusite in a schist xenolith, Wehr volcano, East Eifel. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, monats.*, 12: 550-556.

- Gwinn, R. & Hess, P. (1993): The role of phosphorus in rhyolitic liquids as determined from the homogeneous iron redox equilibrium. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 113: 424-435.
- Haslam, H.W. (1971): Andalusite in the Mullach Nan Coirean granite, Inverness-Shire. *Geological Magazine*, 108(2): 97-102.
- Hemingway, B.C., Robie, R.A., Evans, H.T. & Kerrick, D.M. (1991): Heat capacities and entropies of sillimanite, fibrolite, andalusite, kyanite, and quartz and the Al_2SiO_5 phase diagram. *American Mineralogist*, 76: 1597-1613.
- Holdaway, M.J. (1971): Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. *American Journal of Science*, 271: 97-131.
- Holdaway, M.J. & Mukhopadhyay, B. (1993): A reevaluation of the stability relations of andalusite: Thermochemical data and phase diagram for the aluminum silicates. *American Mineralogist*, 78: 298-315.
- Holdaway, M.J. & Goode, J.W. (1990): Rock pressure vs. fluid pressure as a controlling influence on mineral stability: An example from New Mexico. *American Mineralogist*, 75: 1043-1058.
- Holtz, F., Johannes, W. & Pichavant, M. (1992): Peraluminous granites: the effect of alumina on melt composition and coexisting minerals. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 83: 409-416.
- Johannes, W. & Holtz, F. (1990): Formation and composition of H₂O-undersaturated granitic melts. En: Ashworth, J.R., Brown, M. (eds): "high-temperature metamorphism and crustal anatexis". *Unwin Hyman*, 407 p.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H. & Helgeson, H.C. (1991): SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C. *University of California, Berkeley*.
- Joyce, D.B. & Voigt, D.E. (1994): A phase equilibrium study in the system $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ - SiO_2 - Al_2SiO_5 - H_2O and petrogenetic implications. *American Mineralogist*, 79: 504-512.
- Keppeler, H., (1989): The influence of the fluid phase composition on the solidus temperatures in the haplogranite system $NaAlSi_3O_8$ - $KAlSi_3O_8$ - SiO_2 - H_2O - CO_2 . *Contrib. Mineral. Petrol.*, 102: 321-327.
- Kerrick, D.M. (1987): "Fibrolite in contact aureoles of Donegal, Ireland". *Amer. Miner.*, 72: 240-254.
- Kerrick, O.M. (1990): the Al_2SiO_5 polymorphs. *Reviews in Mineralogy*, vol. 22: 406 p.
- Kerrick, D.M. & Speer, J.A. (1988): The role of minor element solid solution on the andalusite-sillimanite equilibrium in metapelites and peraluminous granitoids. *American Journal of Science*, 288(2): 152-192.
- Langer, K. (1976): Synthetic 3d³⁺-transition metal bearing kyanites, $(Al_{2-x}M_x^{3+})AlO_5$. En: Strens, R. G. (ed): *Physics and Chemistry of rocks and minerals*. John Wiley, New York: 389-402.
- Leduc, L. (1978): Le district de Ponferrada (León, NW de l'Espagne) et ses gisements de tungstène. *Tesis de 3° ciclo. Univ. Paris 6*.
- Manning, D.A.C. & Pichavant, M. (1983): The role of fluorine and boron in the generation of granitic melts. En Atherton, m.P., Gribble, C.D. (eds): *Migmatites, melting and metamorphism. Proceedings of the Geochemical Group of the Mineralogical Society*.
- Martínez, F.J., Julivert, M., Sebastian, A., Arboleya, M.L. & Gil Ibarguchi, J.I. (1988): Structural and thermal evolution of high-grade areas in the northwestern parts of the Iberian Massif. *Am. J. Sci.*, 288: 969-996.
- Martínez, F.J., Corretgé, L.G., Suárez, O. (1990): Distribution, Characteristics and evolution of Metamorphism. En: *Dallmeyer & Martínez (eds): Pre-Mesozoic Geology of Iberia*. Springer-Verlag.

- Okrusch, M. & Evans, B.W. (1970): Minor element relationships in coexisting andalusite and sillimanite. *Lithos*, 3: 261-268.
- Pearson, G.R. & Shaw, D.M. (1960): Trace elements in kyanite, sillimanite and andalusite. *Amer. Mineral.*, 45: 808-817.
- Peterson, J.W., Newton, R.C. (1989): Reversed experiments on biotite-quartz-feldspar melting in the system KMASH: implications for crustal anatexis. *Journal of Geology*, 97, 465-485.
- Powell, R. (1978): Equilibrium thermodynamics in petrology. *Ed. Harper & Row*.
- Powell, R. & Downes, J. (1990): Garnet porphyroblast-bearing leucosomes in metapelites: mechanisms, phase diagrams, and an example from Broken Hill, Australia. En: Ashworth, J.R., Brown, M. (eds): "high-temperature metamorphism and crustal anatexis". *Unwin Hyman*. 407 p.
- Puziewicz, J. & Johannes, W. (1988): "Phase equilibria and compositions of Fe-Mg-Al minerals and melts in water-saturated peraluminous granitic systems". *Contr. Mineral. Petr.*, 100. 156-168.
- Richardson, S.W., Gilbert, M.C. & Bell, P.M. (1969): Experimental determination of kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria, the aluminum triple point. *American Journal of Science*, 267: 259-267.
- Rodríguez Suárez, J. I. (1985): Petrografía, blastesis y deformación en la aureola de contacto del plutón de Nisa-Alburquerque. *Tesina de licenciatura. Universidad de Oviedo*.
- Rumble, D. (1973): Andalusite, kyanite and sillimanite from the Mount Moosilauke region, New Hampshire. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 84: 2423-2430.
- Saxena, S.K. & Shen, G. (1992): Assessed data on heat capacity, thermal expansion, and compressibility for some oxides and silicates. *Journal of Geoph. Research*, 97(13): 19813-19825.
- Strens, P. (1968): Stability of Al_2SiO_5 solid solutions. *Mineral. Mag.*, 36: 839-849.
- Suárez, O. (1970): Estudio petrológico de los afloramientos plutónicos de la zona occidental Astur-leonesa (NW de España): *tesis doctoral. Universidad de Salamanca*.
- Suárez, O. & Corretge, L.G. (1987): "Plutonismo y metamorfismo en la zona cantábrica y Astur-occidental Leonesa". En Bea et al. (eds): "Geología de los granitoides y rocas asociadas del macizo hespérico". *Rueda. Madrid*. 13-25.
- Ugidos, J.M., (1981): Sobre el metamorfismo en los sectores occidentales de Gredos. *Cuad. Lab. Xeol. Laxe.*, 2: 117-122.
- Ugidos, J.M., (1985): Textural types of cordierite in migmatites and granites from W of the Iberian Central Massif. *Rev. Soc. Ital. Min. Petrol.*, 40: 426.
- Ugidos, J.M. (1990): Granites as a paradigm of genetic processes of granitic rocks: I-Types vs S-Types. En: Dallmeyer & Martínez (eds): *Pre-Mesozoic Geology of Iberia. Spring-Verlag*.
- Vielzeuf, D. & Holdaway, J.R. (1988): Experimental determination of the fluid-absent melting relations in the pelitic system. Consequences for crustal differentiation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 98: 257-276.
- Villaseca, C., (1983): Evolución metamórfica del sector centro-septentrional de la Sierra de Guadarrama. *Tesis Doctoral 216/84. Univ. Complutense, Madrid*, 331 pp.
- Weiss, Z., Bailey, S.W. & Rieder, M. (1981): Refinement of the crystal structure of kanonaite $(Mn^{3+}, Al)^6(Al, Mn^{3+})^2O(SiO_4)$: *Amer. Mineral.*, 66: 561-567.
- Wickham, S.M. (1987): Crustal anatexis and granite petrogenesis during low-pressure regional metamorphism: The Trois Seigneurs Massif, Pyrennes, France. *Journal of Petrology*, 28 (1): 127-169.

Recibido: Octubre 1994

Aceptado: Julio 1995

Composición e implicaciones genéticas de las turmalinas de granitoides y rocas filonianas de la Unidad de Aneto, Pluton de la Maladeta (Huesca).

Enrique ARRANZ YAGÜE ⁽¹⁾; Marceliano LAGO SAN JOSE ⁽¹⁾ y Ramón VAQUER NAVARRO ⁽²⁾

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza 50009-Zaragoza. (2) Departamento de Geoquímica, Petrología y Prospección Geoquímica, Campus de Pedralbes, 08028 Barcelona.

Abstract: The composition of tourmalines in peraluminous syenogranites (GN) and aplites-pegmatites (AP) in the Aneto Unit of the Maladeta Massif (Spanish Central Pyrenees), determined by electron microprobe analysis, allows the recognition of a schorl composition for the tourmalines in AP (with *mg* values ranging 0.09-0.48) and an intermediate schorl-dravite composition for the GN ones (*mg*: 0.49-0.54). The schorl-dravite type substitution is the main mechanism of element exchange in AP, while in GN, the main substitutional mechanism seems to be the $(\text{Fe,Mg})^{2+}_Y \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}_Y$ substitution. The charge disequilibrium thus generated is compensated by the alkali deficiency substitution, identified for both (AP and GN) types. The composition and textural characters of the studied crystals, considered as a whole, can suggest the presence of two tourmaline genetic types: 1) most of the crystals in GN, seem to have formed by replacement of previous biotite (textural tourmaline-biotite relations that support this replacement process can be observed in these granites); 2) crystals formed by primary growth from a melt; these crystals are, mainly, those observed in the aplite-pegmatites rocks.

Key words: Schorl-Dravite, Granitoid, Aplite, Pegmatite, Maladeta, Spanish Pyrenees.

Resumen: El análisis por microsonda electrónica de turmalinas en los sienogranitos peraluminos y aplitas-pegmatitas de la Unidad de Aneto del Macizo de la Maladeta (Pirineos centrales), permite ubicarlas en la serie chorlo-dravita, con déficit de álcalis ($\Sigma X < 0,8$). Las turmalinas en aplitas-pegmatitas presentan una composición de tipo chorlo, con valores de *mg* en el rango 0,09-0,48. Las asociadas a granitos peraluminos, son las más ricas en el término dravita, con valores del parámetro *mg* de 0,49-0,54. La sustitución de tipo chorlo-dravita es la más destacada en las aplitas, mientras que para los sienogranitos, se puede sugerir la participación predominante de la sustitución $(\text{Fe,Mg})^{2+}_Y \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}_Y$, que condiciona la existencia de sustituciones que generan déficit en álcalis. Considerando el conjunto de las características texturales y composicionales de las turmalinas estudiadas se puede sugerir la existencia de dos tipos genéticos: 1) cristales generados por reemplazamiento de cristales de biotita previos y que en su mayor parte corresponden a las turmalinas asociadas a los sienogranitos, para las cuales existen relaciones texturales turmalina-biotita que permiten suponer la existencia de este proceso y 2) cristales con origen primario a partir de fundidos, y que se corresponden con las turmalinas asociadas a aplitas-pegmatitas.

Palabras clave: Chorlo-Dravita, Granitoides, Aplitas, Pegmatitas, Maladeta, Pirineos.

Introducción

El estudio de minerales específicos, susceptibles de presentar variaciones importantes en su composición química como respuesta a las que se producen en las diferentes variables del medio de cristalización, es de gran interés, puesto que permite aproximaciones petrogenéticas para las rocas que los contienen. En este sentido, y para el caso de rocas plutónicas y filonianas muy diferenciadas, uno de los minerales de interés es la turmalina, lo que está resaltado por la ausencia de otros minerales con un carácter indicador. Entre los muchos trabajos publicados que aportan datos composicionales y petrogenéticos respecto a este mineral, en distintos entornos geológicos, cabe destacar los de Foit y Rosenberg (1977), Henry y Guidotti (1985), Jollif *et al.* (1986), Gallagher (1988), González del Tanago *et al.* (1992) y Henry y Dutrow (1992).

En el presente trabajo, se aborda un estudio de la composición de la turmalina, mineral presente en granitos peraluminicos, aplitas y pegmatitas en el macizo plutónico de La Maladeta (Huesca-Lérida). El estudio está centrado, especialmente, en la unidad occiden-

tal del Macizo (Unidad de Aneto), para la cual se comparan las variaciones composicionales de este mineral entre sus litotipos, y se apuntan algunas ideas petrogenéticas deducibles de dichas variaciones.

Caracteres geológicos y petrográficos

El macizo plutónico de La Maladeta, constituye uno de los complejos intrusivos tardihercínicos más destacados de la Zona Axial Pirenaica. Se encuentra emplazado en una serie paleozoica, que incluye desde el Cambro(?)–Ordovícico hasta el Carbonífero (Namuriense–Westphaliense), afectada por un metamorfismo de contacto que alcanza a la isograda de la sillimanita y que se superpone a un metamorfismo regional de grado muy bajo (facies de esquistos verdes), ligado a la fase deformativa principal hercínica. En este sentido, la serie encajante corresponde a los niveles de la supraestructura hercínica (De Sitter y Zwart, 1960).

El macizo se encuentra dividido en dos grandes Unidades (Charlet, 1972), separadas por la zona de fractura de La Forcanada - Mulleres (Fig. 1):

- la **Unidad de Bohí**, constituida funda-

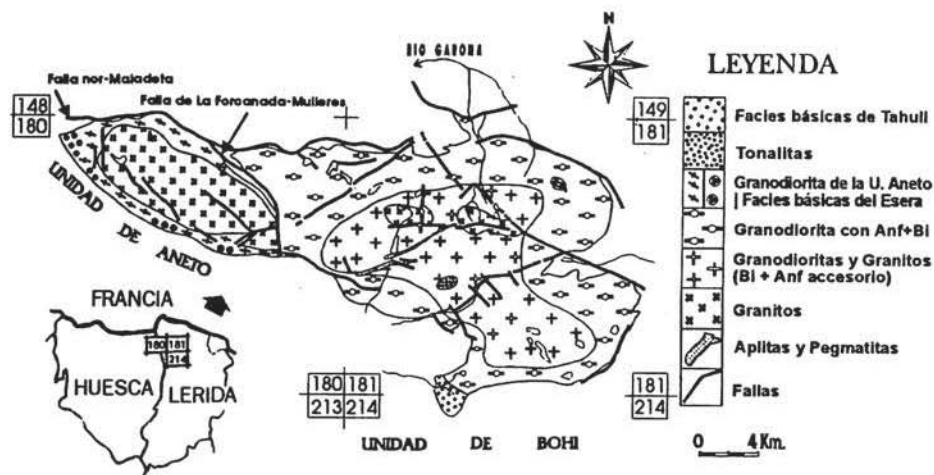


Fig. 1: Esquema geológico simplificado del Macizo de La Maladeta. Modificado de Charlet (1972).

mentalmente por granodioritas y monzogranitos, junto con volúmenes menores de sienogranitos con cordierita y cuarzo-gabros. Son abundantes y, en algunos casos, de gran espesor, los diques de aplitas-pegmatitas, en los que la turmalina se presenta con una gran variedad textural y amplio desarrollo. Este mineral también aparece, de modo ocasional, en los sienogranitos con cordierita de esta unidad.

- la **Unidad de Aneto**, objeto de este estudio, con un desarrollo areal menor, está constituida principalmente por:

- **facies básicas** (gabros y dioritas anfibólicos), restringidas a las zonas periféricas del volumen principal o bien como apófisis aisladas en el encajante. Su asociación mineral la componen anfibol +biotita +plagioclasa \pm feldespatos potásico +cuarzo \pm ortopiroxeno \pm granate, con opacos (magnetita e ilmenita), apatito y zircón como accesorios.

- **granodioritas anfibólicas**, de grano medio, con estructura orientada, definida por los cristales de anfibol, de biotita y los enclaves. Este litotipo forma la periferia de la unidad y muestra un contacto normalmente transicional amplio con los granitos del núcleo. Su asociación mineral la constituyen anfibol +plagioclasa +biotita +felsespatos potásico +cuarzo, con opacos, zircón, titanita y apatito como accesorios.

- **sienogranitos con cordierita**, de grano medio a grueso, localmente porfídicos y, en general, no orientados, que forman el núcleo de la Unidad. Los enclaves son predominantemente de origen metasedimentario (micaesquistos con sillimanita \pm cordierita \pm turmalina). La asociación mineral la componen biotita +plagioclasa +moscovita-1 + feldespatos potásico +cuarzo +cordierita/moscovita-2 \pm turmalina.

El **cortejo filoniano** está compuesto por diques de: a) *lamprófidos*, con desarrollo variable, b) *microgranitos*, generalmente de dirección N-S y con importante desarrollo (normalmente con espesores métricos), y c) *aplitas-pegmatitas* que, en esta Unidad, pre-

sentan un menor desarrollo respecto a la U. de Bohí, y no superan, normalmente, la escala decimétrica. La asociación mineral en estas últimas rocas la forman plagioclasa +felsespatos potásico +cuarzo \pm biotita \pm turmalina, con apatito como mineral accesorio.

La distribución de los litotipos dentro del macizo, muestra un modelo que, a grandes rasgos, representa una zonación concéntrica, si bien los resultados de estudios magnetoestructurales recientes (Leblanc *et al.*, 1994), así como de los datos obtenidos por los autores, muestran el carácter polidiapírico del complejo intrusivo, aunque se mantiene la afinidad calcoalcalina de la asociación magmática y el carácter peraluminico para el conjunto de las facies, exceptuando a las menos diferenciadas.

En los **aspectos texturales**, la turmalina asociada a los sienogranitos, se presenta habitualmente con un carácter intersticial y, con gran frecuencia, se encuentra asociada a cristales de biotita. En algunos casos, cuando la biotita aparece en el núcleo de los cristales de turmalina, se aprecia que las zonas externas de los cristales de biotita aparecen parcialmente alteradas a minerales cloríticos y titanita. Estos, finalmente, pueden resultar aislados en el interior de los cristales de turmalina, que presentan, adicionalmente, una coloración más intensa en la periferia de los cristales de biotita, con los cuales presentan un contacto intergranular irregular o difuso. Excepcionalmente, ambos aspectos (coloración intensa e inclusiones de titanita), pueden ser observados en algunas zonas internas a cristales de turmalina, ya sin ningún resto de biotita o clorita. Este tipo de relaciones texturales, permite suponer la existencia, al menos de modo puntual, de fenómenos de reemplazamiento de biotita por turmalina en los sienogranitos.

En las aplitas, la turmalina presenta un desarrollo idiomorfo y, por su porcentaje modal, tiene un carácter subordinado, mientras que en los niveles pegmatíticos, se presenta en cristales individuales o bien en agregados monominerales y, generalmente, en el núcleo de estos niveles.

Es frecuente, tanto en los sienogranitos como en las aplitas-pegmatitas, la coexistencia de variedades de turmalina con pleocroísmos marrón-verde y azul. Esta última variedad suele ser más destacada para las turmalinas de los niveles pegmatíticos.

Composición de la turmalina

Se han analizado por microsonda electrónica (Camebax, SX-50), diez cristales de turmalina, procedentes de sienogranitos (GN) y aplitas-pegmatitas (AP), realizando, también, perfiles centro-borde en algunos de ellos. La fórmula estructural ha sido calculada en base a 29 oxígenos, considerando 3 átomos de boro por unidad de fórmula y se ha recalculado el valor de $B_2O_3^*$ por estequiometría. En la Tabla 1 se indican doce análisis, representativos de

los rangos de variación que presentan las turmalinas asociadas a aplitas-pegmatitas (AP-1 a AP-6) y a sienogranitos con cordierita (GN-1 a GN-6).

Para el conjunto de análisis considerados (83 en total), la ocupación de las posiciones estructurales octaédricas Y y Z es completa (3 y 6 respectivamente) o con pequeños déficit, no siendo así para la posición tetraédrica X (ΣX : 0,45 - 0,79), hecho que indica una composición con un destacado déficit de álcalis. Por otra parte, los valores del parámetro mg ($Mg/Mg+Fe(t)$), muestran una importante diferencia de composición entre las turmalinas asociadas a las AP (mg : 0,09-0,48), próximas a una composición de tipo chorlo, y las asociadas a los GN (mg : 0,49-0,54), con una composición intermedia en la serie chorlo-dravita y, también, algo más titanífera que la asociada a AP.

Tabla 1: Composición química y fórmula estructural de algunas turmalinas representativas. AP-1 a 6: turmalinas en aplitas-pegmatitas; GN-1 a 6: turmalinas en sienogranitos. Análisis por microsonda. Parámetro $mg = Mg/(Mg+Fe_t)$

	AP-1	AP-2	AP-3	AP-4	AP-5	AP-6	GN-1	GN-2	GN-3	GN-4	GN-5	GN-6
SiO ₂	34.699	35.749	34.829	35.166	36.066	36.348	36.699	36.164	33.701	36.225	36.149	36.389
Al ₂ O ₃	35.068	33.833	34.75	32.232	33.003	32.895	32.651	34.344	30.905	34.017	30.954	33.123
TiO ₂	0.532	0.052	0.331	0.689	0.843	0.671	1.784	0.81	2.443	1.05	1.644	0.433
FeO	13.712	10.756	14.004	12.957	12.493	11.434	8.853	7.854	9.117	8.188	8.967	8.136
MnO	0.166	0.174	0.228	0.021	0.095	0.069	0.074	0.016	0.072	0.04	0.109	0.035
MgO	1.058	3.829	0.876	1.418	2.012	2.057	5.806	5.15	5.179	5.147	5.874	5.523
CaO	0.26	0.234	0.188	0.29	0.294	0.281	0.916	0.698	0.895	0.72	0.428	0.331
Na ₂ O	1.674	2.066	1.629	1.169	1.378	1.533	1.81	1.803	1.761	1.8	2.21	2.036
K ₂ O	0.049	0.049	0.037	0.064	0.021	0.066	0.056	0.042	0.067	0.041	0.039	0.042
B ₂ O ₃ *	10.048	10.352	10.085	10.183	10.443	10.525	10.627	10.472	9.759	10.498	10.467	10.537
Total	97.266	97.094	96.957	94.189	96.648	95.879	99.276	97.353	93.899	97.726	96.841	96.585
Cationes en base de 29 oxígenos; el B se considera estequiométrico												
Si	5.8056	5.9131	5.848	6.0244	6.0097	6.0606	5.9057	5.8867	5.7798	5.89	5.9711	5.9725
Al	6.9152	6.5956	6.8767	6.5079	6.4814	6.4644	6.1926	6.5888	6.2468	6.5134	6.026	6.4073
Al ^{IV}	0.1944	0.0869	0.152	0	0	0	0.0943	0.1133	0.2202	0.11	0.0289	0.0275
Al ^{VI}	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	5.9971	6
Al ^{VI}	0.7208	0.5087	0.7247	0.5079	0.4814	0.4644	0.0983	0.4755	0.0266	0.4034	0	0.3798
Ti	0.0669	0.0065	0.0418	0.0888	0.1056	0.0841	0.2159	0.0992	0.3151	0.1283	0.2042	0.0534
Fe ²⁺	1.9186	1.4879	1.9664	1.8563	1.7409	1.5944	1.1914	1.0692	1.3076	1.1125	1.2387	1.1168
Mn	0.0235	0.0244	0.0324	0.003	0.0134	0.0097	0.0101	0.0022	0.0105	0.0055	0.0153	0.0049
Mg	0.2638	0.944	0.2192	0.3621	0.4997	0.5112	1.3926	1.2495	1.3239	1.2464	1.4462	1.3511
Ca	0.0466	0.0415	0.0338	0.0532	0.0525	0.0502	0.1597	0.1217	0.1645	0.1253	0.0757	0.0582
Na	0.543	0.6626	0.5303	0.3883	0.4452	0.4956	0.5647	0.569	0.5856	0.567	0.7078	0.6479
K	0.0105	0.0103	0.0079	0.014	0.0045	0.014	0.0115	0.0087	0.0147	0.0085	0.0082	0.0088
B	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Total	18.594	18.686	18.557	18.298	18.353	18.284	18.428	18.496	18.433	18.469	18.489	18.568

Esta variación en los valores del parámetro mg , es debida a la participación de la sustitución de tipo chorlo-dravita ($Fe_y \rightleftharpoons Mg_y$) en la génesis de las turmalinas asociadas a AP, como se puede deducir del diagrama $Fe(t) - Mg$ (Fig. 2) que muestra una buena correlación para los valores correspondientes a AP. Las turmalinas de los GN, se ubican en valores de Fe/Mg casi constantes y se puede inferir que, bien la sustitución $Fe_y \rightleftharpoons Mg_y$ no ha participado de modo predominante durante su formación, o bien que los valores de la relación Fe/Mg han estado controlados por otro factor. En este sentido, cabe indicar que los valores del parámetro mg de las biotitas asociadas a sienogranitos, para ambas unidades del macizo, están restringidos al intervalo 0,3-0,4 (Arranz *et al.*, 1992 y en prep.) y, según se ha expuesto, existen relaciones texturales que permiten suponer la existencia de procesos de reemplazamiento de biotita por turmalina en los sienogranitos.

Los perfiles centro-borde realizados en cristales individuales (Fig. 3), confirman el comportamiento recíproco de Fe y Mg para las turmalinas en AP (sustitución chorlo-dravita), mientras que ambos elementos muestran un comportamiento claramente diferente para las

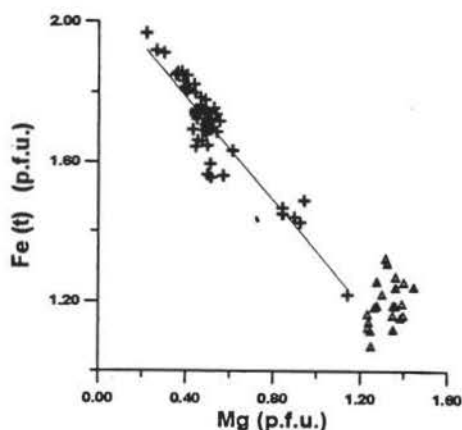


Fig. 2: Diagrama $Fe_t - Mg$. Triángulos: turmalinas en sienogranitos. cruces: turmalinas asociadas a aplitas-pegmatitas.

turmalinas en GN, en las cuales los perfiles para Fe , Mg y Ti presentan una evolución casi paralela.

Las diferencias de composición son manifiestas al proyectar las proporciones moleculares en los diagramas ternarios $Al - Fe(t) - Mg$ (Fig. 4) y $Ca - Fe(t) - Mg$ (Fig. 5), propuestos por Henry y Guidotti (1985); en ambos diagramas, se aprecia una composición muy constante para las turmalinas asociadas a GN y un mayor rango de variación para las asociadas a AP. Estas últimas se ubican, coherentemente con su origen, en el campo 2 de ambos diagramas, que corresponde a granitoides pobres en Li y sus pegmatitas y aplitas. La ubicación de los valores correspondientes a turmalinas asociadas a GN en los campos 4 y 5 (Fig. 4) y 4 (Fig. 5), correspondientes a rocas metasedimentarias, no es coherente con el origen de las muestras analizadas. Henry y Guidotti (1985) indican que este tipo de discrepancias entre el origen de las muestras y el campo en el cual se proyectan en los diagramas que proponen, pueden estar relacionadas con la existencia de procesos hidrotermales o pegmatíticos, que dan como resultado turmalinas que toman parte de las

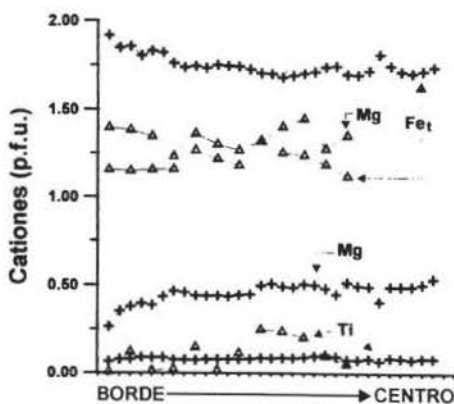


Fig. 3: Perfiles borde-centro, para Fe , Mg y Ti , realizados en cristales individuales de turmalina en sienogranitos (triángulos) y aplitas-pegmatitas (cruces). Nota: el espaciado de los puntos no se ha representado a escala.

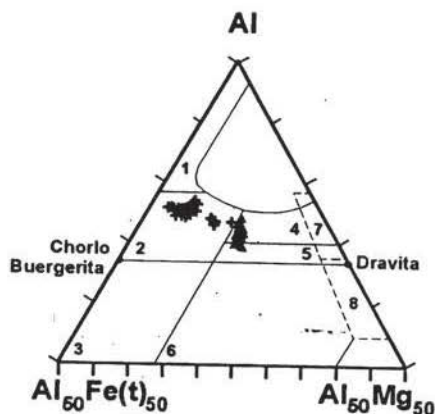


Fig. 4: Ubicación de las composiciones molares de las turmalinas estudiadas en el diagrama Al - Fe_(t) - Mg de Henry y Guidotti (1985). Símbolos iguales que en la Fig. 2

características de la roca afectada y cuya composición es difícil de sistematizar. Posiblemente, las composiciones obtenidas para las turmalinas asociadas a GN, así como su ubicación «anómala» en los diagramas anteriores, tengan que ver más bien con los procesos de reemplazamiento turmalina-biotita observados en estas rocas, heredando la turmalina parte del quimismo de la biotita y reflejando la participación de procesos tardíos (hidrotermales-pegmatíticos) en su génesis.

Estimar de modo directo el grado de participación de otros mecanismos sustitucionales que hayan podido intervenir durante la formación de los cristales analizados es difícil, puesto que el análisis por microsonda de las turmalinas no permite determinar algunos valores de gran importancia en la cristalquímica de este mineral como son la proporción relativa Fe²⁺/Fe³⁺, el Li y el porcentaje de H₂O⁺. Por otra parte, una verificación de la posible participación de otros mecanismos sustitucionales que implican a Ca_x, Na_x, Mg_x, Mg_y y Ti_y, no aporta resultados significativos y se puede inferir que su participación es muy escasa o nula.

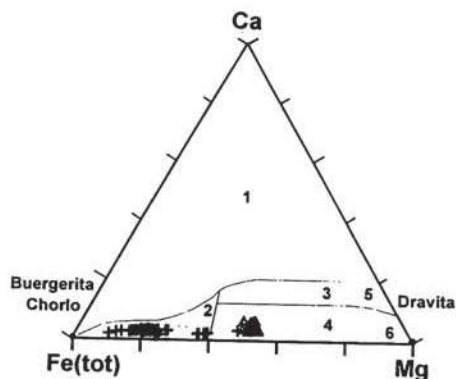


Fig. 5: Ubicación de las composiciones molares de las turmalinas analizadas en el diagrama Ca - Fe_(t) - Mg de Henry y Guidotti (1985). Símbolos iguales que en la Fig. 2

La participación de sustituciones que generan desajuste de cargas puede ser estimada por métodos indirectos. Por una parte, la existencia de una relación inversa entre los valores de Al_y y Mg+Fe (t) sugiere (Fig. 6), que la sustitución (Fe,Mg)²⁺_y ⇌ Al³⁺_y se verifica en la estructura de una buena parte de las turmalinas analizadas y, por tanto, el exceso de carga generado por el Al_y debería equilibrarse eléctricamente por la creación de vacancias en la posición X (generando un déficit en álcalis). Esta situación puede ser verificada empleando el diagrama propuesto por Foit y Rosenberg (1977), representado en la Fig. 7. Según se observa, la mayoría de los puntos analíticos considerados se proyectan por debajo de la línea de neutralidad eléctrica, indicando el predominio de la sustitución que implica un déficit en álcalis (R⁺_x + R²⁺_y ⇌ R³⁺_y + □_x), de modo coherente con lo expuesto anteriormente, si bien conviene reseñar que el cálculo de la fórmula estructural, tomando como base de cálculo 29 oxígenos, en vez de 6 silicios, exagera ligeramente la deficiencia en álcalis (Gallagher, 1988).

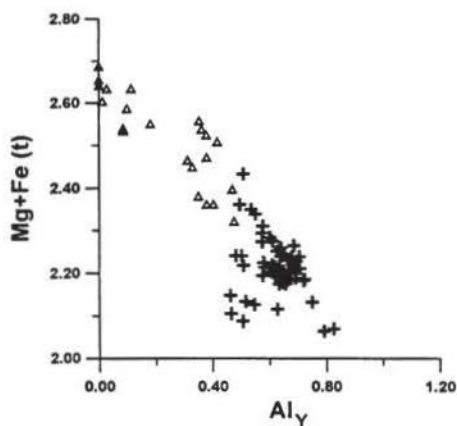


Fig. 6: Gráfico Fe_t+Mg vs Al_V para los análisis considerados. Iguales símbolos que en la Fig. 2.

Implicaciones genéticas

Los factores que condicionan el desarrollo de las sustituciones que generan déficit en álcalis o pérdida de protones en turmalinas, son aun poco conocidos; no obstante, algunos autores (Rosenberg y Foit, 1979; Manning, 1982), han identificado un mayor desarrollo de estas sustituciones correlativamente al descenso de la temperatura de cristalización. Según Gallagher (1988), la formación de vacancias en la posición X, (déficit en álcalis) se ve favorecida por una mayor disponibilidad de agua durante la formación de las turmalinas. Teniendo en cuenta estos criterios, puede sugerirse que las condiciones de formación para las turmalinas asociadas a ambos tipos litológicos (GN y AP), en términos de temperatura y disponibilidad de agua, fueron ligeramente distintos. Si bien ambos grupos de muestras se solapan en alguna medida (Fig. 7), los valores correspondientes a turmalinas asociadas a GN muestran una amplia distribución que sugiere una cristalización muy dilatada en el tiempo y bajo unas condiciones variadas. De modo opuesto, se puede sugerir que la cristalización de turmalinas asociadas a AP fue más homogénea en sus condi-

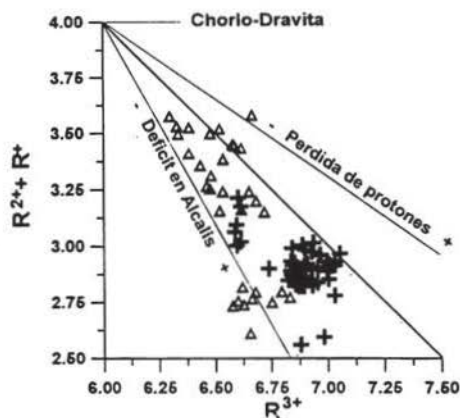


Fig. 7: Diagrama $R^{2+}+R^+ - R^{3+}$ basado en Foit y Rosenberg, (1977); símbolos iguales que en la Fig. 2.

ciones como parece indicar la agrupación de la mayor parte de los valores analíticos en un sector concreto del diagrama, mostrando un mayor número de sustituciones acopladas, lo que, como ya se ha mencionado, se relaciona con un descenso correlativo de la temperatura y un mayor grado de evolución (Manning, 1982).

Finalmente, hemos considerado oportuno representar (Fig. 8) las variaciones de la relación Fe ($Fe(t)/(Fe(t)+Mg)$), frente a la suma $Fe(t)+Mg$. Según Jollif *et al.* (1986), $Fe+Mg$ es un buen índice de cristalización progresiva para las turmalinas, así como la relación Fe es la que mejor permite diferenciar orígenes diferentes para las turmalinas en el sistema estudiado por dicho autor (pegmatita zonada, compleja, asociada a un macizo granítico). Otros autores (Gonzalez del Tanago *et al.*, 1992) han aplicado estas relaciones a las muestras estudiadas por ellos, también con resultados satisfactorios pese a que el sistema estudiado era claramente diferente (pegmatitas simples anatécticas).

En lo esencial, los autores citados coinciden en considerar unos rangos de valores para el parámetro Fe que permiten discriminar diferentes tipos genéticos de turmalinas y que podríamos definir como sigue: valores de Fe in-

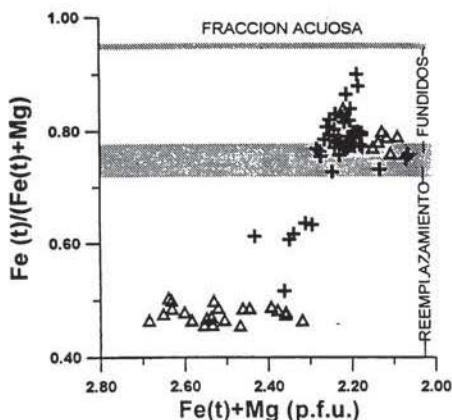


Fig. 8: Posición de las turmalinas analizadas en el diagrama $Fe/(Fe+Mg) - Fe+Mg$ de Jollif *et al.*, (1986). Símbolos iguales que en la Fig. 2. Explicación en el texto.

feriores a 0.5-0.7 corresponderían, según estos autores, a cristales de turmalina formados por reemplazamiento metasomático, principalmente de biotita; posiblemente, es la composición original de la biotita reemplazada la que condiciona este valor. Los valores de Fe superiores a 0.5-0.7 corresponderían a la cristalización a partir de fluidos y, por último, los valores de Fe próximos a la unidad representarían cristales generados por fluidos de origen hidrotermal.

Una observación directa del diagrama de la Fig. 8 permite apreciar que, una parte de los puntos analíticos correspondientes a turmalinas en GN y algunos de los correspondientes a turmalinas en AP, se ubican en la parte inferior, con valores de $Fe < 0.7$, mientras que el resto de los valores se agrupan en un intervalo pequeño ($Fe: 0.7 - 0.9$) en la parte superior. Estos dos grupos de muestras, teniendo en cuenta los rangos del parámetro Fe que presentan, sugieren la existencia de dos tipos genéticos diferentes para las turmalinas: tipo 1) aquellas cuya composición se proyecta en la parte inferior del

diagrama (fundamentalmente correspondientes a turmalinas en GN) y que, posiblemente, corresponderían a turmalinas generadas por reemplazamiento de biotita, y para las cuales existen algunos rasgos texturales que apoyan la existencia de dicho proceso, y tipo 2) aquellas turmalinas cuya composición se proyecta en la parte superior del diagrama y para las cuales puede sugerirse una génesis directa por cristalización a partir de fluidos aplítico-pegmatíticos.

Estas diferencias genéticas podrían dar justificación, a las diferencias texturales y composicionales observadas, entre las turmalinas asociadas a los dos litotipos estudiados. Las turmalinas asociadas a GN (en su mayor parte, del tipo 1 del apartado anterior), según se ha indicado, presentan una composición restringida en mg (posiblemente condicionada por el reducido rango en mg de las biotitas en GN), se ubican de modo anómalo en los diagramas de Henry y Guidotti (1985) y, de modo habitual, se encuentran asociadas texturalmente a la biotita.

Por otra parte, las turmalinas asociadas a AP (principalmente, tipo 2 del apartado anterior), presentan una composición con un amplio rango de variación en mg , condicionado por el predominio de la sustitución de tipo chorlo-dravita y, de modo general, se presentan como cristales idiomorfos aislados o en agregados monominerales, rasgos estos que parecen apoyar una génesis primaria para estos cristales.

Conclusiones

El estudio mineralógico de las turmalinas presentes en las facies más diferenciadas (sienogranitos con cordierita y aplitas-pegmatitas) de las que componen la Unidad de Aneto del Macizo de la Maladeta, permite establecer las diferencias existentes entre las turmalinas asociadas a los sienogranitos con cordierita, con una composición intermedia en la serie chorlo-dravita, y las correspondientes a

las apfitas y pegmatitas, cuya composición, con un amplio rango de variación del parámetro *mg*, es más próxima a los términos de chorlo de la misma serie. La ocupación de las posiciones estructurales presenta una buena estequiometría en todos los análisis considerados, salvo para la posición tetraédrica X, que muestra una ocupación incompleta, indicando la existencia de un déficit en álcalis.

El estudio de los mecanismos de sustitución interelemental que han originado estas diferencias, permite establecer la sustitución de tipo chorlo-draivita, como rasgo fundamental, en las turmalinas de las apfitas-pegmatitas mientras que, para las turmalinas asociadas a los sienogranitos, este tipo de sustitución no parece ser destacado y podemos interpretar que son otros mecanismos de sustitución interelemental, que implican al Fe, Mg y Al, los predominantes en este caso. El desequilibrio de cargas que produce la sustitución $((Fe,Mg)^{2+}_y \rightleftharpoons Al^{3+}_y)$ se compensa mediante la formación de vacancias en la posición X, por medio de la sustitución de tipo déficit de álcalis, predominante sobre la del tipo pérdida de protones para la mayor parte de los valores analíticos considerados.

El conjunto de las características texturales, sustitucionales y composicionales observadas, permite sugerir la existencia de, al menos, dos tipos genéticos de turmalinas en los litotipos considerados. Por una parte, cristales posiblemente originados por reemplazamiento de biotita, con valores del parámetro *Fe* bajos o moderados (<0,7), para los cuales existen relaciones texturales turmalina-biotita que apoyan esta génesis y que, en su mayor parte corresponderían a las turmalinas asociadas a los sienogranitos. De otra parte, cristales para los cuales se puede sugerir un origen directo a partir de fundidos (+fluidos), con valores de *Fe* elevados (0,7-0,9) y que, en su mayor parte, pueden considerarse asociados a la fase aplítico-pegmatítica, incluso afectando a los tipos plutónicos. El estudio detallado y completo (incorporando Fe^{3+} , Li, H_2O^+) de un mayor

número de cristales de turmalina, con especial atención a aquellos asociados a biotita, así como también de las relaciones entre los componentes de la asociación mineral en cada litotipo, permitirá precisar, o invalidar en su caso, estas interpretaciones.

Agradecimientos

Este estudio se ha realizado como parte de una Beca Predoctoral (E. Arranz) del CONAI (Diputación General de Aragón). Al Instituto de Estudios Altoaragoneses y la Universidad de Zaragoza por las ayudas recibidas. Al Servicio de Microsonda de la Universidad de Barcelona por las facilidades prestadas para la realización de análisis en minerales y, finalmente, a los dos revisores anónimos, cuyas sugerencias han contribuido, en gran medida, a mejorar este trabajo.

Referencias

- Arranz, E., Lago, M. y Pucoví, A. (1992): Petrología de los granitoides de La Madaleta en su sector de Tahull y Lago Negro (Lérida). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, **17**, 159-171.
- Charlet, J.M. (1972): Etude géologique et pétrographique du Massif granitique de La Madaleta (Pyrénées Centrales Espagnoles). Tesis Doctoral, Facultad Politécnica de Mons, 115 pp.
- De Sitter, .U. y Zwart, H.J. (1960): Tectonic development in supra and infra-structures of a mountain chain. *Proc. 21st Intern. Congr. Copenhagen*, **18**, pp. 248-256.
- Foit, F.F. Jr. (1989): Crystal Chemistry of alkali deficient schorl and tourmaline structural relationships. *American Mineralogist*, **74**, 422-431.
- Foit, F.F. Jr. & Rosenberg, P.E. (1977): Coupled substitutions in the Tourmaline Group. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **62**, 109-127

- Gallagher, V. (1988): Coupled substitutions in schorl-dravite tourmaline: new evidence from SE Ireland. *Mineralogical Magazine*, **52**, 637-650.
- González del Tanago, J., Peinado, M. & Brandle, J.L. (1992): Turmalinas pegmatíticas y metasomáticas de Sierra Albarrana, Córdoba (España). *Bol. Geol. Min.*, **103-4**, 746-762.
- Henry, D.J. & Dutrow, B.L. (1992): Tourmaline in low grade clastic metasedimentary rock: an example of the petrogenetic potential of tourmaline. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **112**, 203-218
- Henry, D.J. & Guidotti, C.V. (1985): Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *American Mineralogist*, **70**, 1-15.
- Jollif, B.L., Papike, J.J. & Shearer, C.K. (1986): Tourmaline as a recorder of pegmatite evolution: Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota. *American Mineralogist*, **71**, 472-500.
- Leblanc, D., Gleizes, G., Lespinasse, P., Olivier, Ph. & Bouchez, J.-L. (1994): The Maladeta granite polydiapir, Spanish Pyrenees: a detailed magneto-structural study. *Jour. Struct. Geol.*, **16-2**, 223-235.
- Manning, D.A.C., (1982): Chemical and morphological variation in tourmalines from the Hub Kapong batholith of peninsular Thailand. *Mineralogical Magazine*, **45**, 139-147.
- Rosenberg, P.E. y Foit, F.F. Jr. (1979): Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline. *American Mineralogist*, **64**, 180-186.

Recibido: Octubre 1994

Aceptado: Septiembre 1995

AFM mineral chemistry of the Santa Olalla pluton (pyroxene gabbro-quartz cordierite monzonite), Andalucía (Spain).

Química de minerales AFM del plutón de Santa Olalla (gabro piroxénico-monzonita cordierítica), Andalucía (España).

Roger BATEMAN, Jesús Damián DE LA ROSA and Antonio CASTRO

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, La Rábida Huelva 21819 SPAIN

Abstract: Whole rock geochemistry and microstructures of the Santa Olalla pluton (Andalucía, Spain) have been interpreted as the result of hybridization between a pyroxene gabbro and a cordierite quartz monzonite, to produce a suite of hornblende-biotite and biotite tonalites. New mineral chemical data extend these conclusions. With regard to trends for both hornblendes and biotites in all rock types, there is a discontinuity in mineral chemistry that indicates that the gabbro vary as an independent suite, probably through fractionation. The monzonite and tonalites constitute a distinct suite. For example, biotite compositions for all rocks for some cations form a single semi-regular trend, but the monzonite lie between the gabbro and the tonalites. Biotite mineral chemistry is also consistent with the biotite phenocrysts being derived from the monzonite endmember. Tie lines cross on an AFM plot. The cordierites have plausibly igneous compositions.

Geothermobarometry reveals subsolidus equilibration, but "corrections" using published experimental work suggest that mixing took place at about 870°C and at least 3 kbar. The mafic magma was initially at about 1050°C. Using Ti contents as an approximate guide to temperature, monzonite biotite phenocrysts remained stable in monzonites near 870°C, higher than the very heavily resorbed biotite phenocrysts in tonalites, which re-entered its stability field at about 825°C.

Key Words: Pyroxene, Amphibole, Biotite, Cordierite, Magma mixing, Granitoids, Santa Olalla Pluton, Iberian Massif.

Resumen: La geoquímica de roca total y microestructura del plutón de Santa Olalla (Andalucía, España) han sido interpretados como el resultado de la hibridación entre un gabro piroxénico y una cuarzomonzonita cordierítica, para producir una suite de tonalitas con biotita y hornblenda biotita. Nuevos datos de química mineral apoyan estas conclusiones. En relación a las evoluciones de hornblendas y biotitas en todos los tipos de rocas, hay una discontinuidad en la química mineral que indica que el gabro varía como una *suite* distinta. Por ejemplo, las composiciones de biotita para algunos cationes de todas las rocas forman una evolución semiregular única, pero la monzonita se encuentra entre el gabro y las tonalitas. La química mineral de biotita muestra también como los fenocristales de biotita son derivados del miembro final monzonita. Las líneas se entrecruzan sobre un diagrama AFM. Las cordieritas tienen composiciones ígneas.

La geotermobarometría revela un equilibrio subsolidus, pero correcciones usando trabajos experimentales publicados sugieren que la mezcla tuvo lugar a 870°C y al menos 3 kbar. El magma máfico estuvo inicialmente cerca de 1050°C. Usando los contenidos de Ti como una guía aproximada de la

temperatura, los fenocristales de biotita de la monzonita permanecieron estables aproximadamente a 870°C, superior que los fenocristales de biotita reabsorbidos en tonalitas, los cuales pasaron a su campo de estabilidad a aproximadamente 825°C.

Palabras clave: Piroxeno, Anfíbol, Biotita, Cordierita, Mezcla de magma, Granitoides, Santa Olalla Pluton, Macizo Ibérico.

Introduction

The Santa Olalla pluton in Andalucía (Spain) consists of a range of rock types, from pyroxene gabbros, through biotite-hornblende tonalites with enclaves, to cordierite-bearing quartz monzonites (Bateman et al., 1992). These authors concluded that the series was related through mixing of two distinct magmas, based on a study of field relations, petrography, and whole rock geochemistry. Distinct sources were proposed for distinct petrographic types of the various phenocryst phases: hornblende, biotite, cordierite and plagioclase. Data was presented by Bateman et al. (1992) on the resorption, zonation and growth of plagioclase from melts, the bulk composition of which changed cyclically. No mineral chemical data was available at that time on AFM (pyroxene, biotite, hornblende and cordierite) phases.

This work describes the AFM mineral chemistry of the Santa Olalla pluton, with the objective of addressing several specific issues: whether the gabbro and the tonalites are of distinct origins; whether the various generations of minerals grew in these distinct end member magmas or in the hybrids; and that hybridization is a viable interpretation. Other questions are to identify any differences in mineral chemistry, and hence chemical disequilibria, between host granitoid and enclave, and if the cordierite in the quartz monzonite is a magmatic precipitate and not restitic or xenocrystic. It is also an attempt to extend these interpretations by tracking mineral composition and hence the geochemical and thermal evolution of the melts. AFM mineral chemistry and thermometry has the potential of recording the evolution of magmas through this mixing process.

Geological setting

The Santa Olalla pluton crops out approximately 70 km north of Sevilla in northwestern Andalucía. It is within the Ossa-Morena Zone, and close to the major shear zone that marks the boundary with the South Portuguese Zone to the south (Fig. 1). The pluton intruded the southern flank of the Monesterio-Olivenza Anticline, and the sequence exposed within this structure consists of late Precambrian to lowermost Cambrian slates, greywackes, carbonates and volcanics deposited during rifting and transgression (Liñan and Quesada, 1990). Deformation, thrusting and metamorphism occurred in the Precambrian, middle Devonian and middle Carboniferous (Apalategui et al., 1990). The pluton is undeformed, and most likely of lower Carboniferous age (Eguiluz et al., 1989). More complete details of regional geology are given by Pons (1982), Apalategui et al. (1990), Liñan and Quesada (1990), Quesada and Munhá (1990), and Sanchez Carretero et al. (1992).

Summary of the geology and petrology of the Santa Olalla pluton

The Santa Olalla pluton is a small composite body consisting of suites of very disparate rocks: pyroxene gabbros, diorites, tonalites and cordierite-bearing monzogranites (Casquet, 1980). The gabbros are medium grained, non porphyritic rocks, consisting of pyroxene, hornblende and actinolite, biotite, labradorite and minor quartz. Hornblende and biotite occur in reaction rims around both actinolite cores in mafic clots (after pyroxene), and fresh ortho-

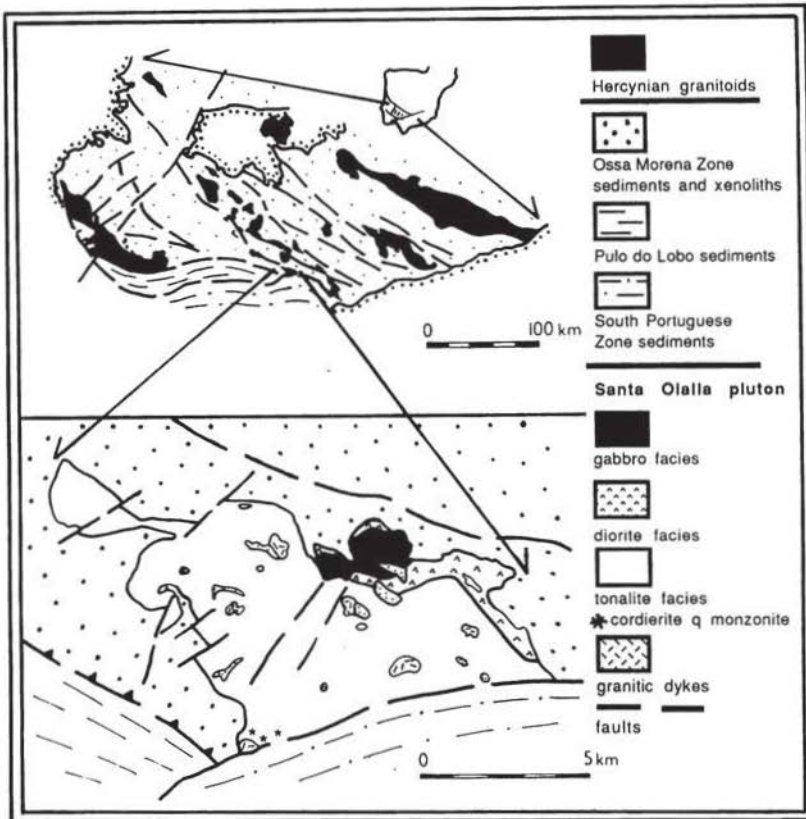


Figure 1. Map of the Santa Olalla pluton showing its geographical and geological setting in southwest Spain. Map is drawn after Sánchez Carretero (1990) and Eguiluz et al. (1989).

Figura 1. Mapa del plutón de Santa Olalla mostrando la localización geográfica y geológica del Sureste de España. Modificado de Sánchez Carretero (1990) y Eguiluz et al. (1989).

and clino-pyroxene. Diorites are finer grained, with a slightly lower percentage of mafic minerals, and more plagioclase. Some dioritic rocks have been affected by endoskarn development where they are in contact with carbonates (Casquet, 1980). Tonalites consist of andesine, hornblende, biotite, and minor pyroxene, quartz and microcline. Amphibole clots and reaction rims are also present. Modally, these rocks range from hornblende-dominant to

biotite-only. Casquet (1980) considered that the gabbro facies was crosscut by the tonalites. The quartz monzonites appear to be the felsic extreme of this «tonalite» facies, and consist of quartz, andesine, microcline, euhedral biotite, cordierite, and trace amphibole. Volumetrically, the cordierite-bearing facies is very minor, but its apparently transitional character into the biotite tonalites is important. Enclaves are typically similar to their host in mineralogy, but

are modally more mafic, and are finer grained.

Synplutonic dykes and microgranular enclaves with an igneous microstructure are abundant within the tonalites. The rocks contain a wide variety of disequilibrium and reaction microstructures. Moreover, cordierite- and hornblende-bearing phases were identified within a single igneous facies. Bateman et al. (1992) inferred that the intermediate facies (tonalites and enclaves) were the products of mixing between two entirely distinct magmas (the pyroxene gabbro and cordierite quartz monzonite) because whole rock compositions range from tholeiitic gabbros through to high K felsic dykes (Fig. 8 of Bateman et al., 1992). Biotite phenocrysts and plagioclase crystal cores (An₂₄) were inferred to be derived from the felsic pole, and pyroxene and other plagioclase cores (An₅₀) was derived from the gabbro. Plagioclase rims were interpreted as growths from a hybridized melt, different in composition to those which precipitated the cores. Segregations of an evolved felsic melt indicated that fractionation occurred after, and perhaps during, hybridization.

AFM mineral chemistry

Most of the chemical analyses of mafic minerals and plagioclase were made using a JEOL JXA733 electron microprobe at St Andrews University, Scotland, and the biotites of the quartz monzonite on a Cameca microprobe at Oviedo University (Spain). Both were operating at 15 kv accelerating potential and 20 nA beam current, and using a beam diameter of 2 µm. ZAF correction procedures were employed, and calibration standards consisted of a combination of pure metals, oxides and minerals in both cases.

Samples analysed consisted of a single specimen of each of the gabbro, a hornblende-biotite tonalite and an enclave included within it, a biotite tonalite (without hornblende), and a quartz monzonite and a cordierite-bearing enclave included in it.

Pyroxene

Pyroxene was analysed only in the quartz gabbro (Table 1), although it is also present in some tonalites, where it is always enclosed by a reaction rim of amphibole. In the analysed specimen, medium grained orthopyroxene forms subhedral cumulus crystals, and clinopyroxene

Table 1. Structural formulae of pyroxenes from quartz gabbro sample SO32.

Tabla 1. Fórmula estructural de piroxenos de la muestra de gabbro SO32.

Sample Analysis	SO32		
	20	21	22
Reference	core	mid	rim
SiO ₂	54.65	54.89	54.39
TiO ₂	0.15	0.17	0.21
Al ₂ O ₃	1.67	1.56	1.52
Fe ₂ O ₃ *	0.00	2.21	1.04
FeO	11.32	10.76	11.53
MnO	0.23	0.27	0.23
MgO	29.40	29.94	28.55
CaO	0.95	0.77	1.71
Na ₂ O	0.00	0.02	0.06
K ₂ O	0.02	0.00	0.00
Total	98.39	100.60	99.23
Struc. Form. O=6			
Si	1.965	1.939	1.952
Al ^{IV}	0.035	0.061	0.048
Σ ^{IV}	2.000	2.000	2.000
Al ^{VI}	0.071	0.065	0.064
Ti	0.004	0.005	0.006
Fe ³⁺	0.000	0.049	0.024
Fe ²⁺	0.305	0.266	0.302
Mn	0.007	0.008	0.007
Mg	1.575	1.576	1.527
Ca	0.037	0.029	0.066
Na	0.000	0.001	0.004
K	0.001	0.000	0.000
Total	4.000	4.000	4.000

Recalculated after Droop (1987)

occurs as an intercumulus mineral including orthopyroxene and plagioclase. There is common exsolution of clinopyroxene in orthopyroxene. Pyroxenes plot in the Quad field of Morimoto and Kitamura's (1983) classification diagram. The En-Fs-Wo triangular plot (Fig. 2) distinguishes hypersthene and diopside. Zoning profiles of orthopyroxene crystals show decreasing $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ from core to rim (Fig. 2b), which is likely to be a result of fractional crystallization from a liquid.

Amphibole

Amphiboles have been analysed in the gabbro, and a tonalite and its enclave. Representative data are presented in Table 2. Quartz gabbro amphiboles form large to small

intercumulus crystals, and commonly form by reaction around pyroxene. In the hb-bt tonalite and its enclave, amphibole occurs as subhedral to euhedral prisms, and as anhedral grains and needles of hornblende and actinolite in clots. These have been interpreted as reaction products after pyroxene (Bateman et al., 1992; Castro and Stephens, 1992). The anorthite content of plagioclase in contact with amphibole, in textural equilibrium is also presented in Table 2, and has been used in temperature estimates (see below).

Structural formulae have been calculated for 23 oxygens. Ferric iron is estimated according to stoichiometry for 13 cations in T and M1-3 sites (Robinson et al., 1982). This calculation is practically irrelevant for Al^{IV} and most octahedral cations, but has a strong influence on A site occupancy and on Na in M4 sites. Any ferric iron calculations may be inappropriate, and have little connection with reality. However, for our amphiboles the approach considered here gave the most intelligible results, and other methods gave incoherent results such as negative values for Fe^{3+} . The hb-bt enclave amphiboles with low ΣA have a high calculated Fe^{3+}/Fe^{2+} ratio, as well as low Al. This recalculation model has been used by Droop (1987) in calcic amphiboles.

According to the classification of Leake (1978), most analysed amphiboles classify as hornblendes, but compositions range from hastingsite, through edenite, to actinolite (Fig. 3). The amphiboles with low ΣA are associated with pyroxene \Rightarrow actinolite + hornblende reaction. This confirms the optical observations, where amphibole clots were described by Bateman et al. (1992) as consisting of actinolite cores with hornblende rims (see also Castro and Stephens, 1992). These were interpreted as reaction haloes around former pyroxene, with actinolite forming within a hornblende armour as a result of the kinetic effect of slow Al diffusion.

Some hornblendes are zoned from core to rim, with Ti and total Al decreasing (with irregular Mg#) towards the rim. Ti zoning reflects

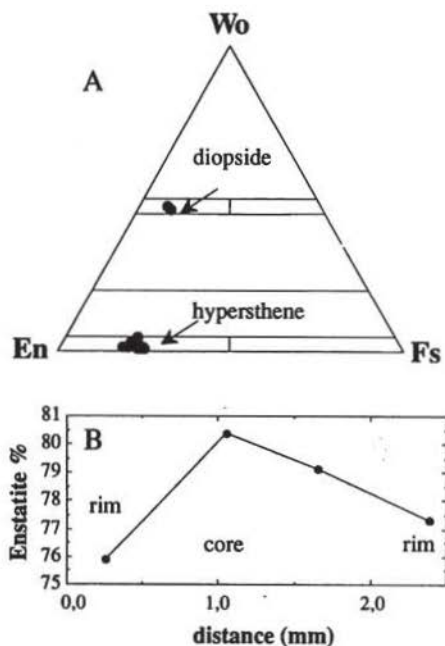


Figure 2. Pyroxene classification diagram (Morimoto and Kitamura, 1983).

Figura 2. Diagrama de clasificación de piroxenos (Morimoto and Kitamura, 1983).

Table 2. Structural formulae of amphiboles calculated following Robinson et al. (1982). Total Fe was recalculated as Fe²⁺ and Fe³⁺, as discussed in the text. Also included are plagioclase An%, used in geothermometry.

Tabla 2. Fórmula estructural de anfíboles calculada a partir de Robinson et al. (1982). Fe total fue recalculado como Fe²⁺ e Fe³⁺, tal como se discute en el texto. También se incluye % An de plagioclasa utilizada en geotermometría.

Rock type Sample Analysis	Gabbro		Tonalite		Enclave	
	SO32 26	30	SO2n 18	20	SO2n 40	54
SiO ₂	41.64	47.88	45.15	48.01	49.35	50.01
TiO ₂	4.38	1.57	1.18	0.65	0.49	0.34
Al ₂ O ₃	11.61	6.94	8.09	6.80	5.43	4.62
FeO	10.04	1.98	9.16	5.71	4.78	4.13
Fe ₂ O ₃	0.00	6.91	6.52	9.75	10.18	9.12
MnO	0.13	0.09	0.47	0.44	0.53	0.55
MgO	12.83	17.83	12.11	13.58	14.30	15.21
CaO	11.42	11.82	10.90	10.59	10.57	10.74
Na ₂ O	1.99	1.08	1.33	0.93	0.67	0.56
K ₂ O	0.97	0.55	0.59	0.35	0.24	0.18
Total	95.01	96.64	95.51	96.83	96.54	95.46
Struct. For. O=23						
Si	6.276	6.859	6.778	6.993	7.165	7.292
Al ^{IV}	1.724	1.141	1.222	1.007	0.835	0.708
Σ ^{IV}	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
Al ^{VI}	0.340	0.031	0.210	0.161	0.095	0.086
Ti	0.497	0.169	0.133	0.072	0.053	0.037
Fe ³⁺	0.000	0.745	0.737	1.069	1.113	1.001
Fe ²⁺	1.266	0.237	1.150	0.696	0.580	0.503
Mn	0.017	0.011	0.060	0.054	0.065	0.068
Mg	2.881	3.807	2.709	2.948	3.094	3.305
Σ C	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000	5.000
Ca	1.845	1.814	1.754	1.653	1.644	1.679
Na ^{M4}	0.155	0.186	0.246	0.263	0.189	0.157
ΣB	2.000	2.000	2.000	1.916	1.833	1.836
Na ^A	0.426	0.114	0.141	0.000	0.000	0.000
K	0.187	0.100	0.113	0.065	0.045	0.033
ΣA	0.613	0.214	0.254	0.065	0.045	0.033
Total	15.613	15.214	15.254	14.981	14.878	14.869
%An	67.84	51.26	49.00	43.01	38.34	38.57

cooling, and declining total Al indicates diminishing pressure during growth.

Coupled substitutions are identified from cation plots (Fig. 4). Ti v. Al^{IV} and ΣA v. Al^{IV} (Figs 4a, b) define distinct fields and trend orientations for tonalite-enclave amphiboles and gabbros amphiboles. This is good evidence that these two groups of amphiboles are not from a single evolutionary path. Two groups of amphiboles are indicated: the gabbros and the tonalites. The amphiboles from the enclave and its host do not occupy distinguishable fields in Figure 4. This may be an effect of late equilibration, as the probe analyses of the enclave-host pair come from a single thin section that straddles the enclave-host contact.

For both amphibole groups, Ti-Tschermak substitution seems to be dominant for the analysed samples. Although relatively tightly distributed along a linear trend, the trends of Figure 4b depart from the ideal for Ti-Ts substitution with a slope of 1, indicating that other coupled substitutions involving Al^{IV} occur. This is mainly edenite and pargasite (Fig. 4a), and is more prominent in the gabbros than in the tonalites. An important aspect is that both edenite and Ti-Tschermaks substitutions are related to

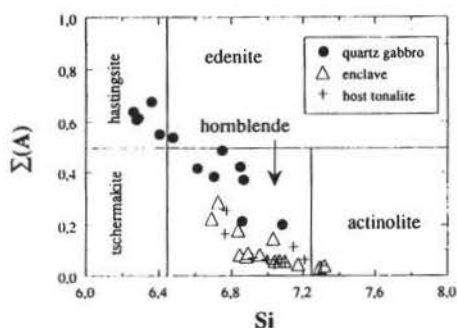


Figure 3. Amphibole analyses plotted on the modified classification diagram of Leake (1978).

Figura 3. Análisis de anfíboles proyectados sobre el diagrama de clasificación modificado de Leake (1978).

intensive variables, mainly temperature, for amphiboles in equilibrium with plagioclase and ilmenite (Helz, 1982).

Biotite

Analyzed crystals in the quartz gabbro are phlogopites (classification of Deer et al., 1962), with Mg#=0.75. These crystals form anhedral intercumulus crystals moulded around orthopyroxene, and poikilitically include plagioclase. Analysed biotite (Mg#=0.6) in the hornblende-biotite tonalite and its microgranular enclave form subhedral phenocrysts, and a small clot of biotite included in a hornblende clot.

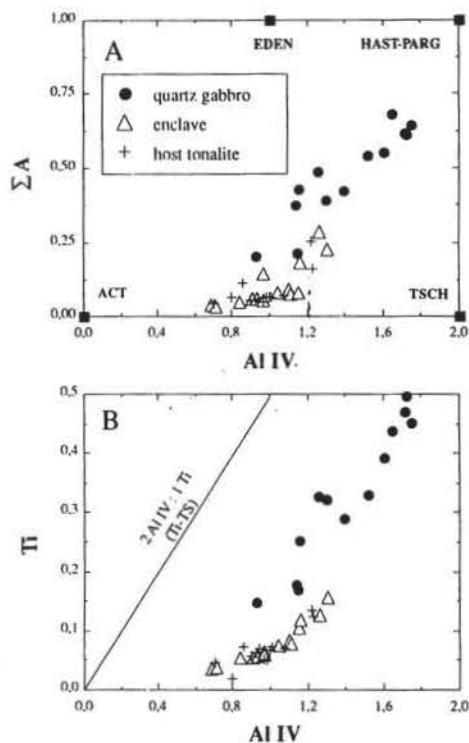


Figure 4. Cation plots for amphiboles. A: ΣA v. Al^{IV}. B: Ti v. Al^{IV}.

Figura 4. Diagramas catiónicos para anfíboles A: ΣA v. Al^{IV}. B: Ti v. Al^{IV}.

Biotite ($Mg\# = 0,5$) in the biotite-only tonalite forms clots (5-10mm) of thick euhedral to subhedral books (1-5mm). Analysed biotite in the cordierite-bearing enclave ($Mg\# = 0,45$) are 1mm flakes, and the analysed grains in the quartz monzonite ($Mg\# = 0,4$) are 5mm phenocrysts. The analytical data are presented in Table 3.

Coupled substitutions are essentially Al-substitutions, Ti-tschermakite substitutions being less important. Al-substitutions are Al-tschermakite (Si vs Al^{VI} and Si vs $Mg\#$ [Fig. 5a]) and Di-trioctahedric ($Mg\#$ vs Al^{VI} and ΣVI vs $Fe+Mg$; not illustrated). Ti-substitutions are Ti-vacancy (Ti vs ΣVI [Fig. 5b]) and Ti vs $Mg\#$ [Fig. 5c]). Moreover, K vs ΣXII shows Talco substitutions (not illustrated).

There is a wide range in biotite compositions, in accord with the wide range of bulk rock compositions. Figure 5 shows plots of the most informative cation sites in the structural formula. In Figure 5b, all the tonalite-facies rocks lie on a single trend, but occupy a separate trend from that of the quartz gabbro. However, in $Mg\#$ vs Al^{VI} , the six rocks all lie on a near straight line. From Figures 5b and c, it is clear that the hornblende-and biotite-tonalites (the most abundant facies of the pluton) are more closely related to the cordierite quartz monzonite and its enclave than to the gabbro in biotite compositions. In Figure 5a, three groups of rocks (quartz gabbro; hornblende-biotite tonalite and enclave; biotite tonalite, and quartz monzonite and enclave) define very discrete yet

Table 3. Structural formulae of biotites.

Tabla 3. Fórmula estructural de biotitas.

Rock type Sample Analysis	Gabbro	hb tonalite		hb enclave		Bt tonalite		qtz monz enc		qtz monzonite		
	SO32	SO2n	SO2n	SO2n	SO2n	SO44	SO44	SO58n	SO58n	SO58	SO58	
	10	52	2	4	34	36	2	5	5	6	8	
SiO ₂	38,39	36,92	37,29	37,15	36,15	35,45	35,90	35,34	35,06	34,80	34,85	34,81
TiO ₂	4,86	5,61	3,05	2,91	2,40	2,42	3,46	4,10	3,24	3,48	3,44	3,51
Al ₂ O ₃	15,23	14,45	15,05	15,06	14,83	15,01	15,63	15,67	18,27	17,85	16,76	16,64
FeO _t	10,25	10,91	16,36	16,04	17,22	17,17	18,99	19,70	19,85	20,11	21,67	21,43
MnO	0,02	0,04	0,15	0,16	0,38	0,25	0,24	0,19	0,29	0,30	0,29	0,22
MgO	17,98	16,42	13,57	13,82	13,20	13,43	10,32	9,81	8,26	8,26	7,76	7,96
CaO	0,08	0,06	0,16	0,19	0,13	0,61	0,02	0,00	0,03	0,09	0,00	0,00
Na ₂ O	0,26	0,24	0,28	0,18	0,24	0,35	0,12	0,12	0,39	0,23	0,00	0,00
K ₂ O	8,93	9,66	9,25	8,87	9,06	8,61	9,42	9,80	8,83	9,44	9,45	9,23
Total	96,01	94,30	95,17	94,37	93,61	93,32	94,10	94,73	94,20	94,55	94,21	93,80
Struct. For. O=22												
Si	5,540	5,491	5,613	5,618	5,574	5,486	5,551	5,468	5,413	5,387	5,458	5,463
Al ^{IV}	2,460	2,509	2,387	2,382	2,426	2,514	2,449	2,532	2,587	2,613	2,542	2,537
Al ^{VI}	0,132	0,024	0,283	0,303	0,270	0,225	0,402	0,327	0,739	0,645	0,552	0,542
Ti	0,527	0,628	0,345	0,331	0,279	0,282	0,402	0,477	0,376	0,405	0,405	0,414
Fe ²⁺ _t	1,236	1,357	2,060	2,028	2,221	2,221	2,456	2,549	2,563	2,603	2,838	2,812
Mn	0,003	0,005	0,019	0,020	0,049	0,033	0,031	0,025	0,038	0,039	0,038	0,030
Mg	3,867	3,640	3,045	3,114	3,033	3,098	2,379	2,262	1,900	1,906	1,812	1,861
ΣVI	5,765	5,654	5,752	5,797	5,851	5,858	5,671	5,640	5,616	5,599	5,646	5,659
Ca	0,012	0,010	0,026	0,031	0,022	0,101	0,003	0,000	0,005	0,014	0,000	0,000
Na	0,074	0,069	0,083	0,052	0,071	0,106	0,036	0,037	0,115	0,068	0,000	0,000
K	1,645	1,834	1,775	1,711	1,782	1,700	1,858	1,934	1,739	1,864	1,889	1,848
ΣXII	1,731	1,912	1,884	1,794	1,875	1,908	1,898	1,971	1,858	1,945	1,889	1,848

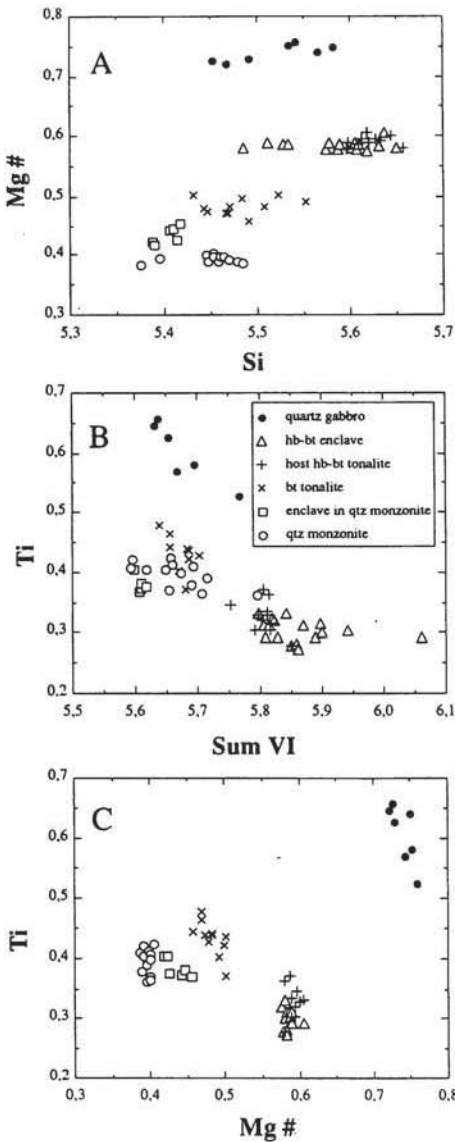


Figure 5. Cation plots for biotites. A: Mg# v. Si. B: Ti v. Σ VI. C: Ti v. Mg#

Figura 5. Diagramas catiónicos para biotitas. A: Mg# v. Si. B: Ti v. Σ VI. C: Ti v. Mg#

parallel trends. It is assumed that the gaps between each line would be filled if more samples were included. Figures 5b and c show a very unusual pattern: two discrete trends can be drawn. The gabbro forms one distinct group, and the tonalites and the quartz monzonite and enclave form another curved suite. There is an inflection point in the tonalite trend at the biotite tonalite, separating the amphibole-bearing and cordierite-bearing granitoids. For Ti vs Al^{VI} (not shown), the gabbro trend converges on the inflected granitoid trend.

A general feature is the distinction of biotites between enclave and host granitoid. The biotites of the quartz monzonite and its enclave occupy distinct fields. The phenocrysts of the host quartz monzonite have lower Mg# and higher atomic Si than that of matrix biotite of the enclave. This is a notable feature, as one might expect the reverse. In the case of the hb-bt tonalite and its enclave, analyses of the two groups of biotites come from a single thin section and are not readily distinguishable, although in Figure 5a the values in atomic Si in the hb-bt enclave extend to lower values. This is similar to the relationship for the quartz monzonites, and may be the original relationship. The compositions of the hb-bt enclave biotites may be due to imperfect reequilibration of the enclaves over a short (<2 cm) distance in tetrahedral sites, with more complete Fe-Mg equilibration. There is no real difference in atomic Ti content in either host-enclave pair.

Cordierite

Cordierites in the quartz monzonite and its enclave are large, inclusion-free subhedral to euhedral crystals, which led Bateman et al. (1992) to infer a magmatic origin (c.f. Clarke, 1981; Phillips et al., 1981). Analytical data are presented in Table 4 for one cordierite from the enclave included in quartz monzonite. Each crystal has a distinct Mg# value of 0.62 and 0.72, and are weakly zoned (0.71-0.73 and 0.61-0.63, respectively) with slightly more magnesian rims. Mn is relatively high. The ratio

Table 4. Structural formulae of cordierite from quartz monzonite enclave sample SO58n

Tabla 4. Fórmula estructural de cordierita del enclave de cuarzomonzonita SO58n.

Sample Analysis Reference	SO58n		
	core 1	rim 2	rim 7
SiO ₂	48.21	48.66	48.60
TiO ₂	0.07	0.08	0.00
Al ₂ O ₃	32.83	33.06	33.04
FeO _t	6.51	6.46	5.83
MnO	0.57	0.62	0.63
MgO	8.93	9.10	9.07
CaO	0.02	0.01	0.03
Na ₂ O	0.58	0.32	0.55
K ₂ O	0.01	0.01	0.02
Total	97.72	98.32	97.77
Struct. For. O=18			
Si	4.976	4.984	4.995
Al	3.995	3.993	4.003
Ti	0.006	0.006	0.000
Fe ²⁺	0.562	0.553	0.501
Mn	0.050	0.054	0.055
Mg	1.373	1.389	1.390
Ca	0.002	0.001	0.003
Na	0.115	0.064	0.109
K	0.001	0.001	0.003
Total	11.080	11.045	11.059

of Fe-Mg distribution coefficients between coexisting biotite and cordierite averages 0.56, comparable with the results of Green (1976). The Mg# of cordierite is also greater than that for biotite (Fig. 6), and this is the equilibrium relationship (Zen, 1988). Data on Mg# of several petrographic types (magmatic and restitic) of Phillips et al. (1981) show distinctly higher values for primary magmatic cordierite over restite. All this evidence is fully consistent with a primary magmatic origin for these cordierites. According to Clemens and Wall (1988), cordierite is stabilized relative to garnet by lower temperatures and higher water pressures.

Cordierite has a slightly more magnesian rim. This zoning is the reverse of that to be

expected from the experimental work of Green (1976), who found that higher temperature cordierites have the higher Mg#. Our zonation data on both hornblende and cordierite are readily explained by reequilibration (or perhaps final growth) in a hybrid, but a more complete profile for cordierite (not available) would be more discriminating here. Birch and Gleadow (1974) also found this reverse zonation in euhedral, sector-twinned phenocrysts in an Australian rhyolite. Petrographic criteria are probably the best discriminants in this question of the primary magmatic, or xenocrystal, origin of cordierite in granitoids (Clarke, 1981), but the compositions of the cordierites are consistent with their being magmatic crystals.

AFM graphic relations

Figure 6 shows the relationships between the AFM various phases. For biotite-hornblende in the gabbros, there is a wide range, both positive and negative, in the slopes of the tie lines, suggesting disequilibrium or incomplete re-equilibration. For the hb-bt tonalite and enclave, there is a more regular pattern, with the normal relation (Speer, 1987) of amphibole more magnesian than the coexisting biotite. Tie lines cross at low angles. No difference can be

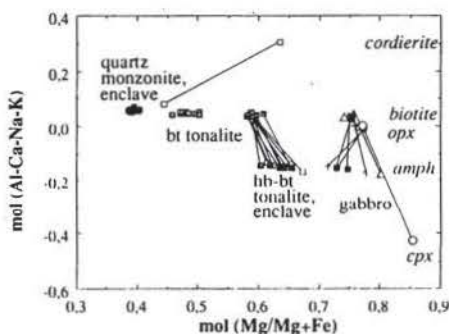


Figure 6. Diagram showing graphical relations, with tie lines, of AFM minerals.

Figura 6. Diagrama mostrando las relaciones gráficas de minerales AFM unidos con líneas.

detected between the hb-bt tonalite and its enclave. Quartz monzonite biotite is less magnesian than that in its enclave.

Geothermobarometry

Correlation between crystallization pressure and Al concentration has been proposed by Hammarstrom and Zen (1986), Hollister et al. (1987), Johnson and Rutherford (1988), and Schmidt (1992) in hornblende of granitoids similar to the Santa Olalla tonalites. The calibration of Johnson and Rutherford (1988) has been used here because its error range is evidently lower than the other calibrations. Temperatures were calculated using the plagioclase-amphibole geothermometer of Blundy and Holland (1990), and using the pressures calculated above. The use of the hornblende geobarometer and plagioclase-amphibole geothermometer is justified by the presence of quartz+plagioclase+potassium feldspar+hornblende+biotite+titanite+magnetite or ilmenite in the thin section analysed (Johnson and Rutherford 1988).

Calculated pressures and temperatures have been plotted on Figure 7a with the granite minimum melt curve. The quartz gabbro defines one trend, and largely reflects diminishing pressure. The tonalite and enclave appears to define a distinct trend, recording declining temperature as well as diminishing pressure. Many of the tonalite and enclave results lie below the granite minimum melt curve, indicating that there has been significant readjustment of the total Al (at least) of the hornblende in subsolidus conditions. The variation within the tonalite-enclave analyses and the hornblende zonation also indicates declining temperature and pressure within a single rock. The gabbro and bt tonalite datapoints converge at about 3 kb, and 800°C, which are probably the minimum conditions (given some subsolidus readjustment) at which the two magmas interacted. This temperature appears

very low for a gabbro to be capable of mixing (Sparks and Marshall, 1986). Figure 7b illustrates the variation between Mg# and pressure for the two groups of rocks. This

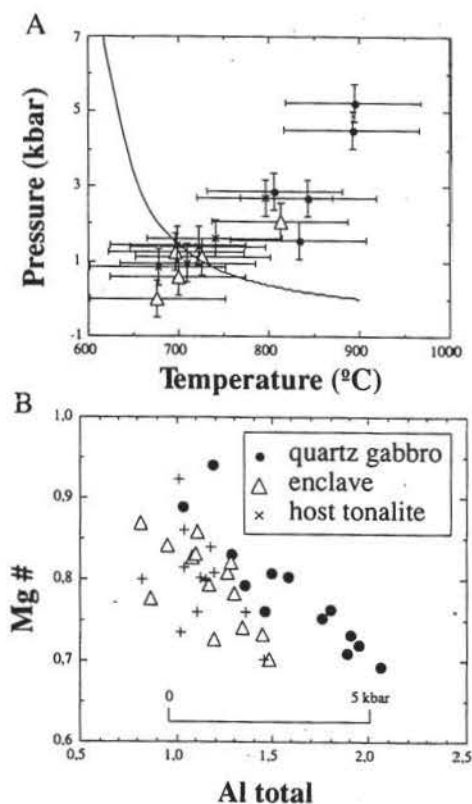


Figure 7. A) Pressure-Temperature diagram. Pressures calculated following Johnson and Rutherford (1989), and temperatures by the method of Blundy and Holland (1990).

B) Mg# v. Al total/pressure in amphiboles, distinguishing pressure-fractionation paths. Granitic minimum melt curve of Wyllie (1977).

Figura 7. A) Diagrama Presión-Temperatura. Presiones han sido calculadas según Johnson and Rutherford (1989), y temperaturas por el método de Blundy and Holland (1990).

B) Diagrama Mg# v. Al total/presión en anfíboles, distinguiéndose una evolución presión-fraccionación. Curva de fundido mínimo granítico de Wyllie (1977).

diagram further emphasises the distinct histories of gabbro and tonalite-enclave amphibole.

Figure 8 shows a very strong temperature control on Ti content in amphiboles, but again there is an inflection in the slope at the junction between quartz gabbro and the tonalite-enclave group. This inflection is also present in the experimental data of Helz (1982), also shown in Fig. 8 as the shaded zone, and is likely to be a result of a change of importance of coupled substitutions, with edenite-pargasite being more important in the gabbro (Fig. 5). The slopes of the Santa Olalla gabbro and tonalite intervals are very similar to the corresponding intervals in Helz's curves for basalts and andesites studied across a range of temperatures at oxygen

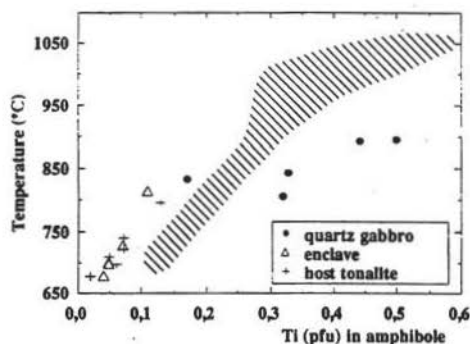


Figure 8. Temperature vs. Ti (in amphibole) plot, showing the strong dependence of Ti on temperature in the tonalite-enclave pair. The gabbro follows a distinct trend. The shaded area is the data set of Helz (1982) for temperature-Ti content in amphiboles in experimental results on basalts and andesites across a range of temperatures, and at constant oxygen fugacities below H-M.

Figura 8. Diagrama Temperatura vs. Ti (en anfíbol), mostrando la fuerte dependencia de Ti sobre la temperatura en el par enclave-tonalita. El gabbro sigue una evolución distinta. El área sombreada es el conjunto de datos de Helz (1982) para el contenido de Ti-temperatura en anfíboles de resultados experimentales sobre basaltos y andesitas a través de un rango de temperatura, y a fugacidad de oxígeno constante por debajo de H-M.

fugacities below H-M. At higher oxygen fugacity, Ti contents at a given temperature are much reduced. The displacement of the curve inflection of Santa Olalla amphiboles lies about 170°C below the corresponding point for Helz's (1982) data. The difference is undoubtedly due to the low-temperature re-equilibration shown by subsolidus temperatures in Fig. 7a. This vector can be used to «correct» the calculated temperatures shown in Fig. 7. Gabbro temperatures thus adjusted have a maximum of 1070-1090°C. This compares well with the temperature of 1030°C calculated from average compositions of cumulus orthopyroxene and intercumulus clinopyroxene. These pyroxenes are not equilibrium precipitates, and thus record only a minimum temperature. Minimum tonalite-enclave temperatures are adjusted upwards to 825-850°C. These adjustments bring temperatures up to feasible magmatic temperatures.

Discussion: crystallization and hybridization

Ti variation in biotite is especially interesting as an indicator of intensive parameters, and can be used as an approximate guide to temperatures of formation (Robert, 1981; Clemens and Wall, 1988). The Ti content of biotite is not a function of whole-rock composition. Figure 9 shows that, if any relation exists, in bulk rock compositions the less silicic rocks are also the more titanian, whereas Figure 5b, c shows the reverse pattern for mineral compositions. The complete absence of a relationship between Ti content in biotite and TiO_2 in the whole rock precludes an interpretation based on mixing between endmembers with different Ti contents, with either subsequent biotite growth or re-equilibration. Petrographically, quartz monzonite biotite phenocrysts form large euhedral books. The presence of primary magmatic cordierite indicates high water pressures, and so these biotites are likely to be

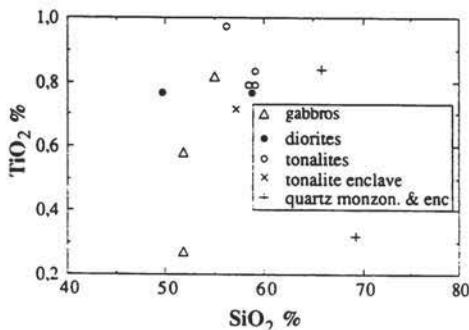


Figure 9. Whole rock TiO₂-SiO₂ diagram (data of Bateman et al. 1992).

Figura 9. Diagrama TiO₂-SiO₂ de roca total (datos de Bateman et al. 1992).

near liquidus phases, starting growth at about 870°C (Clemens and Wall, 1988). According to Huang and Wyllie (1986) and Carroll and Wyllie (1990), biotite is not stable above 800-825°C in tonalites. This reaction is not very pressure-sensitive (Wyllie, 1977), and biotite is not a liquidus phase in magmas more mafic than granodioritic (Naney, 1983). This temperature is below the "corrected" temperature (825-850°C) for the tonalites. Many of the biotite phenocrysts in the tonalites have been heavily resorbed and in some cases were overgrown by hornblende (Bateman et al., 1992). The relationship between the quartz monzonite and its enclave in biotite Mg# may be interpreted as indicating that the more ferroan phenocrysts grew in the felsic endmember, and that the more magnesian matrix biotite grew in a more mafic magma after hybridization. The biotite phenocrysts were thus inherited from the quartz monzonite magma, and incorporated in the tonalitic magma as xenocrysts by hybridization. Disequilibrium is shown in the tonalite biotites by their resorption and crossing tie lines in the AFM diagram.

High Ti contents in biotite from the quartz monzonite and its enclave suggest that these

biotites crystallized at higher temperatures than those of the hornblende-bearing tonalite and enclave. This is a function of the stage of crystallization at which the biotite crystallized: early in the quartz monzonite magma at a high, near-liquidus temperatures, yet nearer the solidus in the otherwise initially hotter hb-bt tonalite magma. It cannot be a result of the temperature of the bulk magma at the time of hybridization, as the more mafic tonalites contain a higher percentage of mafic endmember, and hence were hotter.

The relatively felsic bt tonalites have the highest Ti in their biotite. The two suites of rocks (gabbro and tonalites) converge, and do not form a continuous suite. This precludes the possibility that the tonalites and gabbros could have been simply related by fractionation. The variation in biotite tetrahedral sites (Fig. 5a) probably reflects the control of bulk composition of the magma during biotite growth after hybridization.

Conclusions

Mineral chemistry of the Santa Olalla gabbro and tonalite-quartz monzonite magmas show distinct mineral chemistry trends, and do not form a single evolutionary suite. The data is best interpreted as indicating that the biotite phenocrysts (not phlogopite in gabbro or groundmass biotite) were derived from the quartz monzonite magma and were xenocrysts incorporated in tonalitic magma during hybridization. Groundmass biotite grew in the hybrid. Cordierite chemistry is also consistent with their being in equilibrium with the magma. Thermal equilibration and hybridization of gabbro and quartz monzonite occurred at about 870°C and at least 3 kbar. At this temperature, the biotite phenocrysts were only stable in the most felsic magma. The tonalites preserve hornblende-plagioclase temperatures below the maximum stability of biotite in these magmas, and the xenocrystic biotite phenocrysts in these

rocks are heavily resorbed. Groundmass biotite of some quartz monzonite magma crystallized after hybridization. The fact that some hornblende crystals include resorbed biotite implies that the hornblende also grew after hybridization.

Acknowledgements

We are grateful for access to the microprobe facilities at the Universities of St Andrews and Oviedo. This work has received financial support by PB91-0600 project of CICYT. We thank César Casquet, J. Alex Speer and an anonymous referee, who critically read early versions of the manuscript.

References

- Apalategui, O., Eguiluz, E., Quesada, C. (1990): Structure. In: R.D. Dallmeyer & E. Martínez García (Editors), *PreMesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin, 280-291.
- Bateman, R., Martín, M.P., & Castro, A. (1992): Mixing of cordierite granitoid and pyroxene gabbro, and fractionation, in the Santa Olalla pluton (Andalucía). *Lithos*, **28**, 111-131.
- Birch, W.D. & Gleadow, A.J.W. (1974): The genesis of garnet and cordierite in acid volcanic rocks: evidence from the Cerberean cauldron, central Victoria, Australia. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **45**, 1-13.
- Blundy, J., Holland J.B. (1990): Calc amphibole equilibria and a new amphibole-plagioclase geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 208-224.
- Carroll, M.R. & Wyllie, P.J. (1990): The system tonalite-H₂O at 15 kbar and the genesis of calc-alkaline magmas. *Am. Mineral.*, **75**, 345-357.
- Casquet, C. (1980): Fenómenos de endomorfismo, metamorfismo y metasomatismo en los mármoles de la Ribera del Cala. *Doctoral thesis*, Complutense University of Madrid.
- Castro, A., Stephens, W.E. (1992): Amphibole-rich polycrystalline clots in calcalkaline granitic rocks and their enclaves. *Can. Mineral.*, **30**, 1093-1112.
- Clarke, D.B. (1981): The mineralogy of peraluminous granites: a review. *Canadian Mineral.*, **19**, 3-17.
- Droop, G.T.R. (1987): A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric data. *Mineral. Mag.*, **51**, 431-435.
- Clemens, J.D. & Wall, V.J. (1988): Controls on the mineralogy of S-type volcanic and plutonic rocks. *Lithos*, **21**, 53-66.
- Eguiluz, E., Carracedo, M., Apalategui, O. (1989): Stock de Santa Olalla de Cala (Zona de Ossa Morena, España). *Stvd. Geol. Salman.*, **4**, 145-157.
- Green, T.H. (1976): Experimental generation of cordierite- or garnet-bearing granitic liquids from a pelitic composition. *Geology*, **4**, 85-88.
- Hammarstrom, J.M., Zen, E-An (1986): Aluminum in hornblende: an empirical igneous geobarometer. *Am. Mineral.*, **71**, 1297-1313.
- Helz, R.T. (1982): Phase relations and compositions of amphiboles produced in studies of the melting behaviour of rocks. In: D. Veblen, P. Ribbe, eds, *Min. Soc. Am. Rev. in Mineral.*, **9B**, 279-346.
- Hollister, L.S., Grissom, G.C., Peters, E.K., Stowell, H.H., Sisson, V.B. (1987): Confirmation of the empirical correlation of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons. *Am. Mineral.*, **72**, 231-239.
- Huang, W.-L., Wyllie, P.J. (1986): Phase relationships of gabbro-tonalite-granite-water at 15 kbar with applications to differentiation and anatexis. *Am. Mineral.*, **71**, 301-316.
- Johnson, M.C., Rutherford, M.J. (1989):

- Experimental calibration of an Aluminium-in-Hornblende geobarometer applicable to calc-alkaline rocks. *EOS*, **69**, 1511.
- Leake, B.E. (1978). Nomenclature of amphiboles. *Am. Mineral.*, **63**, 1025-1052.
- Liñan, E., Quesada, C. (1990): Rift phase (Cambrian). In: R.D. Dallmeyer and E. Martínez García (Editors), *PreMesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin, 259-266.
- Morimoto, N., Kitamura, M. (1983): Q-J diagram for classification of pyroxene. *J. Jap. Ass. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **78**, 141.
- Naney, M.T. (1983): Phase equilibria of rock forming ferromagnesian silicates in granitic systems. *Am. J. Sci.*, **283**: 993-1033.
- Phillips, G.N., Wall, V.J., Clemens, J.D. (1981): Petrology of the Strathbogie batholith: a cordierite-bearing granite. *Canadian Mineral.*, **19**, 47-63.
- Pons, J. (1982): Un model d'évolution des complexes plutoniques: gabbros et granitoides de la Sierra Morena occidental. *Thesis*, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 451 pp.
- Quesada, C. (1990): Introduction. In: R.D. Dallmeyer & E. Martínez García (Editors), *PreMesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin, 249-251.
- Quesada, C., Munha, J. (1990): Metamorphism. In: R.D. Dallmeyer & E. Martínez García (Editors), *PreMesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin, 314-320.
- Robert, J.L. (1981): Etudes cristallographiques sur les micas et les amphiboles. Applications à la pétrographie et à la géochimie. *Thèse Doct. État*, Univ. Paris-Sud, 206 pp.
- Robinson, P., Spear, F.S., Schumacher, J.C., Laird, J., Klein, C., Evans, B.W., Doolan, B.L. (1982): Phaserelations of metamorphic amphiboles: natural occurrences and theory. In: D. Veblen, P. Ribbe, eds, *Min. Soc. Am. Rev. in Mineral.* **9B**, 1-227.
- Sánchez Carretero, R., Eguiluz, L., Pascual, E., Carracedo, M. (1990): Igneous rocks. In: R.D. Dallmeyer & E. Martínez García (Editors), *PreMesozoic Geology of Iberia*. Springer, Berlin, 293-313.
- Schmidt, M.W. (1992): Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer. *Contrib. Min. Petrol.* **110**, 304-310.
- Sparks, R.S.J., Marshall, L. (1986): Thermal and mechanical constraints on mixing between mafic and silicic magmas. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **29**, 99-124.
- Wyllie, P.J. (1977): Crustal anatexis: an experimental review. *Tectonophysics*, **43**, 41-71.
- Zen, E-An (1988): Phase relations of peraluminous granitic rocks and their petrogenetic implications. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **16**, 21-51.

Recibido: Agosto 1994

Aceptado: Mayo 1995

El skarn de Arroyo Zancado: un caso peculiar de skarn de tipo Ca-(Fe) en la Sierra del Guadarrama (Sistema Central Español)

Fernando TORNOS¹, César CASQUET², Carmen GALINDO² y José María CABALLERO²

¹ Instituto Tecnológico Geominero de España. Ríos Rosas, 23. 28003 Madrid.

² Dpto. de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

Abstract: The calcic-iron skarn of Arroyo Zancado replaces calcisilicate rocks, marbles and metabasites and shows three stages of hydrothermal alteration. The skarn-I is syntectonic and consists in the replacement of «*gabroids*» by garnet. The skarn-II shows garnet and pyroxene zones, with a progressive increase in the iron content. After them, vesuvianite, magnetite and allanite are formed. The skarn-III consists of magnetite and calcic amphiboles (ferropargasite to magnesiohastingsite). Fluid inclusions in pyroxenes of the skarn-II homogenize to the vapor and liquid phases at temperatures between 435 and more than 550°C. They have salinities ranging from 9 to ≥ 18 wt% NaCl eq. Boiling temperature seems to be close to 435°C, with a minimum fluid pressure of 450 bar, which suggests a depth close to 1.7 km (P_{lit}). The skarn-III formed at temperatures close to 400°C. The calculated $\delta^{18}O_{fluid}$ ranges between -0.3 to +7.5 ‰, suggesting the predominance of meteoric waters with a progressive interaction with hosting rocks. The skarns-II and III took place without any direct relationship with igneous rocks. A K-Ar dating of the skarn-III provides an age of 259±7 Ma. The skarn-II postdates porphyry dykes dated at 296±3 Ma. The skarn has formed in a geodynamic setting where W-Sn-(Zn) skarns predominate. The high iron content is interpreted as the product of the hydrothermal leaching of the host rocks. We propose a chronologic correlation of this skarn with other hydrothermal rocks of the Sierra de Guadarrama, such as episyenites and low temperature greisens.

Keywords: skarn, Fe, Spanish Central System, fluid inclusions, isotopes.

Resumen: El skarn Ca-(Fe) de Arroyo Zancado muestra tres etapas de alteración superpuestas que reemplazan a rocas de silicatos cálcicos, mármoles y metabasitas. El skarn I, sintectónico, consiste en el reemplazamiento de un «*gabroide*» por granate. El skarn II muestra zonas de piroxeno y granate, con un enriquecimiento progresivo en sus contenidos en hierro. Tras ellos cristalizan vesubiana, magnetita y allanita. El skarn III consiste en magnetita y anfíboles cálcicos de tipo ferropargasita a magnesiohastingsita. Las inclusiones fluidas en piroxenos del skarn II homogeneizan en vapor o líquido entre 435 y más de 550°C y tienen salinidades entre 9 y ≥ 18 % peso equiv. NaCl. La T_{ebull} debió de ser próxima a 435°C, con una P_{fluido} mínima de 450 bar, lo que permite estimar una profundidad de ≈ 1.7 Km, asumiendo una presión litostática. El skarn III se ha formado a temperaturas cercanas a 400°C. La $\delta^{18}O_{fluido}$ calculada es de -0.3 a +7.5‰, lo que sugiere un dominio de aguas meteóricas modificadas por interacción con las rocas encajantes. Los skarns II y III se han formado sin conexión genética alguna con la actividad ígnea. La datación (K-Ar) del anfíbol del skarn III indica una edad

de 259 ± 7 Ma. El skarn-II es posterior a los diques de pórfido (296 ± 3 Ma). Este skarn se ha formado en un ambiente geodinámico donde dominan los skarn de W-Sn(-Zn) y su elevado contenido en hierro se interpreta como debido al lavado hidrotermal de las rocas encajantes. Se propone una probable correlación con otras alteraciones hidrotermales de la Sierra de Guadarrama, como la episenitización y formación de greisenes de baja temperatura.

Palabras clave: skarn, Fe, Sistema Central Español, inclusiones fluidas, isótopos.

Introducción

La Sierra de Guadarrama está formada por un mosaico de plutones de granodioritas a leucogranitos que intruyen en un complejo de ortogneises de edad Cámbrico-Ordovícica y rocas metasedimentarias más antiguas, fundamentalmente paragneises con proporciones menores de metabasitas y mármoles (Bellido et al., 1981; Vialette et al., 1987). En relación con los mármoles - y rocas de silicatos cálcicos (meta-margas) asociadas - hay abundantes skarns con una variada tipología que ha sido descrita por Tornos (1990) y Casquet & Tornos (1991). La mayor parte son del tipo W-Sn(-Zn), tal como corresponde a los desarrollados en cadenas colisionales. A menudo muestran una relación espacial con las rocas plutónicas aunque los datos geocronológicos e isotópicos disponibles (Casquet et al., *inédito*) y la propia evidencia geológica (Tornos, 1990) indican muchas veces una desconexión temporal con el magmatismo. La formación de estos skarns hay que encuadrarla en una historia hidrotermal fini-hercínica y alpina que se ha reconocido en este sector de la Cadena y que se manifiesta de manera episódica desde los 300 hasta los 100 Ma como mínimo (Caballero et al., 1992). Dentro de este contexto, cabe reseñar el skarn de Arroyo Zancado, que presenta unas características geológicas y geoquímicas distintas del resto de los skarns de la Sierra de Guadarrama, y entre las que destaca la elevada proporción de magnetita (hasta un 60%), hecho poco corriente en skarns de tipo «colisional».

Este skarn fue descrito inicialmente por Fúster et al. (1981) y Navidad & Villaseca (1983), que aportan una descripción y los primeros resultados analíticos de los silicatos de la

ganga. Posteriormente, Tornos (1990) realiza una cartografía y petrografía de detalle del skarn, así como un estudio de inclusiones fluidas y de las condiciones físico-químicas de formación. En este trabajo se presenta una revisión del problema sobre la base de nuevos datos de geoquímica isotópica de oxígeno y de geocronología K-Ar.

Aspectos geológicos generales

El skarn de Arroyo Zancado se localiza en la vertiente norte del Cerro del Caloco, al Sur de la población de Vegas de Matute (Segovia) (Fig.1). En él se reconocen todavía unas grandes cortas y escombreras, muy desfiguradas, que posiblemente correspondan a labores mineras romanas.

El skarn se encuentra en el macizo de El Caloco, un afloramiento de dimensiones kilométricas de rocas metamórficas de alto grado con metasedimentos en su parte oriental y ortogneises (leucogneises y gneises glandulares) de edad Ordovícico Inferior (494 ± 10 Ma, Augengneis de Otero de Herreros; Vialette et al., 1987) en la occidental (Navidad & Peinado, 1977). El límite entre ambos dominios es una amplia banda de cizalla dúctil de dirección N-S, atribuida a la segunda fase hercínica (Capote et al., 1981). Este macizo metamórfico termina al norte contra las fallas del borde meridional de la Cuenca del Duero mientras que por el resto está rodeado por granitoides hercínicos (adamellititas de Villacastín, datadas en 344 ± 8 Ma; Ibarrola et al., 1988). Todo este conjunto está, a su vez, cortado por varios diques de pórfidos granitoides de dirección 110° E, pertenecientes al complejo filoniano de la Sierra de Guadarrama

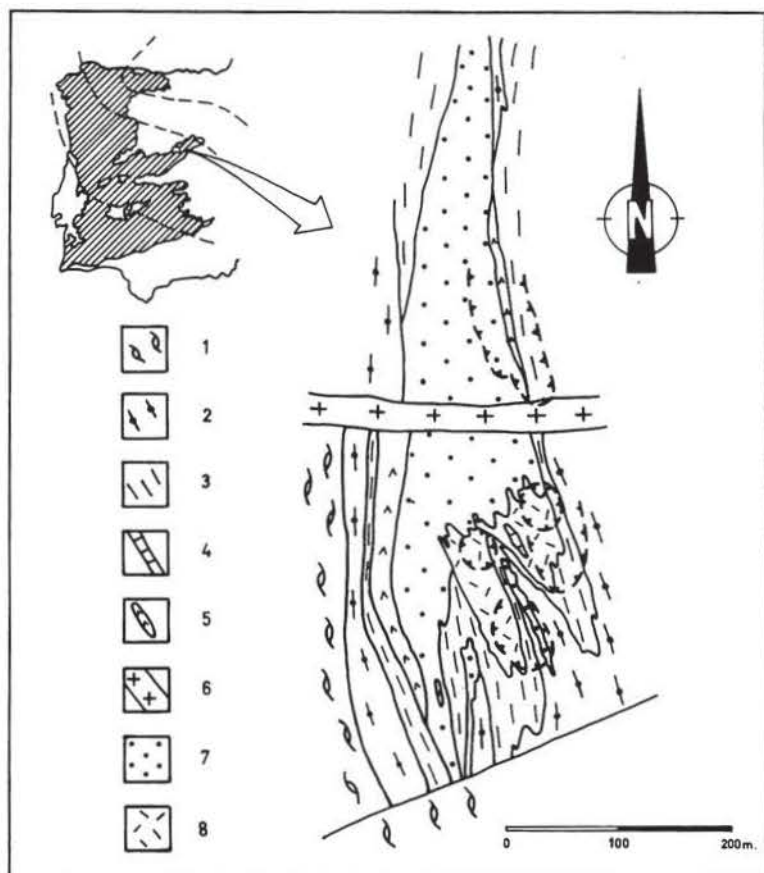


Figura 1.- Esquema geológico del skarn de Arroyo Zancado. (1) Ortogneises glandulares. (2) Gneises glandulares félicos. (3) Paragneises félicos. (4) Rocas de silicatos cálcicos con mármoles subordinados. (5) «Gabroides» y paleoskarn. (6) Diques de pórfido. (7) Skarn de granate y piroxeno (skarn II). (8) Skarn anfibolítico con magnetita (skarn III).

(haz de El Caloco-La Pedriza Huertas, 1991). Uno de estos diques, con una potencia de 20-25 m, se encuentra afectado por el skarn. El skarn se localiza en esta zona de cizalla y se instala sobre una compleja serie, que describe pliegues intrafoliares de tipo isoclinal, formada por rocas de silicatos cálcicos (RSC), y una pequeña proporción de mármoles y metabasitas. Este

conjunto calcomagnesiano está envuelto por paragneises félicos, que pueden llegar a tener tan solo 2-3 m de potencia y que están, a su vez, rodeados por ortogneises glandulares miloníticos (Fig.1). El skarn está orientado paralelamente a la foliación regional, N-S, y constituye un lentejón irregular de 1 x 0.8 km² con un buzamiento de 40° E. Es de destacar la existen-

cia, dentro de esta zona de cizalla, de pequeños cuerpos muy desmembrados de metabasitas que pueden conservar en el núcleo la fábrica ígnea original (dioritoides y gabroides) y que pasan en los bordes a gneises anfibólicos y en menor medida a gneises piroxénicos. La edad de estos cuerpos, que están afectados localmente por el skarn, se desconoce aunque Villaseca (1983) los relaciona con la propia zona de cizalla.

El skarn

Se han reconocido tres generaciones de skarn superpuestas. Hay evidencias muy locales de un skarn relicto, afectado por la deformación penetrativa (skarn I) y de dos postectónicos que son los dominantes. El primero de éstos (skarn II) es un típico skarn de alta temperatura, mientras que el último (skarn III) representa la alteración de los anteriores a más baja temperatura.

El skarn I

En el único punto donde aflora el skarn I se desarrolla sobre un pequeño cuerpo «gabroide». Este es una roca de color gris verdoso, granuda hacia el núcleo, formado por plagioclasa (bytownita, An_{77-86}) y clinopiroxeno cálcico

($Hd_{66-75} Di_{21-28} Jo_{4-5}$; Fig.2 y Tabla 1) y con un bandeo milonítico más acusado hacia el borde, definido por la alternancia de finas capas granoblásticas de ambos minerales con porfiroclastos relictos de tipo «augen», tanto de plagioclasa como de piroxeno (blastomilonitas). El desarrollo de esta fábrica va acompañado por un incremento de la relación $Mg/Mg+Fe$ y un descenso del Mn en el piroxeno ($Hd_{25-45} Di_{54-74} Jo_{0.5-2}$). El skarn consiste en un reemplazamiento de la plagioclasa y, en menor grado, del clinopiroxeno por grandes porfidoblastos de granate ($And_{34-35} Gro_{62-63} Sp_{1-3} Py_1 Alm_{0-3}$; Fig.2 y Tabla 1) y trazas de scheelita. Los granates han sido también afectados por la deformación milonítica presentándose como porfiroclastos con espectaculares sombras de presión formadas por los otros minerales. Durante la deformación se forma algo de cuarzo, apatito y esfena rica en Al. Se reconoce una alteración tardía a sericita, clinozoisita y anfíbol cuya atribución al metamorfismo regional retrógrado o al desarrollo del skarn postectónico resulta imprecisa.

Por el momento, su edad es desconocida. No se puede descartar una vinculación genética con las metabasitas, tal y como sugieren Fúster et al. (1981), aunque estos autores se referían al skarn postectónico.

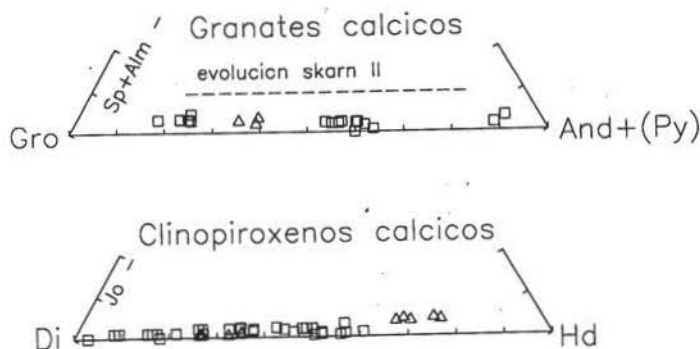


Figura 2.- Composición de granates y piroxenos del skarn. (Δ) Skarn I. (\square) Skarn II.

Tabla 1.- Análisis representativos de algunos minerales del skarn

	Piroxeno I		Piroxeno II		Granate I		Granate II		Vesubianita II		Clinopiroxeno III		
	88	90	93	98	112	114	102	104	17	18	110	120	124
SiO ₂	50.70	50.56	50.86	50.55	37.19	37.74	36.11	37.49	36.84	35.79	36.28	39.11	37.00
TiO ₂	0.00	0.11	0.35	0.28	1.38	1.25	0.68	0.95	3.57	0.00	0.31	0.30	0.24
Al ₂ O ₃	1.93	2.47	1.09	0.08	13.77	13.39	2.37	19.85	13.75	17.90	14.73	12.58	13.44
FeO*	8.30	10.18	12.90	16.22	10.65	11.30	24.02	5.70	5.02	2.97	26.10	24.97	23.17
MnO	0.34	0.30	0.56	0.27	0.96	1.17	0.36	0.89	0.18	0.00	0.10	0.04	0.31
MgO	13.12	11.92	9.09	6.82	0.25	0.31	0.26	0.35	2.26	2.20	3.37	4.41	7.69
CaO	24.90	22.69	24.13	23.95	34.17	33.59	33.44	34.40	35.65	37.65	11.92	11.83	10.56
Na ₂ O	0.05	0.06	0.06	0.07	0.00	0.01	0.00	0.01	0.08	0.00	1.82	1.38	2.08
K ₂ O	0.03	0.03	0.07	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.86	2.16	2.58
F	--	--	0.05	0.53	0.40	0.53	--	--	1.17	2.74	--	--	0.62
Cl	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	1.60	--	--
Total	99.37	98.32	99.11	98.26	98.65	98.82	97.35	100.1	98.03	98.10	98.51	96.78	97.43
X _{Hd}	25.80	32.10	43.40	56.60	X _{And}	34.06	37.95	87.79	17.13				
X _{Di}	73.10	66.90	54.60	42.40	X _{Gro}	61.45	58.56	10.21	77.92				
X _{Jo}	0.90	0.10	1.80	0.90	X _{Sp}	2.14	2.44	0.88	1.97				
					X _{Py}	1.00	0.97	1.12	1.36				

Análisis mediante microsonda ITGE. (--) no analizado. Fe_{total} analizado como ferroso
La relación completa de análisis de las Figuras 2 a 4 puede ser solicitada a los autores

Los skarns posttectónicos

Skarn de alta temperatura (Skarn II)

Se trata de un skarn cálcico típico, con granate, piroxeno y vesubiana que se forma preferentemente a lo largo de los contactos entre los paragneises y las rocas de silicatos cálcicos, con morfologías de tipo capa, aunque también hay morfologías de tipo vena a lo largo de fracturas. En mucha menor escala, este skarn reemplaza también a los escasos mármoles existentes.

El skarn II tiene un carácter masivo sin evidencia textural alguna de deformación penetrativa y su composición parece depender de la del protolito sobre el que se instala. La cartografía del skarn indica la existencia de una zonación metasomática del tipo:

paragneis -> Zona del granate y vesubiana ->
Zona del piroxeno -> Rocas de silicatos cálcicos

Esta transición está frecuentemente desdibujada por la alteración retrógrada a favor del contacto entre las zonas del granate y

piroxeno. Localmente se llega a reconocer un bandeado con niveles alternantes de granate y piroxeno, tal vez debido a la existencia de diferencias composicionales previas.

La zona del piroxeno está formada por una masa casi monomineral de clinopiroxeno de grano fino en mosaico con variaciones de tamaño de grano (cristales de 0.5 a 1 mm) que parecen reproducir el bandeado relicto del protolito. El frente piroxénico sobre las rocas de silicatos cálcicos va precedido de una sericitización de la plagioclasa. El piroxeno evoluciona progresivamente desde diópsido a tipos más ferrosos, lo que se refleja en un zonado perceptible en los cristales y a escala mesoscópica ($Hd_{14}Di_{84}Jo_1$ a $Hd_{60}Di_{39}Jo_1$, Fig.2 y Tabla 1). Como accesorios se encuentran allanita, monacita, xenotima(?) y esfena. La zona del granate es la más extensa en el skarn de alta temperatura. El granate engloba y sustituye al piroxeno (solo al más rico en Fe) de la zona anterior, o reemplaza a otras litologías (gabroide, skarn I o gneises). Al igual que el piroxeno, el granate presenta un progresivo enriquecimiento en Fe (desde $And_{18}Gro_{78}Sp_3Py_1$ a $And_{89}Gro_7$

Sp₁ Py₃, Fig.2 y Tabla 1). En los cristales individuales este zonado se manifiesta en un núcleo incoloro e isótropo y bordes de color salmón con anisotropía en sectores. Coincidente con un estadio avanzado de crecimiento del granate y en equilibrio también con el piroxeno más hedenbergítico, cristaliza abundante vesubiana rica en Fe en bellos cristales idiomorfos zonados, junto con magnetita y allanita. Finalmente, se reconoce una última etapa representada por venillas rellenas de un granate andradítico muy anisótropo (anisotropía en maclas polisintéticas) con cantidades variables de epidota y cuarzo.

Sobre el dique de pórfido, se desarrolla un periskarn de granate, piroxeno y posteriormente epidota, que avanza por reemplazamiento preferente de la matriz frente a los fenocristales de plagioclasa.

Skarn de baja temperatura (Skarn III)

El skarn tardío o «aposkarn» es un skarn anfibólico con proporciones significativas de magnetita que se desarrolla sobre el skarn II, aunque sin alcanzar la extensión de éste. Los reemplazamientos se ubican preferentemente en las zonas de charnela de los antiguos pliegues intrafoliares (Fig.1) o a favor de fracturas paralelas al dique de pórfido. Forma masas muy homogéneas, sin deformación interna apreciable, de color verde oscuro a negro. Su mineralogía es monótona y consiste en grandes cristales entrelazados de anfíboles cálcicos, parte de ellos subsilíceos (<5,75 Si; Tornos, 1990) muy ricos en Cl (<1,6% en peso): ferropargasitas y en menor medida, magnesiohastingsitas, hastingsitas y pargasitas (Fig.3 y Tabla 1; v. también Navidad & Villaseca, 1983).

Esta zona sustituye preferentemente a la del piroxeno y en menor proporción a la del granate, aunque es corriente encontrar al anfíbol relleno de cavidades intersetales en éste. La mineralización está formada por magnetita idiomorfa masiva e intersticial en el anfíbol y muy rica en Sn (hasta 0.3% en peso), con inclusiones muy pequeñas y de distribución irregular de pirita y calcopirita. Este skarn se

caracteriza por tener contenidos muy bajos en ciertos elementos de interés económico (<10 ppm de W, entre 30 y 180 ppm de Pb y entre 20 y 140 de Zn). Solo el Sn muestra un apreciable enriquecimiento (entre 30 y 480 ppm).

Edad del skarn

Se ha datado un anfíbol del skarn III por el método K/Ar (Caballero et al., 1992). La edad aparente de formación es de 259±7 Ma (Pérmico Medio). La edad máxima del skarn II puede ser inferida indirectamente a partir de la edad del pórfido al que reemplaza. Aunque la edad de este dique se desconoce, se dispone de una edad Rb-Sr (roca total) de otro dique de la misma dirección, pero perteneciente a diferente haz, que es de 296±3 Ma (Galindo et al., 1994). Si el episodio filoniano E-O en el Guadarrama se considera en conjunto más o menos isócrono, entonces esta edad puede tomarse como límite razonable para el skarn II.

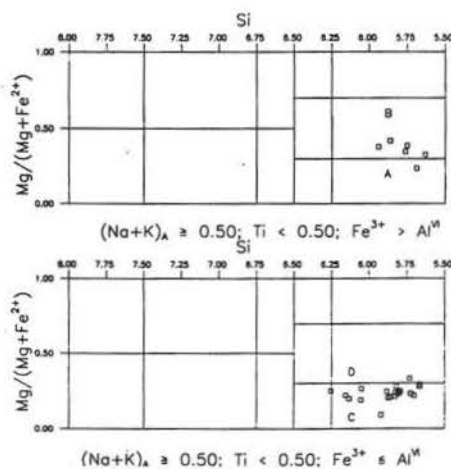


Figura 3.- Composición de los clinofanfíboles cálcicos del skarn III. (A) Hastingsita. (B) Magnesiohastingsita. (C) Ferropargasita. (D) Pargasita. Clasificación de Leake (1978). La proporción de Fe³⁺ estimada en base a Shimazaki (1982).

Estudio de inclusiones fluidas

El estudio de inclusiones fluidas se ha restringido al piroxeno y granate del skarn II, al carecer de inclusiones los anfíboles del skarn III. Debido a su pequeño tamaño ($<5\mu\text{m}$) y a las características ópticas del granate y piroxeno, solo se han podido obtener unos pocos datos de temperatura de homogeneización (Fig. 4) y aún menos de fusión del hielo. Las inclusiones fluidas son acuosas bifásicas (L+G), que en los granates ninguna ha homogeneizado por debajo de 550°C , límite máximo de trabajo del equipo instrumental. En el piroxeno las inclusiones homogeneizan entre 436 y más de 550°C , haciéndolo indistintamente en fase vapor o líquida, sugiriendo que la formación del skarn de alta temperatura podría estar ligado a procesos de inmiscibilidad. Las pocas ($n=8$) temperaturas de fusión final de hielo medidas varían entre -12 y -6°C , indicando salinidades entre 9.2 y 16% peso eq. NaCl. No obstante, deben de existir inclusiones con salinidades superiores incluso al 18% peso eq. de NaCl, como lo sugiere el hecho de que algunas inclusiones del piroxeno y todas las del granate no hayan homogeneizado a 550°C (ver curva de puntos

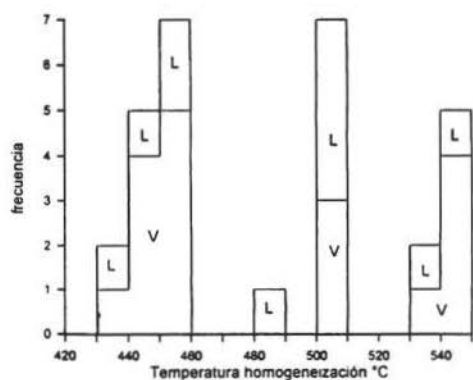


Figura 4.- Histograma de temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas en piroxenos del skarn II. (L) Homogeneización en líquido (V) Homogeneización en vapor.

críticos del sistema $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, p.e. Knight & Bodnar, 1989). La notable variabilidad composicional que se deduce de estos datos, refuerza también el papel de la inmiscibilidad en la formación del skarn. La presencia de abundante Cl en los anfíboles sugiere que también los fluidos ligados al skarn III deberían tener una salinidad elevada (Dick & Robinson, 1979). Tanto en la secuencia de enfriamiento como al triturar en glicerina no se han observado burbujas de CO_2 , lo que sugiere que su proporción molar no es superior a 0.05 (Hedenquist & Henley, 1985). Esta XCO_2 tan baja es concordante con la ausencia de calcita y la abundancia de vesubiana, epidota y anfíboles férricos, minerales característicos de ambientes pobres en CO_2 .

Condiciones de formación

La simplicidad composicional del skarn, formado por escasos silicatos con amplia variabilidad composicional y el reducido número de minerales metálicos, hace que las condiciones de formación sean difíciles de precisar. La presión y temperatura de fluido durante la formación del skarn II pueden evaluarse si se tienen en cuenta los cambios de densidad y salinidad que hay que esperar en un proceso de inmiscibilidad. La mezcla del líquido y el vapor en diferentes proporciones en las inclusiones fluidas ha sido modelizada por Darimont & Coipel (1982). La salinidad global de la inclusión (que determina el valor del punto crítico), depende de la relación $V_{\text{vapor}}/V_{\text{liq}}$. Por debajo de 374°C , los efectos son sólo significativos para contenidos de vapor muy altos. A temperaturas más altas (y valores de P_{fluido} correspondientemente mayores) el efecto del contenido de vapor en la inclusión es mucho mayor al disolver mayor cantidad de sal, traduciéndose en un descenso más rápido de las salinidades globales y, con ello, de las temperaturas críticas. Mas significativo es el efecto del contenido de vapor sobre la T_{hom} de las inclusiones. En un

proceso de ebullición hay que esperar una distribución de frecuencias semejante en las temperaturas de homogeneización a vapor y a líquido, con valores comprendidos entre los de la T_{ebull} y la T_{crit} . La T_{ebull} debe de ser, por ello, próxima al valor más bajo medido de la T_{hom} , en nuestro caso 435° C. Esta temperatura representa, por lo tanto, un valor mínimo, pero próximo a la temperatura de formación del skarn II.

El modelo de Darimont & Coipel (1982) es excesivamente simple, al no tener en cuenta los efectos que sobre la salinidad del líquido tiene la propia pérdida de vapor hacia el exterior del sistema, como es de esperar en este tipo de situaciones. En consecuencia, el líquido tenderá a hacerse más salino al fraccionarse preferentemente en él las sales disueltas. Si esto se combina con el modelo anterior nos encontraremos con inclusiones de múltiples tipos, resultantes de la mezcla de líquidos de muy distintas salinidades con el vapor. En cualquier caso, la T_{ebull} seguiría siendo próxima al valor mínimo de las T_{hom} medidas y la P_{ebull} correspondiente prácticamente independiente de la salinidad del líquido.

De lo anterior se deduce que los valores más probables de la temperatura y P_{fluido} en el momento de la ebullición debieron de ser del orden de 435° C y de 450 bar, aproximadamente. Se pueden plantear dos situaciones extremas: 1) Si se supone que $P_{\text{fluido}} \approx P_{\text{lit}}$ entonces se deduce una profundidad aproximada de unos 1,7 Km ($\rho=2,7 \text{ g/cm}^3$). 2) Si la P_{fluido} es hidrostática (sistema abierto a la superficie) entonces la profundidad calculada para una columna de fluido ebuliente con un 9% peso eq. NaCl sería anormalmente grande, más de 7 km. El primer valor es más consistente con el tipo de deformación y con la profundidad de formación de rocas hidrotermales aparentemente sincrónicas (Caballero, 1993; Tornos et al., 1993).

No se tienen datos definitivos para estimar las condiciones de formación del skarn tardío. Sin embargo, la comparación con skarns similares, formados por clinoanfíboles ricos en hie-

ro, magnetita y muy pocos sulfuros apunta hacia temperaturas cercanas a los 400° C (Van der Marcke & Verkaeren, 1985), y en ningún caso superiores a los 500-540° C, límite de estabilidad de la ferropargasita para una fO_2 entre los tampones QFM y NNO (Guilbert, 1966).

El reemplazamiento del piroxeno por granate y el incremento progresivo de la relación Fe^{3+}/Fe^{2+} durante la formación del skarn II indican que éste se formó en un medio progresivamente más oxidante. En un sistema con esta variabilidad composicional es difícil delimitar el rango de fO_2 , que variaría, aproximadamente, entre 10^{-26} y 10^{-24} bar a 430-450° C. Los rangos de fugacidad de oxígeno y azufre del skarn III sólo pueden conocerse también a grandes rasgos. La presencia de magnetita con piritita y calcopiritita indica que el valor de la fO_2 estuvo limitado por los tampones pirotitita-piritita-magnetita y magnetita-hematitas ($\log fO_2 = -26,4$ a $-23,8$ a 400° C, respectivamente). Es probable que la fO_2 haya sido tamponada por el par anfíbol-magnetita. La fugacidad de azufre estaría limitada, a su vez, entre el tampón pirotitita-piritita y el piritita-calcopiritita-bornita ($10^{-7,9}$ a $10^{-3,9}$ bar a 400° C).

Origen y características del fluido hidrotermal

Se ha determinado la composición isotópica del oxígeno ($\delta^{18}O_{\text{SMOW}}$) en dos granates y un piroxeno del skarn II, así como en dos anfíboles y dos magnetitas del skarn III (Tabla 2). Con estos datos se ha estimado la composición isotópica del agua en equilibrio con estos minerales a las temperaturas estimadas de formación del skarn, un intervalo de 430-500° C para el skarn II y de 400-450° C para el III. Las curvas de fraccionación mineral- H_2O empleadas son las de Caballero (1993) y Zheng (1993).

Como puede verse, los valores obtenidos para la composición del fluido a partir de cada mineral muestran diferencias apreciables, lo que sugiere un desequilibrio isotópico. De he-

cho, las temperaturas calculadas por geotermometría isotópica son absurdas y no se han incluido en la Tabla 2. Por lo tanto, la composición isotópica del fluido ha de ser considerada sólo de forma indicativa. La $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ calculada para el skarn II varía entre -0.3 y $+2.3$ ‰ mientras que en el skarn III, lo hace entre $+3.4$ y $+7.5$ ‰. En este sentido resulta evidente que, si se excluye la magnetita, los fluidos quedan fuera del campo de las aguas magmáticas y metamórficas de alto grado (e.g., Sheppard, 1986). Por otro lado, también hay una tendencia del fluido a hacerse más rico en ^{18}O al pasar del skarn II al III. La interpretación más razonable y coincidente con la geología es que las aguas involucradas en la formación del skarn postectónico son inicialmente de origen meteórico y son modificadas por interacción con rocas cristalinas en un grado que es mayor en el caso del skarn más tardío y de menor temperatura. El efecto de la ebullición sobre la composición isotópica del fluido residual, a la temperatura de formación del skarn II ($\geq 430^{\circ}\text{C}$), es probablemente mínima, ya que el factor de fraccionación $\Delta\text{H}_2\text{O}_{(l)}-\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ es muy bajo por encima de 400°C (Friedman & O'Neil,

1977). La salinidad del skarn II es entre 3 y 4 veces la del agua marina. Es poco corriente en fluidos meteóricos y debe interpretarse como producto de la ebullición en el sistema hidrotermal.

Discusión y conclusiones

El skarn del Arroyo Zancado muestra una evolución compleja, con una primera etapa (skarn I), pre o sincinemática con la zona de cizalla dúctil sin- F_2 de El Caloco. Hay una segunda etapa, mayoritaria y postectónica, que da lugar a los skarns II y III ($\geq 259 \pm 7$ Ma) y que es posterior al episodio filoniano representado por los diques de pórfido con dirección E-O del sector (probablemente 296 ± 3 Ma). La mayor parte del skarn no guarda, por lo tanto, relación alguna de contemporaneidad, ni con las metabasitas presentes en la zona (Fúster et al., 1981) ni con la zona de cizalla (Villaseca, 1983). Ello es también extensible a los granitoides que rodean a este macizo metamórfico.

El skarn es de tipo cálcico-(Fe) y formado probablemente por procesos amagmáticos y a poca profundidad (probablemente menos de 1,7 Km). Las temperaturas estimadas varían entre los 430°C mínimos del skarn II y los, aproximadamente, 400°C del skarn III. Destaca la evidencia de ebullición durante, al menos, la formación del skarn II, que se interpreta como responsable de las salinidades detectadas en las inclusiones fluidas (9.2 a $\geq 18\%$ peso eq. NaCl). El fluido es esencialmente acuoso y probablemente de origen meteórico, aunque modificado por reacción con el basamento cristalino en una proporción que parece aumentar al pasar del skarn II al III. La elevada fugacidad de oxígeno necesaria para la formación de magnetita a costa de los silicatos puede ser debida a la propia ebullición y/o a la implicación de aguas meteóricas algo oxidadas en el sistema.

El skarn postectónico representa un proceso hidrotermal asociado a la circulación de

Tabla 2.- Composición isotópica del oxígeno ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$) en minerales del skarn y estimación de la $\delta^{18}\text{O}$ del fluido a partir de las curvas de fraccionamiento de Caballero (1993) para el granate y de Zheng (1993) para el resto de los minerales. Las temperaturas de cálculo son $435\text{-}500^{\circ}\text{C}$ para el skarn II y $400\text{-}450^{\circ}\text{C}$ para el skarn III.

Muestra	Mineral	$\delta^{18}\text{O}_{\text{O}}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{F}}$ ‰
KS29P	Piroxeno II	+0.2	+1.6 a +1.7
KS29GR	Granate II	-0.6	+2.2 a +2.3
KS30GR	Granate II	-3.0	-0.3 a -0.1
KS7A	Anfibol III	+1.6	+3.4
12704A	Anfibol III	+1.7	+3.5
12704M	Magnetita III	-1.6	+6.6 a +7.5
KS2M	Magnetita III	-2.1	+6.1 a +7.0

aguas meteóricas calentadas en circuitos convectivos en el interior del basamento hercínico fracturado. Dentro de los límites de error de los métodos radiométricos, la formación del skarn de Arroyo Zancado es próxima en el tiempo a un episodio hidrotermal de importancia regional bien conocido en sectores más profundos de la Sierra de Guadarrama. Se trata de la episenitización que ha sido datada con bastante precisión (277 Ma) (Casquet et al., 1992; Caballero, 1993). Asimismo, hay una alteración de tipo ácido de casi la misma edad (267 ± 7 Ma) en el cercano granito de Navalcubilla, también formado a poca profundidad (Caballero et al., 1992; Tornos et al., 1993).

En cualquier caso, el skarn de Arroyo Zancado muestra una serie de peculiaridades, tales como a) la relación espacial directa con protolitos ricos en hierro (metabasitas), b) la elevada proporción de magnetita, c) la presencia de clinoclastos cálcicos pobres en sílice y ricos en Cl y d) la formación a partir de fluidos notablemente más salinos que el resto de los skarns del Sistema Central Español (Tornos, 1990). Estas características, así como la composición y evolución temporal del granate y piroxeno en el skarn permiten encuadrarlo dentro de la categoría de skarns cálcicos con hierro de Einaudi et al. (1981). Aunque los skarns de tipo Ca-(Fe) pueden aparecer en cualquier ámbito geodinámico, suelen estar relacionados con rocas ígneas básicas a intermedias en ambientes pre a sincolisionales, capaces de aportar grandes cantidades de hierro al sistema hidrotermal. Sin embargo, el contexto geodinámico del skarn del Arroyo Zancado es postcolisional y, de hecho, los demás skarns reconocidos en el sector son de tipo W-Sn(-Zn) (Tornos, 1990). El carácter rico en Fe es probablemente el resultado de la remobilización de este elemento contenido en algún litosoma cercano rico en este metal. Pensamos que el candidato más idóneo son las propias metabasitas, bien entendido que procedería del «lavado» de las mismas y no de una fase fluida liberada al final de la cristalización magmática, tal como

proponían Fúster et al., (1981).

Ejemplos semejantes, con skarns de Fe desarrollados en relación con litologías ricas en dicho elemento y fuera de ámbitos pre a sincolisionales, han sido reconocidas también por Shimazaki (1982), Toulhaut (1982), Meinert (1984), Van der Marcke & Verkaeren (1985) o Rose et al. (1985), entre otros. En el Sistema Central Español esta situación se repite en los skarns de La Paradilla (Santa María de la Alameda) y Collado de Valdemartín (Cabezas de Hierro) (Tornos, 1990). El elevado contenido en Sn del skarn de Arroyo Zancado se interpreta como debido a su encuadre dentro del Macizo Hespérico, con abundantes granitos mineralizados en Sn. Esta característica regional se sobrepone como una impronta estannífera al carácter férrico del skarn (Van der Marcke & Verkaeren, 1985; Casquet & Tornos, 1991).

Agradecimientos

Agradecemos al Prof. J.M.Fúster la información facilitada, tanto cartográfica como de campo, sobre el Macizo Metamórfico de El Caloco y sus skarns. Los análisis de roca total y de minerales por microsonda electrónica han sido realizados en los laboratorios del ITGE; agradecemos a los Dres. Martín Rubí y Fernández, así como a D.Eduardo Seijas, su ayuda en la realización de los mismos. Los análisis de isótopos estables han sido realizados en el SURRC (Reino Unido) y los de K/Ar en el laboratorio de Geocronología de la UCM-CSIC. Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto de la CICYT núm. PB88-124. Finalmente, agradecemos la crítica constructiva realizada por J.M.Herrero, A.Pesquera y otro revisor anónimo.

Bibliografía

Bellido, F., Capote, C., Casquet, C., Fuster, J.M., Navidad, M., Peinado, M., Villaseca, C.

- (1981): Caracteres generales del cinturón hercínico en el Sector Oriental del Sistema Central Español. *Cuad. Geol. Iber.*, **7**, 15-52.
- Caballero, J.M. (1993): Las episienitas de la Sierra de Guadarrama: un caso singular de alteración hidrotermal de edad post-hercínica. Tesis Doctoral, Universidad Complutense Madrid, 313 pp.
- , Casquet, C., Galindo, C., Gonzalez Casado, J.M., Snelling, N., Tornos, F. (1992): Dating of hydrothermal events in the Sierra del Guadarrama, Spanish Central System. *Geogaceta*, **11**, 18-21.
- Capote, R., Casquet, C., Fernández Casals, M.J. (1981): La tectónica hercínica de cabalgamientos en el Sistema Central Español. *Cuad. Geol. Iber.*, **7**, 455-469.
- Casquet, C. & Tornos, F. (1991): Influence of depth and igneous geochemistry on ore development in skarns: The Hercynian Belt of the Iberian Peninsula. En "Skarns, their petrology and metallogeny" Augusthitis, ed. Athenas, 555-591.
- , —, Caballero, J.M., Galindo, C. (1992): A revised model for the formation of dequartzified and alkalinized granites (episyenites). En Proc. 7th International Symposium Water Rock Interaction, Kharaka, Y., Maest, A. (eds.), Balkema, Rotterdam, 1481.
- Darimont, A. & Coipel, J. (1982): Dispersion des températures d'homogenisation des inclusions aqueuses - Ebullition ou division par étranglement. *Chemical Geol.*, **37**, 151-163.
- Dick, L.A. & Robinson, G.W. (1979): Chlorine bearing potassian hastingsite from a sphalerite skarn in S Yukon. *Canad. Miner.*, **17**, 25-26.
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D., Newberry, R.J. (1981): Skarn deposits. in Economic Geology, 75 ann. volume, Skinner, B. (ed.), 317-391.
- Friedman, I. & O'Neil, J.R. (1977): Data of Geochemistry. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. Geol. Surv. Prof. Paper 440-KK, 12 pp.
- Fúster, J.M., Navidad, M., Villaseca, C. (1981): Dioritas precoces en las series metamórficas de el macizo de El Caloco (Guadarrama Central). *Cuad. Geol. Iber.*, **7**, 173-181.
- Galindo, C., Huertas, M.J., Casquet, C. (1994): Cronología Rb/Sr y K/Ar de diques de la Sierra de Guadarrama, Sistema Central Español. *Geogaceta*, **16**, 23-26.
- Guilbert, M.C. (1966): Synthesis and stability relations of the hornblende-ferropargasite. *Amer. Jour. Sci.*, **264**, 298-342.
- Hedenquist, J.W. & Henley, R.W. (1985): The importance of CO₂ freezing point measurement of fluid inclusions: evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. *Econ. Geol.*, **80**, 1379-1406.
- Huertas, M.J. (1991): Las asociaciones filonianas tardihercínicas en la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español). Colección Tesis Doctorales, Edit. Complutense, 335 pp.
- Ibarrola, E., Villaseca, C., Vialette, Y., Fuster, J.M., 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", ed. Rueda, Madrid, 377-383.
- Knight, C.L. & Bodnar, R.J. (1989): Synthetic fluid inclusions IX. Critical properties of NaCl-H₂O solutions. *Geochim Cosmochim Acta*, **53**, 3-8.
- Leake, B.E. (1978): Nomenclature of amphiboles. *Amer. Mineralogist*, **63**, 1023-1052.
- Meinert, L.D. (1984): Mineralogy and petrology of iron skarns in Western British Columbia, Canadá. *Econ. Geol.*, **79**, 869-882.
- Navidad, M. & Peinado, M. (1977): Facies vulcanosedimentarias en el Guadarrama Central (Sistema Central Español). *Studia Geol.*, **12**, 137-159.
- & Villaseca, C. (1983): Sobre la

- mineralogía del skarn férrico de Arroyo Zancado (macizo de El Caloco, Guadarrama Central). *Rev. Mat. Proc. Geol.*, **1**, 299-310.
- Rose, A.W., Herrich, D.C., Deine, P. (1985): An oxygen and sulfur isotope study of skarn type magnetite deposits of the Cornwall type, SE Pennsylvania. *Econ. Geol.*, **80**, 448-463.
- Sheppard, S.M.F. (1986): Characterization and isotopic variations in natural waters. En *Stable Isotopes in high temperature geological processes*, Valley, J.W., Taylor, H.P., O'Neil, J.R. (eds.), *Rev. Mineralogy*, **16**, 165-184.
- Shimazaki, H. (1982): The Sasano hastingsite bearing copper skarn deposit formed in aluminous sediment, at the Yoshiokamine, Japan. *Econ. Geol.*, **77**, 868-876.
- Tornos, F. (1990): Los skarns y mineralizaciones asociadas del Sistema Central Español. Modelo de caracterización petrológica, geoquímica y metalogénica. Colección Tesis Doctorales, Universidad Complutense de Madrid, 487 pp.
- , Casquet, C., Caballero, J.M. (1993): La alteración hidrotermal asociada al plutón epizonal de Navalcubilla, Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español). *Rev. Soc. Geol. España*, **6**, 67-84.
- Toulhaut, P. (1982): Petrographie et géochimie des isotopes stables des skarns du Querigut. Comparasion avec les skarns a scheelite des Pyrenees. These Univ. P.M. Curie, Paris VI, 262 pp.
- Van der Marcke, G. & Verkaeren, J. (1985): Mineralogic observations and genetic considerations relating to skarn formation at Botallack, Cornwall, England. High Heat production granites. *Inst. Min. Metallurgy, Londres*, 535-547.
- Viallette, Y., Casquet, C., Fúster, J.M., Ibarrola, E., Navidad, M., Peinado, M., Villaseca, C. (1987): Geochronological study of orthogneisses from the Sierra de Guadarrama (Spanish Central System). *N.Jb. Miner. Mh.*, **10**, 465-479.
- Villaseca, C. (1983): Evolución metamórfica del sector centro septentrional de la Sierra de Guadarrama. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 327 pp.
- Zheng, Y.F. (1993): Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 1079-1091.

Recibido: Octubre 1994

Aceptado: Mayo 1995

Metamorfismo de bajo-grado en facies prehnita-pumpellyita en las metabasitas del Sinclinal de Almadén.

Pablo HIGUERAS⁽¹⁾; Diego MORATA⁽²⁾ y José MUNHA⁽³⁾

⁽¹⁾ Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. Univ. Castilla-La Mancha. E.U.P. Almadén. 13400 Almadén (Ciudad Real).

⁽²⁾ Departamento de Cristalografía, Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica, Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz).

⁽³⁾ Departamento de Geología. Universidad de Lisboa. Campo Grande, Ed. C5, 5°. 1700 Lisboa, Portugal.

Abstract: Igneous rocks, mainly of basic composition (lavic and subvolcanic rocks) appear intercalated between the detritic paleozoic materials of the Almadén Syncline (Centro Iberian Zone, Iberian Massif). Relic igneous pyroxene chemistry and Nb/Y and (La/Lu)₀ ratios of these basic rocks show an alkaline affinity for the Siluric to Devonian lavas and diabases, and a tholeiitic affinity for the quartz-diabases present in this area. Some low-grade metamorphic parageneses are present in different basic rocks of the Almadén Syncline. These parageneses are mainly composed of chlorite, pumpellyite, prehnite, epidote, white mica, titanite, actinolite, quartz and albite. In the alkaline affinity metabasites, titanite + chlorite is the main assemblage. Pumpellyite, prehnite and actinolite are restricted to the tholeiitic metabasites, showing different metamorphic parageneses with respect to their position in the lithostratigraphic column. Mg/(Mg+Fe)_{chl} values, ranging between 0.44 and 0.66, have a good correlation with the Mg/(Mg+Fe)_{rock} values.

Mineral associations present in different domains as well as chemical characteristics of some metamorphic minerals (pumpellyite and actinolite, specially) indicate low-grade, prehnite-pumpellyite close to the boundary with the pumpellyite-actinolite facies, metamorphic conditions. The absence of CaAl-silicates in the alkaline metabasitic levels is due to their high carbonation value. Vertical variations of metamorphic associations, with pumpellyite in the top levels and actinolite in the lower ones, is a consequence of different [mg]_{rock} between these metabasitic levels, rather than a metamorphic gradient. Genesis of these low-grade metamorphism could be related with the deformational processes during the Variscan orogeny.

Key words: Low-grade metamorphism, prehnite-pumpellyite facies, metabasites, Paleozoic, Almadén Syncline.

Resumen: Intercaladas entre los materiales detríticos paleozoicos del Sinclinal de Almadén (Zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico) aparecen rocas ígneas, de composición fundamentalmente básica, de carácter lávico y subvolcánico. El quimismo de los piroxenos ígneos relictos, así como las razones Nb/Y y (La/Lu)₀, indican una afinidad alcalina para las lavas y diabasas de edad Silúrica a Devónica, y toleítica para las cuarzodiabasas presentes en el área. Diferentes paragénesis metamórficas de bajo grado están presentes entre los diferentes niveles de rocas básicas del Sinclinal de Almadén. Dichas paragénesis están constituidas fundamentalmente por clorita, pumpellyita, prehnita, epidota,

mica incolora, titanita, actinolita, cuarzo y albita. En las metabasitas de afinidad alcalina, la asociación dominante es titanita + clorita. Pumpellyita, prehnita y actinolita están restringidas exclusivamente a las metabasitas de afinidad toleítica, observándose variaciones de las asociaciones minerales en función de su posición en la columna litoestratigráfica. Los valores de $Mg/(Mg+Fe)_{\text{clorita}}$ varían entre 0.44 y 0.66, mostrando buena correlación con el valor de $Mg/(Mg+Fe)_{\text{roca}}$.

Las asociaciones minerales presentes en los diferentes dominios, así como el quimismo de determinados minerales metamórficos (en particular pumpellyita y titanita), indican condiciones de metamorfismo de bajo grado, en facies prehnita-pumpellyita, al límite con la facies pumpellyita-actinolita. La ausencia de aluminosilicatos de calcio en los niveles correspondientes a las metabasitas de afinidad alcalina se debe al alto grado de carbonatación de las mismas. La variación en la vertical de las asociaciones metamórficas, con pumpellyita en los niveles superiores y actinolita en los inferiores, es consecuencia de la diferencia en los valores de $[mg]_{\text{roca}}$ entre los diferentes niveles de metabasitas estudiados, más que una variación producida por un gradiente metamórfico. La génesis de este metamorfismo de bajo grado debe estar en relación con los procesos de deformación que tuvieron lugar durante la orogenia Varisca.

Palabras clave: Metamorfismo bajo grado, facies prehnita-pumpellyita, metabasitas, Paleozoico, Sinclinal de Almadén.

Introducción

El Sinclinal de Almadén, situado en el sector meridional de la Zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico, se caracteriza por la presencia de materiales paleozoicos, de edad comprendida entre el Ordovícico Superior (Arenigiense) y el Devónico Superior (Figura 1). Estos materiales son de naturaleza fundamentalmente detrítica, como en el resto de la Zona Centro-Ibérica (Gutiérrez Marco *et al.*, 1990), aunque en este sector se caracterizan por la presencia de abundantes intercalaciones volcánicas a partir del Silúrico, así como de importantes mineralizaciones de mercurio (Saupé, 1973, 1990; Hernández, 1984; Borrero e Higuera, 1990; Ortega y Hernández, 1992).

Los diferentes tipos de rocas ígneas representados en el Sinclinal de Almadén, fundamentalmente de composición básica, están caracterizados por una importante alteración hidrotermal, esencialmente carbonatada, relacionada con las mineralizaciones de mercurio. Esta alteración llega a sustituir completamente las paragénesis ígneas primarias, provocando modificaciones en el quimismo original de diferente envergadura (Higuera, 1993). Además, Sainz de Baranda (1988), Sainz de Baranda y Lunar (1989) e Higuera y Munhá (1993)

describen la presencia de prehnita, pumpellyita y actinolita en algunos de los niveles básicos de este sector.

En el presente trabajo estudiamos estas asociaciones minerales (prehnita-pumpellyita-actinolita), típicas del metamorfismo de bajo grado en metabasitas. El objetivo de este trabajo es precisar la naturaleza y características del metamorfismo de bajo grado que afectó al Sinclinal del Almadén, cuyo origen estuvo posiblemente relacionado con la orogenia Varisca.

Características generales del magmatismo básico del Sinclinal de Almadén

El magmatismo en el Sinclinal de Almadén está representado por una serie compleja de rocas ígneas, que comprende piroclastitas, lavas de composición variada y rocas de tipo subvolcánico (Sainz de Baranda y Lunar, 1989; Higuera y Monterrubio, 1992; Higuera y Munhá, 1993; Higuera y Morata, 1994). Las lavas básicas presentan composiciones que varían desde basanitas/nefelinitas hasta traquibasaltos o basaltos con plagioclasa, con basaltos olivínicos como términos intermedios y más abundantes en la secuencia. Las rocas subvolcánicas son de tipo diabásico, observán-

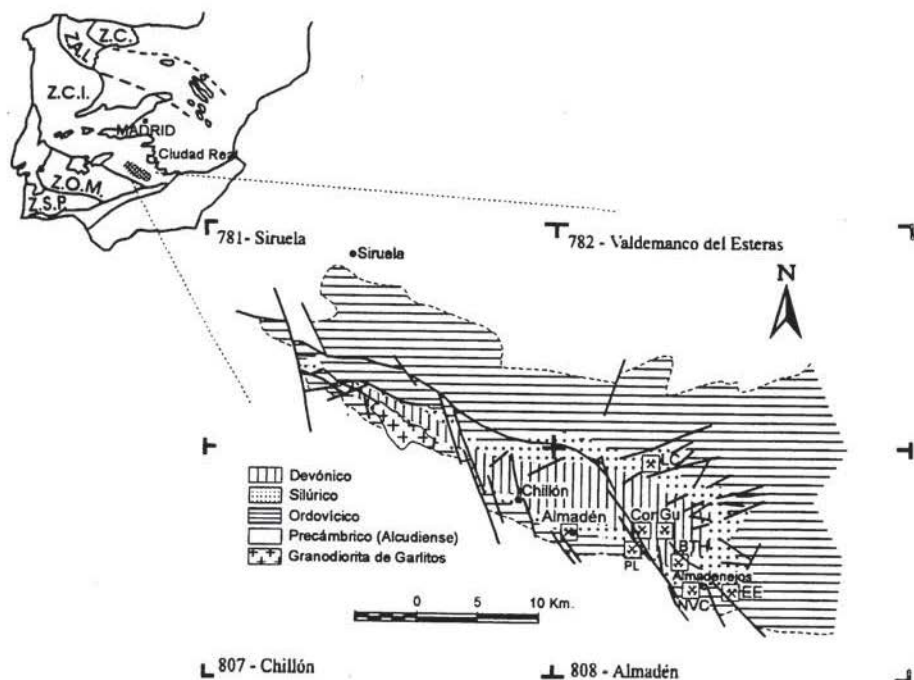


Figura 1.- Localización geológica del Sinclinal de Almadén. Z.C.= Zona Cantábrica; Z.A.L. = Zona Asturoccidental-Leonesa; Z.C.I. = Zona Centro Ibérica; Z.O.M. = Zona de Ossa-Morena; Z.S.P. = Zona Sur-Portuguesa (modificado de Borrero e Higuera, 1990).

dose desde diabasas olivínicas hasta cuarzo-diabasas, con términos intermedios de diabasas con piroxenos (ver Tabla 1).

Sobre la base del quimismo de los piroxenos ígneos que aparecen como fases relictas de algunos de los niveles básicos del Sinclinal de Almadén, Higuera y Morata (1994) han mostrado cómo las lavas basálticas y diabasas olivínicas (de edad Silúrica a Devónica) presentan afinidad alcalina, mientras que las cuarzo-diabasas (subvolcánicas) tienen afinidad toleítica. Estas diferencias, puestas de manifiesto mediante el quimismo de los piroxenos, son consistentes con las que se observan al estudiar la composición química global de los contenidos de determinados elementos traza considerados como inmóviles durante los pro-

cesos de alteración. De este modo, los valores de Nb/Y y $(La/Lu)_n$ de las lavas basálticas y diabasas olivínicas (valores de 1.5 a 5.5 y 11.0 a 30.8, respectivamente) son propios de un magmatismo de afinidad alcalina, mientras que los valores de tales razones de elementos traza en el caso de las cuarzodiabasas (con valores de 0.5 a 1.2 y 5.6 a 7.2, respectivamente) son propios de un magmatismo de afinidad subalcalina (Higuera y Monterrubio, 1992; Higuera, 1993; Higuera y Muhná, 1993; Higuera y Morata, 1994). Las características geoquímicas de ambos tipos de magmas se corresponden con las de un magmatismo generado en un ambiente tectónico de intraplaca continental. La evolución temporal de este magmatismo indica que se originó como conse-

Tabla 1.- Principales características petrológicas y asociaciones metamórficas de las diferentes metabasitas estudiadas. Orden estratigráfico de las muestras según Figura 3.

MUESTRA	TEXTURA	PARAGENESIS PRIMARIA	[mg] ₁₀₀	AFINIDAD	PARAGENESIS SECUNDARIA	[mg] ₁₀₀
CB-1 a CB-4	Dolerítica a ofítica-subofítica de grano fino-medio a grueso	pl + cpx + (-qtz + fdk + ap + il + mg)	0.49 a 0.52	TOLEÍTICA	pmp + prh + chl + tm + ep + wm + (cc)	0.45 a 0.50
CB-5 a CB-7	Dolerítica de grano grueso (pegmatoidal)	pl + cpx + qtz + fdk + (ap + il + mg)	-	TOLEÍTICA	pmp + prh + chl ± ep ± tm + (cc)	0.40 a 0.49
COR-32	Dolerítica de grano medio-grueso	pl + cpx + (-qtz + fdk + ap + il + mg)	0.69	TOLEÍTICA	chl + tm + act + wm + (cc)	0.64
SGAR-1	Intergranular-dolerítica de grano fino	pl + cpx + ol + (ilm + mg) + ap	-	ALCALINA	chl + tm + wm + (cc)	0.59
PL-6	Porfídica	ol + cpx + pl + (bt + il + mg)	0.64	ALCALINA	chl + tm + (cc)	0.55
AJ-1	Dolerítica de grano medio-grueso	pl + cpx + (-qtz + fdk + ap + il + mg)	-	TOLEÍTICA	chl + tm + act + (cc)	0.66
CAF-1	Dolerítica de grano medio-grueso	pl + cpx + (-anl + qtz + + ap + il + mg)	0.65	TOLEÍTICA	chl + tm + act + wm + hgt + (cc)	0.65

Abreviaturas: act= actinota, anl= antofalítico, ap= apatito, bt= biotita, cc= calcita, chl= clorita, cpx= clinopiroxeno, ep= epidoto, fdk= feldespatos potásico, hgt= horrogranata, il= ilmenita, mg= magnetita, ol= olivino, pl= plagioclasa, prh= prehnita, pmp= pumpellyita, qtz= cuarzo, tm= titanita, wm= mica incolora. [mg]= Mg/(Mg + Fe²⁺)

cuencia de tasas crecientes de fusión parcial, producidas, probablemente, por el ascenso de una pluma mantélica (Higueras y Munhá, 1993).

Paragenesis metamórficas.

A fin de estudiar la naturaleza y posible evolución del metamorfismo, así como la influencia del quimismo del protolito en las paragénesis secundarias, se ha realizado un estudio de los diferentes niveles básicos presentes en el Sinclinal de Almadén (Figura 2). Como fases de neoformación metamórfica se han identificado pumpellyita, prehnita, epidoto, mica incolora, titanita, actinolita, clorita, cuarzo y albíta. A pesar de la formación de estas fases minerales, las relaciones texturales primarias se siguen conservando. Además, como fase tardía aparece calcita, englobando en ocasiones a alguno de los minerales metamórficos previamente formados. Las principales características petrológicas, así como las asociaciones minerales metamórficas presentes en cada una de las muestras estudiadas, están resumidas en la Tabla 1.

Es de resaltar el hecho de que las asociaciones prehnita-pumpellyita se restrinjan únicamente a las metabasitas de afinidad toleítica,

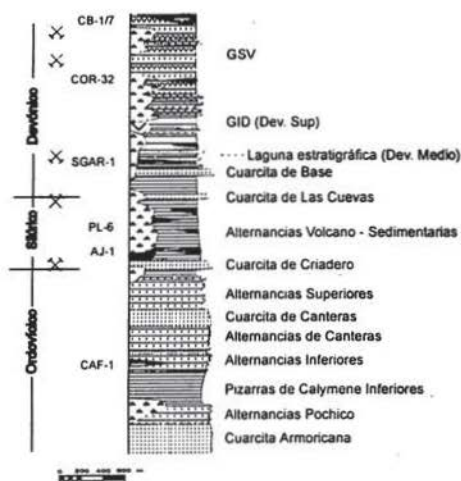


Figura 2.- Columna litoestratigráfica sintética de los diferentes materiales constituyentes del Sinclinal de Almadén, modificada de Borrero e Higueras (1990), con indicación de los diferentes niveles ígneos estudiados.

estando totalmente ausentes en las metabasitas de afinidad alcalina. Incluso, en aquellas metabasitas de afinidad toleítica con abundantes carbonatos (muestras CAF-1 o AJ-1), están ausentes estos aluminosilicatos de calcio, índices del metamorfismo de bajo grado en sistemas basálticos.

En los procesos de metamorfismo de bajo grado, una de las principales restricciones radica en establecer cuáles son las paragénesis que están en equilibrio. Para tal motivo, hemos definido tres "microdominios texturales" en los que se establecerán las asociaciones minerales metamórficas en equilibrio: 1) pseudo-morfosis y reemplazo de fases ígneas previas (olivinos, plagioclasas o piroxenos, principalmente); 2) posiciones intersticiales en la matriz basáltica, y 3) rellenos de espacios abiertos. Las principales asociaciones minerales en cada uno de estos microdominios texturales son (abreviaturas de las fases minerales según Kretz, 1983):

1.- pseudomorfosis y reemplazamiento de fases ígneas preexistentes

olivino \longrightarrow *Chl + Ttn*

plagioclasa \longrightarrow *Prh + Pmp + Chl + Ep + Ab + Mica incolora*

piroxeno \longrightarrow *Chl + Ttn \pm Act + Ttn*

óxidos Fe-Ti \longrightarrow *Ttn*

2.- matriz

\longrightarrow *Chl + Ep \pm Prh \pm Pmp (+ calcita)*

3.- relleno de espacios abiertos (fisuras)

\longrightarrow *Calcita*

Considerando estas asociaciones en equilibrio, y según los criterios de Liou *et al.* (1987), se puede establecer que estas paragénesis corresponden a un metamorfismo de bajo grado, no deformacional, en facies prehnita-pumpellyita. La presencia de actinolita en los niveles basales de la secuencia, con ausencia de pumpellyita, excluye la posibilidad de hablar de facies pumpellyita-actinolita en tales niveles.

Quimismo de las fases metamórficas neoformadas

Los análisis químicos de las diferentes fases de metamorfismo de bajo grado, así como de las fases ígneas relictas, han sido realizados en una microsonda automática CAMECA SX-50, tanto en los Servicios Técnicos de la Universidad de Granada (20 Kv y 20 nA como condiciones analíticas), como en la Universidad de Oviedo (15 Kv y 15 nA).

Pumpellyita

Es, junto con prehnita y clorita, el mineral de metamorfismo más abundante en las metabasitas del Sinclinal de Almadén, aunque su presencia está restringida únicamente a algunas cuarzodibasas de afinidad toleítica (Tabla 1). Por lo general aparece en el microdominio de la plagioclasa, aunque también es posible encontrarla en posiciones intersticiales de la matriz, formando pequeños agregados radiales. Petrográficamente se distinguen dos tipos: uno de marcado pleocroísmo amarillo-marrón y otro de color verde-esmeralda. Los análisis químicos de microsonda de las diferentes pumpellyitas analizadas están resumidos en la Tabla 2, proyectándose sus composiciones en el diagrama Al-Fe-Mg (Figura 3). Es interesante resaltar que aquellas pumpellyitas de marcado color marrón son las más ricas en Fe_2O_3 (12.92 a 17%), mientras que las de color verde-esmeralda tienen menores contenidos en Fe_2O_3 (7.24 a 10.45%). Estas variaciones en los contenidos en Fe_2O_3 condicionan que el campo delimitado para la composición de las pumpellyitas del Sinclinal de Almadén comprenda áreas que abarcan desde las propias de las facies prehnita-pumpellyita hasta el límite inferior de la facies pumpellyita-actinolita (Figura 3). Liou (1983) estableció que contenidos en Fe_2O_3 de las pumpellyitas inferiores al 10% eran propios de pumpellyitas generadas en condiciones de facies pumpellyita-actinolita y esquistos azules, mientras que valores por encima del 10% corresponderían a facies de más

Tabla 2.- Valores medios del quimismo de las pumpellyitas de las metabasitas del Sinclinal de Almadén. $XFe^{3+} = Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Al)$ (Fe_{tot} expresado como Fe^{3+}).

LAMINA	CB3	CB4	CB5	CB6
Nº ANALISIS	8	4	4	7
SiO ₂	37,40	37,26	36,49	36,14
TiO ₂	0,03	0,02	0,01	0,05
Al ₂ O ₃	22,52	22,27	18,84	18,46
Fe ₂ O ₃	9,28	8,73	13,56	15,03
Cr ₂ O ₃	0,02	0,02	0,02	0,02
MnO	0,05	0,08	0,04	0,03
MgO	1,46	1,55	1,39	1,34
CaO	22,94	22,55	22,35	22,26
Na ₂ O	0,19	0,42	0,00	0,13
K ₂ O	0,02	0,03	0,02	0,01
SUMA	93,90	92,93	92,71	93,48
<i>Formula ajustada a 24,5 oxigenos</i>				
Si	6,02	6,06	6,05	5,98
Al-z	0,00	0,00	0,00	0,02
SUMA Z	6,02	6,06	6,06	6,00
Al-y	4,00	4,00	3,68	3,58
Ti	0,00	0,00	0,00	0,01
Fe-y	0,00	0,00	0,32	0,41
SUMA Y	4,00	4,00	4,00	4,00
Fe-x	1,12	1,07	1,38	1,46
Mg	0,35	0,38	0,34	0,33
Al-x	0,28	0,27	0,00	0,00
Cr ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn ²⁺	0,01	0,01	0,01	0,00
SUMA X	1,76	1,73	1,73	1,79
Ca	3,96	3,92	3,97	3,95
Na	0,06	0,13	0,00	0,04
K	0,00	0,01	0,00	0,00
Mn-w	0,00	0,00	0,00	0,00
SUMA W	4,02	4,06	3,97	3,99
Suma cat	15,80	15,85	15,76	15,78
XFe³⁺	20,80	19,97	31,45	34,18

bajo grado (ceolitas, prehnita-actinolita y prehnita-pumpellyita). Los contenidos en Fe_2O_3 de las pumpellyitas, así como su proyección en la Figura 3, indicarían pues que el metamorfismo

que las generó sería propio del de las facies prehnita-pumpellyita, próximo al límite con la facies pumpellyita-actinolita. También es importante señalar el hecho de que aquellas pumpellyitas desarrolladas en las metabasitas en facies pegmatoides (términos más diferenciadas de la cristalización y, por lo tanto, con menores valores de $[mg]$), tales como CB-5 y CB-6 son las que tienen mayores valores de XFe^{3+} (Figura 4), y no presentan Al en la posición X (ver Tabla 2).

Prehnita

Aparece como agregados radiales en el interior de plagioclasas, presentando un aspecto limpio, aunque en ocasiones presenta finas impurezas, que le dan un aspecto más "sucio". Los valores de XFe^{3+} ($=Fe^{3+}/Fe^{3+}+Al$) obtenidos (Tabla 3 y Figura 4) varían entre el 0.85 y 20.57%, observándose variaciones importantes incluso dentro de una misma muestra, aunque los valores más altos se restringen, al igual que en el caso de las pumpellyitas, a las prehnitas desarrolladas en los diferenciados pegmatoides. Sin embargo, y a diferencia de lo observado en las pumpellyitas, no se observa una relación tan clara entre el valor de XFe^{3+} y el grado de diferenciación de la roca en la que se forma. En cualquier caso, las importantes variaciones en XFe^{3+} (con valores próximos al 20%) pueden deberse, sobre todo, a la presencia de pequeñas impurezas de óxidos de hierro, como se ha puesto de manifiesto en otras metabasitas de bajo grado (Cho *et al.*, 1986).

Epidota

Es poco frecuente, aunque su proporción aumenta a medida que descendemos en la columna estudiada. El contenido en pistacita de las epidotas analizadas, expresado como XFe^{3+} ($=Fe^{3+}/Fe^{3+} + Al$), varía desde el 33 al 37% (Tabla 3 y Figura 4).

Clorita

Es el mineral metamórfico más frecuente, apareciendo en todos los niveles estudiados,

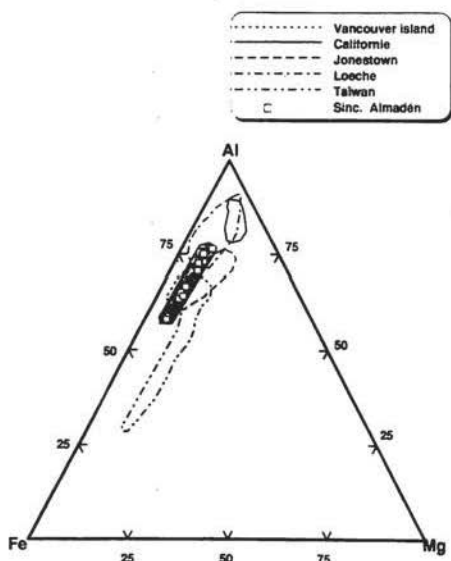


Figura 3.- Proyección en el diagrama Al:Fe:Mg de la composición de las pumpellyitas de las metabasitas del Sinclinal de Almadén. Campos composicionales definidos por Coombs *et al.*, (1976) y Liou y Ernst (1979).

independientemente de la afinidad geoquímica del protolito. El valor medio de $[mg]$ ($=Mg/(Mg+Fe)$) en cloritas de las diferentes rocas analizadas varía entre 0.40 y 0.66 (ver Tablas 1 y 4), existiendo correlación entre este valor y el valor de $Mg/(Mg+Fe)$ en la roca, de modo que los valores más bajos de $[mg]$ en clorita aparecen en los diferenciados pegmatoides de afinidad toleítica, que son los que presentan menores valores de $[mg]_{roca}$. De hecho, Maruyama *et al.* (1986) sugieren que el parámetro $[Mg/(Mg+Fe)]_{clorita}$ se puede usar como monitor del valor de $[Mg/(Mg+Fe)]_{roca}$.

La proyección de los cationes no interfoliarens vs. Al_{tot} (Figura 5a) y la de los cationes interfoliarens vs. Si (Figura 5b) muestra cómo las cloritas de las metabasitas del Sinclinal de Almadén se proyectan sobre la línea clorita-saponita, próxima al vértice clorita. Sin embargo, los contenidos relativamente altos de

los cationes interfoliarens (Figura 5b), con valores de $Ca > 0.1$ átomo y $Si > 6.25$ átomos (por cada 28 átomos de oxígeno), son indicativos de la presencia de interestratificados clorita/esmectita (Bettison y Schiffman, 1988), fenómeno típicamente observado en las cloritas que se forman en el metamorfismo de facies sub-esquistos verdes (Evarts y Schiffman, 1983). La proyección en el diagrama de clasificación de Hey (1954) permite clasificar a estas cloritas como pyncocloritas, brunsgivitas y, mayoritariamente, diabantitas (Figura 6). Tanto en la Figura 5a y 5b, como en la Figura 6 se ponen igualmente de manifiesto las diferencias composicionales observadas entre las cloritas de las metabasitas de afinidad alcalina y las de afinidad toleítica. Incluso, dentro de las cloritas generadas en las metabasitas toleíticas, se pueden observar dos grupos composicionales bien definidos, con diferencias en los contenidos de

Tabla 3.- Valores medios del quimismo de prehnitas, epidotas y titanitas de las metabasitas del Sinclinal de Almadén. $XFe^{3+} = Fe_{tot}/(Fe_{tot} + Al)$ (Fe_{tot} expresado como Fe^{3+}).

LAMINA	Prehnitas				Epidotas	Titanitas	
	CB3	CB4	CB5	CB6	CB4	CB3	CB6
N° ANALISIS	9	2	3	4	5	4	1
SiO2	43,75	43,59	43,93	42,71	37,55	32,04	31,98
TiO2	0,05	0,05	0,02	0,03	0,02	33,35	32,98
Al2O3	20,70	21,06	22,28	19,02	20,26	3,05	2,65
Fe2O3*	4,33	3,80	2,24	6,21	16,78	2,81	3,24
Cr2O3	0,03	0,01	0,02	0,00	0,05	0,02	0,02
MnO	0,03	0,06	0,04	0,01	0,09	0,02	0,08
MgO	0,06	0,06	0,00	0,08	0,04	0,16	0,25
CaO	26,94	27,03	27,00	26,09	22,80	28,01	26,77
Na2O	0,27	0,54	0,13	0,30	0,15	0,09	0,00
K2O	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,03	0,00
SUMA	96,17	96,20	95,68	94,46	97,75	99,58	97,97
Fórmula ajustada	22 oxígenos				12,5 ox.	20 oxígenos	
Si	6,08	6,05	6,08	6,08	3,04	4,18	4,23
Aliv	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Ti	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	3,27	3,28
Alvi	3,39	3,45	3,63	3,19	1,93	0,47	0,41
Fe3+	0,45	0,40	0,23	0,67	1,02	0,28	0,32
Cr3+	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn2+	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Mg	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,03	0,05
Ca	5,58	5,60	5,57	5,54	2,75	3,92	3,80
Na	0,04	0,08	0,02	0,05	0,01	0,02	0,00
K	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
Sum cat.	15,56	15,61	15,54	15,54	8,76	12,18	12,10
XFe3+	11,77	10,31	6,01	17,31	34,53	37,22	43,76

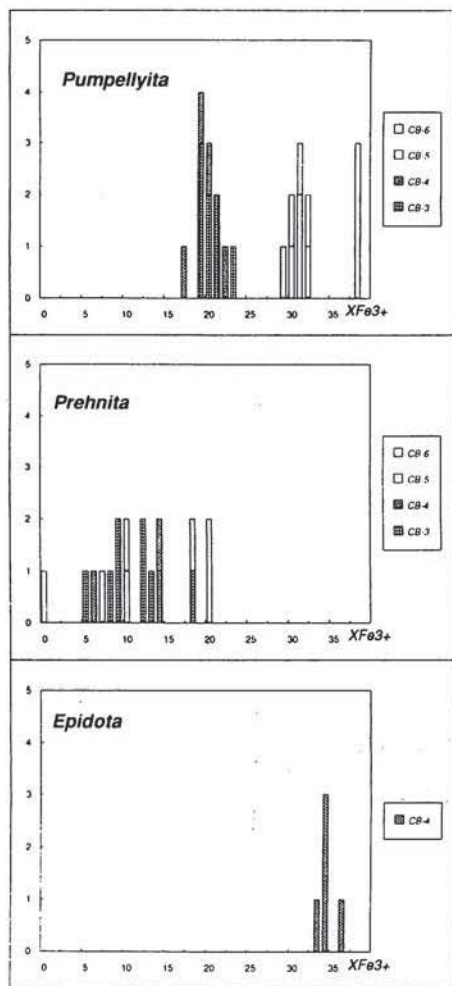


Figura 4.- Histogramas del valor XFe^{3+} ($XFe^{3+} = Fe^{3+}/(Fe^{3+} + Al)$) para las pumpellyitas, prehnitas y epidotas de las metabasitas analizadas en el Sinclinal de Almadén.

Al_{tot} (Figura 5a), Si (Figura 5b y 6) y Fe (Figura 6), correspondiendo las de mayor Si y menor Fe (con valores mayores de Mg) con las muestras más bajas dentro de la columna, en las que, como se mostró anteriormente, no aparece pumpellyita.

Titanita

Aparece a modo de pequeñas inclusiones granulares en la alteración de los piroxenos, en la transformación de los óxidos de Fe-Ti y también como agregados de pequeño tamaño en la matriz. En la Tabla 3 están recogidos los análisis realizados sobre diferentes titanitas, proyectándose el quimismo de estas fases minerales en el diagrama triangular Al:Ti:Fe³⁺ (Figura 7). Según Grapes y Watanabe (1992), las titanitas formadas a mayores condiciones de metamorfismo se proyectarían más próximas al vértice Ti, mientras que las formadas en condiciones de metamorfismo de facies ceolitas lo harían en zonas más alejadas de dicho vértice. En el caso de las titanitas del Sinclinal del Almadén, la proyección de su composición está dentro del campo delimitado para la facies prehnita-pumpellyita. Los contenidos en Al_2O_3 (2.37 - 3.40%) y Fe_2O_3 (2.50 - 3.28%) son similares a los observados en titanitas desarrolladas en otros terrenos metamórficos de bajo grado (Aguirre, 1992).

Actinolita

Se presenta como producto de neoformación a partir de las clóritas que se generan en la pseudomorfosis de los piroxenos. Presentan un típico color verde pálido-azulón, mostrando hábito fibroso. Su presencia está restringida únicamente a aquellas metabasitas que presentan valores altos de $[mg]_{roca}$ (Tabla 1). La Tabla 5 muestra los valores analíticos medios para este mineral. Las fórmulas estructurales se han calculado según el método 13-CNK, aplicando el programa de cálculo de Richard y Clarke (1990), resultando ser actinolitas según la clasificación de Leake (1978).

Albita

Aparece como producto de la descalcificación de los cristales de plagioclasa ígnea, asociada a los aluminosilicatos prehnita, pumpellyita y epidota ya descritos. En las diferentes metabasitas estudiadas no se ha observado la albitización total de las plagioclasas, por

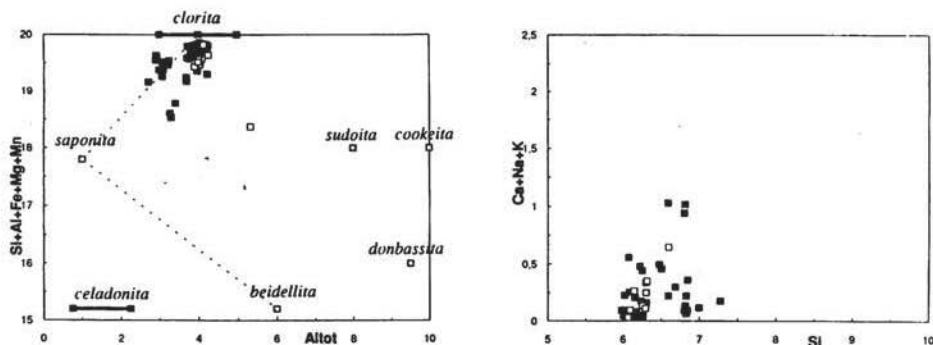


Figura 5.- Proyección de la composición de las cloritas de las metabasitas del Sinclinal de Almadén expresada en términos de cationes no interfoliares vs. Al_{total} (figura 6a), y cationes interfoliares vs. Si. Los términos extremos para los diferentes filosilicatos máficos han sido tomados de Robinson *et al.* (1993). Los símbolos llenos corresponden a las cloritas de las metabasitas de afinidad alcalina y los símbolos vacíos a las de afinidad toleítica.

lo que no se podrá hablar de *metamorfismo pervasivo*, según la definición de Nyström (1983).

Otras fases minerales

Las siguientes fases minerales no han sido analizadas por microsonda electrónica, pero su presencia ha podido ser establecida mediante criterios petrográficos.

Mica incolora

Aparece reemplazando plagioclasas, desarrollando cristales de muy pequeño tamaño que, en algunos casos, llegan a pseudomorfiar por completo a los cristales de plagioclasa.

Granate

Aparecen a modo de pequeños cristales de unas 100μ de diámetro, incoloros y con una débil anisotropía, lo que permite suponer que correspondan a un hidrogranate. Son especialmente abundantes en la muestra CAF-1, localizada en la base de la columna estratigráfica (ver figura 2 y Tabla 1).

Condiciones P-T del metamorfismo

La estimación de las condiciones P-T del

metamorfismo del Sinclinal de Almadén no es fácil de realizar, dada la carencia de geotermobarómetros calibrados para el metamorfismo de bajo grado en sistemas basálticos. No obstante, el quimismo de algunas de las fases minerales presentes en estas metabasitas se puede utilizar, aunque sea de manera semicuantitativa, como un indicador de las condiciones P-T. Asimismo, la aplicación de la red petrogenética propuesta por Frey *et al.* (1991) para sistemas basálticos en el metamorfismo de bajo grado (Figura 8), permite cuantificar, aunque sea de manera aproximada, las condiciones P-T de este metamorfismo.

De este modo, considerando las asociaciones minerales presentes en las metabasitas del Sinclinal de Almadén, se puede precisar que el metamorfismo de este sector fue en facies prehnita-pumpellyita. Teniendo en cuenta los límites establecidos para el campo de estabilidad de esta facies metamórfica (Liou *et al.*, 1985, 1987; Frey *et al.*, 1991) se obtendrían condiciones de temperatura entre 175 a $280^{\circ}C$ y presiones máximas de 4.5 kbars (Figura 8).

La proyección del quimismo de las pumpellyitas en el diagrama composicional Al:Fe:Mg (Figura 3), así como los contenidos de Fe_2O_3 en algunas de ellas superiores al 10%,

Tabla 4.- Valores medios del quimismo de las cloritas de las metabasitas del Sinclinal de Almadén.

LAMINA	CB-3	CB-4	CB-5	CB-6	CB-7	CAF-1	COR32	SGAR-1	PL6	AJ-1
Nº ANALISIS	8	9	3	8	4	3	1	8	1	9
SiO ₂	33,72	33,54	30,95	28,74	27,48	31,14	32,44	30,04	33,27	33,46
TiO ₂	0,03	0,11	0,04	0,02	0,01	0,00	0,01	0,02	0,08	0,02
Al ₂ O ₃	13,39	12,51	15,01	16,30	17,61	15,66	13,47	16,71	22,83	12,37
Cr ₂ O ₃	0,05	0,25	0,07	0,03				0,15	0,00	0,13
FeO	18,16	18,73	24,24	29,09	30,26	19,40	20,49	21,86	17,51	18,98
MgO	21,09	20,63	16,79	13,35	11,46	20,53	20,53	17,71	11,84	20,44
MnO	0,08	0,10	0,17	0,25	0,26	0,11	0,10	0,25	0,13	0,12
CaO	0,21	0,35	0,22	0,65	0,51	0,25	0,35	0,29	0,18	0,38
Na ₂ O	0,04	0,14	0,03	0,17	0,06	0,02	0,02	0,17	0,24	0,15
K ₂ O	0,09	0,10	0,04	0,04	0,02	0,06	0,01	0,13	2,04	0,11
NiO	0,08	0,07	0,09	0,01				0,07	0,01	0,09
SUMA	86,94	86,53	86,65	88,65	87,67	87,18	87,43	87,40	88,13	86,25
<i>Fórmula ajustada a 28 oxígenos</i>										
Si	6,82	6,86	6,44	6,11	5,95	6,35	6,63	6,22	6,60	6,88
Al(IV)	1,18	1,14	1,56	1,89	2,05	1,65	1,37	1,78	1,40	1,12
Ti	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Al(VI)	2,03	1,88	2,14	2,20	2,44	2,12	1,88	2,29	3,94	1,88
Cr	0,01	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,02
Fe ²⁺	3,08	3,21	4,24	5,17	5,48	3,31	3,51	3,78	2,90	3,27
Mn	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02
Mg	6,36	6,30	5,20	4,23	3,70	6,24	6,25	5,46	3,50	6,27
Ni								0,01	0,00	0,01
Ca	0,05	0,08	0,05	0,15	0,12	0,06	0,08	0,06	0,04	0,08
Na	0,01	0,06	0,01	0,07	0,03	0,01	0,01	0,07	0,09	0,06
K	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,03	0,52	0,03
SUMA	19,57	19,63	19,70	19,88	19,82	19,78	19,75	19,77	19,02	19,64
[mg]	0,45	0,50	0,49	0,44	0,40	0,65	0,64	0,59	0,55	0,66

son congruentes con un metamorfismo en facies prehnita-pumpellyita desarrollado a bajas presiones (Liou, 1983). Igualmente, la proyección de las titanitas coincide con el campo composicional delimitado para las facies prehnita-pumpellyita.

De todos los minerales metamórficos analizados, el único que ha sido calibrado como geotermómetro es la clorita. La aplicación del geotermómetro experimental de Cathelineau (1988) a aquellas cloritas cuyos contenidos atómicos de Ca fuesen inferiores a 0.1 átomo/

28 oxígenos, indican temperaturas del orden de los 240°C (211 a 259°C). Estas temperaturas, a pesar de las limitaciones del método, sintetizadas en Caritat *et al* (1993), son coherentes con las correspondientes al campo de estabilidad de la facies prehnita-pumpellyita (Figura 8). Por otra parte, los bajos contenidos en Na^{M4} de las actinolitas (< 0.1a.p.f., ver Tabla 5), indicarían presiones mínimas de 2 kbars conforme al geobarómetro de Brown (1977).

Estas condiciones de metamorfismo (facies prehnita-pumpellyita y temperaturas estimadas

del orden de los 237°C) son concordantes con las establecidas por Saupé (1990) al estudiar el metamorfismo regional de las pizarras paleozoicas del Sinclinal de Almadén. Este autor obtiene, mediante el estudio de la cristalinidad de la illita, condiciones límites entre *diagénesis profunda* y anquizona.

Por último, los altos valores de $X_{Fe^{3+}}$ en prehnitas, pumpellyitas y epidotas apuntan a condiciones de alta fO_2 durante el metamorfismo. Respecto a la a_{CO_2} , altos valores de CO_2 pueden llegar a inhibir la formación de silicatos cálcicos indicadores del metamorfismo de bajo grado, tales como ceolitas, prehnitas, pumpellyitas, e incluso, actinolitas (ver Liou *et al.*, 1987, entre otros). Según este autor, la presencia de estos hidrosilicatos cálcico-aluminosos sólo es posible en condiciones de $a_{CO_2} < 0.15$ para valores de presión de 2 kbars (Liou *et al.*, 1987, fig. 3.13). El elevado grado de carbonatación de las lavas alcalinas, con

Tabla 5

LAMINA	COR-32	AJ-1	CAF-1
Nº ANALISIS	2	5	9
SIO2	48,70	49,51	51,79
TIO2	0,09	0,18	0,06
Al2O3	3,55	2,96	2,43
FeO	21,74	28,24	16,43
MnO	0,25	0,33	0,31
MgO	11,91	7,09	13,37
CaO	9,23	7,04	11,93
Na2O	0,27	0,36	0,17
K2O	0,10	0,13	0,05
SUMA	95,82	95,85	96,54
<i>Fórmula ajustada a 13-CNK</i>			
TSi	7,13	7,35	7,53
TAI	0,59	0,41	0,36
TFe3+	0,28	0,23	0,11
TTi	0,00	0,00	0,00
SUM IN T	8,00	8,00	8,00
CAI	0,01	0,10	0,06
CFe3+	1,11	1,97	0,47
CTi	0,01	0,02	0,01
CMg	2,55	1,55	2,95
CFe2+	1,29	1,32	1,47
CMn	0,03	0,04	0,04
CCa	0,00	0,00	0,00
SUM IN C	5,00	5,00	5,00
BMg	0,00	0,00	0,00
BFe2+	0,00	0,00	0,00
BMn	0,00	0,00	0,00
BCa	1,45	1,13	1,84
BNa	0,08	0,10	0,03
SUM IN B	1,53	1,23	1,87
ACa	0,00	0,00	0,07
ANa	0,00	0,00	0,02
AK	0,02	0,02	0,01
SUM IN A	0,02	0,02	0,10
SUM CATS	14,55	14,25	14,97
SUM OXY	22,63	22,92	22,98

- R=Ripidolia
- P=Pycnoclorita
- H=Hrungsivita
- C=C. orundonfilita
- Pth=Pseudo-Thuringia
- S=Sherridanita
- Dph=Daphnia
- Cl=Clinocloro
- Pe=Prehnita
- Tc=Talco-Clorita
- I=Ilvaebita

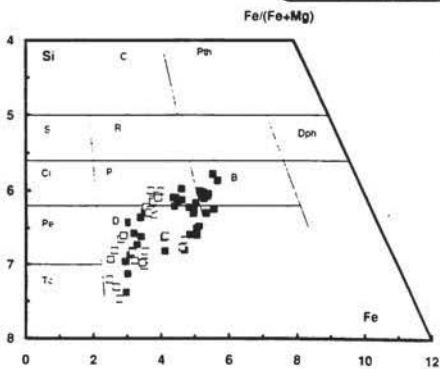


Figura 6.- Diagrama de clasificación de cloritas (según Hey, 1954). Símbolos como en figura anterior.

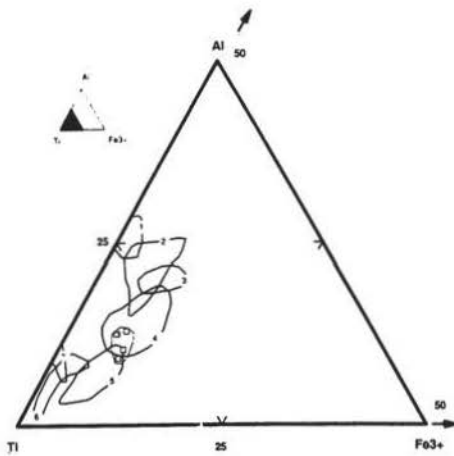


Figura 7.- Diagrama Al:Ti:Fe³⁺ para la composición de las titanitas, compilado por Atherton y Aguirre (1992). Los campos numerados del 1 al 7 corresponden a la composición de titanitas en diferentes facies de metamorfismo de bajo grado (1 y 2= facies ceolitas y prehnita-pumpellyita; 3 y 4= facies prehnita-pumpellyita; 5= facies pumpellyita-actinolita; 6= facies de esquistos verdes-anfibolitas; 7= facies de esquistos azules).

presencia incluso de CO₂ de origen mantélico (Rytuba *et al.*, 1988), sería el responsable de la inhibición en la formación de estos aluminosilicatos de calcio en dichas lavas, durante los procesos del metamorfismo de bajo grado. Asimismo, la abundancia de calcita en algunas cuarzo-dibasas toleíticas (Tabla 1), indica que en ellas la aCO₂ fue más elevada, impidiéndose también la formación de estos minerales índices del metamorfismo de bajo grado en sistemas básicos.

Discusión y conclusiones

En los diferentes niveles de rocas básicas estudiados del Sinclinal de Almadén se han observado variaciones en las asociaciones metamórficas en función de su posición en la

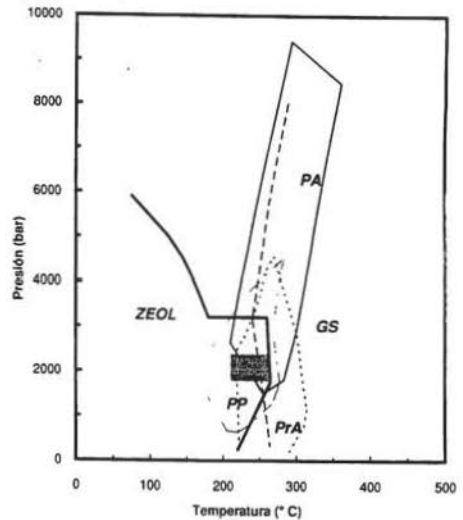


Figura 8.- Red petrogenética para las diferentes facies de metamorfismo de bajo grado en sistemas basálticos (Frey *et al.*, 1991). ZEOL = facies ceolitas; PrA = facies prehnita-actinolita; PP = facies prehnita-pumpellyita; PA = facies pumpellyita-actinolita. El límite mínimo de temperatura para la facies de esquistos verdes (GS) está indicado con trazo grueso discontinuo. El área sombreada indica las condiciones P-T estimadas para las metabasitas del Sinclinal de Almadén.

columna estratigráfica paleozoica (Figura 2 y Tabla 1), de modo que en las intercalaciones básicas localizadas a techo de la misma es estable la paragénesis prehnita-pumpellyita, mientras que en las localizadas en los niveles más bajos aparece actinolita y no se observa pumpellyita. Estas variaciones podrían relacionarse con un gradiente en las condiciones del metamorfismo, evolucionando desde la facies prehnita-pumpellyita a la facies pumpellyita-actinolita. Sin embargo, la ausencia de pumpellyita paragenética con actinolita excluye la posibilidad de hablar de una transición de facies. Otra posible explicación al hecho de encontrar actinolita y no pumpellyita está relacionada con la composición global de la roca, representada por el valor de $[Mg/(Mg+Fe)]_{\text{clorita}}$.

Bevins y Robinson (1993) han mostrado cómo en metabasitas en facies prehnita-pumpellyita con $[Mg/(Mg+Fe)]_{\text{clorita}} < 0.54$, la pumpellyita es estable, mientras que en las que $[Mg/(Mg+Fe)]_{\text{clorita}} > 0.54$ lo era la actinolita. Según esto, la presencia de actinolita en diversos niveles de metabasitas del Sinclinal de Almadén no sería la consecuencia de un gradiente de metamorfismo, sino de los diferentes valores de $[Mg/(Mg+Fe)]_{\text{clorita}}$ (o, lo que es lo mismo, de $[Mg/(Mg+Fe)]_{\text{roca}}$), encontrados entre dichos niveles.

Por otro lado, la ausencia de fases minerales indicativas de metamorfismo de bajo grado en algunos niveles ígneos de la columna es consecuencia de la elevada aCO_2 del medio, lo que inhibe la formación de las mismas. De hecho, en los niveles lávicos alcalinos presentes en la columna, en los que la carbonatación está muy desarrollada, no se aprecian los silicatos de Al-Ca característicos del metamorfismo de bajo grado en sistemas básicos, desarrollándose únicamente la asociación *Chl + Ttn*. Sin embargo, en los sills de cuarzo-diabasas intercalados a diferentes alturas dentro de la columna paleozoica la carbonatación es mucho menor, permitiendo el desarrollo de dichos minerales índice.

Otro fenómeno que se ha puesto de manifiesto en este estudio es la influencia que tiene el quimismo del protolito en la composición química de los minerales neoformados. En efecto, se ha comprobado cómo las cloritas desarrolladas en las lavas alcalinas (con mayores valores de $[mg]_{\text{roca}}$) presentan valores de $[Mg/(Mg+Fe)]_{\text{clorita}}$ mayores que las desarrolladas en las diabasas toleíticas (con menores valores de $[mg]_{\text{roca}}$), y cómo incluso dentro de un mismo nivel de diabasas toleíticas, las cloritas desarrolladas en los pegmatoides (valores de $[mg]_{\text{roca}}$ más bajos) presentan menores valores de $[Mg/(Mg+Fe)]_{\text{clorita}}$ que en los términos centrales, menos diferenciados. Otro caso de influencia del quimismo del protolito en el quimismo de las fases metamórficas neoformadas es el de las pumpellyitas, obteniéndose los mayores valo-

res de XFe^{3+} en los diferenciados pegmatoides. En este caso, además del quimismo del protolito hay que considerar el hecho de la "no pervasividad" del metamorfismo, lo que es un claro índice de condiciones de desequilibrio (Nyström, 1983). En estas condiciones de "no pervasividad" la composición de la pumpellyita no se puede considerar representativa de las condiciones de equilibrio, lo que justifica las importantes variaciones composicionales observadas, proyectándose en varios de los campos delimitados en el diagrama Al:Fe:Mg (Figura 3).

Por último, las condiciones P-T de este metamorfismo solo pueden cuantificarse de manera aproximada, obteniéndose valores de T próximos a los 240°C y de P del orden de 2 Kbars. El contexto geotectónico en el que se encuadra el Sinclinal de Almadén hace pensar que este metamorfismo debió estar relacionado con la orogenia Varisca, lo que se confirma con el hecho de que sea compatible con el detectado en los materiales pelíticos en este mismo área.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los Servicios Técnicos de la Universidad de Oviedo las facilidades prestadas para el uso de la microsonda electrónica. Igualmente agradecen los valiosos comentarios y sugerencias realizados por el Prof. Dr. L. Aguirre (Universidad de Aix-Marseille III) al manuscrito original. Los comentarios y sugerencias realizados por los dos revisores han contribuido a la mejora del mismo.

Referencias

- Aguirre, L. (1992). Metamorphic pattern of the Cretaceous Celica Formation, SW Ecuador, and its geodynamic implications. *Tectonophysics*, **205**, 223-237.

- Atherton, M.P. y Aguirre, L. (1992). Thermal and geotectonic setting of Cretaceous volcanic rocks near Ica, Peru, in relation to Andean crustal thinning. *J. South Amer. Earth Sc.*, **5**, 47-69.
- Bettison, L.A. y Schiffman, P. (1988). Compositional and structural variations of phyllosilicates from the Point Sal Ophiolite, California. *Amer. Mineral.*, **73**, 62-76.
- Bevins, R.E. y Robinson, D. (1993). Parageneses of Ordovician sub-greenschist to greenschist facies metabasites from Wales, U.K. *Eur. J. Mineral.*, **5**, 925-935.
- Borrero, J. e Higuera, P. (1990). Nuevos conocimientos sobre la geología y metalogénesis de los yacimientos de mercurio de Almadén (Ciudad Real). *Bol. Geol. Min.*, **101** (6), 48-66.
- Brown, E.H. (1977). The crossite content of Ca-amphiboles as a guide to pressure of metamorphism. *J. Petrol.*, **18**, 53-72.
- Caritat, P. de.; Hutcheon, I. y Walshe, J.L. (1993). Chlorite geothermometry: a review. *Clays & Clay Minerals*, **41**, 219-239.
- Cathelineau, M. (1988). Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Min.*, **23**, 471-485.
- Cho, M.; Liou, J.G. y Maruyama, S. (1986). Transition from the zeolite to prehnite-pumpellyite facies in the Karmutsen metabasites, Vancouver Island, British Columbia. *J. Petrol.*, **27**, 467-494.
- Coombs, D.S.; Nakamura, Y. y Vuagnat, M. (1976). Pumpellyite-actinolite facies schists of the Taveganne Formation near Loèche, Switzerland. *J. Petrol.*, **17**, 440-471.
- Evarts, R.C. y Schiffman, P. (1983). Submarine hydrothermal metamorphism of the Del Puerto ophiolite, California. *Amer. J. Sci.*, **283**, 289-340.
- Frey, M.; De Capitani, C. y Liou, J.G. (1991). A new petrogenetic grid for low-grade metabasites. *J. Metamorphic Geol.*, **9**, 497-509.
- Grapes, R. y Watanabe, T. (1992). Parageneses of titanite in metagreywackes of the Franz Josef-Fox Glacier area, Southern Alps, New Zealand. *Eur. J. Mineral.*, **4**, 547-555.
- Gutiérrez Marco, J.C.; San José, M.A. de y Pieren, A.P. (1990). Post-Cambrian paleozoic stratigraphy of the autochthonous sequences of the Central Iberian Zone. *in*: Pre-Mesozoic geology of Iberia. R.D. Dallmeyer & E. Martínez García (eds.), Springer-Verlag (Berlín), 160-171.
- Hernández, A.M. (1984). Estructura y génesis de los yacimientos de mercurio de la zona de Almadén. *Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca*, 120 pp.
- Hey, M.H. (1954). A new review of the chlorites. *Mineral. Mag.*, **30**, 277-292.
- Higuera, P. (1993). Alteration of basic igneous rocks from the Almadén mercury mining district. *in*: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits. Fenoll Hach-Alf, Torres-Ruiz & Gervilla (eds.), 131-134.
- Higuera, P. y Monterrubio, S. (1992). Magmatismo y mineralizaciones de edad Silúrica en la Zona Centroibérica. *in*: Paleozoico Inferior de Ibero-América, J.G. Gutiérrez-Marco, J. Saavedra & I. Rébano (eds.), Universidad de Extremadura, 535-543.
- Higuera, P. y Morata, D. (1994). Aspectos composicionales de los piroxenos ígneos del magmatismo básico del Sinclinal de Almadén. Implicaciones petrogenéticas. *Geogaceta*, **16**, 19-22.
- Higuera, P. y Munhá, J. (1993). Geochemical constraints on the petrogeneses of mafic magmas in the Almadén mercury mining district. *Terra Abstracts*, **6**, 12-13.
- Kretz, R. (1983). Symbols for rock-forming minerals. *Amer. Mineral.*, **68**, 277-279.
- Leake, B.E. (1978). Nomenclature of amphiboles. *Min. Mag.*, **42**: 533-563.
- Leterrier, J.; Maury, R.C.; Thonon, P.; Girard, D. y Marchal, M. (1982). Clinopyroxene composition as a method of identification of the magmatic affinities of paleovolcanic series. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **59**, 139-154.
- Liou, J.G. (1983). Occurrences, compositions

- and stabilities of some Ca-Al hydrous silicates in low-grade metamorphic rocks. *Mem. Geol. Soc. China*, **5**, 47-66.
- Liou, J.G. y Ernst, W.G. (1979). Oceanic ridge metamorphism of volcanic and volcanoclastic rock-mineral assemblages and mineral facies. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **68**, 335-342
- Liou, J.G.; Maruyama, S. y Cho, M. (1985). Phase equilibrium and mineral parageneses of metabasites in low-grade metamorphism. *Mineral. Mag.*, **49**, 321-333.
- Liou, J.G.; Maruyama, S. y Cho, M. (1987). Very low-grade metamorphism of volcanic and volcanoclastic rocks-mineral assemblages and mineral facies. *in*: Low Temperature Metamorphism, ed. by M. Frey, Blackie, USA., 59-113.
- Maruyama, S.; Cho, M. y Liou, J.G. (1986). Experimental investigations of blueschist-greenschist transition equilibria: Pressure dependence of Al_2O_3 contents in sodic amphiboles.- A new geobarometer. *Geol. Soc. Amer. Memoir*, **164**, 1-16.
- Morimoto, N.; Fabries, J.; Ferguson, A.K.; Ginzburg, I.V.; Ross, M.; Seifert, F.A.; Zussman, J.; Aoki, K. y Gottardi, G. (1988). Nomenclature of pyroxenes. *Amer. Mineral.*, **173**, 1123-1133.
- Nyström, J. (1983). Pumpellyite-bearing rocks in Central Sweden and extent of rock alteration as a control of pumpellyite composition. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **83**, 159-168.
- Ortega, E. y Hernández, A.M. (1992). The mercury deposits of the Almadén syncline, Spain. *Chron. Rech. Min.*, **506**, 3-24.
- Richard, L.R.; Clarke, D.B. (1990). AMPHIBOL: A program for calculating structural formulae and for classifying and plotting chemical analysis of amphiboles. *Amer. Mineral.*, **75**: 421-423.
- Robinson, D.; Bevins, R.E. y Rowbotham, G. (1993). The characterization of mafic phyllosilicates in low-grade metabasalts from eastern North Greenland. *Amer. Mineral.*, **78**, 377-390.
- Rytuba, J.J.; Rye, R.O.; Hernández, A.M.; Dean, J.A. y Arribas (Jr), 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. Universidad Complutense de Madrid*, 239 pp.
- Sainz de Baranda, B. y Lunar-Hernández, R. (1989). El volcanismo pre-hercínico del sinclinal de Almadén. *Estudios geol.*, **45**, 337-348.
- Saupé, F. (1973). La géologie du gisement de mercure d'Almadén (province de Ciudad Real, Espagne). *Thèse Sciences de la Terre, Université de Nancy*, **memoir 29**, 342 pp.
- Saupé, F. (1990). Geology of the Almadén mercury deposits, province of Ciudad Real, Spain. *Econ. Geol.*, **85**, 482-510.

Recibido: Septiembre 1994

Aceptado: Mayo 1995

Ceolitas en basaltos jurásicos de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas

Diego MORATA⁽¹⁾; Luis AGUIRRE^{(2)(*)}; Encarnación PUGA⁽³⁾ y Alain DEMANT⁽²⁾.

⁽¹⁾ Departamento de Cristalografía, Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica, Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz).

⁽²⁾ Laboratoire de Pétrologie Magmatique. U.R.A. C.N.R.S. 1277. Universidad de Aix-Marseille III. Marseille (Francia).

⁽³⁾ I.A.C.T. y Departamento de Mineralogía-Petrología. C.S.I.C.-Universidad de Granada. 18002 Granada

^(*) Dirección actual: Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. Casilla 13518, correo 21. Santiago de Chile (Chile).

Abstract: An important volcanic activity, mainly submarine, was developed during the Jurassic in the central domain of the External Zones of the Betic Cordilleras (S. Spain), in particular in the Middle Subbetic area. This magmatism is mainly represented by basaltic rocks with transitional to alkaline affinity. These rocks have suffered secondary processes with formation of metamorphic minerals, which are present in different microdomains: 1) replacing primary minerals; 2) in the groundmass; and 3) filling open spaces (veinlets and vesicles). *Analcite* and *natrolite* appear infilling veinlets. CaNa-zeolites (*thomsonite* type), NaCa-zeolites (*mesolite-natrolite* type) and Na-zeolites (*analcite*) as well as mafic phyllosilicates (chlorite, nontronite and celadonite types) appear in the other two microdomains. These parageneses are in accordance with a **very low-grade metamorphism** in the low-temperature zeolite facies. The equilibrium zeolite assemblages give P-T conditions of <1.5 kbars and <150^o C. The chlorite geothermometer indicates an average temperature close to 120^o C. This very-low grade metamorphic event occurred soon after the emplacement and cooling of the Jurassic basalts. Therefore, this metamorphism differs from the **low-grade metamorphism** recorded in the "ophites" of the Trias Keuper in the External Zones of the Betic Cordilleras.

Key-words.- zeolites; very low-grade metamorphism; Jurassic intraplate magmatism; External Zones; Betic Cordilleras.

Resumen: En el sector central de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas (S. España), en particular en el Subbético Medio, tuvo lugar durante el Jurásico una importante actividad volcánica, fundamentalmente submarina. Los productos de este magmatismo son principalmente basaltos con afinidad transicional-alkalina. Estas rocas básicas han sufrido transformaciones secundarias con neoformación de minerales que se desarrollan en diferentes microdominios: 1) reemplazando fases ígneas primarias; 2) en la matriz de las rocas y, 3) rellenando espacios abiertos (fisuras y vacuolas). *Analcita* y *natrolita* aparecen en fisuras, mientras que ceolitas calco-sódicas (variedad *thomsonita*), sódico-cálcicas (variedad *mesolita-natrolita*) y sódicas (*analcita*), junto a filosilicatos máficos (tipo clorita, nontronita y celadonita) aparecen en los otros dos microdominios. Estas asociaciones minerales permiten clasificar la alteración de estas vulcanitas como un metamorfismo de **muy bajo grado**,

en facies de ceolitas de baja temperatura. Las asociaciones en equilibrio de las diferentes ceolitas permiten establecer condiciones P-T de <1.5 kbars y <150° C. El geotermómetro de la clorita indica temperaturas medias próximas a 120° C. El evento metamórfico de muy bajo grado fue próximo en el tiempo al emplazamiento y enfriamiento de los basaltos jurásicos afectados. En este sentido, este metamorfismo es diferente del evento metamórfico de bajo grado registrado en las "ofitas" del Trías Keuper de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas.

Palabras clave.- ceolitas; metamorfismo de muy bajo grado; magmatismo intraplaca jurásico: Zonas Externas; Cordilleras Béticas.

Introducción

En las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas (S. de España) aparecen manifestaciones ígneas básicas, ubicadas espacialmente en dos dominios diferentes. Por un lado, pequeños bloques intercalados entre los sedimentos arcilloso-yesíferos del Trías de facies Keuper, que se conocen localmente como "ofitas". Por otro lado, secuencias de basaltos y doleritas intercaladas en los sedimentos jurásicos situadas, preferentemente, en el dominio del Subbético Medio. Ambos grupos de rocas ígneas han sufrido transformaciones secundarias de naturaleza e intensidad diferentes.

Puga *et al.* (1983, 1988), Morata *et al.* (1992) y Morata (1993) estudiaron las transformaciones que se observan en las "ofitas" demostrando que estas transformaciones corresponden a un metamorfismo de bajo grado, en facies prehnita-actinolita, prehnita-pumpellyita y pumpellyita-actinolita, distribuido regionalmente a la escala de las Zonas Externas.

En lo que respecta a las transformaciones sufridas por las vulcanitas intercaladas en los sedimentos jurásicos, Comas *et al.* (1986) señalaron por primera vez la presencia de ceolitas en algunos de estos niveles volcánicos. Estos autores determinaron, mediante estudios ópticos y de difracción de rayos-X (DRX), la presencia de analcita y natrolita en asociación con filosilicatos tipo montmorillonita y celadonita. En el presente trabajo se presentan nuevos datos correspondientes a ceolitas en diversos niveles de estas rocas volcánicas de edad jurásica, distribuidas en el Subbético Medio (Zonas Exter-

nas de las Cordilleras Béticas), en lo que Comas *et al.* (1986) han denominado como *Provincia Volcánica Subbética*.

El objetivo de este trabajo es la caracterización de estas ceolitas y de los filosilicatos paragenéticos, así como la determinación de sus condiciones genéticas. Asimismo se intentará dilucidar si estas paragénesis secundarias están o no relacionadas con el metamorfismo regional de bajo grado puesto de manifiesto, preferentemente, en las "ofitas" de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas.

Contexto geológico y características generales del magmatismo

a) Contexto geológico

En las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas, en particular en el dominio denominado Subbético Medio (Figura 1), tuvo lugar durante el Jurásico una importante actividad magmática, principalmente submarina (pillow-lavas y, en menor volumen, hialoclastitas), aunque también son frecuentes diques y sills intercalados entre los sedimentos pelágicos mesozoicos. El ascenso de los magmas tuvo lugar, principalmente, a través de un complejo sistema de fracturas NE-SW, que llegó a originar un relieve submarino irregular (*la cresta volcánica del Subbético Medio*) de, al menos, 200 km. de longitud y 5 a 10 km. de ancho, dividiendo, a partir del Jurásico Superior, el Subbético Medio en dos subdominios (Comas, 1978). Este magmatismo, de marcado carácter fisural, se desarrolló durante un intervalo de 50

Ma. aprox., comenzando en el extremo SW en el Lías Inferior, mientras que al NE no se conocen manifestaciones anteriores al Dogger, y alcanzó su *climax* en el Titónico (Puga y Portugal, 1989). Esta actividad magmática está asociada a un régimen transtensivo en relación con los movimientos relativos de las placas Ibérica y Africana durante la apertura del Atlántico Central (García-Dueñas y Comas, 1983; Comas y García-Dueñas, 1984). En general, las manifestaciones volcánicas varían en potencia desde unas decenas a centenares de metros, con afloramientos que, en algunos puntos, pueden

llegar a cubrir algunos km². Comas *et al.* (1986) describieron las características de los sedimentos pelágicos, así como la paleogeografía y evolución del paleomargen continental en el cual se desarrolló la actividad ígnea durante el Jurásico.

b) Características generales del magmatismo

Puga y Ruiz-Cruz (1980), Comas *et al.* (1986), Puga *et al.* (1988, 1989, 1991) y Morata (1993) han estudiado diversos aspectos relacionados con la caracterización petrológica y

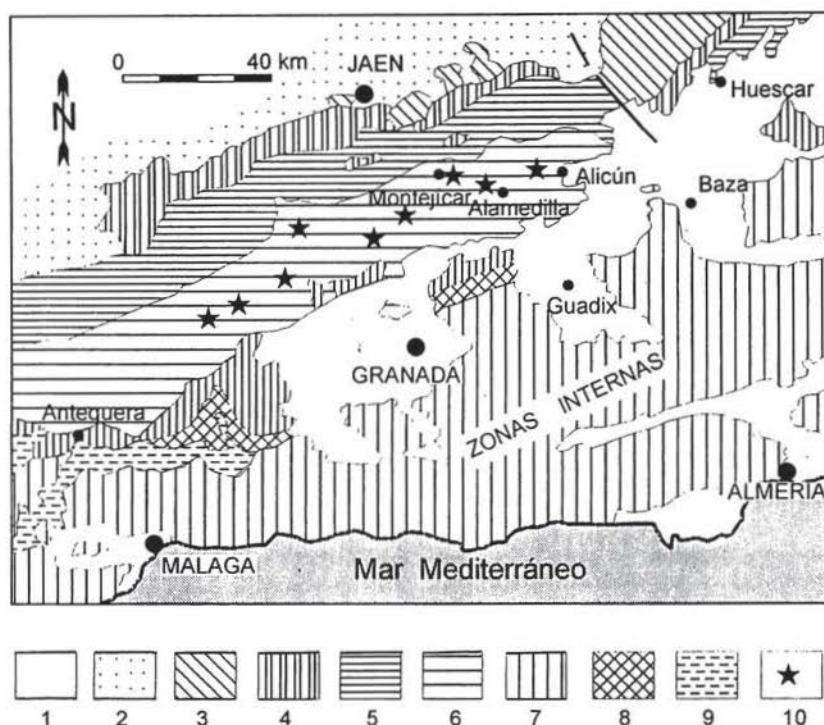


Figura 1.- Esquema geológico simplificado del sector Central de las Cordilleras Béticas (tomado de Comas *et al.*, 1986). 1.- Materiales postorogénicos. 2.- Unidades de la Depresión del Guadalquivir. 3.- Zona Prebética. 4.- Unidades del Prebético-Subbético Intermedio. 5.- Subbético Externo. 6.- Subbético Medio. 7.- Subbético Intermedio. 8.- «Dorsal Bética» y otras unidades comparables. 9.- Complejo Aloctóno de los Flysch. 10.- Principales afloramientos de rocas volcánicas básicas.

geoquímica de estos magmas, así como con su evolución espacio-temporal. En general, todos los niveles magmáticos muestran características petrológicas similares que corresponden a composiciones de basaltos-traquibasaltos, con tendencias de diferenciación hacia traquian-desitas basálticas (según la clasificación de Le Bas *et al.*, 1986). Lavas y sills presentan una asociación mineral ígnea similar, compuesta básicamente por olivino, plagioclasa y clinopiroxeno. Comas *et al.* (1986) observaron que existen ligeras diferencias en el quimismo de estas fases minerales ígneas, según correspondan a los términos lávicos o a los sills y diques.

El grado de alteración variable que experi-

mentan estos basaltos y doleritas modifica la composición original en determinados elementos químicos de alta movilidad, como el Ca, Na, K, Sr, Rb, Ba, lo que limita su utilización para la clasificación de estas vulcanitas. Sin embargo, el quimismo de los clinopiroxenos ígneos (Figura 2), así como el uso de determinados elementos traza, considerados inmóviles durante los procesos de alteración de bajo grado (Nb, Y, TiO_2 , V, Zr, P_2O_5 , por ejemplo), y sus relaciones interelementales (p.e. Nb/Y, Ti/V, Zr/ P_2O_5) permiten clasificarlos como basaltos con afinidad transicional a alcalina (Figura 3), emplazados en un ambiente de intraplaca continental.

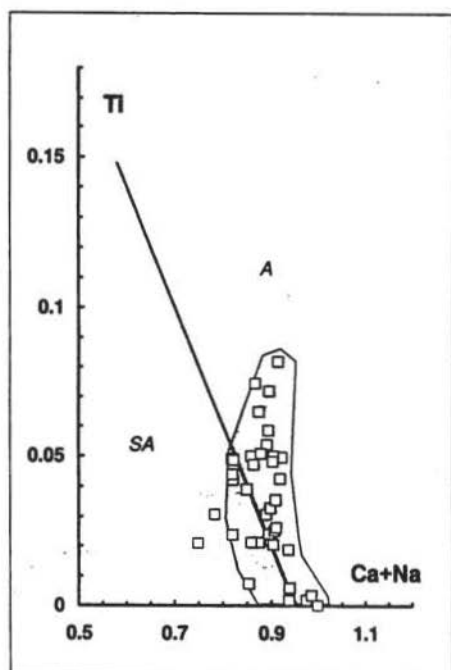


Figura 2.- Diagrama (Ca + Na) vs. Ti (Leterrier *et al.*, 1982) para la discriminación de la afinidad geoquímica de piroxenos de rocas basálticas. A = campo de los piroxenos de basaltos con afinidad alcalina. SA = idem para los de afinidad subalcalina.

Mineralogía secundaria

Comas *et al.* (1986) reconocieron preliminarmente (DRX y métodos ópticos) la presencia de minerales secundarios en diferentes niveles basálticos (ceolitas tipo analcita y natrolita, cloritas y filosilicatos tipo celadonita y montmorillonita). Posteriormente, Puga *et al.* (1988) consideraron que estos minerales podrían haberse originado por un metamorfismo regional de bajo grado, en facies ceolitas, responsable del rejuvenecimiento parcial (< 10% relativo) de algunas de las edades radiométricas K/Ar obtenidas para estas rocas.

Las paragénesis secundarias aparecen en diferentes microdominios: (a) pseudo-morfizando y reemplazando parcialmente a las fases ígneas primarias (olivino y plagioclasa, principalmente), (b) en la matriz y, sobre todo, (c) rellenando espacios abiertos (fisuras y vacuolas). Estas paragénesis secundarias están constituidas por diferentes tipos de ceolitas, filosilicatos máficos, plagioclasa sódico-cálcica (resultado de la descalcificación de la plagioclasa) y calcita. Comas *et al.* (1986) mencionan, también, la presencia ocasional de actinolita en algunas rocas volcánicas. El estudio de diferentes niveles de vulcanitas en varias localidades seleccionadas de la Cordillera

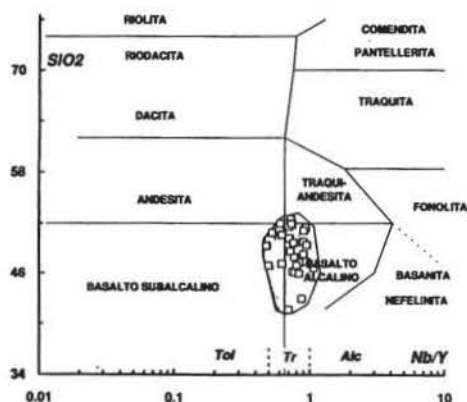


Figura 3.- Diagrama Nb/Y vs. SiO_2 (Winchester y Floyd, 1976) para la clasificación de rocas volcánicas. SiO_2 en base anhidra. Los límites entre toleítico (ToF), transicional (Tr) y alcalino (Alc) están tomados de Pearce (1982).

Subbética permite establecer que las asociaciones minerales difieren ligeramente según estén en niveles volcánicos o subvolcánicos. En los niveles volcánicos, las paragénesis minerales neoformadas están constituidas, casi exclusivamente, por filosilicatos máficos y carbonatos, mientras que en los subvolcánicos, están compuestas por ceolitas, filosilicatos máficos y carbonatos. El desarrollo de estas paragénesis secundarias no impide que se conserven las texturas ígneas originales, fenómeno comúnmente observado en el caso del metamorfismo de muy bajo grado de rocas básicas (ver Liou *et al.*, 1987, entre otros).

La identificación y caracterización de estas paragénesis secundarias, y de las fases ígneas relictas se ha realizado con: a) microsonda electrónica (CAMECA SX-50, Universidad de Montpellier; 20s., 10-12 μA y 12Kv), b) DRX (difractómetro Philips PW1710 equipado con un tubo de Co, Universidad de Aix-Marseille III), para la identificación de los grandes cristales de ceolitas de las fisuras, de tamaño centimétrico, y c) microscopio electrónico de

barrido (JEOL JSM-820, Universidad de Cádiz) para la caracterización de los diferentes productos de alteración.

I- Ceolitas

Aparecen en los siguientes microdominios: (a) rellenando fisuras y vacuolas; (b) reemplazando plagioclasas; y (c) como producto de transformación de la matriz. En el microdominio (a), las ceolitas identificadas (DRX) son *natrolita*, con hábito fibroso-radial y en cristales de hasta 2 cm, y *analcita*, en cristales idiomorfos de tamaño inferior a 1 cm (Tabla 1). En los microdominios (b) y (c) se han identificado mediante análisis de microsonda (EPMA) tres tipos composicionales: ceolitas sódicas, calco-sódicas y sódico-cálcicas (Tabla 2 y Figura 4). En la Figura 5 se ha proyectado el quimismo de las ceolitas analizadas junto al de ceolitas de composición conocida (valores tomados de Gottardi y Galli, 1985). Las proporciones entre Si/Al, CaO/Na₂O y M/(M+D) (Tabla 2 y Figura 5) permiten afirmar que las ceolitas sódicas corresponden a la variedad *analcita*, las calco-sódicas a *thomsonita* (aunque con valores de SiO_2 relativamente altos), mientras que las sódico-cálcicas presentan ca-

Tabla 1.- Líneas de DRX características de la analcita y natrolita en fisuras. Valores de referencia tomados de Gottardi y Galli (1985).

ANALCITA (este trabajo)		Analcita (Gottardi & Galli, 1985)		NATROLITA (este trabajo)		Natrolita (Gottardi & Galli, 1985)	
d (Å)	% Int. Rel.	d (Å)	% Int. Rel.	d (Å)	% Int. Rel.	d (Å)	% Int. Rel.
5.62	34	5.61	51	6.53	100	6.53	74
4.87	6	4.86	13	5.88	18	5.88	36
3.43	100	3.44	100	4.66	26	4.66	35
2.94	19	2.93	48	4.57	18	4.59	30
2.70	7	2.70	15	4.39	14	4.39	58
2.51	7	2.51	13	4.35	15	4.35	70
1.74	4	1.75	15	4.15	38	4.15	42
				4.10	33	4.11	37
				3.62	6	3.62	2
				3.19	15	3.19	42
				3.15	15	3.15	52
				3.10	7	3.10	29
				2.94	10	2.94	36
				2.86	26	2.86	80
				2.84	26	2.84	74
				2.57	4	2.57	71
				2.44	7	2.45	88
				2.41	7	2.41	86
				2.17	11	2.18	100
				1.82	6	1.88	21

Tabla 2.- Análisis de microsonda de las diferentes ceolitas. * FeO₁ expresado como Fe₂O₃.

Tabla 2a

LAMINA	CB93-35	CB93-35	CB93-35	CB93-35	CB93-35	CB93-35	CB93-35	CB93-35	CB93-35	CB93-14	CB93-14	CB93-14	CB93-14	CB93-14	CB93-14	CB93-14	CB93-14	CB93-14	CB93-14	CB93-14	CB93-14	CB93-14	
ANÁLISIS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
TEXTURA	fib	fib	fib	fib	fib	fib	fib	fib	mas	mas	mas	mas	mas	fib	fib	fib	fib	fib	mas	fib	mas	mas	fib
MICRODOMINIO	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis	fis
SiO ₂	45.75	46.20	46.51	46.29	46.56	47.20	46.99	46.85	55.28	53.44	54.99	54.56	54.29	46.63	46.91	47.02	46.83	46.68	54.21	46.68	54.93	54.96	47.15
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	26.07	26.38	26.29	26.03	26.08	26.29	26.10	26.34	22.85	22.44	22.69	22.95	22.66	26.32	26.43	26.15	26.11	25.97	25.97	26.41	22.39	22.48	26.58
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
Fe ₂ O ₃ *	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.54	0.27	0.25	0.16	0.03	0.01	0.00	0.07	0.00	0.08	0.01	0.02	0.02	0.00	0.04	0.00	0.00	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02
Na ₂ O	15.43	16.08	16.03	16.03	16.37	16.25	15.97	16.06	14.08	14.06	13.76	14.24	13.86	16.30	16.23	16.15	16.19	16.66	13.92	16.20	13.77	13.87	16.22
K ₂ O	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	0.01
Total	87.79	88.94	89.11	88.57	89.04	89.77	89.10	89.32	92.21	90.01	91.44	91.80	90.85	89.26	89.66	89.33	89.17	89.33	90.75	89.32	91.14	91.33	90.03
N° Ox.	72	72	72	72	72	72	72	72	7	7	7	7	7	72	72	72	72	72	7	72	7	7	72
Si	21.51	21.47	21.56	21.59	21.61	21.69	21.74	21.64	2.35	2.33	2.36	2.34	2.34	21.58	21.60	21.71	21.67	21.62	2.34	21.57	2.36	2.36	21.61
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	14.45	14.45	14.36	14.31	14.27	14.24	14.23	14.33	1.15	1.16	1.15	1.16	1.15	14.35	14.34	14.23	14.24	14.18	1.15	14.38	1.13	1.14	14.36
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.27	0.13	0.12	0.08	0.02	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Na	14.07	14.49	14.41	14.50	14.73	14.48	14.32	14.38	1.16	1.19	1.14	1.18	1.16	14.62	14.49	14.46	14.53	14.96	1.17	14.52	1.15	1.15	14.41
K	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Total	50.30	50.55	50.47	50.50	50.62	50.43	50.31	50.38	4.66	4.68	4.64	4.68	4.66	50.56	50.49	50.41	50.46	50.77	4.66	50.50	4.65	4.65	50.41
TIPO	Nat	Nat	Nat	Nat	Nat	Nat	Nat	Nat	Anal	Anal	Anal	Anal	Anal	Nat	Nat	Nat	Nat	Nat	Anal	Nat	Anal	Anal	Nat
Si/Al	1.49	1.49	1.50	1.51	1.51	1.52	1.53	1.51	2.05	2.02	2.06	2.02	2.03	1.50	1.51	1.53	1.52	1.53	2.04	1.50	2.08	2.07	1.51
CaO/Na ₂ O	0.03	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si ₁ /(Si+Al)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.67	0.60	0.68	0.67	0.60
M ₁ :(M+D)	0.98	0.99	0.99	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Tabla 2b

LAMINA	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-28	CB93-28	CB93-28	CB93-28	CB93-29	CB93-29
ANALISIS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
TEXTURA	fib	fib	fib	fib	fib	fib	fib	fib	fib	mas	mas	mas	mas	mas	mas	mas
MICRODOMINIO	pl	pl	pl	pl	pl	m	m	pl	pl	pl	m	pl	pl	pl	pl	pl
SiO2	50.36	43.51	43.23	43.11	44.27	49.63	51.00	46.25	42.47	53.30	52.60	55.47	52.09	52.96	53.18	60.99
TiO2	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Al2O3	29.58	30.27	30.00	30.83	30.39	29.10	29.58	31.41	30.90	28.61	29.33	28.94	28.02	29.46	29.27	22.78
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.09	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00
Fe2O3*	0.05	0.61	0.55	0.20	0.07	0.00	0.00	0.32	0.16	0.00	0.07	0.02	0.03	0.02	0.00	0.01
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01	0.00
MgO	0.00	0.00	0.66	0.10	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.01	0.15	0.03	0.09	0.00	0.00
CaO	2.38	14.45	11.16	11.53	10.36	2.55	2.98	13.93	11.23	0.22	0.48	0.27	0.48	0.24	0.44	0.00
Na2O	7.96	2.72	3.32	3.12	4.56	8.74	8.26	3.03	2.81	9.76	9.73	9.39	9.02	9.02	9.36	9.30
K2O	0.02	0.15	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00
Total	90.34	91.70	88.94	88.91	89.75	90.02	91.82	94.98	87.57	92.00	92.34	94.25	89.79	91.79	92.29	93.08
N° Ox.	30	80	80	80	80	30	30	80	80	7	7	7	7	7	7	7
Si	9.25	21.83	22.11	22.03	22.41	9.20	9.25	22.25	21.99	2.23	2.20	2.26	2.23	2.22	2.22	2.49
Ti	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	6.40	17.90	18.09	18.57	18.14	6.35	6.32	17.81	18.86	1.41	1.45	1.39	1.42	1.45	1.44	1.10
Fe3+	0.01	0.23	0.23	0.09	0.03	0.00	0.00	0.13	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr3+	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn2+	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.50	0.08	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Ca	0.47	7.77	6.12	6.31	5.62	0.51	0.58	7.18	6.23	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00
Na	2.84	2.64	3.29	3.10	4.47	3.14	2.90	2.83	2.82	0.79	0.79	0.74	0.75	0.73	0.76	0.74
K	0.00	0.09	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	18.97	50.47	50.36	50.18	50.74	19.20	19.05	50.21	49.96	4.46	4.47	4.42	4.43	4.42	4.44	4.33
TIPO	Mes-Nat.	Thom	Thom	Thom	Thom	Mes-Nat.	Mes-Nat.	Thom	Thom	Anal.	Anal.	Anal.	Anal.	Anal.	Anal.	Anal.
Si/Al	1.44	1.22	1.22	1.19	1.24	1.45	1.46	1.25	1.17	1.58	1.52	1.63	1.58	1.53	1.54	2.27
CaO/Na2O	0.30	5.32	3.36	3.69	2.27	0.29	0.36	4.59	4.00	0.02	0.05	0.03	0.05	0.03	0.05	0.00
Si:(Si+Al)	0.59	0.55	0.55	0.54	0.55	0.59	0.59	0.56	0.54	0.61	0.60	0.62	0.61	0.60	0.61	0.69
M:(M+D)	0.86	0.26	0.33	0.33	0.44	0.86	0.83	0.28	0.31	0.98	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97	1.00

pl= ceol. en plagioclasa, m= ceol. en la matriz, fib.= ceol. fibrosas; mas= ceol. masivas

M = suma cationes monovalentes; D = suma cationes divalentes.

Mes-Nat= mesolita-natrolita; Thom= thomsonita; Anal= analcita.

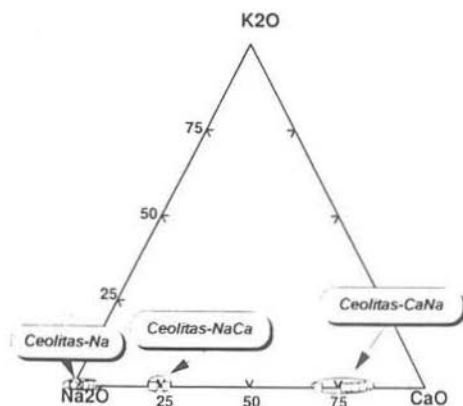


Figura 4.- Composición de las ceolitas según relaciones de $K_2O:Na_2O:CaO$. Círculos en blanco: ceolitas en fisuras. Cuadrados en blanco: ceolitas en matriz basáltica y pseudomorfizando a las plagioclasas.

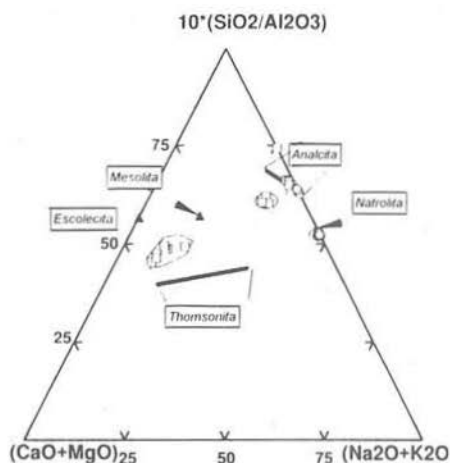


Figura 5.- Composición de las ceolitas según las relaciones de $10x(SiO_2/Al_2O_3):(CaO+MgO):(Na_2O+K_2O)$. Las composiciones de los polos de analcita, escolecita, mesolita, natrolita y thomsonita están tomados de Gottardi y Galli (1985). Símbolos como en la figura 4.

racterísticas intermedias entre *mesolita* y *natrolita*.

Las variedades más ricas en Ca (tipo thomsonita) sólo han sido determinadas como reemplazo de plagioclasas (Figura 6). La analcita aparece como producto de transformación de plagioclasas y en la matriz, mientras que la variedad sodico-cálcica (mesolita-natrolita?) se restringe, casi exclusivamente, a las posiciones intersticiales en basaltos con textura ofítica, desarrollando agregados fibroso-radiales.

II- Filosilicatos

Los filosilicatos aparecen en los siguientes microdominios: (a) reemplazando fases ígneas preexistentes (fundamentalmente olivino y, en menor proporción plagioclasa), (b) como transformación de la matriz basáltica y (c) tapizando las paredes de vesículas rellenas por calcita en los niveles volcánicos.

La fórmula estructural de todos los filosilicatos se ha calculado sobre la base de 28 oxígenos (Tabla 3). Las relaciones de los cationes no interfoliar vs. Al_{tot} , y las de los cationes interfoliar vs. Si (Figuras 7a y b), permiten distinguir, fundamentalmente, dos tipos composicionales. Un primer tipo que se

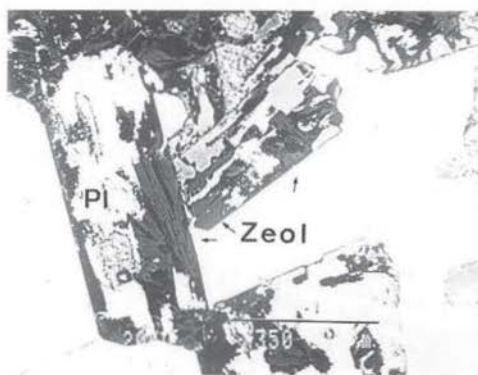


Figura 6.- Fotografía de electrones retrodispersados (MEB) de un fenocristal de plagioclasa (PI) parcialmente reemplazado por una ceolita fibrosa rica en calcio (Zeol), variedad thomsonita.

pl = cloritas en plagioclasas; ol = cloritas en olivinos; px = cloritas en piroxenos; m = cloritas en la matriz.

LAMINA	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-19	CB93-28	CB93-28	CB93-29	CB93-29	CB93-29	CB93-29
ANALISIS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
OBSERVACIONES	verde	marrón	verde	verde	marrón	marrón	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde
MICRODOMINIO	pl	ol	ol	ol	ol	ol	ol	ol	px	pl	m	ol	ol	ol	ol	m
SiO2	33.34	39.94	31.54	32.22	41.11	41.45	32.40	30.49	31.66	36.80	33.56	39.50	32.39	36.03	32.84	33.34
TiO2	0.01	0.00	0.00	0.05	0.04	0.01	0.02	0.00	0.02	0.07	0.00	1.99	0.00	0.01	0.02	0.02
Al2O3	10.80	0.42	4.28	10.14	0.49	0.34	10.41	7.64	9.20	13.58	11.95	13.83	11.92	15.47	12.86	13.26
Cr2O3	0.10	0.00	0.25	0.36	0.00	0.00	0.07	0.26	0.00	0.31	0.03	0.18	0.00	0.11	0.10	0.07
FeO	20.03	28.95	37.07	26.02	28.02	29.93	24.47	37.86	29.71	8.90	21.09	6.63	21.13	9.33	20.40	19.86
MnO	0.49	0.37	0.00	0.34	0.35	0.30	0.38	0.17	0.24	0.54	0.18	0.03	0.27	0.19	0.26	0.31
MgO	19.90	10.09	14.07	18.06	10.16	10.02	18.21	9.90	15.43	25.64	19.39	23.26	20.75	26.06	20.09	20.84
CaO	0.34	3.88	0.32	0.52	2.19	2.34	0.34	0.53	0.70	1.73	0.81	0.02	0.26	0.24	0.46	0.38
Na2O	0.05	0.31	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.23	0.18	0.68	0.21	1.12	0.07	0.15	0.19	0.17
K2O	0.12	0.15	0.05	0.09	0.21	0.23	0.06	0.09	0.10	0.04	0.25	7.71	0.00	0.01	0.02	0.04
SUMA	85.19	84.11	87.57	87.79	82.64	84.61	86.36	87.17	87.23	88.27	87.46	94.25	86.78	87.58	87.24	88.28
<i>Formula ajustada a 28 oxigenos</i>																
Si	7.01	8.97	7.16	6.81	9.24	9.18	6.89	6.99	6.89	7.02	6.90	7.23	6.72	6.87	6.74	6.73
Aliv	0.99	0.00	0.84	1.19	0.00	0.00	1.11	1.01	1.11	0.98	1.10	0.77	1.28	1.13	1.26	1.27
Ti	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00
Alvi	1.68	0.11	0.31	1.34	0.13	0.09	1.50	1.05	1.25	2.08	1.79	2.22	1.63	2.35	1.85	1.88
Cr3+	0.02	0.00	0.04	0.06	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.05	0.01	0.03	0.00	0.02	0.02	0.01
Fe2+	3.52	5.44	7.04	4.60	5.27	5.55	4.35	7.25	5.41	1.42	3.63	1.02	3.66	1.49	3.50	3.35
Mn2+	0.09	0.07	0.00	0.06	0.07	0.06	0.07	0.03	0.04	0.09	0.03	0.00	0.05	0.03	0.05	0.05
Mg	6.23	3.38	4.76	5.69	3.40	3.31	5.77	3.38	5.01	7.29	5.94	6.35	6.41	7.41	6.14	6.27
Ca	0.08	0.93	0.08	0.12	0.53	0.56	0.08	0.13	0.16	0.35	0.18	0.00	0.06	0.05	0.10	0.08
Na	0.02	0.13	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.10	0.07	0.25	0.08	0.40	0.03	0.05	0.08	0.06
K	0.03	0.04	0.01	0.02	0.06	0.06	0.01	0.03	0.03	0.01	0.06	1.80	0.00	0.00	0.00	0.01
Sum cat	19.67	19.07	20.25	19.90	18.73	18.80	19.80	20.03	19.98	19.55	19.72	20.09	19.84	19.40	19.74	19.72
Fet/Fet+Mg	0.36	0.62	0.60	0.45	0.61	0.63	0.43	0.68	0.52	0.16	0.38	0.14	0.36	0.17	0.36	0.35
Xc	0.75	0.19	1.10	0.87	0.18	0.21	0.84	0.89	0.85	0.49	0.69	0.14	0.87	0.63	0.77	0.77

Tabla 3.- Análisis de microsonda de los filosilicatos máficos. Fórmulas estructurales calculadas sobre 28 oxígenos. Xc = porcentaje del componente clorita en el filosilicato (ver texto).

proyecta sobre la línea saponita-clorita (Figura 7a), próximo al vértice clorita, incluye minerales de un marcado color verde, que aparecen tanto como producto de transformación de olivino como en la matriz, y como relleno en vacuolas de basaltos. Su proyección en el diagrama de clasificación de Hey (1954) permite clasificarlos como *diabantita* (Figura 8). El segundo tipo de filosilicatos comprende minerales de color marrón intenso, restringidos a la alteración precoz de los olivinos a favor de fisuras. Este segundo tipo, caracterizado por bajos contenidos en Al_2O_3 (< 0.5%) y $FeO > MgO$, puede corresponder a *nontronita*. Además de estos dos tipos de filosilicatos, se puede identificar *celadonita*, caracterizada petrográficamente por su típico color verde esmeralda. Algunos análisis de microsonda presentan, de hecho, altos contenidos en K_2O (análisis 12, Tabla 3 y Figuras 7a y b).

Los contenidos en Ca relativamente altos de todos los filosilicatos, inclusive los de tipo "clorítico", que superan en algunos casos los 0.1 átomos/28 oxígenos, así como los valores de $Si > 6.25$ átomos/28 oxígenos, señalan la presencia de interstratificados clorita/esmectita (Bettison y Schiffman, 1988). El cálculo del porcentaje de clorita (X_c en Tabla 3) permite cuantificar la cantidad del componente esmectita interstratificada que hay en los filosilicatos máficos, ya que un valor de $X_c = 1$ supondría el término clorita pura, mientras que $X_c = 0$ supondría el término esmectita pura (Schiffman y Fridleijfsson, 1991). Los dos tipos de filosilicatos máficos diferenciados (los tipo "clorita" y los tipo "nontronita") coinciden bien con las diferencias obtenidas para los valores de X_c , siendo estos de 0.7 - 0.8 para los primeros y 0.2 para los segundos. El análisis correspondiente a clorita-celadonita se caracteriza, también, por tener un bajo valor de X_c .

Condiciones del metamorfismo de muy bajo grado

Se han distinguido tres microdominios

fundamentales con diferentes asociaciones minerales:

1.- en las fases ígneas primarias:

- olivino.- *filosilicatos máficos* (tipo *clorita*, *celadonita* y *nontronita*)
- plagioclasa.- *ceolitas* (calco-sódicas, sódico-cálcicas y sódicas) \pm *filosilicatos máficos* (tipo *clorita*)

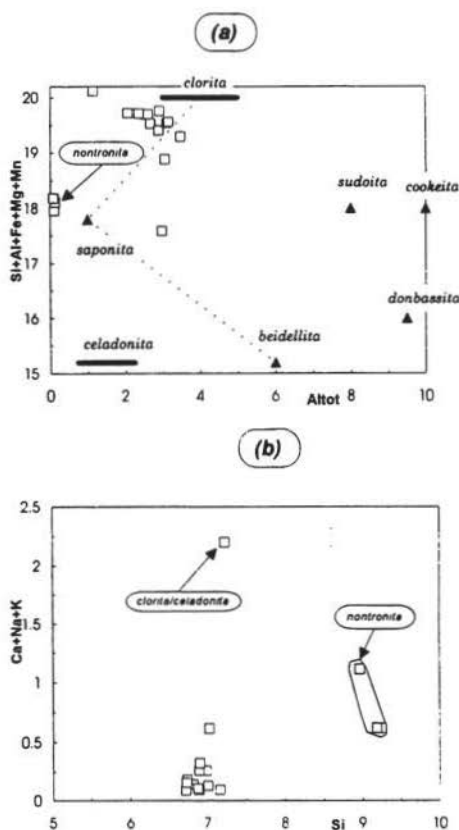


Figura 7.- Diagramas composicionales para los filosilicatos máficos. a) Proyección del Al_{total} vs. suma total de cationes no interfoliares. Los términos extremos para los diferentes filosilicatos están tomados de Robinson *et al.* (1993). b) Proyección de Si vs. suma total de cationes interfoliares. En ambas figuras los cationes han sido calculados sobre la base de 28 oxígenos.

2.- en la matriz: *ceolitas + filosilicatos máficos (tipo clorita y celadonita)*

3.- en los espacios abiertos:

- fisuras de rocas subvolcánicas.- *ceolitas (natrolita, analcita) ± calcita*

- anígdalas de rocas volcánicas.- *filosilicatos máficos (tipo clorita, celadonita) + calcita*

Estas asociaciones permiten clasificar la alteración de estos basaltos como propia de un metamorfismo de muy bajo grado, en facies *ceolitas de baja temperatura*, según los criterios propuestos por Coombs *et al.* (1959). La conservación de plagioclasa cálcica primaria es, de acuerdo con Nyström (1983), un índice de la "no pervasividad" de este metamorfismo.

- R=Ripidolita
- P=Pycnoclorita
- B=Brunsgivita
- C=Corundonfilita
- Pth=Pseudo-Thuringita
- S=Sheridanita
- Dph=Daphnita
- Cl=Clinocloro
- Pe=Penninita
- Tc=Talco-Clorita
- D=Diabantita

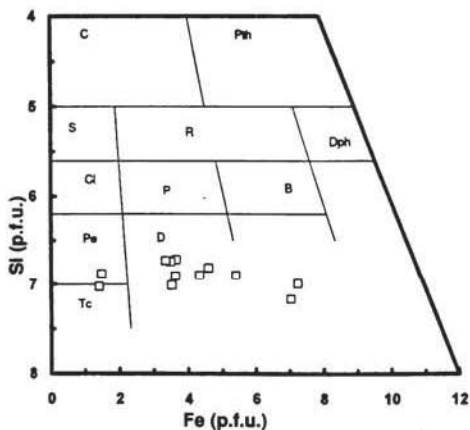


Figura 8.- Proyección de las composiciones de cloritas en el diagrama de clasificación de cloritas, Hey (1954).

La persistencia metaestable de fases ígneas y la existencia de equilibrio a la escala restringida de los microdominios, manifiesta la influencia del *hábitat* en los procesos de metamorfismo de muy bajo grado.

Las diferentes reacciones de equilibrio que determinan la estabilidad de las ceolitas permiten establecer las condiciones de génesis de las presentes en las rocas básicas jurásicas. La aplicación de las redes petrogenéticas propuestas por Liou *et al.* (1985, 1987) y Frey *et al.* (1991) para el metamorfismo de muy bajo y bajo grado en sistemas basálticos, permite estimar semi-cuantitativamente las condiciones de formación de estas ceolitas (Figura 9). La presencia de analcita y la ausencia de albita s.s. indican que no se ha sobrepasado el límite de estabilidad de la analcita (Figura 9, curva 1). En condiciones de baja presión, este límite de temperatura es inferior a los 180°C (Liou, 1971a y b). La ausencia de prehnita, pumpellyita o epidota es indicativa de la facies ceolitas de baja temperatura (ver Liou *et al.*, 1985, 1987, para más detalles). De este modo, y según la red propuesta por Liou *et al.* (1985), la asociación thomsonita + analcita + clorita, en ausencia de heulandita y/o laumontita (curvas 2, 3 y 4 en Figura 9), es estable a temperaturas inferiores a 150°C para una presión menor de 1.5 kbars. La aplicación del geotermómetro de Cathelineau (1988) a los filosilicatos tipo "clorita" da un intervalo de temperatura de 73 a 143°C, con un valor medio de 115°C, coherente con lo establecido mediante las asociaciones minerales anteriormente descritas.

Finalmente, de acuerdo con Thompson (1971), los valores de X_{CO_2} necesarios para el desarrollo de estas ceolitas deben ser muy bajos ($X_{CO_2} \sim 0.007$ para $P = 2$ kbars). El hecho que en algunos niveles volcánicos, especialmente en los de basaltos vesiculares, las paragénesis secundarias estén constituidas casi exclusivamente por la asociación calcita + filosilicatos máficos, sugiere que la relación entre X_{CO_2}/X_{H_2O} fue un factor inhibitor de la formación de estas ceolitas.

Discusión y conclusiones

Las condiciones P-T estimadas para las asociaciones minerales descritas (analcita, thomsonita, mesolita, natrolita y filosilicatos máficos) en las vulcanitas jurásicas del Subbético Medio, podrían darse en los procesos de: (1) metamorfismo de fondo oceánico (Miyashiro *et al.*, 1971); (2) alteración de basaltos en un contexto distensivo (metamorfismo diastatérmico, Robinson 1987); y (3) metamorfismo de enterramiento ("burial metamorphism", Coombs 1954, 1960). De hecho, asociaciones con thomsonita, natrolita, analcita y mesolita han sido descritas en basaltos continentales que sufrieron metamorfismo de enterramiento de muy bajo grado en facies ceolita (Schmidt, 1990, 1993) como, también, en basaltos con metamorfismo de fondo oceánico en facies ceolita (Liou *et al.*, 1987).

Estas condiciones P-T están bastante alejadas de las establecidas para el metamorfismo que afecta a las "ofitas" presentes entre los sedimentos arcilloso-yesíferos del Trías Keuper (Morata, 1993), que se caracteriza por la presencia de silicatos de Ca-Al (prehnita, pumpellyita, epidota). La escasa dispersión de las edades radiométricas K-Ar en las vulcanitas jurásicas, comparada con las fuertes variaciones en las dataciones K-Ar de las "ofitas" (Puga *et al.*, 1988; Morata, 1993), parece indicar que el metamorfismo de bajo grado que afecta a las "ofitas" estaría relacionado con un evento tectónico posterior al emplazamiento de las mismas (Morata, 1993).

En consecuencia, y con los datos disponibles hasta la fecha, podemos invocar otro modelo genético, diferente al de las "ofitas", para el metamorfismo de muy bajo grado (en facies ceolitas de baja temperatura) de las vulcanitas

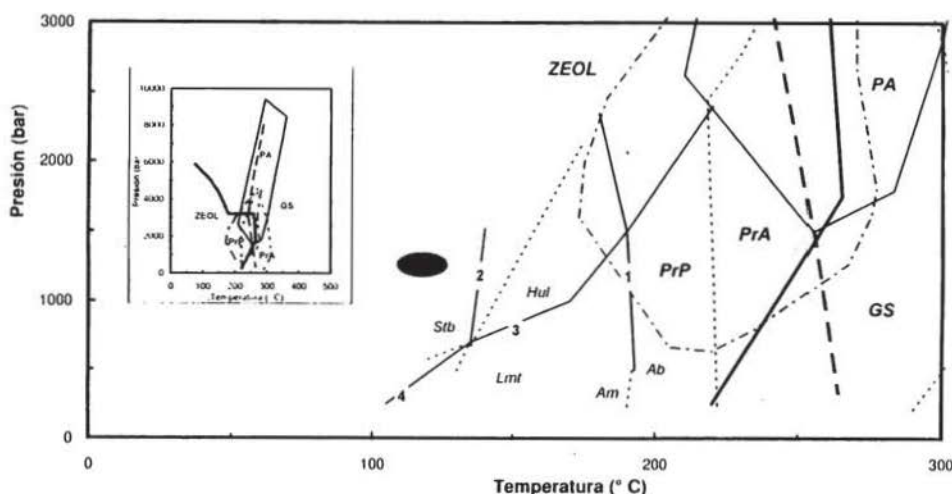


Figura 9.- Red petrogenética P-T para el metamorfismo de bajo grado en sistemas basálticos (Frey *et al.*, 1991). ZEOL: facies ceolita; PrA: facies prehnita-actinolita; PrP: facies prehnita-pumpellyita y PA: facies pumpellyita-actinolita. El límite inferior de temperatura para las facies de esquistos verdes (GS) está dado por la línea gruesa discontinua (ver la ampliación en el recuadro de la izquierda del diagrama). Las curvas de equilibrio de las diferentes ceolitas están tomadas de Liou *et al.* (1985, 1987). 1: Am + Qtz - Ab + F; 2: Stb - Hul + F; 3: Hul - Lmt + Qtz + F; 4: Stb - Lmt + Qtz + F. (Ab = albita; Am = analcita; Hul = heulandita; Lmt = laumontita; Stb = estilbita; Qtz = cuarzo; F = fase fluida). El área sombreada corresponde a las condiciones P-T obtenidas en este trabajo.

jurásicas. El bajo espesor de los niveles basálticos (varias centenas de metros, como máximo; figura 2 en Puga *et al.*, 1989) no justifica el efecto de carga para explicar las asociaciones minerales secundarias encontradas. Además, la escasa dispersión de las edades radiométricas K-Ar obtenidas podría explicarse por el hecho que: (i) estas transformaciones secundarias no estuvieron muy separadas en el tiempo con respecto al emplazamiento y enfriamiento de los niveles basálticos; o, (ii) que las condiciones P-T establecidas no llegaron a modificar el sistema K-Ar. Aunque estas dos situaciones no son excluyentes, se ha demostrado en otras áreas (Aguirre, 1988) que un metamorfismo de muy bajo grado puede afectar las edades K-Ar en rocas básicas. En consecuencia, la hipótesis (i) es favorecida, descartándose de este modo un posible origen debido a un aumento progresivo de las condiciones de P-T durante el depósito de los sedimentos post-jurásicos suprayacentes.

Por otro lado, las condiciones de emplazamiento de las vulcanitas jurásicas, en un ambiente submarino, permiten establecer ciertas similitudes con los procesos de alteración experimentados por los basaltos de los fondos oceánicos. En las vulcanitas jurásicas, generadas en cuencas restringidas durante un régimen tectónico dominante de carácter transtensivo, la circulación de fluidos enriquecidos en álcalis (¿posible interacción con el agua marina?) al interior de las rocas básicas permitiría la formación de las paragénesis secundarias descritas. La ausencia de facies metamórficas de más alto grado, propias de los niveles profundos de basaltos que han sufrido un metamorfismo de fondo oceánico, podría explicarse por la diferencia entre el flujo térmico en las cordilleras medio-oceánicas (régimen tectónico distensivo) y el del magmatismo intraplaca jurásico de las Cordilleras Béticas (régimen tectónico transtensivo).

Otra característica del metamorfismo de muy bajo grado que afecta a los basaltos jurásicos es la abundancia de ceolitas esencialmente sódicas y la ausencia de ceolitas cálcicas s.s.

Ello puede deberse a la "alcalinidad" de la roca huésped (basaltos de afinidad transicional-alcalina). Las ceolitas más cálcicas (variedad thomsonita) se restringen a los microdominios ígneos cálcicos tales como la plagioclasa primaria. El desarrollo de ceolitas sódicas (analcita y natrolita) en fisuras tardías indica una evolución temporal de los fluidos, desde los más ricos en Ca^{++} (para dar origen a las thomsonitas y mesolitas) hasta, finalmente, los más ricos en Na^+ , para dar lugar a los grandes cristales de analcita y natrolita que rellenan las fisuras. Una evolución temporal similar ha sido descrita por Cochemé *et al.* (1994) en la ceolitización de basaltos y andesitas basálticas terciarias en la región del *Basin and Range* del noroeste de México.

A su vez, el predominio de las ceolitas en los niveles subvolcánicos y su ausencia en los niveles de coladas basálticas amigdaloides estaría relacionado con un sistema cerrado de circulación convectiva al interior de los sills. El hecho que las coladas basálticas y los sills estén intercalados en sedimentos de composición esencialmente carbonatada permitiría que los fluidos metamórficos aumenten su $a\text{CO}_2$, favoreciendo así la precipitación de calcita en vacuolas, e inhibiendo la formación de ceolitas cálcicas en las mismas. Sin embargo, el sistema de circulación cerrado presente en los sills limitaría en gran medida este aumento de $a\text{CO}_2$, facilitando la formación de ceolitas.

En resumen, las reacciones metamórficas de muy bajo grado experimentadas por las vulcanitas jurásicas del Subbético Medio de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas habrían tenido lugar casi inmediatamente después del emplazamiento de los sills y coladas. Este fenómeno correspondería, en consecuencia, a un **metamorfismo de muy bajo grado** ligado a la circulación de fluidos enriquecidos en sodio de origen marino. Este metamorfismo es, por lo tanto, diferente al evento metamórfico de **bajo grado**, y de escala regional, registrado en las "ofitas" del Trías Keuper de las Zonas Externas.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco de la Acción Integrada Hispano-Francesa HF-272 y HF-221B, Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía nº 4072 y Proyecto de Investigación nº PB92-952. Los autores agradecen los comentarios y sugerencias realizados por dos revisores anónimos, que han ayudado a mejorar la comprensión de este trabajo.

Referencias bibliográficas

- Aguirre, L. (1988). Chemical mobility during low-grade metamorphism of a Jurassic lava flow: Rio Grande Formation, Peru. *J. South Amer. Earth Sci.*, **1**, 343-361.
- Bettison, L.A. y Shiffman, P. (1988). Compositional and structural variations of phyllosilicates from the Point Sal Ophiolite, California. *Amer. Mineral.*, **73**, 62-76.
- Cathelineau, M. (1988). Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Min.*, **23**, 471-485.
- Cochemé, J.J.; Aguirre, L.; Bevins, R.E. y Robinson, D. (1994). Zeolitization processes in basic lavas of the Baucarit Formation, Northwestern Mexico. *Rev. Soc. Geol. Chile*, **21**, 217-231.
- Comas, M.C. (1978). Sobre la geología de los Montes Orientales. Sedimentación y evolución paleogeográfica desde el Jurásico al Mioceno Inferior (Zona Subbética, Andalucía). *Tesis Doctoral, Universidad de Bilbao*, 323 pp.
- Comas, M.C. y García-Dueñas, V. (1984). La evolución de un segmento del paleomargen sudibérico: la Zona Subbética. *II Congreso Geológico de España*, excursión B3.
- Comas, M.C.; Puga, E.; Bargossi, G.M.; Morteu, L. y Rossi, P.L. (1986). Paleogeography, sedimentation and volcanism of the Central Subbetic Zone, Betic Cordilleras, Southeastern Spain. *Neues Jb. Geol. Paläont. Mh.*, **H-7**, 385-404.
- Coombs, D. (1954). The nature and alteration of some Triassic sediments from Southland, New Zealand. *Trans. Royal Soc. New Zealand*, **82**, 65-109.
- Coombs, D. (1960). Lower grade mineral facies in New Zealand. *in*: International Geological Congress Reports, 21 Session Norden, **13**, 339-351.
- Coombs, D.; Ellis, A.J.; Fyfe, W.S. y Taylor, A.M. (1959). The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal synthesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17**, 53-107.
- Frey, M.; De Capitani, C. y Liou, J.G. (1991). A new petrogenetic grid for low-grade metabasites. *J. Metamorphic Geol.*, **9**, 497-509.
- García-Dueñas, V. y Comas, M.C. (1983). Sobre la evolución mesozoica de la plataforma y margen ibéricos correspondientes a las Zonas Externas Béticas. *Actas V Asamblea Nacional de Geodesia y Geofísica*, p. 271.
- Gottardi, G. y Galli, E. (1985). Natural zeolites. *Springer-Verlag*, 409 pp.
- Hey, M.H. (1954). A new review of the chlorites. *Mineral. Mag.*, **30**, 277-292.
- Le Bas, M.J.; Le Maitre, R.W.; Streckeisen, A. y Zanettin, B. (1986). A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. *J. Petrol.*, **27**, 745-750.
- Leterrier, J.; Maury, R.C.; Thonon, P.; Girard, D. y Marchal, M. (1982). Clinopyroxene composition as a method of identification of the magmatic affinities of paleovolcanic series. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **59**, 139-154.
- Liou, J.G. (1971a). P-T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite, and related minerals in the system $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *J. Petrol.*, **12**, 379-411.
- Liou, J.G. (1971b). Analcime equilibria. *Lithos*, **4**, 389-402.
- Liou, J.G.; Maruyama, S. y Cho, M. (1985). Phase equilibria and mineral paragenesis of metabasites in low-grade metamorphism. *Mineral. Mag.*, **49**, 321-333.

- Liou, J.G.; Maruyama, S. y Cho, M. (1987). Very-low-grade metamorphism of volcanic and volcanoclastic rocks-mineral assemblages and mineral facies. *in*: Low Temperature Metamorphism, ed. by M. Frey, Blackie, USA, 59-113.
- Miyashiro, A.; Shido, F. y Ewin, M. (1971). Metamorphism in the mid Atlantic ridge near 24° and 30° N. *Phyll. Trans. Royal Soc. London*, **A268**, 589-603.
- Morata, D. (1993). Petrología y geoquímica de las ofitas de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas. *Tesis Doctoral, Universidad de Granada*, 342 pp.
- Morata, D.; Puga, E. y Aguirre, L. (1992). Very low-grade metamorphism of Triassic dolerites from the Archidona region, Subbetic Cordillera, Spain. *The Transition from Basalt to Metabasalt: environments, processes and petrogenesis. IGCP 294*, Davis, California, 1992 (abstract).
- Nyström, J. (1983). Pumpellyite-bearing rocks in Central Sweden and extent of rocks alteration as a control of pumpellyite composition. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **83**, 159-168.
- Pearce, J.A. (1982). Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. *in*: Andesites, ed. by R.S. Thorpe, John Wiley & Sons, 525-548.
- Puga, E.; Díaz de Federico, A.; Morata, D. y Morten, L. (1991). Basic Mesozoic magmatism in the Betic Cordilleras: a comparison between the External and Internal Zones. *Plinius*, **6**, p. 181.
- Puga, E. y Portugal, M. (1989). The recrystallization and partial melting of xenoliths of pelitic rocks and their bearing on the contaminated basalts (Subbetic Zone, Spain). *in*: Geochemical and geophysical aspects of the interactions and evolution of magmas and rocks of the crust. Bonin *et al.* (eds.). *Teophrastus Publications*, 115-159.
- Puga, E.; Portugal, M.; Díaz de Federico, A.; Bargossi, G. y Morten, L. (1989). The evolution of the magmatism in the External Zones of the Betic Cordilleras during the mesozoic. *Geod. Acta*, **3**, 253-266.
- Puga, E. y Ruiz-Cruz, M.D. (1980). Observaciones petrológicas y geoquímicas sobre el magmatismo básico mesozoico del sector central de la Cordillera Subbética. *Cuad. Geol., Univ. Granada*, **11**, 127-155.
- Puga, E.; Van de Fliert, J.R.; Torres-Roldán, R.L. y Sanz de Galdeano, C. (1988). Attempts of whole-rock K/Ar dating of mesozoic volcanic and hypabissal igneous rocks from the Central Subbetic (Southern Spain): a case of differential argon loss related to very low-grade metamorphism. *Est. geol.*, **44**, 47-59.
- Puga, E.; Morten, L.; Bondi, M.; Bargossi, G.M.; Ruiz-Cruz, M.D. y Díaz de Federico, A. (1983). Metamorphosed "ophites" from the Archidona region. Subbetic Zone (Spain). *Est. geol.*, **39**, 307-317.
- Robinson, D. (1987). Transition from diagenesis to metamorphism in extensional and collision settings. *Geology*, **15**, 866-869.
- Robinson, D.; Bevins, R.E. y Rowbotham, G. (1993). The characterization of mafic phyllosilicates in low-grade metabasalts from eastern North Greenland. *Amer. Mineral.*, **78**, 377-390.
- Schiffman, P. y Fridleifsson, G.O. (1991). The smectite to chlorite transition in drillhole NJ-15, Nesjavellir Geothermal Field, Iceland: XRD, BSE and electron microprobe investigations. *J. Metamorphic Geol.*, **9**, 679-696.
- Schmidt, S.Th. (1990). Alteration under conditions of burial metamorphism in the North Shore Volcanic Group, Minnesota.- Mineralogical and geochemical zonation. *Heidelberg Geowissenschaftliche Abhandlungen*, **41**, 309 pp.
- Schmidt, S.Th. (1993). Regional and local patterns of low-grade metamorphism in the North Shore Volcanic Group, Minnesota, USA. *J. Metamorphic Geol.*, **11**, 401-414.
- Thompson, A.B. (1971). P_{CO_2} in low-grade metamorphism; zeolite, carbonate, clay

mineral, prehnite relations in the system
CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂-H₂O. *Contrib.
Mineral. Petrol.*, **33**, 145-161.

basic igneous rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*,
28, 459-469.

Winchester, J.A. y Floyd, P.A. (1976).
Geochemical magma type discrimination:
application to altered and metamorphosed

Recibido: Septiembre 1994
Aceptado: Mayo 1995

Heulandita asociada a esmectitas-Mg en el yacimiento de Sepiolita de Vicálvaro (Cuenca Neógena de Madrid).

Jaime CUEVAS RODRIGUEZ*, José Antonio MEDINA NUÑEZ*, José CASAS RUIZ**, Juan Antonio MARTIN RUBI***, María Rosario TORRES SALVADOR****, Antonio ÁLVAREZ BERENGUER** y Santiago LEGUEY JIMENEZ*.

*Dept. Q.A. Geol. y Geoquímica. UAM. **TOLSA S.A., *** I.T.G.E., Madrid. **** S.I.d.I, UAM.

Abstract: The heulandite occurs either filling cracks or cavities in clayey materials that contains Mg-smectites (70-80% in the bulk sample) reaching up to 10% proportions. Hydrated mica, sepiolite, quartz and feldspars are the main accessory minerals. These materials are placed at the top of the final lacustrine level in the Vicálvaro sepiolite deposit in the upper contact with the arkosic materials.

Two sections have been studied in terms of mineralogy (XRD), texture (optical microscopy), microstructure (SEM) and geochemical aspects (SEM-EDX; FRX). Heulandite has been characterized by means of its thermal behavior, chemical composition and crystallographic parameters.

SEM microstructure showed single tabular crystals (150-250 μ m) with frequent dislocations and cleavage planes as well as milimetric aggregates conformed sometimes by twined crystals (100-150 μ m). The mean structural formulae determined was $(\text{Na}_{0.67}\text{K}_{0.69}\text{Mg}_{1.44}\text{Ca}_{1.86})\text{Al}_{7.90}\text{Si}_{28.05}\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. Punctual microanalyses showed compositional differences between single crystals (ideal heulandites) and those aggregated that are slightly shifted to clinoptilolitic terms.

Ceolitic levels are characterized geochemically by an increase in Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O and Na_2O with anomalies in Ba, Rb and Sr, being depleted in MgO, F and Li respecting to clays located downwards.

Heulandite formation has been attributed to diagenetic processes related to evaporative processes in shallow lacustrine environments where soil features as roots, ferricutans and plant relicts are frequent. Ca,Mg-heulandite may have formed either by dissolution of Mg-clays, Ca uptake from the smectite exchange complex or/and calcite surface reaction. The zeolite formation close to the interface between aluminosilicate minerals (arkoses) and Mg-clays provide the aluminium source as Al can be dissolved in a local alkaline environment.

Key words: Zeolites, Heulandite, Mg-smectites, Sepiolite, Vicálvaro (Madrid).

Resumen: La heulandita aparece rellenando grietas y cavidades en materiales arcillosos constituidos por esmectitas magnésicas (70-80% de esmectita en el conjunto de la muestra), donde alcanza concentraciones alrededor del 10%. Mica hidratada, sepiolita, cuarzo y feldspatos se presentan como minerales accesorios. Estos materiales se sitúan a techo del último episodio lacustre localizado en el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro, en contacto próximo a las arcosas que recubren el yacimiento.

Se ha estudiado la mineralogía (DRX), textura (Microscopía de polarización), microfábrica (MEB) y aspectos geoquímicos (MEB-EDX; FRX) de dos perfiles donde se ha detectado la presencia de ceolitas. También se ha realizado la caracterización de la ceolita en cuanto a su comportamiento térmico, composición química y parámetros cristalográficos.

La heulandita se presenta, bien como cristales tabulares (150-250 μ m) con múltiples dislocaciones

y planos de exfoliación, o en forma de agregados milimétricos compuestos por individuos (100-150 μ m) a veces asociados por maclas de interpenetración. La fórmula estructural media calculada es $(\text{Na}_{0,67}\text{K}_{0,69}\text{Mg}_{1,44}\text{Ca}_{1,86})\text{Al}_{7,90}\text{Si}_{28,05}\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$. Los cristales reflejan diferencias composicionales en función de las morfologías observadas, correspondiéndose los cristales en agregados con términos más clinoptilolíticos.

La composición química de los niveles con heulandita se caracteriza por un incremento de los contenidos en Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O y Na_2O y de los elementos traza: Ba, Rb, y Sr, además de un descenso en MgO , F y Li con respecto a los niveles arcillosos subyacentes.

La génesis de la heulandita se atribuye a procesos diagenéticos ligados a procesos evaporativos en zonas someras de los episodios lacustres, con abundantes rasgos edáficos como raíces, restos vegetales, ferricitanes y concreciones carbonatadas. La formación de la Ca,Mg-Heulandita debe relacionarse con la alteración de las Mg-esmectitas, el aporte de Ca desde las posiciones de cambio de la esmectita, o con el reemplazamiento de la calcita por fenómenos controlados en la superficie mineral. Por otro lado, su localización en el contacto entre las arcillas magnésicas y las fases de aluminosilicatos de las arcosas pueden explicar la incorporación de aluminio vía disolución en un ambiente alcalino.

Palabras Clave: ceolitas, heulandita, esmectitas magnésicas, sepiolita, Vicálvaro (Madrid).

Introducción

Las ceolitas se han identificado recientemente en los sedimentos de la Cuenca Neógena de Madrid. Alonso et al., (1986), reconocen analcima en niveles de calcreta con sepiolita en la zona de Paracuellos del Jarama, y Leguey et al., (1993), y Martín Rubí et al., (1993), citan la presencia de ceolitas en el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro. Este yacimiento se localiza en uno de los siete episodios lacustres con sepiolita, que han sido reconocidos al E de Madrid, dentro de la unidad intermedia del Mioceno (Figura 1). La zona lacustre tiene una extensión de 4 x 0,8 Km y un espesor máximo de 15-20 m y se rellena inicialmente de lutitas y arenas arcósicas de origen aluvial y cantidades variables de sales y materia orgánica. Estos sedimentos experimentan a lo largo del tiempo una compleja evolución geoquímica, con desarrollo de procesos diagenéticos producidos por aguas superficiales y profundas, cuyo resultado final es la existencia de una zonación litológica asimétrica, donde aparecen de centro a borde del lago, lutitas con predominio de esmectitas di y/o trioctaédricas, niveles con sepiolita, calcretas y silcretas, que pueden aparecer solas o mezcladas en proporciones variables. Las ceolitas, identificadas como heulanditas, apa-

recen asociadas a esmectitas con intercalaciones de carbonatos en las secuencias finales del relleno lacustre (Figura 1).

La heulandita tiene una composición ideal $\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{28})\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, isoestructural con la clinoptilolita, cuya composición es $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30})\text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, (Gottardi, 1978; Gottardi y Galli, 1985). Cristalizan en una red monoclinica con grupo espacial C2/m, formada por tetraedros SiO_4 y AlO_4 agrupados en anillos de 8 ó 10 unidades. Presenta dos tipos de canales; los principales conformados por anillos de 10 unidades paralelos a la dirección de *c* donde se alojan los cationes hidratados mono y divalentes fácilmente intercambiables (Meier y Olson, 1987; Ming y Mumpton, 1989). La diferencia entre heulandita y clinoptilolita ha sido motivo de controversia, Mumpton (1960) y Alietti (1972) utilizan criterios estructurales basados en las modificaciones de la reflexión (020) a $\approx 8,95 \text{ \AA}$ mediante tratamiento térmico. Sheppard (1971) y Boles (1972), utilizan criterios composicionales para diferenciar estas ceolitas, concretamente las relaciones $\text{Na} + \text{K} / (\text{Na} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Mg})$ y $\text{Si} / \text{Al} + \text{Fe}^{+++}$, donde la clinoptilolita tendría valores superiores a 0,5 y 4 respectivamente y la heulandita inferiores. Lee (1988), Ogihara e Iijima (1990) confirman que la relación $\text{Si} / \text{Al} + \text{Fe}^{+++}$ discrimina bien es-

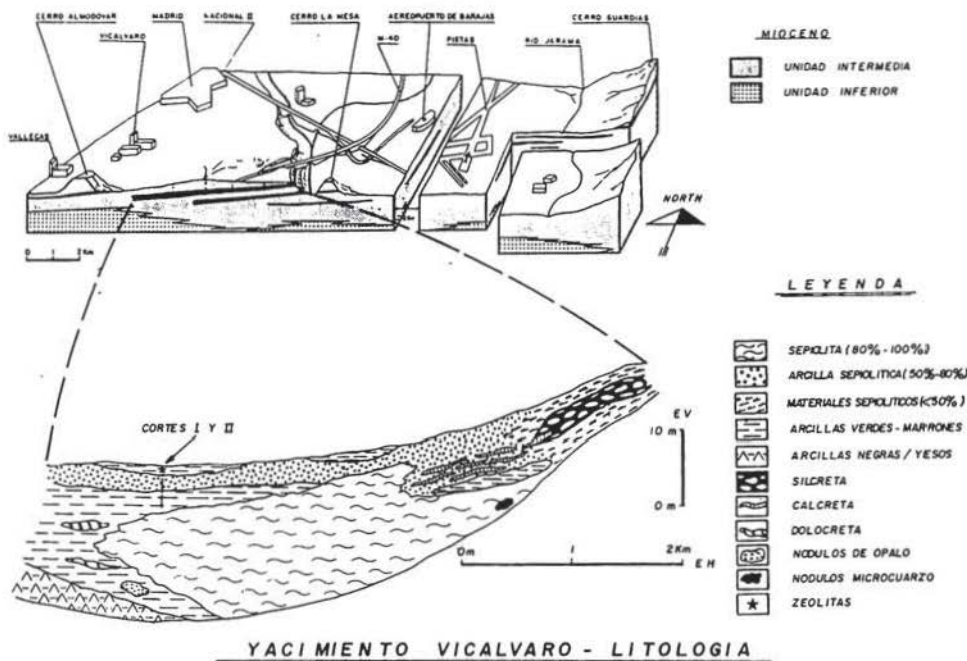


Figura 1: Esquema de localización y disposición de la litología en el Yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Madrid)

tas ceolitas, sin embargo encuentran heulanditas donde la proporción de cationes monovalentes es $> 0,5$.

La heulandita es mucho menos frecuente que la clinoptilolita, apareciendo esta última en ambientes sedimentarios, hidrotermales y diagénesis de enterramiento, siendo especialmente abundante en alteraciones superficiales de rocas volcánicas y en lagos salino-alcálinos (Hay, 1978; Surdam y Sheppard, 1978; Gottardi, 1989) a veces asociada a sepiolita (Starkey y Blackmon, 1984), o a esmectitas magnésicas (Hay et al., 1991). Sin embargo la heulandita solamente aparece habitualmente en la zonación clinoptilolita \rightarrow heulandita \rightarrow analcima, que se produce cuando aumenta la P y/o T en ambientes hidrotermales o diagénesis de enterramiento (Hay, 1978; Lee y Klein, 1986; Ogihara e Iijima, 1990).

Los objetivos de este trabajo se centran en el estudio cristalquímico de la heulandita, así como de sus condicionantes genéticos a la vista de la evolución geoquímica y mineralógica de los materiales arcillosos entre los cuales aparece.

Materiales y métodos

Litología:

Se han estudiado dos perfiles de unos 4 m de potencia entre las cotas 639-635 m distantes entre sí unos 50 m que corresponden a los niveles superiores del episodio lacustre. Sobre éstos descansan arenas arcósicas de grano medio. Estos materiales, cuya litología se muestra en la figura 2, presentan varias secuencias grano decrecientes de composición limo-arcillosa,

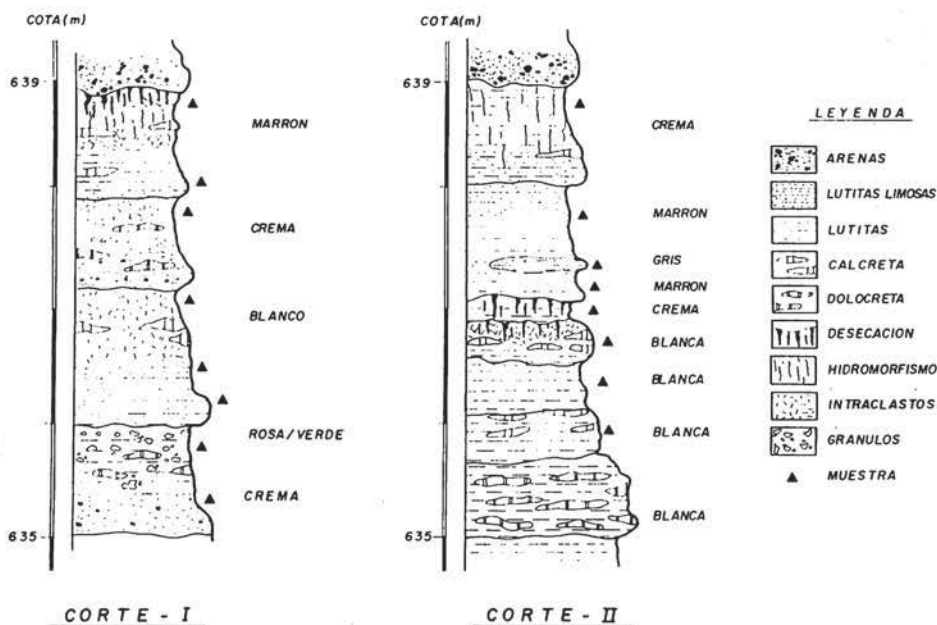


Figura 2: Distribución litológica detallada en los dos cortes estudiados

sobre las cuales se superponen en diferente grado, procesos de precipitación química de carácter carbonatado, que predominan hacia la base de los perfiles, donde destacan claramente por su mayor compacidad y tonos blanquecinos. Los niveles arcillosos y carbonatados muestran abundantes rasgos edáficos tales como desecación, hidromorfismo, nodulización y desarrollo de texturas intraclásticas, granulares y laminares. Estos factores condicionan la existencia de frecuentes cambios en la continuidad lateral de los materiales. Se han tomado un total de 15 muestras representativas de las diferentes litologías, texturas y coloraciones.

Métodos:

En las diferentes muestras se ha estudiado la composición mineralógica y química, además de algunos aspectos de la microfábrica. La composición mineralógica se determinó mediante DRX. La cuantificación de la muestra

total se realizó en difractogramas de polvo, utilizando los poderes de reflexión propuestos por Schultz (1964) y Alvarez et al., (1991) (cuantificación de la sepiolita). En la fracción $< 2 \mu\text{m}$ se cuantificaron el resto de minerales de la arcilla mediante el estudio de agregados orientados y solvatados en etilen-glicol. En el corte 2 se estudió la composición mineralógica de la fracción de 50-250 μm de algunas muestras con indicios de ceolitas. El comportamiento térmico de la heulandita y la determinación de los parámetros de red se estudiaron en un concentrado, previa dispersión de la muestra 82*, separando por tamizado (50-250 μm) y por densidad en una mezcla de bromoformo + etanol. El cálculo de los parámetros de red se realizó a partir de un espectro de difracción en policristal recogido en pasos de $0.02^\circ 2\theta$ integrando cada medida en 10s, recogido en un difractómetro SIEMENS D5000 entre 5 y $100^\circ 2\theta$. Se utilizó radiación $K\alpha(\text{Cu})$ y filtro de níquel siendo las

condiciones de voltaje e intensidad de 40kV y 40mA. Para la lectura de los diferentes espaciados se ha deconvolucionado el espectro por partes utilizando funciones de Pearson del programa "Profile Fitting: DIFFRACT-AT(1991)" para posteriormente realizar la búsqueda de celdilla e indexación automática con el programa "TREOR4 (1991)".

La composición química de los elementos mayores se determinó mediante fluorescencia de rayos X con un equipo Philips PW-1404, previa fusión de la muestra con tetraborato de Litio. Los elementos traza se analizaron mediante ICP-AES, previa digestión de la muestra en medio ácido en reactor de teflón. El Li se determinó por Absorción Atómica y el F por Colorimetría.

La microfábrica de materiales arcillosos, la morfología y la composición química puntual de las heulanditas, se estudiaron a partir de láminas delgadas con el microscopio de luz polarizada, y en MEB-EDX con un equipo Philips.

Resultados

CARACTERIZACION DE LA CEOLITA:

Comportamiento térmico:

En la figura 3 se puede observar la evolución del espaciado $d(020)$ de la ceolita. Ya en el tratamiento a 250°C se observa la coexistencia de heulandita A (8.9Å) con heulandita deshidratada B (8.3-8.4Å) sin que se observe la formación de la fase intermedia I (8.7Å) correspondiente a una estructura parcialmente contraída. A 400°C, la intensidad registrada disminuye notablemente, y únicamente aparece una fase a 8.12 Å. Este comportamiento es característico de la heulandita tipo 1 definida por Alietti(1972), la cual ofrece un perfil de difracción amorfo después de calentar a 550°C. La clinoptilolita conserva su estructura original hasta los 750°C.

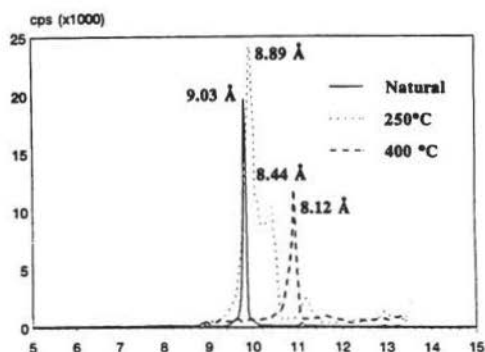
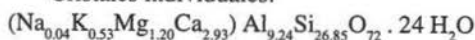


Figura 3: Evolución del espaciado $d(020)$ de la heulandita con el tratamiento térmico

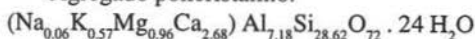
Composición química y fórmula estructural:

Se han encontrado algunas diferencias en cuanto a composición química de las heulanditas en función de sus características de cristalización. Se han analizado dos tipos de morfologías: Cristales individuales (100-250µm) y agregados milimétricos compuestos por individuos que se asocian a veces por maclas de interpenetración (compuestas por individuos entre 100 y 150 µm). En ambos casos se han analizado mediante SEM-EDX diferentes cristales: 20 cristales individuales y otros 20 cristales constituyentes de un agregado policristalino. Por otro lado, se ha analizado una muestra concentrada de ceolita mediante FRX y A.A. (Na), obteniéndose la composición global. Las fórmulas estructurales medias en los tres casos expresadas en una base aniónica $O_{72} \cdot 24 H_2O$ son:

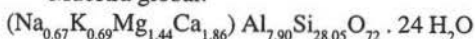
Cristales individuales:



Agregado policristalino:



Muestra global:



Se observa claramente cómo los cristales individuales constituyen términos próximos a una heulandita ideal, mientras que los cristales en agregados, aún siendo términos heulandíticos, se desplazan hacia composiciones más clinoptilolíticas. En ambos casos es mayoritaria la proporción de iones divalentes en la estructura, y la relación Si/Al, comprendida entre 2.8 y 4.3, corresponde a términos heulandíticos como se puede observar en la figura 4. En esta figura se ha representado la composición estructural (carga catiónica en función de la relación Si/Al) calculada a partir de los análisis realizados conjuntamente con algunas composiciones de la serie heulandita-clinoptilolita descritas en la literatura. La muestra global presenta una composición intermedia. El aumento de Na en esta muestra se ha introducido artificialmente durante la dispersión con hexametáfosfato sódico, no obstante,

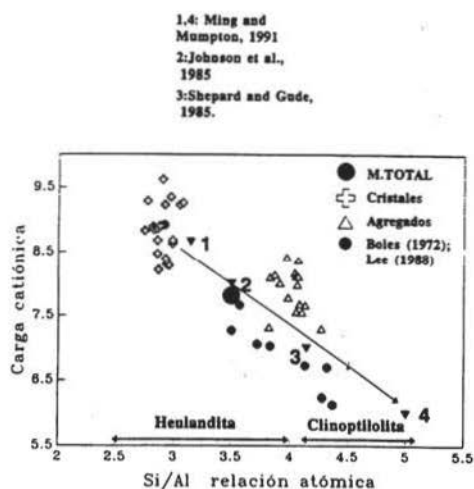


Figura 4: Representación de las fórmulas estructurales calculadas en la base $O_{72} \cdot 24 H_2O$ a partir de los análisis puntuales realizados por MEB-EDX en función de la relación Si/Al y la carga de los cationes intercambiables. M.Total: Análisis de la muestra media realizada por FRX.

nota: los grupos de análisis constituidos por "cristales" y "agregados" se corresponden con los dos tipos de morfologías citadas en el texto.

es importante destacar la escasa capacidad para intercambiar potasio, probablemente muy selectivo por la ceolita, y en general de Ca y Mg, ya que el intercambio ha sido de escasa magnitud.

El comportamiento térmico observado está de acuerdo con la composición química estudiada, siendo característico de las heulanditas de tipo I un alto contenido en cationes divalentes, además de presentar relaciones molares Si/Al menores de 4 (Gottardi and Galli, 1985).

Parámetros de red:

Dentro de la caracterización de la heulandita se ha realizado un estudio cristalográfico preliminar habiéndose indexado 41 picos en una muestra concentrada, los cuales parecen corresponder a dos celdillas monoclinicas cuyos parámetros "b" y "c" son muy parecidos variando el parámetro "a" y el ángulo β . Estas dos celdillas se corresponden razonablemente con las dos opciones recogidas por Gottardi y Galli (1985) correspondientes al grupo espacial C2/m:

	Este trabajo		Gottardi y Galli (1985)	
a:	17.497Å	17.82 Å	17.33Å	17.70Å
b:	17.927Å	17.925Å	17.94Å	17.94Å
c:	7.443Å	7.449Å	7.42Å	7.42Å
β :	113° 73'	116° 07'	113° 43'	116° 16'

Los valores para los parámetros a y c son ligeramente altos pudiéndose explicar por el carácter mayoritario de cationes divalentes frente a monovalentes, lo que hace incrementar el área del plano ac (Boles, 1972). Sin embargo no se observa un incremento del parámetro b en función del alto contenido en Mg detectado, tal y como describía este mismo autor.

Mineralogía

En la figura 2 se puede observar la disposición de los materiales estudiados en los perfiles 1 y 2. Asimismo, en las tablas 1 y 2 se pueden ver la composición mineralógica de estos niveles.

Ambos perfiles consisten en una secuencia cuya potencia es aproximadamente de 4m. Las secuencias están constituidas por materiales donde predomina la esmectita de carácter trioctaédrico en proporciones de 60-95%. Existen algunos niveles en zonas intermedias donde la sepiolita alcanza valores entre 10 y 60%. El corte 2 sólo presenta ceolitas a escala de trazas habiéndose detectado en la fracción arena estudiada (menos del 1% de la muestra global). Esta secuencia se caracteriza por presentar materiales muy finos constituidos casi exclusivamente por esmectitas trioctaédricas. Las ceolitas se encuentran en los tramos superiores coincidiendo con valores del espaciado (060) 1.51-1.52Å para la esmectita, intermedios entre fases di y trioctaédricas. En estos niveles (82 y 81A), es frecuente encontrar cristallitos espáticos de calcita en la fracción arena. Por otra parte, no se encuentran concentraciones de carbonatos importantes en el perfil, si exceptuamos el nivel dolomítico basal. El corte 1 se caracteriza por una mayor frecuencia de los carbonatos, fundamentalmente calcita, y de minerales detríticos a lo largo de la secuencia, que se asocia a un mayor contenido en sepiolita (15-65%). Las ceolitas aparecen en proporciones significativas, estimadas en un 10%, en el nivel superior ya en contacto con el paquete arenoso que cierra el episodio lacustre. En este caso, la esmectita es claramente trioctaédrica y se caracteriza por una muy baja cristalinidad.

Microestructura

Los materiales arcillosos que contienen ceolitas tienen microestructura tipo S-matriz, constituida por fragmentos subangulares (peds) con tamaños que oscilan entre 0,5-2 mm, limitados por un enrejado de microfracturas, que aparecen de manera discontinua tapizados de óxidos de Fe (ferricitanes) y cutanes arcillosos fuertemente birrefringentes (bright clays). Estos cutanes incrementan su espesor paralelamente con el de las grietas, observándose tam-

bién rellenos de plasmas uniformes que se comportan ópticamente como isótropos. Estos rellenos de plasmas evolucionan hacia fases cristalinas ceolíticas, cuando las grietas se ensanchan por encima de las 30-40 µm, y alcanzan el máximo desarrollo en la intersección de varias grietas, donde aparecen cavidades rellenas de ceolitas que pueden tener 1-2 mm de tamaño.

Las ceolitas crecen preferentemente a partir de los cutanes birrefringentes y en algunos casos es posible comprobar como los cristales de ceolita están reemplazando hacia el centro de las grietas a calcita espartítica. En las Fig. 5-A y 5-B se muestran esquemas con los aspectos más destacados de la textura de estos materiales. Donde las ceolitas aparecen de manera esporádica, las grietas aparecen con menor desarrollo y especialmente en la formación de cutanes birrefringentes o geles isotropos geliformes. En las figuras 5-C y 5-D se muestra el aspecto de los cristales de heulandita en el seno de la matriz arcillosa donde se encuentran, bien como cristales individuales, o como agregados policristalinos constituidos por maclas de interpenetración. En ambos casos se observa una dirección de exfoliación laminar característica de los minerales heulandita-clinoptilolita y que se corresponde con el plano (010).

Características geoquímicas

La heulandita aparece asociada a los niveles superiores de los perfiles, más próximos a los materiales arcóscicos. Su presencia coincide con un incremento apreciable en Al₂O₃, Fe₂O₃ y K₂O, componentes que implican una mayor influencia detrítica en relación con los niveles inferiores. No obstante, la esmectita, que aparece como fase mineral mayoritaria, es de carácter preferentemente magnésico y trioctaédrico en los dos perfiles estudiados. La presencia de ceolita produce un cambio significativo en la distribución de algunos elementos traza. Así, mientras que los niveles alternantes con esmectitas y sepiolita se caracterizan por tener

Tabla 1: Composición mineralógica de las muestras recogidas en el corte 1. La muestra 80B se corresponde con concrecciones carbonatadas en este nivel.

nota: Es: Esmeclita; M: Mica, Mica hidratada o illita; Se: Sepiolita; K: Caolinita. Qz: Cuarzo; Ft: Feldspatos; Ca: Calcita; Do: Dolomita; Ce: ceolita. Crist: Cristalinidad de la esmeclita.

Muestra	cota	Color	Mineralogía global									(060)Å	Crist(Es)
			Es	M	Se	K	Qz	Ft	Ca	Do	Ce		
82*	638.9	marrón	67	10	Tr	-	5	8	-	-	10	1.52	2.4
81*	638.4	marrón	79	5	-	<5	6	5	<5	-	-	1.52	1.5
80*	637.5	ver/bl	80	6	<5	-	5	<5	5	-	-	1.52	2.0
80B*	637.5	ver/bl	53	11	<5	-	-	-	30	6	-	-	-
79*	636.8	verde	50	5	40	-	-	-	5	-	-	1.52	-
78*	636.3	gris	36	<5	50	-	-	-	10	-	-	-	-
77*	635.9	gr/cr	12	5	65	-	<5	12	-	-	-	-	-
76*	635.4	rosa	60	5	15	-	-	-	15	-	-	1.52	-
75*	635.1	crema	90	5	Tr	<5	<5	Tr	Tr	-	-	1.51	1.5

*:Anchura en grados 2θ a mitad de la altura de la reflexión d(001) de la esmeclita

Tabla 2: Composición mineralógica del Corte 2. La abundancia de los minerales de la arcilla en las fracciones arena estudiadas es una estimación a partir de los difractogramas de polvo. ++: abundante; +: presente; -: No detectado. El resto de las abreviaturas son similares a las de la tabla 1.

Muestra	cota	Color	Mineralogía global									(060)Å	Crist (Es)
			Es	M	Se	K	Qz	Ft	Ca	Do	Ce		
82	637.8	crema	>95	<5	-	-	<5	Tr	Tr	-	Tr	1.52	1.5
81.A	636.9	marrón	85	Tr	10	-	<5	Tr	-	-	Tr	1.51-1.52	2.2
81.B	636.8	ver/az	74	12	-	<5	5	<5	-	-	-	1.52	2.2
81.C	636.5	marrón	86	9	-	<5	Tr	Tr	-	-	-	1.52	2.4
81.D	636.3	crema	62	Tr	34	-	<5	-	-	-	-	1.52	-
80.A	636.1	blanco	76	<5	16	-	-	-	7	-	-	1.52	-
80.B	635.7	blanco	>95	Tr	-	-	Tr	Tr	-	-	-	1.52	2.0
80.C	635.3	crema	64	34	-	-	<5	Tr	-	-	-	1.52	-
80.D	635.0	blanco	23	-	-	-	Tr	Tr	9	67	-	-	-
Fracción arena (Mineralogía global 50-125µm); ver métodos.													
			Filo	Es	Se	M	Qz	Ft	Ca	Do	Ce		
82.			21	++	++	-	40	10	29	-	Tr		
81.A			52	++	-	+	24	23	Tr	-	+		
81.B			69	++	++	+	21	8	-	-	-		
81.C			>95	+	++	+	-	-	-	-	-		

concentraciones significativas de Li (esmeclitas trioctaédricas) y F (sepiolitas) (Martín Rubí et al., 1993), los niveles con ceolitas se caracterizan por un incremento visible en la concentración de Rb, Sr y Ba (Tablas 3 y 4). Estos elementos presentan una marcada selectividad por ceolitas ricas en sílice (Si/Al: 3-5) como las de la serie heulandita-clinoptilolita, frente a Na, Ca y Mg, siendo un orden habitual de preferencia Cs>Rb>K>Ba>Sr>Na>Ca>Mg>Li (Ming y Mumpton, 1991). No obstante, el Rb puede estar concentrado en conexión con una mayor presencia de aluminosilicatos detríticos, esencialmente illita y esmeclita dioctaédrica, en el corte 1. Estos mismos autores destacan cómo son necesarias relaciones Si/Al <2.5 (mayor

densidad de carga) para observar una mayor selectividad para el Ca (mayor relación carga/radio) frente al Na. Este hecho, implica considerar una mayor disponibilidad de Mg y Ca en el medio de formación en relación a K y Na para explicar la generación de la heulandita.

Discusión de resultados

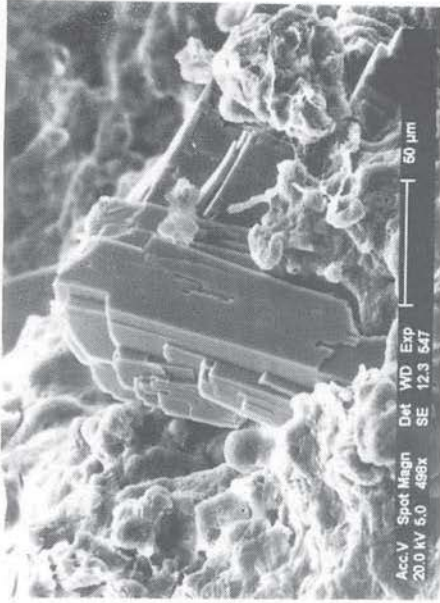
La fórmula estructural de la ceolita se aproxima bastante a la composición ideal propuesta por diversos autores (Gotardi y Galli, 1985; Ming y Mumpton, 1991) para la heulandita, tanto en lo que respecta al contenido mayoritario de cationes divalentes intercam-

Tabla 3: Composición química de elementos mayores y traza en el corte 1

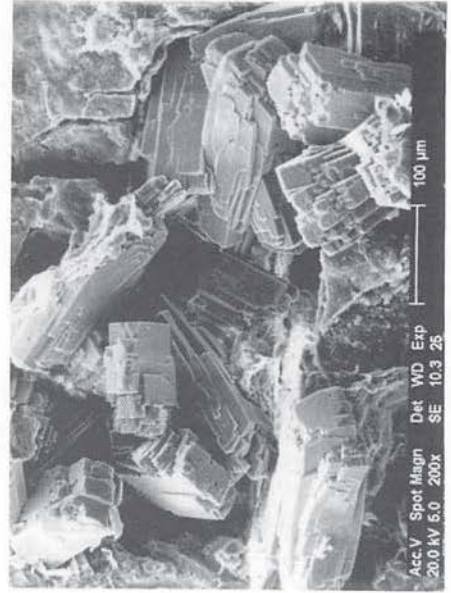
Muestra	Análisis Químico															
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	ppc	Ba	Sr	Rb	Li	F
	%											ppm				
82*	49.90	12.55	3.85	1.35	0.38	0.06	2.95	9.82	0.84	0.03	18.23	150	623	175	188	2980
81*	47.73	8.13	2.83	1.30	0.28	0.05	1.58	17.37	0.53	0.06	20.15	75	122	118	332	6080
80B	33.66	2.79	0.85	18.61	0.09	0.11	0.42	16.03	0.20	0.01	27.24	59	94	35	452	4890
79*	47.57	3.23	1.32	2.13	0.12	0.02	0.42	21.73	0.16	0.02	23.28	22	82	49	484	4190
78*	49.94	1.58	0.51	3.29	0.09	0.02	0.17	23.57	0.34	0.02	20.48	29	69	23	575	6495
77*	48.34	1.84	0.70	6.19	0.10	0.03	0.22	22.71	0.23	0.01	19.13	28	61	27	310	7540
76*	50.01	2.52	0.85	0.96	0.12	0.01	0.27	23.30	0.20	0.03	21.72	33	77	31	369	7970
75*	49.25	5.23	1.83	2.04	0.23	0.04	0.82	22.03	0.26	0.21	18.07	56	104	67	310	6945

Tabla 4: Composición química de elementos mayores y traza en el corte 2 Tabla 1

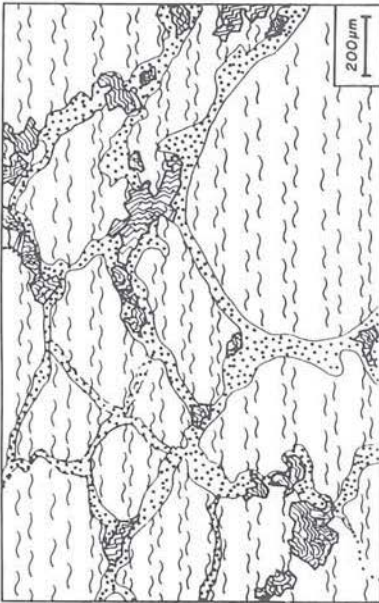
Muestra	Análisis Químico															
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	ppc	Ba	Sr	Rb	Li	F
	%											ppm				
82	48.80	4.865	1.58	1.36	0.18	0.03	0.81	22.03	0.22	0.03	20.10	42	106	60	474	6300
81A	49.00	12.91	4.08	1.38	0.42	0.06	2.59	12.05	0.80	0.18	16.55	114	111	182	242	4000
81B	49.38	11.23	3.373	1.01	0.35	0.04	2.10	14.16	0.58	0.06	17.73	92	96	146	267	5500
81C	49.49	7.61	2.46	1.05	0.23	0.03	1.31	18.28	0.22	0.05	19.13	56	83	91	291	6900
81D	49.55	4.58	1.41	0.99	0.16	0.03	0.69	21.49	0.22	0.04	20.85	35	85	55	310	7100
80A	49.53	3.25	1.01	1.83	0.10	0.03	0.49	22.92	0.16	0.02	20.66	24	72	39	304	8900
80B	48.02	4.60	1.50	1.34	0.16	0.03	0.73	21.66	0.19	0.03	21.76	38	103	57	475	8700
80C	49.86	2.84	0.94	1.17	0.11	0.02	0.41	23.01	0.22	0.02	21.40	20	68	35	352	9600
80D	14.72	1.41	0.45	24.12	0.05	0.06	0.21	19.92	0.18	0.18	38.71	43	173	19	136	1400



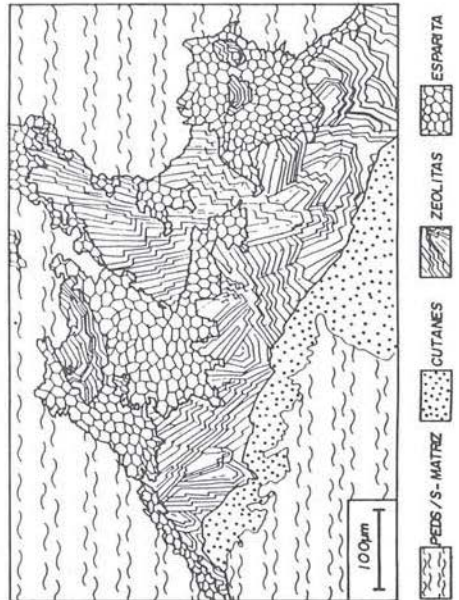
C



D



A



B

Figura 5: Aspectos de la textura y microfábrica de las muestras con heulandita

5A: Esquema de la cristalización de la heulandita en conexión con el sistema de grietas y cutanes arcillosos.

5B: Cristalización de la heulandita en poros abiertos reemplazando calcita esparítica.

5C: Aspecto característico de un cristal de heulandita

5D: Aspecto de un agregado de cristales de heulandita en el seno de la matriz arcillosa.

biales como en su comportamiento térmico, lo que descarta considerarlas como términos clinoptilolíticos. Sin embargo, los análisis puntuales realizados en la superficie de los cristales ponen de manifiesto la existencia de dos tendencias, una donde la relación Si/Al se encuentra entre 2,8-3 (cristales individuales) y otra, próxima a 4, correspondiente a individuos que constituyen agregados de mayor tamaño (500-1000 μm). La composición de los cristales aislados se ajusta a los términos típicos de heulandita, mientras que la de los que constituyen agregados se encontraría en el límite con los términos de clinoptilolita, de acuerdo con la separación propuesta por Sheppard (1971) y Boles (1972).

Las diferencias de hábito y composición encontradas en las heulanditas se relaciona con sus condiciones genéticas, ya que los cristales individuales crecen preferentemente en microfisuras de tamaño medio, teniendo como precursores fases de geles cuasi-isótropos o birrefringentes (cutanes). Estos cristales se caracterizan por un mayor grado de sustitución de Si por Al y por un mayor contenido en magnesio como catión de cambio. Los cristales que conforman las partículas agregadas presentan una mayor diversidad de relaciones atómicas Si/Al que fluctúan entre 3,8 y 4,2, observándose también un incremento en la proporción de Ca frente a Mg. Estos aspectos pueden relacionar las primeras morfologías con la alteración de la esmectita magnésica, mientras que los agregados mostrarían una mayor influencia de los reemplazamientos de calcita observados.

Es difícil encontrar en la bibliografía ceolitas asociadas a materiales no volcánicos. Quizás, la aparición más común en materiales no volcánicos está ligada a suelos afectados por sales y

normalmente con un alto porcentaje de sodio intercambiable, siendo la analcima (Si/Al=2) el mineral más comúnmente encontrado con pHs >9. La relación Si/Al, y por tanto el tipo de ceolita cuya formación se favorece, están controlados por el pH. Las concentraciones de Si y Al se incrementan con el pH para pHs ligeramente superiores a 8, siendo las ceolitas con menores relaciones Si/Al las que se forman a pHs más altos (Ming y Mumpton, 1989). La serie heulandita/clinoptilolita (Si/Al=3-5) estaría dentro de las ceolitas con valores relativamente altos para esta relación, y por tanto no requeriría valores tan extremos de pH para su formación como la analcima.

El carácter heulandítico de las ceolitas de Vicálvaro es bastante singular dentro de los citados ambientes, donde las ceolitas suelen ser predominantemente sódicas. En equilibrio con calcita y dolomita, sería necesaria la existencia abundante de aniones cloruro y sulfato predominantes sobre concentración de los iones carbonato y bicarbonato, permitiendo elevar la concentración de calcio en disolución en presencia de calcita. Este hecho no sería compatible con la existencia de aguas con elevados pHs, lo que implicaría pensar en la intervención de otros procesos de no equilibrio ligados a la reactividad de las superficies minerales.

La heulandita se ha encontrado con frecuencia reemplazando cristales de calcita, y/o asociada a espacios "abiertos" en el seno de la matriz arcillosa en los materiales que se han estudiado. Podría pensarse en la calcita como fase que aporta el calcio en una reacción controlada por superficie. En el mismo sentido, si la esmectita conserva una importante concentración de calcio interlamina podría ser otro factor que regulara la incorporación de este catión.

Aunque la explicación del por qué de la formación de esta ceolita no este completamente aclarada, el hecho de que incorpore Ca y Mg preferentemente implica que tanto la esmectita trioctaédrica como las fases carbonatadas presentes en el material son factores que han jugado un papel importante en su formación. Otro factor importante sería la disponibilidad de Al, que estaría relacionada con la disolución de aluminosilicatos detríticos en la interfase de contacto con los niveles ricos en esmectita magnésica.

Referencias

- Alietti, A. (1972). Polymorphism and Crystal-chemistry of Heulandites and Clinoptilolites. *Am. Mineral.*, **57**, 1448-1462.
- Alonso, A.M., Calvo, J.P., García del Cura, M.A. (1986). Sedimentología y Petrología de los abanicos aluciales y facies adyacentes en el Neogeno de Paracuellos del Jarama (Madrid). *Estudios Geol.*, **42**, 79-101.
- Alvarez, A., Velasco, J., y López, J.L. (1991). Semi-quantitative analysis of sepiolite and its associated minerals by X-Ray diffraction. *Procc. 7th EUROCLAY Conf. DRESDEN'91*, Greifswald, **Vol.1**, 35-36.
- Boles, J.R. (1972). Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. *Am. Mineral.*, **57**, 1463-1493
- Gottardi, G. (1978). Mineralogy and Crystal Chemistry of Zeolites: In: "Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use". L.B. Sand and F.A. Mumpton, eds. Pergamon, New York, 31-44.
- Gottardi, G. and Galli, E. (1985). Zeolites of the Heulandite Group. En "Natural Zeolites". Minerals and Rocks, **18**, Springer-Verlag, Berlin. p256-300.
- Gottardi, G. (1989). The genesis of Zeolites. *Eur. J. Mineral.*, **1**, 479-487.
- Hay, R.L. (1978). Geologic occurrences of Zeolites. In: "Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use". L.B. Sand and F.A. Mumpton, eds. Pergamon, New York, 135-143.
- Hay, R.L., Guldman, S.G., Matthews, J.C., Lander, R.H., Duffin, M.E. and Kyser, T.K. (1991). Clay mineral diagenesis in Core KM-3 of Searles lake, California. *Clays and Clay Minerals*, **39**, 84-96.
- Johnson, G.K., Flotow, H.E. and O'Hare, P.A.G. (1985). Thermodynamic Studies of Zeolites: Heulandite. *Am. Mineral.*, **70**, 1065-1071.
- Lee, Y.I. and Klein, G. de V. (1986). Diagenesis of Sandstones in the back-arc basin of the western Pacific. *Ocean Sedimentology*, **33**, 651-675.
- Lee, Y.I. (1988). Chemistry and origin of zeolites in sandstones at D.S.D.P. sites 445 and 446, Daito Ridge and Basin Province, Northwest Pacific. *Chemical Geology*, **67**, 261-273.
- Leguey, S., Martín Rubí, J.A., Casas, J., Marta, J., Cuevas, J., Alvarez, A. and Medina, J.A. (1993). Diagenetic evolution and mineral fabric in sepiolitic materials from the Vicalvaro deposit (Madrid, Spain). *Proc. X Intern. Clay Conference*. Adelaide (Australia). En prensa.
- Marion, G.M., Hendricks, D.M., Dutt, G.R. and Fuller, W.H. (1976). Aluminum and Silica Solubility in Soils. *Soil Sci.* **121**, 76-82.
- Martín Rubí, J.A., Casas, J., Cuevas, J., Medina, J.A., Alvarez, R., Marta, J. y Leguey, S. (1993). Geoquímica del Yacimiento de Sepiolita de Vicálvaro (Madrid). V Congreso nacional de Geoquímica. Soria. 1993.
- Meier, W.H. and Olson, D.H. (1987). Atlas of Zeolite structure types. 2ª edición. Butterworths. London, 152 p.
- Ming, D.W. and Mumpton, F.A. (1989). Zeolites in soils. In: "Minerals in Soil Environments" J.B. Dixon and S.B. Weed, eds. Soil Science Society of America, 837-912.
- Mumpton, F.A. (1960). Clinoptilolite redefined. *Am. Mineral.* **45**, 341-350.

- Ogihara, S. and Iijima, A. (1990). Exceptionally K-rich clinoptilolite-heulandite group zeolites from three offshore boreholes off northern Japan. *Eur. J. Mineral.* **2**, 819-826.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of the mineralogical composition from X-Ray and Chemical data for the Pierre Shale. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 391C:31p.
- Sheppard, R.A. (1971). Zeolites in Sedimentary deposits of the United States-review. In: "Molecular Sieve Zeolites". R.F. Gould, ed.. I. Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser., **101**, 273-310.
- Sheppard, R.A. and Gude, A.J. (1973). Zeolites and associated authigenic silicate minerals in tuffs of Pleistocene Lake Tecopa. Inyo County, California, U.S. Geol. Surv. Prof. Paper. 897.
- Starkey, H.C. and Blackmon, P.D. (1984). Sepiolite in Pleistocene Lake Tecopa, Inyo Country, California. In "Paligorskite-Sepiolite, occurrences, genesis and Uses". A. Singer and E. Galán, eds. *Developments in Sedimentology*, **37**, 137-147.
- Socabin (1986, 1991). Profile fitting del DIFFRAC-AT V3.0, copyright (c) SIEMENS 1991.
- Surdam, R.C. and Sheppard, R.A., (1978). Zeolites in Saline, alkaline-lake deposits. In: "Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use". L.B. Sand and F.A. Mumpton, eds. Pergamon, New York, 145-174.
- TREOR4 (1991). Trial and error program for indexing of unknown powder patterns. P.E. Werner. Dep. of Structural Chemistry, Arrhenius Lab. University of Stockholm, S-106 91 STOCKHOLM, SWEDEN.
- Recibido: Septiembre 1994
Aceptado: Mayo 1995

Mineralogía de materiales detríticos del Devónico de la Cordillera Ibérica

Blanca BAULUZ LAZARO, Maria J. MAYAYO BURILLO, Constanza FERNANDEZ-NIETO y José M. GONZALEZ LOPEZ

Area de Cristalografía y Mineralogía, Dpto. de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza, Plaza San Francisco s/n, 50.009 Zaragoza

Abstract: The mineral composition of the detrital series of Badules and Tabuena in the Iberian Range, which span the lower Gedinnian-Emsian and Frasnian-Famennian periods respectively, has been studied by XRD and optical petrography. The sequences are constituted by quartzite, graywacke and pelite levels, with some intercalations of carbonate levels.

The three lithologic groups (quartzites, graywackes and pelites) are constituted by quartz and phyllosilicates, and calcite, feldspar, zircon, turmaline, rutile and Fe-oxides as minor phases. The phyllosilicates of graywackes and pelites are illite, kaolinite and minor quantities of chlorite, although the latter has not been detected in the fine fractions. Illite/kaolinite ratio increases as the grain size of the rocks and the considered fractions decreases, and its average values range from nearly 1, in the silt fraction of graywackes, to 2.6 in the clay fraction of pelites.

The most important differences between the illites of the fine fractions of pelites and graywackes are: poorer crystallinities in pelites (I.C.=0.29 and 0.44 °2θ respectively in their silt and clay fractions compared to 0.28 and 0.33 °2θ respectively in those of graywackes), higher b_0 parameters in graywackes (average value of 9.033 Å) than in pelites (8.992 Å) corresponding to phengitic and muscovitic compositions respectively, basal spacings slightly higher in pelites (average value of 9.976 Å) than in graywackes (9.957 Å), and the higher percentage of $2M_1$ polytype in graywackes (25% and 22%) than pelites (18% and 8%). All the fraction kaolinites show Hinckley indexes higher than the one (1), suggesting ordered phases.

Variations of phyllosilicate quantities and crystallochemical parameters in the fine fractions of graywackes and pelites, suggest that both, illite and kaolinite, were inherited from a source area with very intensive weathering processes. Phyllosilicate associations, predominance of $1M_d$ polytype and the poor crystallinity indexes of illites in the clay fraction of the pelitic rocks (I.C. within the Kubler diagenetic zone) indicate that the postdepositional evolution grade of these materials was not very high, thereby they did not reach the lower anchizone boundary.

Key words: Iberian Range, Devonian, diagenesis, illite, kaolinite.

Resumen: Se ha estudiado (por XRD y microscopía petrográfica) la mineralogía de las series detríticas de Badules y Tabuena en la Cordillera Ibérica, que abarcan respectivamente los periodos Gedinnense inf.-Emsiense sup. y Frasnense-Famensiense. Están formadas por niveles de cuarcitas, grauwacas y pelitas, con algunas intercalaciones de niveles carbonatados.

La mineralogía de los tres tipos litológicos estudiados (cuarcitas, grauwacas y pelitas) está constituida por cuarzo y filosilicatos como fases principales y calcita, feldespato, circón, turmalina, rutilo

y óxidos de hierro como minoritarios. Los filosilicatos detectados en grauwas y pelitas son illita, caolinita y cantidades minoritarias de clorita, aunque ésta última no aparece en las fracciones finas. La razón illita/caolinita aumenta con el descenso del tamaño de grano de las rocas y fracciones consideradas y sus valores medios oscilan desde aproximadamente 1, en la fracción limo de grauwas, hasta 2.6, en la fracción arcilla de las pelitas.

Las diferencias más notables entre las illitas de las fracciones finas de pelitas y grauwas son: cristalinidades más pobres en las pelitas (I.C.=0.29 y 0.44 $^{\circ}2\theta$ respectivamente en sus fracciones limo y arcilla frente a 0.28 y 0.33 $^{\circ}2\theta$ respectivamente en las correspondientes de grauwas), los parámetros b_0 más altos en grauwas (valor medio de 9.033 Å) que en las pelitas (8.992 Å) que indican respectivamente composiciones fengítica y moscovítica, los espaciados basales ligeramente superiores de las pelitas (valor medio de 9.976 Å) respecto a los de las grauwas (9.957 Å), y un mayor porcentaje de politipo $2M_1$, en las fracciones de grauwas (25% y 22%) que en las de las pelitas (18% y 8%). Las caolinitas de todas las fracciones presentan índices de Hinckley superiores a la unidad, lo que sugiere que se trata de fases ordenadas.

Las variaciones de los porcentajes de filosilicatos y de sus parámetros cristalocósmicos en las fracciones finas de grauwas y pelitas sugieren que ambas fases, caolinita e illita, fueron heredadas de un área fuente en la que los procesos de meteorización fueron intensos. Las asociaciones de filosilicatos presentes y el predominio del politipo $1Md$ y los bajos índices de cristalinidad de las illitas en la fracción arcilla de las rocas pelíticas (con I.C. en el dominio diagenético de Kubler) indican que el grado de evolución postdeposicional de estos materiales no fue muy elevado, sin que llegasen a alcanzar el límite inferior de la anquizona.

Palabras clave: Cordillera Ibérica, Devónico, diagénesis, illita, caolinita

Introducción

El objetivo de este trabajo es caracterizar mineralógicamente materiales detríticos de edad devónica de la Cordillera Ibérica, elaborar una hipótesis genética y deducir el grado de evolución diagenética o metamórfica que han experimentado.

La sedimentación en la cuenca durante el Devónico fue completamente marina y cerca de un 95% siliciclástica. Sus facies varían verticalmente con gran frecuencia, evolucionando de condiciones intertidales a pelágicas, aunque mayoritariamente representan una sedimentación en plataformas someras. Se supone para este periodo la existencia de dos áreas fuentes para la cuenca, una situada en el SW (Zona Centro-Ibérica) y otras al NE, el Macizo Cantabro-Ebroico. La actividad de estos umbrales no fue constante durante el Devónico lo que produjo variaciones en la subsidencia y en el suministro de materiales detríticos (Carls, 1988; Gozalo, 1990).

Para abordar el estudio se han elegido dos

afloramientos que se caracterizan por su continuidad estratigráfica y el amplio conocimiento lito y bioestratigráfico que se tiene de ellos, quedando representados en estos materiales de forma completa los periodos Gedinnense inferior-Emsiense superior y Frasnense-Fameniense.

En el primer perfil estudiado, situado al SE de la población de Badules (Zaragoza), la serie, de unos 1500 m de potencia, se presenta en continuidad sedimentaria con el Silúrico y representa de forma completa el Devónico inferior (Gedinnense inf.- Emsiense sup.). El segundo perfil estudiado se encuentra al N de Tabuena (Zaragoza), con una potencia de 1350 m, y abarca el Devónico superior (Frasnense inf.- Fameniense sup.) Estos dos afloramientos forman parte de la Unidad estructural de Herrera y se encuentran dentro la denominada Zona Cantábrica de la Cordillera Ibérica (Fig.1)

La serie de Badules está constituida fundamentalmente por pelitas, con intercalaciones de grauwas y presenta, en su mitad inferior (formación Luesma), algunos niveles potentes de cuarcitas con oolitos ferruginosos y niveles de

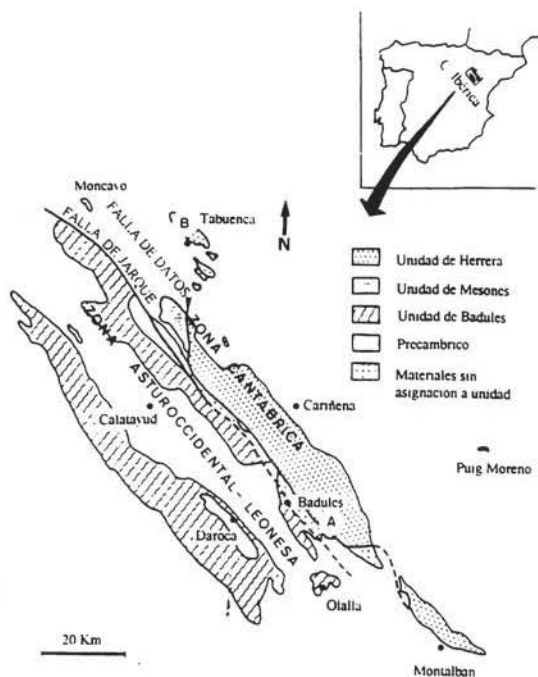


Figura 1: Localización geográfica y geológica de las Cadenas Ibéricas según Gozalo & Liñan, (1988), con la situación de los perfiles estudiados. A: Perfil de Badules, B: Perfil de Tabuena.

fosforita, mientras que en sus tramos medio y superior (formaciones Nogueras, Santa Cruz y Mariposas) aparecen algunos niveles carbonatados (Carls, 1967). La serie de Tabuena está formada principalmente por cuarcitas y pelitas con intercalaciones de grauwacas, que constituyen las formaciones Ródanas, Bolloncillos y Hoya definidas por Gozalo (1990). Las pelitas, en los dos perfiles estratigráficos, presentan frecuentemente coloraciones oscuras. El Devónico medio no se ha muestreado ya que no hay una secuencia estratigráfica continua establecida.

Métodos

Se han estudiado un total de 60 muestras de

los niveles detríticos de los dos perfiles estratigráficos citados, habiendo muestreado de forma más detallada los niveles de grano fino.

Se han analizado las muestras por difracción de rayos-X (XRD), método del polvo cristalino. A cada una de ellas se les ha realizado un análisis semicuantitativo, tanto de muestra global como de los agregados orientados de sus respectivas fracciones limo y arcilla. Estas fracciones se han obtenido por sedimentación tras un ataque ácido, con HCl 0.3N, para eliminar carbonatos. Los difractogramas se obtuvieron en un equipo Philips 1710 con monocromador de grafito, rendija automática y radiación Cu K α . Para los análisis semicuantitativos se utilizaron las intensidades relativas de las reflexiones características de las fases y los poderes

reflectantes de Schultz (1964) y Barahona (1974). Por otra parte, se han determinado los parámetros cristaloquímicos de interés de los filosilicatos presentes en las fracciones finas: espaciados basales, b_0 , índices de cristalinidad (Kubler, 1968) y politipos de las ilitas, y b_0 y el grado de ordenamiento de las caolinitas mediante el método de Hinckley (1963). Los espaciados basales de las ilitas se midieron sobre la reflexión basal de 5° orden, aproximadamente 2Å , en los agregados orientados solvatados con etilén-glicol, utilizando el cuarzo como estándar interno, mediante un programa que fija el máximo de la reflexión a intervalos angulares regulares durante periodos de tiempo iguales, en las siguientes condiciones: tamaño de paso entre puntos $0.005^\circ 2\theta$, tiempo de medida 1 seg., número de pasos 801 y tiempo de barrido 961 seg., en el intervalo angular entre 42° y $46^\circ 2\theta$. La medida de los b_0 se realizó sobre las reflexiones 060, utilizando porta muestras de carga lateral y polvo de silicio metálico como estándar interno, registrando a una velocidad de papel de $40\text{mm}/^\circ 2\theta$, velocidad de $2^\circ/\text{minuto}$ y constante de tiempo 1. Los índices de cristalinidad se han medido sobre la reflexión basal de 1° orden, en agregados orientados tratados con etilén-glicol, registrando una velocidad de $2^\circ/\text{minuto}$, velocidad de papel $50\text{mm}/1^\circ 2\theta$ y constante de tiempo 1. El porcentaje del politipo $2M_1$ se determinó a partir de la relación entre las reflexiones 2.80 y 2.58Å como describen Maxwell & Hower (1967).

Se han realizado análisis químicos de los filosilicatos presentes mediante una microsonda electrónica CAMECA SX50, en los servicios técnicos de la Universidad de Oviedo en las siguientes condiciones: 15 kV de voltaje, 5 nA de intensidad, un tamaño de haz de 5μ y un tiempo de medida de 10 seg. para cada elemento excepto para el Na que fue de 20 seg. Asimismo se analizaron por fluorescencia de rayos-x (XFR) los elementos mayores de 8 muestras correspondientes a fracciones $<2\mu$ de pelitas, en los laboratorios X-RAL Assay (Canadá).

Resultados

En las figuras 2 y 3, se muestran los perfiles esquemáticos de las dos series estudiadas. En estas figuras se ha representado únicamente la composición mineralógica de la muestra global y de la fracción arcilla de una selección de muestras representativas del conjunto de las estudiadas.

Los resultados del análisis mineralógico semicuantitativo por DRX han permitido diferenciar los tres tipos litológicos: pelitas, grauwas y cuarzoarenitas. Se han considerado cuarzoarenitas las que contienen menos del 5% de minerales de la arcilla, grauwas las que contienen entre 5-40% y pelitas, aquellas cuyo contenido en minerales de la arcilla supere estos porcentajes. Esta clasificación está acompañada por una disminución en el tamaño de grano.

La composición mineralógica media de estos tres tipos litológicos se presenta en la tabla 1, en la que se refleja separadamente la clorita del resto de minerales de la arcilla. En ella se aprecia la covariación negativa del cuarzo y minerales de la arcilla que constituyen las fases mayoritarias de las rocas. Como fases minoritarias se encuentran además calcita, presente en grauwas y pelitas en mayor proporción en las primeras, y feldespatos, únicamente detectados en las rocas de grano más fino.

Bajo el encabezamiento minerales de la arcilla se representan diversos porcentajes de ilita y caolinita, que son los únicos filosilicatos detectados en las fracciones finas de las rocas. En las tablas 2 y 3 se recogen los valores medios de sus porcentajes relativos en las fracciones limo y arcilla de grauwas y pelitas, así como los parámetros cristaloquímicos de interés.

La ilita es la fase predominante en la fracción arcilla de pelitas y grauwas, y aunque sus porcentajes relativos descienden al aumentar el tamaño de grano de la fracción considerada, sigue dominando en la fracción limo de pelitas mientras que alcanza porcentajes similares a los de caolinita en la fracción limo de grauwas. Además presentan una baja expandibilidad,

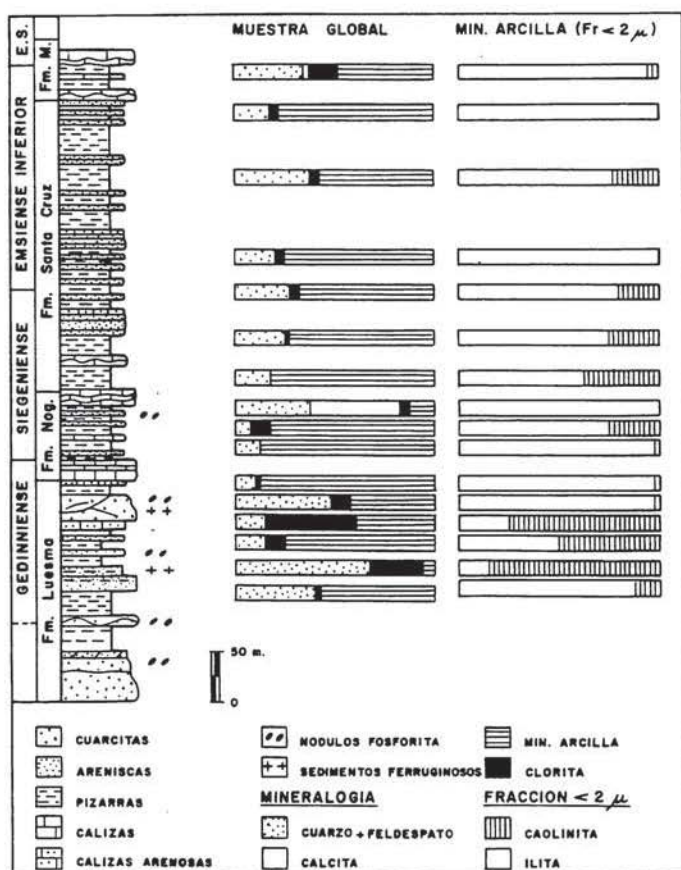


Figura 2: Perfil esquemático de la serie de Badules (Carls & Gandl, 1967), indicando la mineralogía global y de la fracción arcilla.

determinando, según describe Srodon (1984), que, en la fracción arcilla, el componente íltico está constituido por mezclas de ilitas e interestratificados ISII, con un contenido en esmectita siempre inferior al 15%.

No se ha observado ningún tipo de tendencia en la variación del índice de cristalinidad de las ilitas a lo largo de la columna estratigráfica. En las pelitas, los índices de cristalinidad más frecuentes varían entre $0.23-0.25^{\circ} 2\theta$ en la fracción limo y entre $0.41-0.49^{\circ} 2\theta$ en la fracción arcilla, mientras que en las areniscas va-

rían entre $0.22-0.24^{\circ} 2\theta$ en la fracción limo y $0.30-0.35^{\circ} 2\theta$ en la fracción arcilla.

El parámetro b_0 de las ilitas muestra una escasa variación tanto en cualquier de las fracciones de las pelitas como al comparar sus respectivos valores medios, que indican composiciones moscovíticas, mientras que en las grauwacas sus rangos de variación dentro de cada fracción son más amplios y sus respectivos valores medios, muy similares, indican una composición claramente fengítica (Guidotti et al., 1989).

Tabla 1: Composición mineralógica media (DRX) de los tres tipos litológicos estudiados. Q: Cuarzo, Fto: Feldespato, Cal: Calcita, M.Ar: Minerales de la Arcilla.

	Q	Fto	Cal	Clo	M.Ar
Pelitas (n=45)	16.7 (8.4)	1.4 (1.9)	1.2 (3.8)	3.8 (5.3)	70 (3.7)
Grauwacas (n=10)	54.4 (13.8)	-	9.2 (8.4)	10 (13.6)	23.4 (11.1)
Cuarzoarenitas (n=5)	95.5 (3.2)	-	-	1.5 (2.1)	2.5 (1.7)

El grado de variabilidad de los espaciados basales de las ilitas es muy similar al comentado para los b_0 , escaso en las fracciones de pelitas y más amplio en las de grauwacas y con valores medios similares dentro de cada tipo de roca. En este caso los valores son algo superiores para las pelitas, aunque todas ellas indican bajos grados de paragonitización (Guidotti, 1984).

En la tabla 4 se presentan las composiciones químicas de ilitas deducidas a partir de los parámetros cristalocquímicos, tal como describen Guidotti (1984) y Guidotti et al, (1989).

El porcentaje medio del politipo $2M_1$ (Maxwell & Hower, 1967) es bajo, notándose un incremento de la presencia de ilitas $2M_1$ en las grauwacas respecto a las pelitas y un ligero incremento en las fracciones limo respecto a las fracciones arcilla en las dos litologías estudiadas.

Tabla 2: Porcentajes de ilita en las fracciones finas de pelitas y grauwacas, y sus parámetros cristalocquímicos. %: porcentaje en ilita, I.C.: índice de Cristalinidad, E.B.: espaciado basal. Entre paréntesis la desviación estándar.

	Fracción Limo					Fracción Arcilla				
	%	I.C.	b_0	E.B.	% $2M_1$	%	I.C.	b_0	E.B.	% $2M_1$
Pelitas (n=45)	63.8 (33.7)	0.29 (0.14)	8.990 (0.009)	9.971 (0.009)	18 (10)	72.5 (25.0)	0.44 (0.09)	8.995 (0.009)	9.980 (0.009)	8 (10)
Grauwacas (n=10)	49.8 (33.7)	0.28 (0.06)	9.032 (0.042)	9.956 (0.026)	25 (5)	66.2 (33.6)	0.33 (0.10)	9.034 (0.043)	9.959 (0.032)	22 (6)

La **caolinita** presenta índices de Hinckley superiores a la unidad, lo que indica que se trata de caolinitas ordenadas, y por otra parte, no se observan variaciones sistemáticas en este índice a lo largo de la columna estratigráfica. El valor de este parámetro es algo inferior y con menor rango de variación en la fracción arcilla que en la fracción limo de las pelitas.

El parámetro b_0 de la caolinita presenta pocas variaciones, con valores medios muy semejantes en las dos fracciones.

El estudio por **microscopía petrográfica** se ha centrado en las rocas de grano más grosero. En general presentan texturas irregulares, con una baja granoclasificación. El esqueleto está formado fundamentalmente por cuarzo y pequeñas cantidades de feldespato con morfologías angulosas e irregulares, circón, turmalina, rutilo y también aparecen micas blancas y otros filosilicatos con características ópticas similares a las de biotita, generalmente alteradas a cloritas, ambas detríticas. Se observan dos tipos distintos de cementaciones que no se reparten homogéneamente por el perfil, un cemento carbonatado de composición calcítica rica en hierro, y una cementación por óxidos de hierro (hematites).

Análisis químicos

Los resultados de los análisis químicos por microsonda electrónica de cristales de caolinita y de clorita han permitido deducir las siguientes formulas estructurales medias:

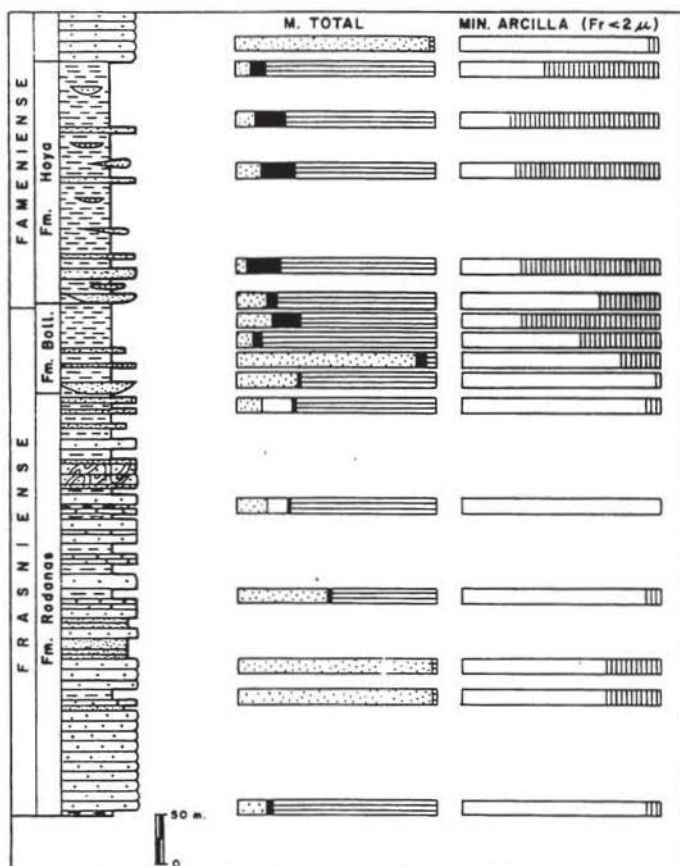


Figura 3: Perfil esquemático de la serie de Tabuena (Gozalo, 1990), indicando la mineralogía global y de la fracción arcilla. Leyenda en la fig.2.

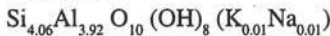
Tabla 3: Parámetros cristalquímicos de la caolinita. I.H.: índice de Hinckley, n.d.: no determinado. Entre paréntesis la desviación estándar.

	Fracción Limo		Fracción Arcilla	
	I.H.	b_0	I.H.	b_0
Pelitas (n=45)	1.79 (0.61)	8.934 (0.006)	1.68 (0.45)	8.935 (0.009)
Grauwacas (n=10)	1.89 (0.57)	n.d.	n.d.	n.d.

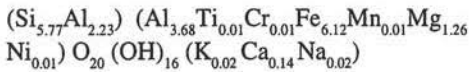
Tabla 4: Composición química de las ilitas determinada a partir de sus parámetros cristalquímicos (Guidotti, 1984; Guidotti et al., 1989). Fe+Mg, Al y Si deducido para 22 oxígenos y la relación Na/(Na+K) en %.

		Fe+Mg	Al	Si	Na/(Na+K)
		Pelitas	20 μ -2 μ	-	6.16
	<2 μ	0.04	5.97	5.98	8.4
Grauwacas	20 μ -2 μ	0.88	4.53	6.54	16.9
	<2 μ	93	4.46	6.57	15.9

Caolinita:



Clorita:

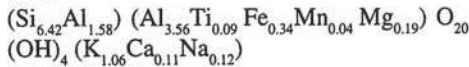


Por tanto, estas últimas presentan una composición media que permite clasificarlas como chamositas.

Con los resultados obtenidos en los análisis por FRX de las fracciones arcilla de las pelitas (Tabla 5) se operó del modo siguiente: a partir de dos de estas muestras con más de un 95% en illita se dedujo la composición de las illitas, mientras que la de las caolinitas se dedujo a partir de la media de 6 muestras en las que los contenidos en illita y caolinita eran semejantes, ponderando los % relativos de ambas fases y asumiendo para la illita la composición deducida anteriormente.

Las formulas estructurales medias deducidas por este método son:

Illita:



Caolinita:

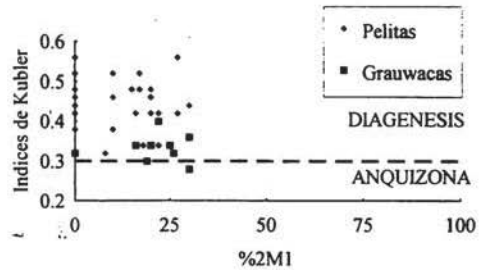
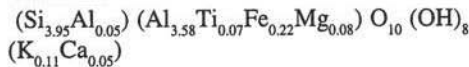


Figura 4: Relación entre el %2M₁ y el índice de cristalinidad de las illitas de las fracciones <2μ de pelitas y grauwacas.

Discusión

Los resultados del análisis mineralógico confirman el carácter principalmente detrítico de los materiales estudiados. El cuarzo constituye básicamente el esqueleto de las rocas de grano más grueso y las características morfológicas y texturales de la mayoría de los cristales indican, que se trata de un mineral heredado de un área fuente cercana. Además los porcentajes relativamente altos de esta fase en las grauwacas y cuarzoarenitas sugieren la posibilidad de que el área fuente primitiva fuese de naturaleza ácida. En estas rocas, como componentes formados a partir de procesos postsedimentarios, aparecen dos tipos de ce-

Tabla 5: Composición mineralógica media (DRX) y análisis químicos (FRX) de fracciones <2μ de pelitas. Q: Cuarzo, Il: Illita, Ca: Caolinita.

	Q	Il	Ca	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	H ₂ O
D-1	<5	95	<5	45.5	27.2	6.95	0.82	0.93	0.85	0.62	5.21	0.36	0.66	9.7
D-9	5	28	67	41.6	30.9	8.21	0.68	0.74	0.82	0.28	2.12	0.14	0.09	14.2
D-11	<5	30	67	43.5	32.0	6.13	0.60	0.70	1.00	0.13	2.57	0.17	0.04	12.9
D-13	<5	43	74	42.2	31.0	7.02	0.57	0.74	0.97	0.10	1.94	0.26	0.04	14.3
D-14	5	41	54	44.0	31.6	5.36	0.48	0.62	0.94	0.11	2.79	0.21	0.02	12.9
D-22	<5	48	49	40.8	31.6	7.94	0.65	0.64	0.83	0.20	3.32	0.29	0.03	12.3
D-23	7	57	36	41.6	30.2	8.29	0.61	0.75	0.89	0.16	3.64	0.20	0.14	12.3
D-25	<5	98	<5	44.5	30.4	5.66	0.70	0.84	0.89	0.23	6.35	0.13	0.02	9.0

mentos: calcítico y de óxidos de hierro. El cemento carbonatado ha reemplazado probablemente parte de los componentes detríticos, tal como indican los bordes de reacción entre el cuarzo y éste.

Respecto a los filosilicatos, las fases presentes en grauwacas y pelitas son illita, caolinita y clorita, aunque la clorita no aparece en las fracciones finas debido a su mayor tamaño de grano, lo que sugiere que se trata de una fase heredada.

La caolinita está presente en todos los materiales devónicos estudiados en cantidades significativas y sus porcentajes relativos aumentan con el tamaño de grano de la fracción y de la roca considerada, lo que unido al alto grado de ordenamiento que presenta sugiere que se trata de una fase heredada y, por lo tanto, formada en un área fuente sometida a procesos de meteorización intensa y con buen drenaje que facilitase la lixiviación de los elementos más móviles. Posteriormente fue transportado como material detrítico hasta la zona de plataforma somera de la cuenca marina en que se depositó.

La presencia de caolinita detrítica está abundantemente citada en cuencas continentales y en los bordes de cuencas marinas, hasta donde ha sido arrastrada desde zonas continentales donde se había formado bajo un clima cálido y húmedo, en condiciones de meteorización química intensa (procesos de lateritización). Las partículas de caolinita presentan generalmente mayor tamaño de grano que los otros minerales de la arcilla por lo que no son llevados hasta zonas de alta mar (Dunoyer de Segonzac, 1969).

La illita es la otra fase presente en las fracciones finas de las rocas estudiadas, y, por tanto, presenta una distribución opuesta a la caolinita. Sus parámetros más sensibles a los procesos sedimentarios, índices de cristalinidad y espaciados basales, aumentan al disminuir el tamaño de grano de la roca y de la fracción considerada. De ambos parámetros, el índice de cristalinidad parece ser el más sensible ya que

su variación es notable al pasar de una fracción a otra dentro del mismo tipo de roca así como al comparar las fracciones arcilla de los dos tipos de rocas estudiadas pudiendo sus valores reflejar el diferentes grado de alteración a que han estado sometidas. Los espaciados basales únicamente varían de un modo significativo al comparar rocas distintas, lo que podría estar condicionado por la variación concomitante del parámetro b_0 , aunque no habría descartar los efectos de una posible sustitución del K^+ interlamina por iones H_3O^+ durante el proceso sedimentario (White, 1960) que justificaría el ligero aumento que se aprecia en las respectivas fracciones arcilla. La presencia de illitas con politipo $2M_1$, cuyos porcentajes aumentan en las grauwacas respecto a las pelitas, así como en las fracciones más groseras de las dos litologías, indica la existencia de illitas detríticas. No obstante, el politipo dominante en todas las rocas y fracciones es el $1Md$ que podría haberse originado en el área fuente por erosión y meteorización (Yoder & Eugster, 1954; Velde, 1965), como producto intermedio de la alteración de feldespato potásico a caolinita (Garrels & Howard, 1959) y en ambos casos sería un mineral heredado, o más probablemente que se tratase de una fase diagenética producida por agradación de otros filosilicatos tales como esmectitas o incluso caolinitas.

El otro parámetro estudiado, el b_0 , normalmente no experimenta modificaciones durante los procesos sedimentarios, como refleja el hecho de que sus valores sean prácticamente idénticos en las dos fracciones de cada tipo de roca y, por ello, se suele utilizar como indicador del área fuente de los sedimentos, especialmente el de la fracción limo. Sin embargo, en los materiales devónicos las diferencias entre el b_0 de las illitas de grauwacas y pelitas son muy notables, aunque el rango de variación en las grauwacas es tan amplio que incluye los valores encontrados en las pelitas. Una posible explicación sería considerar que el área fuente de grauwacas y pelitas fuese diferente composicionalmente, con micas más ricas en

hierro para las grauwacas, aunque otra alternativa sería considerar que la distribución de esos valores se debe a la intensidad de la meteorización sufrida por los materiales más finos, las pelitas, que han permitido la removilización parcial del K interlaminar y en consecuencia un reajuste en la rotación de las capas tetraédricas para su acoplamiento en la octaédrica que ocasiona una disminución del parámetro b_0 (Radoslovich & Norrish, 1962). La mayor homogeneidad de los valores del b_0 y espaciados basales de illita en las fracciones de pelitas probablemente sean consecuencia de los efectos diagenéticos producidos en un sistema netamente más cerrado que el de las grauwacas, lo que conduciría a composiciones más homogéneas.

Respecto al grado de evolución diagenética o metamórfica de estos materiales, los indicadores habitualmente utilizados son las asociaciones mineralógicas presentes y la variación de algunos parámetros cristalocósmicos, de los que el más usual es el índice de cristalinidad de las illitas.

En nuestro caso la presencia de caolinita ya indicaría que la diagénesis experimentada por estos materiales devónicos no alcanzaría la diagénesis profunda. Kubler (1968) establece que la presencia de caolinita es posible hasta lo que él denomina zona diagenética 3, ya que según este autor esta fase mineral desaparece en la última zona correspondiente a la diagénesis, la zona 4. Se ha citado ampliamente en la bibliografía que durante el enterramiento de las series sedimentarias la caolinita desaparece de las paragénesis de minerales de la arcilla por diversas razones: combinación con Mg que provenga de dolomita desestabilizada (Muffler & White, 1969); combinación con otras fases para formar illita más clorita (Boles & Frank, 1979) o minerales interestratificados (Hower et al., 1976); combinación con cuarzo para producir pirofilita, a T° cercanas a 275°C y a $P=1-2\text{Kb}$ (Winkler, 1964).

Se ha observado que la T° y profundidad a la que la caolinita es eliminada varía de una

secuencia de rocas a otra, esta variabilidad apoya la hipótesis de que no hay una única causa de la inestabilidad de la caolinita (Dunoyer de Segonzac, 1969). El rango de T° que se ha citado en diversos trabajos a los que se produce esta desaparición varía entre 80°C (Dunoyer de Segonzac, 1969) y 200°C (Winkler, 1964).

Esta variabilidad de la estabilidad de la caolinita en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ha sido objeto de numerosas investigaciones experimentales, Velde & Kornprobst (1969) indican que la transformación de caolinita en pirofilita y andalucita se efectúa a $T^{\circ} \sim 300^{\circ}\text{C}$ y prácticamente independiente de la P, aunque en realidad este sistema nunca se da en condiciones diagenéticas. Los sedimentos evolucionan con soluciones intersticiales, soluciones básicas, concentradas, ricas en álcalis y alcalinotérreos. La presencia de K^+ y Mg^{2+} asegura la ilitización y la cloritización de los materiales arcillosos (Long & Neglia, 1968) dando lugar a las facies illita-clorita de la anquizona. En definitiva, el aumento de la concentración de K^+ en las soluciones y el aumento del pH, rebajan fuertemente la T° de equilibrio caolinita-mica, realizándose incluso a T° cercanas a los 100°C , por lo que en la diagénesis profunda las soluciones salinas aseguran la ilitización sistemática de la caolinita ya que alcanzan y sobrepasan la T° de 200°C .

Por otra parte, el hecho de que el otro filosilicato que aparece asociado a la caolinita en la fracción más fina de las pelitas es la illita, predominantemente del politipo 1Md y con cristalinidades bajas, correspondientes a la zona diagenética de Kisch (1990), parece indicar que el grado evolutivo postdeposicional alcanzado por estos materiales ha sido escaso, muy probablemente inferior al límite de la anquizona.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido subvencionado por el proyecto PCB 1192 (CONAI, Diputación General de Aragón). Los autores quieren agradecer al Dr. F. Nieto la revisión crítica del ma-

nuscrito y las sugerencias aportadas que han permitido mejorar su contenido.

Referencias

- Barahona, E. (1974): Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doc. Univ. Granada, Granada, España, 398 pp.
- Boles, J.R. & Franks, S.G. (1979): Clay diagenesis in Wilcox sandstones of southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. *Jour. Sed. Petr.*, **49**, 55-70.
- Carls, P. (1988): The Devonian of Celtiberia (Spain) and Devonian paleogeography of SW Europe. in «Devonian of the world», *Canad. Soc. Petrol. Geol. Mem.*, **14**, 421-466, McMillan N.J., Embry, M.F. & Glass, D.J. (eds.), (Proc. 2nd Intern. Symp. Devonian System, Calgary, 1987).
- _____ & Gandl, J. (1967): The lower Devonian of the Eastern Iberian Chains (NE Spain) and the distribution of its Spiriferacea, Acastavinae and Astero-pyginae. *Intern. Symp. Devonian System. Calgary*, **2**, 453-464.
- Dunoyer de Segonzac, G. (1969): Les minéraux argileux dans la diagenèse passage au métamorphisme. *Mem. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.*, **29**, 320 p., Strasbourg.
- Garrels, R.M. & Howard, P. (1959): Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure. *Clays Clay Min.*, **6**, 68-88.
- Gozalo, R. (1990): Geología y paleontología (ostracodos) del Devónico superior de Tabuena (NE de la Cadena Ibérica Oriental). Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 297 pp.
- _____ & Liñan, E. (1988): Los materiales hercínicos de la Cordillera Ibérica en el contexto del Macizo Ibérico. *Est. Geol.*, **44**, 399-404.
- Guidotti, Ch. V. (1984): Micas in metamorphic rocks. in «Micas», *Rev. in Mineralogy*, **13**, 357-467. Ed., S.W. Bailey. Min. Soc. of Am.
- Guidotti, C.V., Sassi, F.P., Blencoe, J.G. (1986): Compositional controls on the a and b cell dimensions of $2M_1$ muscovite. *Eur. J. Mineral.*, **1**, 71-84.
- Hinckley, D. N. (1963): Variability in «crystallinity» values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.*, **11**, 229-235.
- Hower, J., Eslinger, E.V., Perry, E.A. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **87**, 725-737.
- Kisch, (1990): Calibration of the anchizone: a critical comparison of illite «crystallinity» scales used for definition. *J. Metamorphic. Geol.*, **8**, 31-46.
- Kubler, B. (1968): Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. *Bull. Centre Rech. Pau- S.N.P.A.*, **2**, 385-397.
- Long, G. & Neglia, S. (1968): Composition de l'eau interstitielle des argiles et diagenèse des minéraux argileux. *Rev. Inst. Fr. Pétrol.*, **23**, 53-69.
- Maxwell, D.T. & Hower, J. (1967): High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the precambrian belt series. *The Am. Mineralogist*, **52**, 843-857.
- Muffler, L.J.P. & White, D.F. (1969): Active metamorphism of Upper Cenozoic sediments in the Salton Sea geothermal field and the Salton trough, Southeastern California. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **80**, 157-182.
- Radoslovich, E.W. & Norrish, K. (1962): The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates II. Regression relations. *Amer. Min.*, **47**, 599-604.
- Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from x-ray

- and chemical data for Pierre shale. *U.S. Geol. Profes. Paper.*, **391-c**, 31 p.
- Srodon, J. (1984): X-ray identification of illitic materials. *Clays Clay Mineral.*, **32**, 337-349.
- Velde, B. (1965): Experimental determination of muscovite polymorph stabilities. *Amer. Min.*, **50**, 436-449.
- _____ & Kornprobst, J. (1969): Stabilité des silicates d'alumine hydratés. *Contr. Min. Petr.*, **21**, 63-74.
- White, J.L. (1960): Influencia of potassium content on intensities of basal reflections and bidimension of dioctahedral micas. *Jour. Paper. Univ. Indiana*, **3581**, 35-44.
- Winkler, H.G.F. (1964): Das T.P. Feld der diagenese und niedrigtemperierten metamorphose auf grund von mineralreaktionen. *Bertr. Min. Petr.*, **10**, 70-93.
- Yoder, M.S. & Eugster, H.P. (1954): Syntheses and stability of the muscovites. *Amer. Min.*, **39**, 350-351.

Recibido: Septiembre 1994

Acceptado: Mayo 1995

Estudio mineralógico y petrográfico de algunos afloramientos de arenas pliocenas y cuaternarias de la cuenca baja del río Guadalete y zonas próximas (SO de España).

J.P. MORAL CARDONA, A. SÁNCHEZ BELLÓN, F. LÓPEZ-AGUAYO, M.A. CABALLERO y J.L. GONZÁLEZ CABALLERO*.

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Cádiz. Aptdo. 40, 11510 Puerto Real, Cádiz.
*Dpto. de Bioestadística de la Universidad de Cádiz. Aptdo 40, 11510 Puerto Real, Cádiz.

Abstract: Three types of Pliocene to Quaternary sands from the lower basin of the Guadalete river and nearby areas have been mineralogical and petrographically distinguished:

- Quartz-arenites, present in the Arcos-San José del Valle sector, with an stable heavy mineral association (zircon, tourmaline, and rutile), corresponding to channelized-fluvial sources and alluvial-fans deposits.

- Arkoses lithics-subarkoses, present in the Jerez-Lebrija sector (andalusite, staurolite and epidote as the more representative heavy minerals), belonging to the transitional between continental to marine environments.

- Sands of the Guadalete terraces, with a notably presence of carbonates, have an heavy minerals association in which epidote, garnet, andalusite and zircon predominate.

Multivariant factorial analysis of the mineralogical data allows-us to distinguish a Factor that strongly associates monocrystalline-quartz, zircon, tourmaline and rutile. This Factor may be indicative of the sediments maturity degree.

Source-rock composition is considered as the main control for the differences found between the various sand types in the area. The main probably source-areas would be the Meseta and the Campo de Gibraltar Units.

Key words: Sand, mineralogy, heavy minerals, maturity, Guadalete river.

Resumen: Se han estudiado diferentes afloramientos de arenas que son objeto de explotación en la cuenca baja del río Guadalete y zonas próximas, cuyas edades comprenden el Plioceno y el Cuaternario, con la idea de caracterizarlas desde el punto de vista mineralógico y petrográfico. Los resultados obtenidos han permitido diferenciar tres tipos de arenas que se localizan en sectores delimitados geográficamente :

- Cuarzoarenitas que se sitúan en el sector Arcos-San José del Valle, con una asociación de minerales pesados formada por circón, turmalina y rutilo. Corresponden a depósitos de medios fluviales y abanicos aluviales.

- Arcosas líticas-Subarcosas, con andalucita, estauroлита y epidota como minerales pesados más representativos. Estos materiales forman parte de depósitos de medios mixtos y se localizan en el sector Jerez-Lebrija.

- Arenas de las terrazas del Guadalete, en las que hay que resaltar la presencia de carbonatos y una asociación de minerales pesados formada por epidota, granate, andalucita y circón.

El análisis multivariante de factores realizado a partir de los datos mineralógicos permite distinguir una correlación positiva entre cuarzo monocristalino, circón, turmalina y rutilo que puede ser indicativa del grado de madurez de los sedimentos.

Se considera que la procedencia ha sido el factor determinante de las diferencias entre los tipos de arenas, siendo las principales áreas fuentes la Meseta y las Unidades del Campo de Gibraltar.

Palabras Clave: Arena, mineralogía, minerales pesados, madurez, terrazas río Guadalete, Plioceno, Cuaternario.

Introducción.

En el curso del río Guadalete y áreas próximas existen diversos afloramientos de materiales detríticos, de edad Plioceno y Cuaternario, en los que se localizan numerosas explotaciones de arenas y gravas. El volumen de dichas explotaciones es muy importante, sobre todo las arenas silíceas que constituyen la práctica totalidad de la producción andaluza y el 21% del valor de la producción nacional.

Los objetivos del presente trabajo fueron describir los principales tipos de arenas que existen en la zona, sus diferencias más significativas y dar una primera aproximación de las causas de tales diferencias.

Marco geológico.

La cuenca del río Guadalete (Fig.1) forma parte de dos regiones naturales de la provincia de Cádiz, la Campiña y la Sierra Norte, que a su vez están comprendidas dentro de dos entidades geológicas mayores, la Depresión del Guadalquivir y las Cordilleras Béticas, respectivamente.

La Sierra Norte está formada por materiales que pertenecen a las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas, concretamente al Subbético Medio, Penibético y a las Unidades del Campo de Gibraltar. De estos tres dominios, el que presenta mayor desarrollo en la cuenca alta del río Guadalete es el Subbético Medio que constituye gran parte de los relieves de la Sierra de Grazalema (Hoppe, 1968).

La Campiña comprende la mayor parte del

curso medio y bajo del río Guadalete y está constituida principalmente por "albarizas" o moronitas (margas blancas con diatomeas de edad Mioceno inferior y medio), y calcarenitas y margas azules del Mioceno superior, sobre los que existen retazos de niveles arenosos, cuya edad comprende el Plioceno y el Cuaternario (Viguier, 1974; Mabeoone, 1963), en los que se localizan los yacimientos arenosos estudiados.

La localización geográfica de las arenas estudiadas permite distinguir tres sectores con características propias:

- Sector Arcos-San José del Valle.- El paquete arenoso objeto de explotación presenta potencias de 10 a 15 metros (Fig.2) y corresponde a medios fluviales (Arcos y Alcornocales) y abanicos aluviales (San José del Valle), como se puede deducir de las características de sus series estratigráficas y de las estructuras sedimentarias que presentan (Moral, 1994).

- Sector Jerez-Lebrija. Los niveles arenosos, con potencias de 12 a 15 metros, están constituidos por arenas blanco-amarillentas y hacia el techo se intercalan niveles de lutitas verdes que contienen ostreidos (*crassostrea*) de gran tamaño. En conjunto, estos niveles corresponden a depósitos de medios de transición, su sustrato lo constituyen arenas con pectínidos y margas azules del Plioceno superior y/o medio (Viguier, 1974) y su techo una serie lacustre formada por margas con sepiolita y paligorskita (Galán & Castillo, 1984) y calizas con sílex (Fig.3). Esta superposición de medios refleja la regresión generalizada que se dió en esta zona a partir del Mioceno superior (Benkhelil, 1976).

- Terrazas del Guadalete, discordantes so-

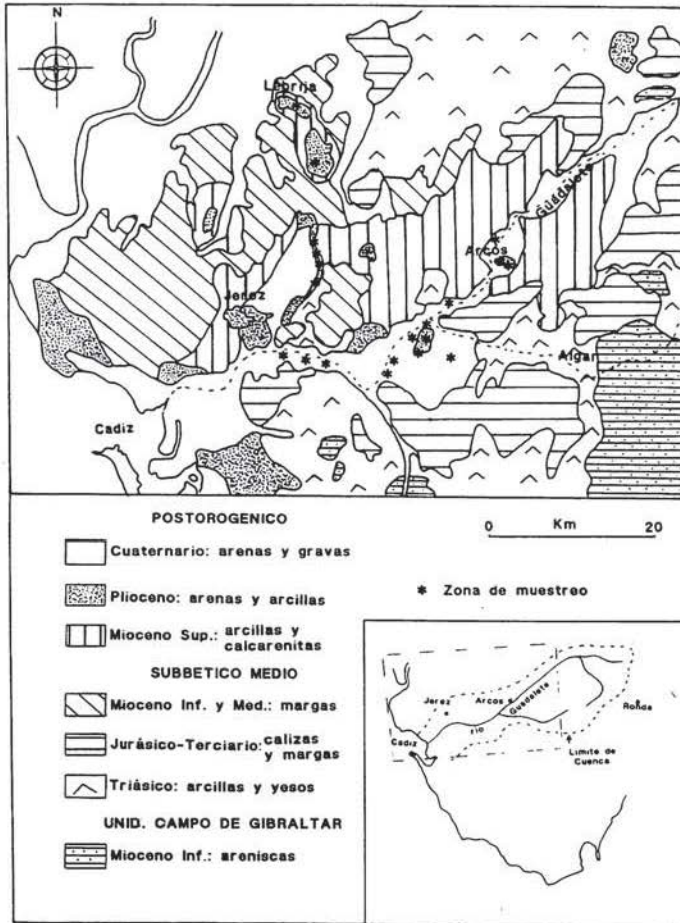


Figura 1: Localización geográfica, geología de la zona y situación de los afloramientos muestreados. Geología modificada de Gutiérrez Mas *et al.* (1991).

bre el resto de formaciones, corresponden a depósitos cuaternarios. Afloran constituyendo una orla a ambos lados del cauce actual y su serie está formada por intercalaciones de niveles de gravas y arenas (Fig.4). En las diferentes series levantadas se observa un predominio de las gravas en las terrazas más antiguas.

Materiales y métodos.

Se han levantado 20 perfiles estratigráficos,

tomándose sistemáticamente un total de 149 muestras de los niveles arenosos en las explotaciones seleccionadas y, en su caso, de las intercalaciones lutíticas observadas (Fig. 1).

La determinación mineralógica se realizó mediante DRX, en un difractorémetro Phillips modelo PW 1830, estudiándose la muestra total en polvo desorientado y los minerales de la arcilla en agregados orientados de la fracción $<20\mu\text{m}$. La abundancia relativa de los diferentes minerales, tanto de la muestra global como

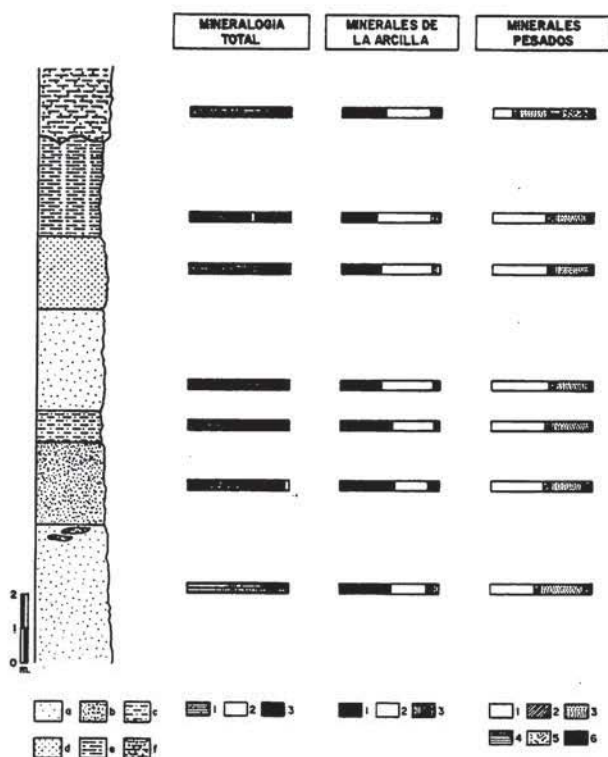


Figura 2: Litología y mineralogía de la serie de Arcos. a: arenas blancas; b: arenas amarillas; c: arenas y arcillas verdes; d: arenas beige; e: arcillas verdes; f: arenas rojas. Mineralogía total.- 1: cuarzo; 2: feldesp. potásico; 3: filosilicatos. Minerales de la arcilla. 1: esmectita; 2: illita, 3: caolinita. Minerales pesados.- 1: circón; 2: rutilo; 3: turmalina; 4: andalucita; 5: granate; 6: estauroilita.

de la fracción fina ha sido estimada mediante la medición del área de la reflexión adecuada para cada mineral y usando los poderes reflectantes de Schultz (1964) y Barahona (1974). Los minerales pesados se estudiaron con microscopio, previa separación de la fracción pesada de las arenas.

En el estudio óptico de la arena se utilizaron láminas delgadas, tiñéndose los feldespatos mediante el método de Hutchinson (1974).

El tratamiento estadístico de los datos se ha realizado aplicando en análisis de factores multivariante en modo R, tal como fue desarrollado por Imbrie y Van Andel (1964) y recogido

por Jöreskog *et al.* (1974), ya que permite una interpretación de los datos mediante la reducción de la complejidad del tratamiento al considerar solo un pequeño número de factores, que explican gran parte de la variabilidad del sistema.

Resultados.

a) Mineralogía de las arenas.-

La diferente localización de las series estudiadas comporta una individualización que se traduce en diferencias relativas a los compo-

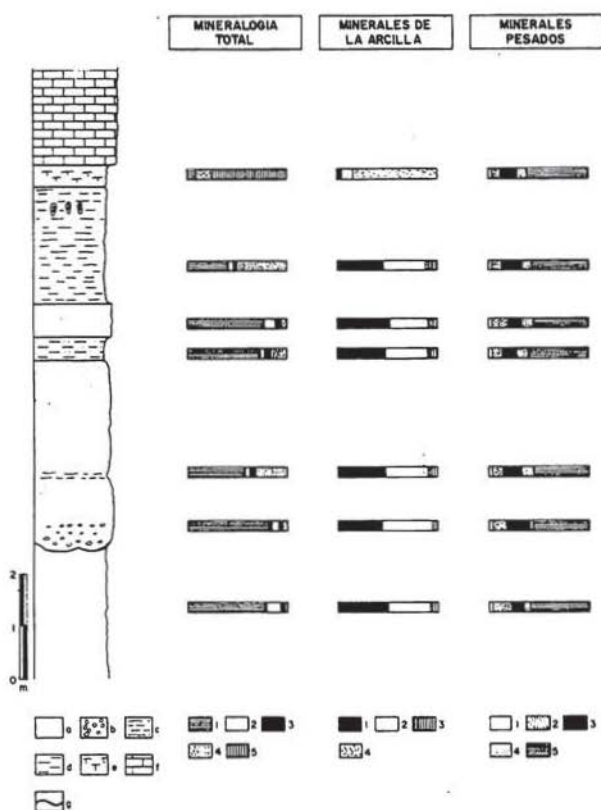


Figura 3: Serie estratigráfica y mineralogía del sector Jerez-Lebrija. a: arenas; b: gravas; c: arcillas; d: arenas y arcillas verdes; e: margas blancas; f: calizas. Mineralogía total. 1: cuarzo; 2: feldesp. potásico; 3: plagioclasa; 4: filosilicatos; 5: calcita. Mineralogía de arcillas. 1: esmectita; 2: illita; 3: caolinita; 4: paligorskita. Minerales pesados.- 1: circón; 2: epidota; 3: estauroilita; 4: turmalina; 5: andalucita.

nentes de las arenas y a las proporciones en que estos aparecen (Tabla I).

1) En el sector de Arcos-San José de Valle, las arenas están constituidas casi exclusivamente por cuarzo, con contenidos >95%, al que a veces acompañan pequeñas cantidades del feldespato potásico (<5%).

2) En el sector Jerez-Lebrija, el cuarzo sigue siendo el componente mayoritario, con contenidos comprendidos entre (75%-95%) y mayor contenido de feldespatos, tanto de

feldespato potásico (7 a 22%) como plagioclasa (<10%).

3) Un tercer sector se corresponde con las terrazas del río Guadalete. Las arenas contienen menos cuarzo (<75%) y presentan un notable contenido en carbonatos (15 a 40%).

b) Mineralogía de la fracción arcilla.-

No hay diferencias significativas en las muestras estudiadas. En general, presentan de manera sistemática la asociación esmec-

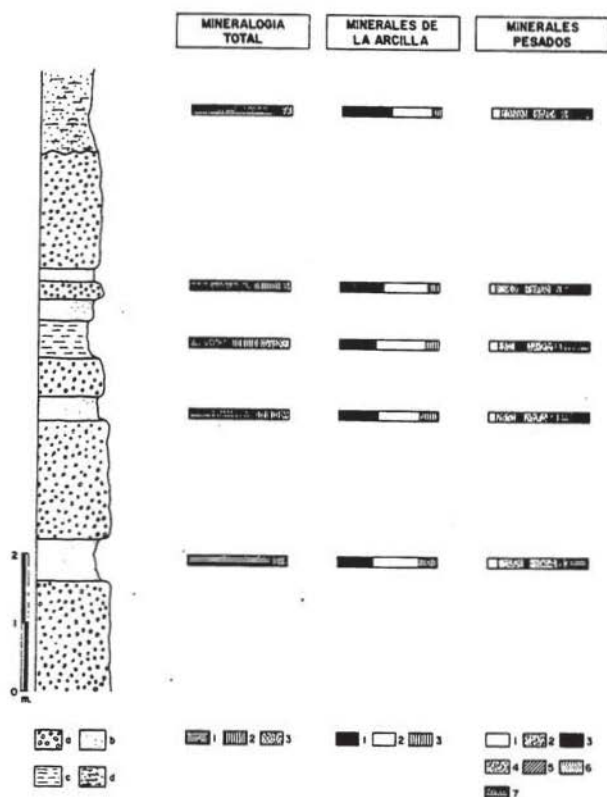


Figura 4: Litología y mineralogía de las terrazas del río Guadalete. a: gravas; b: arena; c: arcilla; d: arenas rojas. Mineralogía total. 1: cuarzo; 2: calcita; 3: filosilicatos. Mineralogía de arcillas. 1: esmectita; 2: illita; 3: caolinita. Minerales pesados. 1: circón; 2: epidota; 3: estauroлита; 4: granate; 5: rutilo; 6: turmalina; 7: andalucita.

Tabla I: Composición mineralógica media de las arenas de los diferentes sectores de la zona. Q: cuarzo; Fdk: feldespato potásico; Pg: plagioclasa; Ca: calcita; Dol: dolomita; Fl: filosilicatos; Qm: cuarzo monocristalino; Qp: cuarzo policristalino.

Localización	%Q	%Fdk	%Pg	%Ca	%Dol	%Fl	%Qm	%Qp
Arcos-S.José	95	< 5	-	-	-	< 5	91	9
Jerez-Lebrija	79	9	< 5	-	-	8	56	44
T.Guadalete	69	< 5	< 5	15	5	9	70	30

tita-ilita-caolinita, siendo la esmectita el mineral más abundante, con un contenido medio del 43%, seguida de la ilita con el 35% y de la caolinita con el 22%.

En el sector Jerez - Lebrija es de resaltar la presencia de paligorskita, ligadas a las margas blancas del tramo lacustre que corona las series arenosas de esta zona, dichos yacimientos han sido exhaustivamente estudiadas por Galán y Castillo (1984), que también citan en estos niveles la presencia de sepiolita.

c) Mineralogía de la fracción pesada.-

Los resultados del estudio de esta fracción se resumen en la Tabla II, donde se presentan los valores medios para los distintos sectores, observándose variaciones importantes.

Las asociaciones encontradas en cada sector son:

1) En las terrazas del Guadalete, - epidota, granate, andalucita + circón: coincidente con las descritas por Mabesoone (1963), Viguier (1974) y Zazo (1980).

2) En el sector Jerez - Lebrija, - andalucita, estaurolita, epidota + turmalina .

3) En la zona Arcos - San José del Valle, - circón, turmalina y rutilo.

d) Petrografía.-

Se han observado diferencias significativas en la composición y morfología de las tres áreas.

- Las arenas de la zona Arcos-San José del

Valle (Fig. 5a) están constituidas casi en su totalidad por cuarzo (cuarzoarenitas), predominando el tipo monocristalino (Qm) sobre el policristalino (Qp). Los feldespatos, cuando existen, corresponden a feldespato potásico y los pocos fragmentos líticos son de rocas sedimentarias y pertenecen, en su mayoría, a areniscas del Aljibe (areniscas cuarzosas de edad Oligoceno a Mioceno inferior, situadas en el techo de la unidad del Aljibe. Esta formación, junto con la unidad de Algeciras constituyen las unidades más importantes del Campo de Gibraltar).

- En el sector Jerez-Lebrija los niveles arenosos son más heterogéneos (Fig. 5b), correspondiendo a la serie acosa lítica-subarcosa, con un mayor contenido de feldespatos y fragmentos de rocas. Los contenidos de cuarzo policristalino (Qp) y el de monocristalino (Qm) son similares, y en algunos casos incluso mayor el del primero (Tabla I). Se observa la presencia de plagioclasa y feldespato potásico, con predominio de este último. Hay fragmentos de rocas ígneas y metamórficas.

- En las muestras de las terrazas del Guadalete (Fig. 5c), predomina el cuarzo monocristalino sobre el policristalino (Tabla I), encontrándose entre los fragmentos de roca granos de areniscas del Aljibe, ofitas, sílex y caliza. La presencia de carbonatos y bioclastos con contenidos cercanos al 50% es el rasgo diferencial más significativo de estas formaciones (terrazas), como se comentó anteriormente.

Tabla II: Composición mineralógica media de la fracción pesada de los diferente tipos de arenas de la zona. Zrn: circón; Ep: epidota; St: estaurolita; Grt: granate; Rt: rutilo; Tur: turmalina; And: andalucita.

Localización	Zrn	Ep	St	Grt	Rt	Tur	And
Arcos-San José	60	-	-	< 5	10	30	< 5
Jerez-Lebrija	< 5	12	18	< 5	< 5	8	60
Terrazas Guadalete	10	30	< 5	30	< 5	8	15

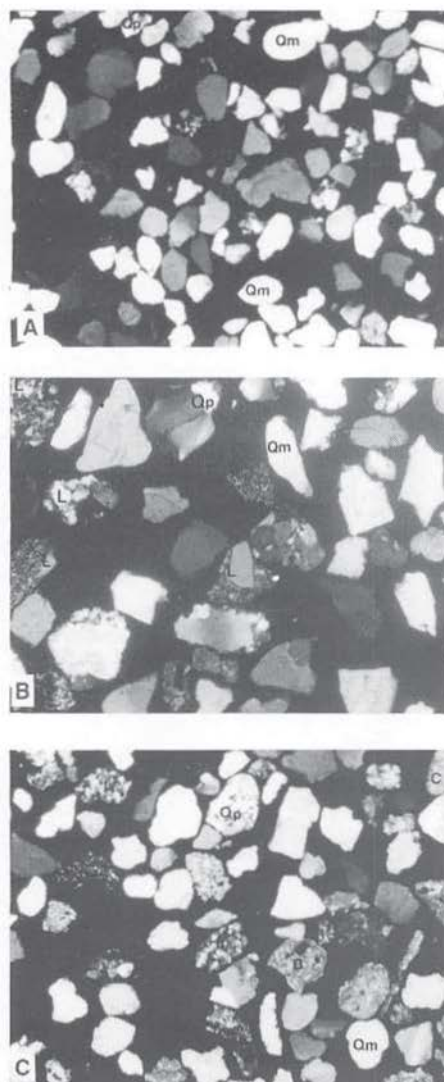


Figura 5: Aspectos microscópicos de las arenas de la zona: a) Cuarzoarenita del sector de Arcos-San José. Predominio del cuarzo monocristalino (Qm); b) Arena del sector Jerez-Lebrija. Qp: cuarzo policristalino.; Qm: cuarzo monocristalino; L: fragmentos de roca.; c) Arena de las terrazas del río Guadalete. Qp: cuarzo policristalino; Qm: cuarzo monocristalino; C: carbonato; B: bioclasto; L: fragmento de roca.

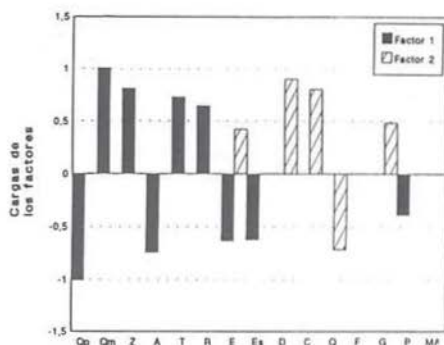


Figura 6: Principales factores del análisis multivariante en modo R y variables que agrupan. Qp:cuarzo policristalino; Qm:cuarzo monocristalino; Z:circón; A:andalucita; T:turmalina; R:rutilo; E:epidota; Es:estauroлита; D:dolomita; C:calcita; Q:cuarzo; F:feldespato; G:granate; P:plagioclasa; MA:M. de la arc

e) Tratamiento estadístico de los resultados.

El tratamiento de los resultados se ha realizado aplicando el análisis de factores multivariante en modo R, que confirma la existencia de tres tipos de arenas diferentes. Los "factor scores" obtenidos se han utilizado para realizar una distribución areal de los diferentes factores (Fig. 7).

El Factor 1 explica el 41% de la varianza del sistema. Asocia positivamente cuarzo monocristalino, circón, turmalina y rutilo, y negativamente cuarzo policristalino, andalucita, epidota y estauroлита (Fig.6). Las muestras con valores positivos corresponden a las arenas silíceas de Arcos-San José mientras que los valores negativos de este factor se localizan en los niveles arenosos del sector Jerez-Lebrija.

El Factor 2, explica un 25 % de la varianza y asocia positivamente calcita, dolomita, epidota y granate, y negativamente al cuarzo. Las muestras con valores positivos de este factor corresponden principalmente a las terrazas del Guadalete.

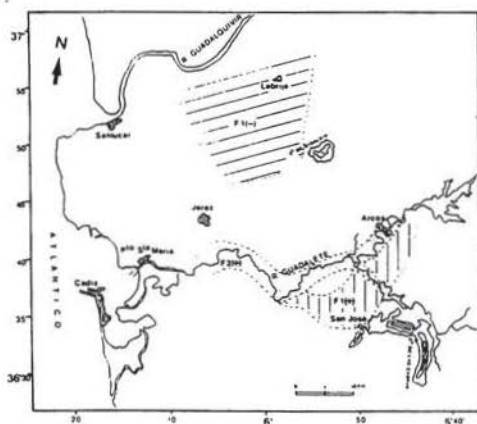


Figura 7: Distribución areal de los principales factores del análisis multivariante.

Discusión.

Los resultados permiten establecer diferencias significativas entre las arenas estudiadas.

Las cuarzoarenitas del sector Arcos-San José del Valle son los materiales de mayor madurez mineralógica de los estudiados. Su composición y la asociación de minerales pesados estables que presenta (circón, turmalina y rutilo) indican dicha madurez (Pettijohn *et al.* 1972). Esto está corroborado por los resultados del análisis estadístico: en esta zona se localizan las muestras con valores positivos del Factor 1 del análisis de factores en modo R que muestra la oposición entre los componentes muy estables a la erosión frente a los componentes poco estables.

Las arenas del sector Jerez-Lebrija tienen menor madurez que las anteriores, puesta de manifiesto por la presencia del cuarzo policristalino y por su asociación de minerales pesados, formada por especies inestables y moderadamente estables (andalucita, epidota y estauroлита). Así mismo, en esta zona el Factor

1 del análisis estadístico tiene valores negativos, lo que indica un predominio de los componentes poco estables a la erosión.

La principal característica de arenas de las terrazas del Guadalete es la presencia de carbonatos en cantidades importantes. Su asociación de minerales pesados presenta especies de diferente grado de estabilidad (Epidota, granate, andalucita y circón). En esta zona puntúa positivamente el factor 2 del análisis estadístico como consecuencia del predominio de los materiales carbonatadas frente a los silíceos.

Con respecto a la causa de las diferencias entre estos tipos de arenas, y teniendo en cuenta los tres factores posibles que pueden controlar la composición de una arena: el medio sedimentario, el transporte y el área fuente (Suttner, 1974), parece ser que este último ha desempeñado un papel fundamental. Las arenas del sector Jerez-Lebrija tienen una asociación de minerales pesados que indica una procedencia de un área fuente constituida por rocas metamórficas (Pettijohn, 1975) sin descartar algún aporte ígneo. Apoyan este hecho los diferentes fragmentos de rocas metamórficas e ígneas encontrados. Asociaciones de minerales pesados semejantes a la encontrada se han citado en la provincia de Huelva (Viguié, 1974), localizando su área fuente en Sierra Morena, lo que hace pensar en la probable procedencia de las arenas del sector Jerez-Lebrija de esa zona.

Los minerales pesados de los niveles arenosos del sector Arcos-San José indican una posible evolución de áreas fuentes constituidas por rocas ígneas o sedimentarias re trabajadas (Pettijohn, 1975). La composición de estos materiales y la gran abundancia de granos de areniscas del Aljibe permite apuntar un área fuente constituida mayoritariamente por estas rocas.

La heterogeneidad que presentan los niveles de terrazas del Guadalete tanto en asociaciones de pesados como en fragmentos de rocas (calizas, ofitas, sílex, y bioclastos), hace pensar que en su formación han aportado materiales tanto las Cordilleras Béticas como de depresión del Guadalquivir.

Conclusiones.

Se han distinguido en la zona de estudio tres tipos de arenas de diferente composición y grado de madurez (cuarzoarenitas, arcosas líticas-subarcosas y sublitarrenitas ricas en carbonatos), localizados en tres zonas perfectamente delimitadas, Arcos San - José del Valle, Jerez -Lebrija y terrazas del Guadalete.

Se considera la composición del área fuente como el factor que condiciona las diferencias entre los distintos tipos de arenas de la zona.

Referencias.

- Barahona Fernández, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral, Secret. Public. Univ. Granada, 398 p.
- Benkhelil, J. (1976). Étude neotectonique de la terminaison occidentale des Cordillères Bétiques. These 3^{ème} cycle. Université de Nice. 180 p.
- Galan, E. and Castillo, A. (1984). Sepiolite - palygorskite in spanish tertiary basins: Genetical patterns in continental environments. In: Singer, A. and Galan, E. (eds). Palygorskite - sepiolite. Occurrences, genesis and uses. Development in Sedimentology, 37: 87-124.
- Gutierrez Mas, J.; Martín Algarra, A.; Dominguez Bella S. y Moral Cardona, J. (1991). Introducción a la Geología de la provincia de Cádiz. Serv. Publ. Univ. de Cádiz. 315p.
- Hoppe, P. (1968). stratigraphie und tektonik der Berge um Grazalema. (S.W. Spanien). *Geol. Jb.*, **86**, 267-338
- Hutchinson, C. (1974). Laboratory handbook of petrographic techniques. Wiley Intersc. Publ., 558 p.
- Imbrie, J.M. and Van Andel, T.H. (1964). Vector analysis of heavy mineral data. *Geol. Soc. America Bull.* **75**, 1131-1156.
- Jöreskog et al. (1976). Geological Factor Analysis. Elsevier. 187p.
- Mabesoone, J.M. (1963). Observations on sedimentology and geomorphology of the Guadalete drainage area (Cádiz, Spain). *Geologie en Mijnbouw.* **V.42**. 309-328.
- Mabesoone, J.M. (1963). Les sediments pré-quaternaires et villafranchiens du bassin fluvial de la Guadalete (prov. de Cadix). *Estudios Geológicos.* **V.XIX**. 143-149.
- Moral Cardona, J.P. (1994). Estudio de las arenas de la Cuenca Baja del río Guadalete y zonas próximas. Tesis Doctoral. Universidad de Cádiz. 463p.
- Perez Mateos J. (1965). Análisis mineralógico de arenas. *Manual de Ciencia actual* n° 1. C.S.I.C. 265p.
- Pettijohn, F. (1975). Sedimentary rocks (3th ed.). Harper and Row, New York. 628p
- Pettijohn, F.; Potter, P. and Siever, R. (1972). Sand and sandstones. Springer-Verlag, New York. 618 pp.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for Pierre Shale, U.S. *Geol. Surv. Profes. Paper*, **391-C**, 31 pp.
- Suttner, L.J. (1974). Sedimentary petrographic provinces: an evaluation; *Soc. Econ. Paleontologist Mineralogists*, Spec. Pub. **21**. 75-84
- Viguiet, C. (1974). Le Néogène de l'Andalousie Nord-occidentale (Espagne). Histoire géologique du bassin du bas Guadalquivir. Thèse Bordeaux, 449 p.
- Zazo, C. (1980). El Cuaternario marino-continental y el límite Plio-Pleistoceno en el litoral de Cádiz. Tesis Doctoral. 2 vol. Univ. de Madrid. 610p.

Recibido: Octubre 1994

Aceptado: Mayo 1995

Composición y génesis de los materiales representados en la Cuenca de Lorca (Murcia). Análisis estadístico.

Francisco GUILLÉN MONDÉJAR*, Rafael ARANA*, Miguel A. MANCHEÑO JIMÉNEZ* y Francisco LÓPEZ-AGUAYO**

* Dpto. de Q^a Agrícola, Geología y Edafología. Fac. de Química, Univ. de Murcia, Apdo 4.021. 30.071. Murcia.

** Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica y Petrología y Geoquímica. Fac. de Ciencias del Mar. Univ. de Cádiz. Apdo 40. 11.510. Puerto Real (Cádiz).

Abstract: The Lorca Basin has been defined as a hybrid between the pull-apart and graben models, with five tecto-sedimentary units (TSU) established with stratigraphical and sedimentological classic methods. The main minerals are calcite, phyllosilicates, quartz, gypsum, halite, dolomite, ankerite and minor quantities of feldspars, celestite, CT-opal, siderite and magnesite. The application of statistical methods, the factor analysis, shows the spatio-temporal distribution, genesis and relationships among them and have allowed to know some of the lines of operation in the process of filling of this basin.

Key words: Lorca basin, bulk mineralogy, tectosedimentary units (UTS).

Resumen: La Cuenca de Lorca se ha definido como un tipo híbrido entre los modelos *pull-apart* y *graben*, con cinco unidades tectosedimentarias (UTS) establecidas con métodos estratigráficos y sedimentológicos clásicos. Los minerales mayoritarios son: calcita, filosilicatos, cuarzo, yeso, halita, dolomita, ankerita y en menor cantidad feldespatos, celestina, ópalo CT, siderita y magnesita. La distribución espacio-temporal, génesis y relaciones entre los mismos, deducidas tras el estudio estadístico (análisis de componentes principales en modo-R y modo-Q), han permitido conocer algunas de las pautas de funcionamiento en el proceso de relleno de la cuenca.

Palabras clave: Cuenca de Lorca, mineralogía total, unidades tectosedimentarias (UTS)

Introducción y métodos

Este trabajo es parte de otro más amplio englobado dentro del proyecto PB89-0350 de la DGICYT, ya finalizado, y que ha consistido en el análisis tectosedimentario y mineralógico de toda la cuenca, que culminó con la realización de la tesis doctoral del primer firmante.

La metodología seguida ha consistido en la recogida de más de 250 muestras de distintas

facies, distribuidas en 17 series estratigráficas (once de ellas modificadas de Jerez y Solís, 1983) y su estudio por microscopía de luz transmitida y difracción de rayos X.

Para el estudio por rayos X se ha utilizado un difractor Philips PW-1130/00 con anticátodo de Cu, provisto de monocromador, goniómetro vertical, microprocesador PW-1710, panel electrónico de registro PM 8203A y una unidad de control remoto Olivetti

SX20 y software (Programa Polvo, v. 6.10) desarrollado por Martín Ramos y Otálara de la Univ. de Granada en 1989. Las condiciones instrumentales se han adaptado a los objetivos a alcanzar, variando la sensibilidad del registro dependiendo de cada muestra. La interpretación de los diagramas se ha realizado por comparación con las fichas informatizadas en CD-Rom del J.C.P.D.S. Ocasionalmente también se han usado los datos recogidos por Kostov (1968) y Ramdohr (1980). Para realizar el análisis semicuantitativo se han considerado los poderes reflectantes de Barahona (1974) y Schultz (1964).

Una vez obtenidos los resultados de laboratorio, se ha efectuado un agrupamiento de los datos teniendo en cuenta las observaciones de campo y, consecuentemente, los criterios de delimitación seguidos para las distintas unidades tectosedimentarias propuestas. En estas condiciones se procedió a la realización de los tratamientos estadísticos que se hicieron con el paquete integrado Systat v.3.0 y consistieron en el cálculo del mínimo, máximo, media y desviación estándar de los datos muestrales y en la aplicación del Análisis de Componentes Principales en modo-R y modo-Q siguiendo los pasos sugeridos por Tabachnick y Fidell (1989). Todo ello, ha permitido conocer la mineralogía total representada en la Cuenca de Lorca, su distribución espacio-temporal, génesis, relaciones entre minerales y, por último, las pautas de funcionamiento en el proceso de relleno de esta cuenca.

Geología de la Cuenca de Lorca

La Cuenca de Lorca se sitúa al suroeste de la Región de Murcia, sobre el contacto entre las Zonas Internas (Bético) y Externas (Subbético) de las Cordilleras Béticas. Se trata de una cuenca híbrida entre un modelo *pull-apart* y *graben*. Tras el análisis tectosedimentario, Guillén Mondéjar (1994) ha diferenciado cinco unidades tectosedimentarias (UTS) divididas en 12

formaciones (Fig. 1 y 2): La UTS•1, de edad Burdigaliense superior-Serravalliense, está constituida por las formaciones "Campico", al NW, de origen marino, y "Carraclaca" al S, de origen continental. Llega a alcanzar espesores de 350 m al N de la cuenca. Tanto a techo como a muro presenta discordancias angulares.

La UTS•2, de edad Tortoniense inferior-superior bajo, incluye las formaciones "Manilla", "Ros" y "Peñones", depositadas en ambientes marinos epicontinentales y deltaicos. Su mayor depocentro se sitúa al noroeste de la cuenca, donde alcanza espesores de 300 m, estando mínimamente representada en los alrededores de Lorca. La ruptura de esta unidad, en su base, corresponde a una discordancia angular.

La UTS•3, de edad Tortoniense superior alto, está compuesta por las formaciones "Carivete" (la más importante) y, a techo, "Aledo" y "Nonihay". Se originaron en medios marinos y deltaicos. Esta unidad aparece únicamente en la mitad sur de la Cuenca, donde alcanza una potencia cercana a los 700 m, debido al levantamiento del bloque septentrional de la Falla del Centro de la Cuenca de Lorca (fig. 1). Tanto en la base como en el techo presenta discordancias cartográficas.

La UTS•4, de edad Messiniense inferior, contiene las formaciones "Serrata" y "Batanes" que fueron originadas en ambientes de sabkas y lagoons con entrada de cursos fluviales y aluviales. No muestra grandes espesores (70 m como máximo) y sólo aparece en el margen meridional de la cuenca. Su límite inferior corresponde a una discordancia angular bajo la formación Batanes y como una discordancia cartográfica bajo los yesos de la Serrata.

La UTS•5 aparece culminando la sedimentación neógena de la Cuenca de Lorca y recubre a todas las demás en el centro de la zona estudiada. Está compuesta por las formaciones "Torrealvilla" y "Pinosa", originadas en ambientes fluvio-lacustres. Puede llegar a tener espesores de hasta 350 m. Esta unidad es discordante sobre la anterior pero, además, re-

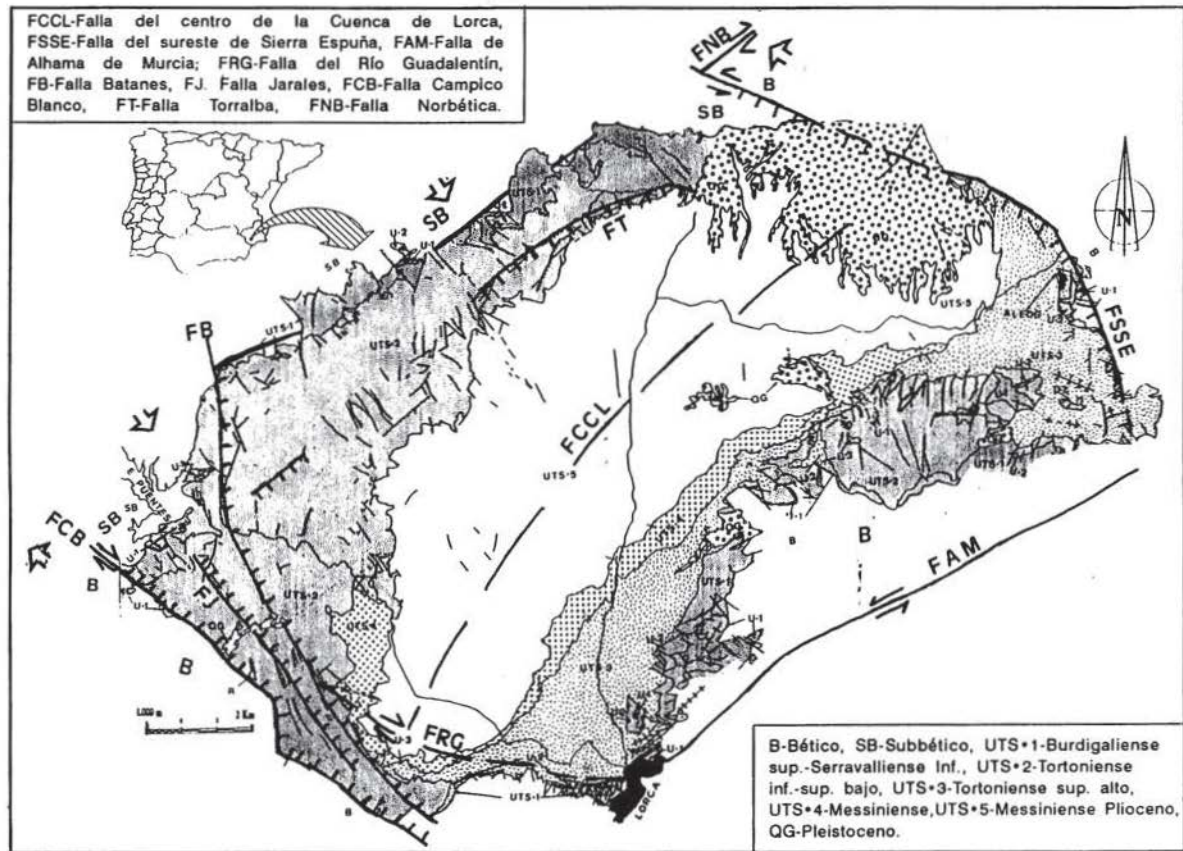


Fig. 1. Esquema geológico de la Cuenca de Lorca con las fallas más influyentes en su evolución.

posa directamente sobre la UTS•2 en su parte septentrional e incluso sobre la UTS•3 en su parte oriental, por lo que presenta una clara discordancia cartográfica.

Composición y distribución de la mineralogía

Los minerales mayoritarios presentes en los distintos materiales de la Cuenca de Lorca son: calcita, filosilicatos, cuarzo, yeso, halita, dolomita, ankerita y en menor cantidad: feldespatos, celestina, ópalo CT, siderita y magnesita.

La **calcita** es el mineral más abundante, sobre todo en las dos primeras unidades tectosedimentarias (tabla 1). Las formaciones con mayor contenido en este mineral son las de Aledo, Manilla y Pinosa y tan sólo existen cinco formaciones (Carraclaca, Manilla, Carivete,

Serrata y Batanes) donde se han encontrado muestras sin calcita.

La presencia de **dolomita** en la cuenca es muy irregular, si bien por término medio es baja. Aún así, existen muestras que pueden superar el 80 %, como las areniscas asociadas a los niveles yesíferos de la formación Serrata (UTS•4) y de la formación Manilla (UTS•2).

La **ankerita** se presenta en la cuenca en proporciones comparables a la dolomita. Aisladamente aparecen muestras con valores elevados (90 % al sureste de la formación Manilla, 60 % en las areniscas de la formación Carraclaca y 50 % en los abanicos aluviales de la formación Batanes y en el techo de las margas de Carivete).

La presencia de **yeso** está fundamentalmente restringida en la cuenca a las UTS•1 y 4, y más concretamente a las formaciones

CUATERNARIO	HOLOCENO		QF	QE	QF	Depósitos fluviales		
	PLEISTOCENO		QT		QT	Terrazas.		
NEÓGENO	MIOCENO	SUPERIOR	PLIOCENO		QV	Travertinos.		
			MESSENIENSE		QE	Depósitos eluviales.		
		TORTONIENSE	SUPERIOR	QG		QG	Depósitos de glacia y piedemonte.	
				BAJO	PP	PP	Conglomerados con areniscas (F. Pinosa).	
		INFERIOR	ALTO	MT		MT	Margas con intercalaciones de areniscas y conglomerados (F. Torrealvilla).	
					MS	MS	Yesos (F. Serrata).	
		MIOCENO	SUPERIOR	TORTONIENSE	TSH	TSN	MB	Ruditas (F. Batanes).
					TSA	TSA	TSH	Halita.
				BAJO	TSC	TIP	TSN	Conglomerados (F. Nonihay).
					TIR	TIP	TSA	Calcarenitas (F. Aledo).
INFERIOR	TIR			TIP	TSC	Margas. A techo niveles de silice, diatomitas y calizas con algas (F. Carivete).		
	TIR			TIP	TIP	Conglomerados, calcarenitas y margas (F. Peñones).		
MIOCENO	SUPERIOR			SERRAVALLIENSE	TIR	TIR	Margas con alternancias de areniscas (F. Ros).	
				LANGHIENSE	TIR	TIR	Calcarenitas (F. Manilla).	
MIOCENO	INFERIOR	BURDIGALIENSE	TIR	TIR	Conglomerados y margas con yesos (F. Carraclaca).			
		BURDIGALIENSE	TIR	TIR	Areniscas y margas (F. Campico).			
			UTS1	UTS1	SC			
			UTS2	UTS2	MMC			
			UTS3	UTS3	SC			
			UTS4	UTS4	SC			

Fig. 2. UTS y formaciones de la Cuenca de Lorca (Guillén Mondéjar, 1.994).

Tabla 1. Cantidades máximas (max), mínimas (min) y medias (med) en % de los minerales más comunes en cada UTS.

	UTS·1			UTS·2			UTS·3			UTS·4			UTS·5		
	med	max	min	med	max	min	med	max	min	med	max	min	med	max	min
Calcita	34	81	0	57	100	0	39	100	0	20	70	0	54	90	22
Dolomita	7	57	0	5	81	0	6	20	0	11	83	0	4	19	0
Ankerita	6	61	0	2	90	0	6	54	0	8	49	0	2	21	0
Yeso	2	33	0	0,1	3	0	0,1	2	0	14	100	0	2	19	0
Filosilicatos	34	76	8	25	60	0	39	72	0	32	72	0	28	53	0
Cuarzo	16	70	2	11	60	0	8	20	0	16	34	0	9	30	2

Carraclaca (intercalado con margas azules) y Serrata. Estos niveles yesíferos de La Serrata han sido ampliamente estudiados por Ortí et al. (1993) y García Veigas et. al. (1994), entre otros. En la formación Torrealvilla existen muestras que pueden llegar a tener el 19 % de este sulfato.

La **halita** es un mineral que, aunque aparentemente no es importante en el conjunto de la cuenca, se encuentra en profundidad (a techo de la UTS·3), con espesores que pueden alcanzar más de 200 m (CGS, 1982). Las muestras donde se ha detectado halita corresponden a las formaciones Carivete y Aledo. Esta serie halítica ha sido ampliamente estudiada por García Veigas et. al. (1991), indicando que la halita viene asociada con anhidrita (si bien el yeso también esta presente) y polihalita, en el tramo basal.

Los **filosilicatos**, constituidos por micas, esmectitas, clorita y caolinita (Mancheño et al., 1992) son, junto a la calcita, los componentes dominantes en la cuenca. De todas las formaciones, las de Carivete y Batanes son las que presentan mayores contenidos; concretamente en el techo de la primera superan el 70 %, y en la segunda el predominio de sedimentos finos en las partes distales de los abanicos aluviales origina cantidades que alcanzan el 72 %.

El **cuarzo** es el siguiente mineral en abun-

dancia, sobre todo en las formaciones Carraclaca, Peñones y Batanes. Dichas formaciones se depositaron en ambientes sedimentarios similares: depósitos fluviales o aluviales que iban a parar a medios marinos más o menos profundos. La variación de la morfología de los granos de cuarzo se indica en la tabla 2.

Respecto a los minerales minoritarios hay que indicar que los **feldespatos** son importantes en la formación Carraclaca (UTS·1), con concentraciones que pueden llegar al 20 %. El **ópalo CT** aparece a techo de la formación Carivete asociado con diatomitas. La **magnesita** se ha encontrado en las UTS·1, 2 y 5 en concentraciones que no superan el 5 %. La **siderita** se detectó en algunas muestras de la formación Campico y, finalmente, la **celestina**, si bien no es relevante en el conjunto de la cuenca, es muy importante en la fracción pesada de las arenas (Fernández et al., 1993).

Análisis factorial en modo-Q. Facies mineralógicas

El análisis factorial en modo-Q ha permitido definir las asociaciones minerales más dominantes que caracterizan las unidades y formaciones que en ellas se incluyen.

En la UTS·1 el análisis ha agrupado a las

muestras en cinco factores, aunque sólo los dos primeros son significativos. El factor 1 reúne las muestras caracterizadas por la presencia casi exclusiva de calcita. El factor 2 agrupa las muestras cuya asociación mineral predominante está constituida por los filosilicatos seguido de cuarzo, que representa algo menos de una octava parte. Los demás factores (sólo explican el 17 % de la varianza) separan muestras monominerálicas constituidas por ankerita, cuarzo y dolomita. La representación gráfica de los dos primeros (fig. 3) indica cómo la mayoría de las muestras pertenecientes a la formación Campico son de naturaleza calcárea, mientras que en la formación Carraclaca la distribución es más anárquica, si bien es en el factor 2 donde se agrupan la mayoría de sus muestras. Por tanto, se podría concluir que este análisis separa dos importantes facies mineralógicas en la UTS*1: la de naturaleza calcárea, situada al

norte de la unidad y la de carácter arcilloso, situada exclusivamente al sur; y, en menor grado, otras de naturaleza ankerítica, cuarzosa y dolomítica.

En la UTS*2 aparecen cuatro factores, de los cuales sólo dos son importantes. El primero indica las zonas donde los sedimentos son calcáreos y el segundo refleja el contenido arcilloso de las muestras. Los otros dos factores separan las muestras de naturaleza mayoritariamente ankerítica. La fig. 4 revela que la formación Manilla es de naturaleza calcárea mientras que la formación Ros lo es filosilicatada. La formación Peñones presenta una afinidad similar para los dos factores (calcáreo-arcilloso). Existen otras muestras que son de composición ankerítica.

En la UTS*3 aparecen tres factores que la ubican en ambientes de naturaleza similar a las anteriores. Los valores de las cargas de cada muestra revelan que la formación Carivete es de composición filosilicatada, la formación Aledo es totalmente calcárea, mientras que la formación Nonihay, que cambia de facies con las anteriores, es calcáreo-filosilicatada (fig.5). Existen tan sólo dos muestras, pertenecientes al techo de la formación Carivete, que son de composición ankerítica. Cabría recordar que además hay una cuarta formación, háptica, no aflorante, que corresponde a la parte más alta de la formación Carivete.

La UTS*4 se puede dividir en cuatro áreas

Tabla 2. Morfología de los granos de cuarzo en la Cuenca de Lorca.

UTS	FORMACIÓN	MORFOLOGÍA	SITUACIÓN
U T S 1	F. Campico	monocristalino angular	oeste
		policristalino subangular a subredondeado	norte
	F. Carraclaca	monocristalino subangular a subredondeado	noroeste
1	F. Carraclaca	sólo monocristalino angular y subangular	en Aledo
		monocristalino y policristalino angular y subangular	demás zonas
U T S 2	F. Manilla	monocristalino subangular a redondeado	oeste
	F. Peñones	monocristalino y policristalino de angular a subangular	este
2		F. Peñones	monocristalino de subangular a redondeado
	policristalino redondeado		a techo
U T S 3	F. Aledo	monocristalino subangular	demás zonas
		F. Serrata	monocristalino y policristalino angular a redondeado
U T S 4	F. Batanes	monocristalino y policristalino angular	en toda la formación
		F. Torrealvilla	policristalino angular a subangular
U T S 5	F. Torrealvilla	monocristalino de angular a subangular	demás zonas
		F. Pinosa	monocristalino de subangular a redondeado

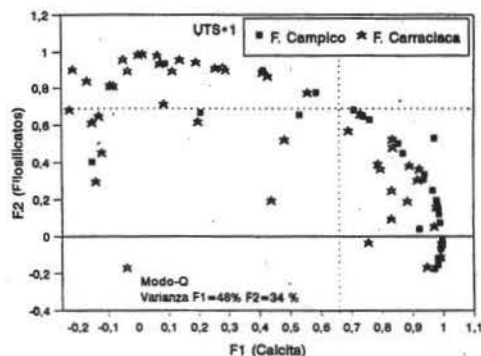


Fig. 3. Análisis factorial en modo-Q de la UTS*1

de distinta naturaleza. La primera, filosilicatada, con una proporción filosilicatos/cuarzo de 4/1, corresponde a las muestras de la formación Batanes, al oeste de la unidad. La segunda, de naturaleza calcárea, se sitúa en las zonas de depósitos fluviales de esta misma formación y en la base de la formación Serrata. La tercera, ankerítica, corresponde a los abanicos aluviales de la misma formación, con una relación ankerita/filosilicatos de 3/1 y una cuarta área donde estos tres factores no afectan. Existen dos muestras de la formación Serrata que no tienen cargas importantes para ninguno de ellos debido a que son mayoritariamente de composición yesífero-dolomítica, hecho que es de gran interés pues los niveles evaporíticos jue-

gan un papel muy importante en esta unidad (fig.6).

Dentro de la UTS*5, todas las muestras de la formación Pinosa son de naturaleza calcárea mientras que las de la formación Torrealvilla son arcilloso-calcárea (fig.7). Existen dos muestras de esta última formación que por su naturaleza yesífera y/o dolomítica, tienen cargas pequeñas.

Análisis factorial en Modo-R. Relaciones entre minerales

El análisis factorial en modo-R ha definido los factores determinantes de cada unidad tectosedimentaria, asociando los minerales que tienen un comportamiento complementario, tanto en sentido positivo como negativo. Su aplicación ha permitido obtener pautas de funcionamiento en el proceso de relleno de la cuenca, ya que las establecidas se justifican por alguno de los factores que ha actuado en la formación y desarrollo de la misma.

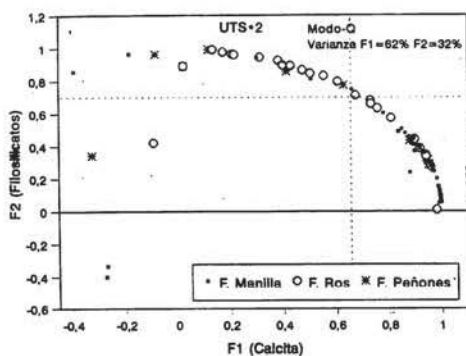


Fig. 4. Análisis factorial en modo-Q de la UTS*2

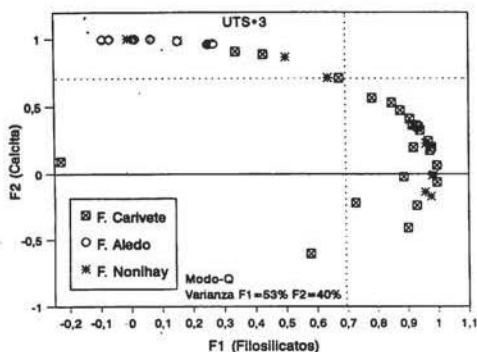


Fig. 5. Análisis factorial en modo-Q de la UTS*3

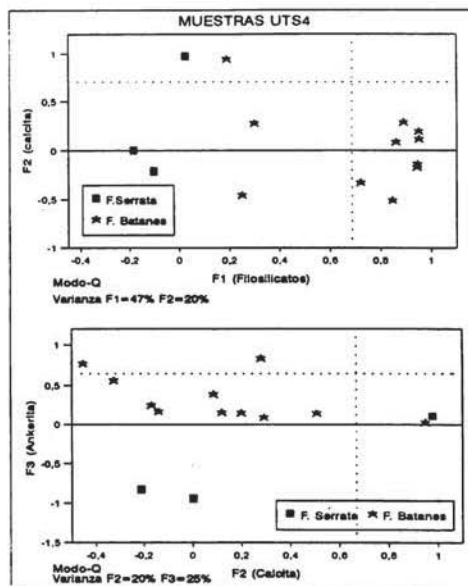


Fig. 6. Análisis factorial en modo-Q de la UTS*4

En la UTS•1 aparecen tres factores (tabla 3). El más importante de ellos es el que relaciona negativamente los ambientes silico-clásticos y carbonatados. El segundo factor relaciona, también negativamente, yesos y feldespatos con cuarzo. Predomina fundamentalmente en la formación Carralaca, caracterizada por la presencia de margas azules con yeso, intercaladas con conglomerados y areniscas. El carácter excluyente de los minerales representados en el tercer factor (dolomita-ankerita) se produce en la formación Carralaca y en otras zonas litológicamente similares, principalmente al norte de Lorca y en la Rambla de Lébor y también en facies tanto margosas como detríticas.

La UTS•2 presenta también tres factores. El primero es el más importante, relacionando los mismos minerales que en el factor 1 de la UTS•1. Separa muestras de litología variada (margas, areniscas y conglomerados de las tres formaciones presentes en esta unidad) de muestras que proceden de rocas calcareníticas de la formación Manilla. Las muestras con mayor puntuación en el segundo factor se sitúan en la parte occidental de la unidad y son de naturaleza carbonatada o detrítica. Sin embargo, las muestras con puntuaciones claramente opuestas corresponden a rocas de carácter margoso y carbonatado, situadas, de forma general, hacia

Tabla 3. Resultados del Análisis factorial en modo-R. Relaciones entre minerales.

UTS	FACTORES	RELACIONES ENTRE MINERALES
I	1° ... 28 %	(Filosilicatos+Cuarzo) - Calcita
	2° ... 22 %	(Yeso-Feldespatos) - Cuarzo
	3° ... 19 %	Dolomita-Ankerita
II	1° ... 44 %	(Filosilicatos+Cuarzo) - Calcita
	2° ... 22 %	-Ankerita
	3° ... 23 %	-Dolomita
III	1° ... 51 %	(Filosilicatos+Cuarzo-Dolomita) - Calcita
	2° ... 26 %	-Ankerita
IV	1° ... 36 %	(Filosilicatos+ Cuarzo) - (Dolomita+Yeso)
	2° ... 23 %	(Cuarzo-filosilicatos) - Calcita
	3° ... 21 %	Cuarzo-Ankerita
V	1° ... 34 %	Filosilicatos- Calcita
	2° ... 32 %	- (Yeso-Dolomita)

el techo de la unidad y, sobretudo, en la parte oriental de la cuenca, donde existen muestras con un 90% de ankerita. La ausencia de dolomita afecta a las rocas carbonatadas de la formación Manilla.

En la UTS•3 las muestras con mayor afinidad por el primer factor se sitúan, sobre todo, en la formación conglomerática de Nonihay y en el techo de la formación Carivete. Sin embargo, las muestras que menos lo favorecen corresponden a la formación Aledo. Al segundo factor se asocian las formaciones de Nonihay y Aledo, con litologías claramente detríticas o carbonatadas, mientras que las muestras que son claramente opuestas al factor se corresponden con la formación Carivete, todas de facies margosas. Este hecho se constata por la oposición de la ankerita al cuarzo, calcita y dolomita, componentes principales de las formaciones de Aledo y Nonihay.

En la UTS•4 todas las muestras de la formación Batanes presentan puntuaciones altas hacia el primer factor mientras que las muestras con puntuaciones negativas, que se relacionan con yeso y dolomita, corresponden a la formación Serrata. Este factor se podría denominar ambiente de depósito detrítico-evaporítico. Las muestras afines con la ausencia de calcita (factor 2) se distribuyen entre las dos formaciones que componen la unidad; en estas muestras el cemento suele ser arcilloso o ferruginoso, observándose únicamente a la calcita en fragmentos de rocas calizas. Respecto al tercer factor, la

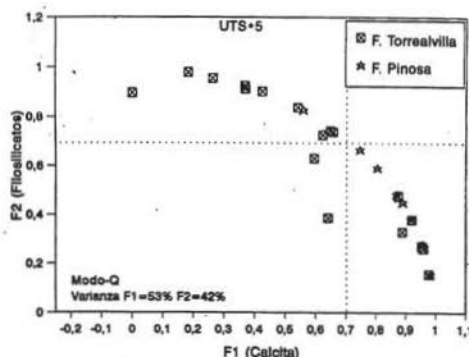


Fig. 7. Análisis factorial en modo-Q de la UTS•5

presencia de ankerita en esta unidad es clara, como se indicó en el apartado anterior. Además, existen suficientes evidencias de la presencia de hierro (según observaciones de lámina delgada) que puede favorecer la precipitación de este mineral. Las muestras con puntuaciones positivas se encuentran en los medios netamente fluviales, mientras que las demás corresponden a medios aluviales y evaporíticos de la formación Serrata.

En la UTS•5 no se aprecia una relación espacio-temporal clara entre el primer factor y las muestras analizadas aunque sí es evidente que las puntuaciones mayores se corresponden con las margas rojas del este de la unidad, y si bien en la formación Torrealvilla existen muestras a favor y en contra del mismo, en las muestras de la formación Pinosa son más homogéneas y tienen todas una mayor afinidad por la calcita. La ausencia de dolomita y yeso es clara en la formación Pinosa. Sin embargo existen muestras en la base de la unidad (formación Torrealvilla) donde la presencia de yeso y dolomita es destacable y, por tanto, presentan puntuaciones bajas en el segundo factor.

Discusión y conclusiones

De los resultados del análisis factorial y de la distribución espacio-temporal de los minerales descritos se deducen las siguientes consideraciones sobre la génesis y/o procedencia de los mismos:

La calcita que aparece en dominios marinos es fundamentalmente de origen biogénico, mientras que la que se encuentra en sedimentos continentales, cementando minerales terrígenos, es de origen inorgánico. Además, una parte de la calcita, tanto de medios marinos como continentales, procede de aportes fluviales que erosionaron, por un lado, los materiales carbonatados béticos y subbéticos que rodean a la cuenca y, por otro, los relieves calcareníticos y arenas calcáreas de las UTS más antiguas. Dentro de una misma unidad de facies marina,

la dinámica litoral pudo erosionar los acantilados y bajos costeros que existirían en ese momento, originando así otra fuente de este mineral. Esto conlleva una variabilidad en la cuenca en el contenido de calcita, con los ambientes y regímenes de depósito más constantes en las formaciones Pinosa y Aledo en lo que se refiere a la periodicidad, cantidad y homogeneidad de los aportes recibidos.

La gran variabilidad en el contenido de cuarzo de las formaciones Carralaca, Peñones y Batanes indica que son medios donde la cantidad e intervalos de los aportes recibidos tuvieron oscilaciones importantes. Sin embargo, los bajos contenidos de cuarzo en las formaciones Nonihay y Pinosa (depositadas en medios semejantes a otras más ricas en este mineral) hace pensar en una naturaleza distinta del área fuente para estas dos formaciones.

En la UTS•1 el análisis factorial indica que existe un carácter complementario entre dos tipos de procesos: los silico-clásticos frente a los químicos de naturaleza carbonatada. Debido a la paragénesis distinta del yeso y feldespatos frente al cuarzo, se podrían separar, dentro de la formación Carralaca, ambientes netamente detríticos de otros donde el depósito es fundamentalmente químico, y además, donde los sedimentos que se aportan no han sufrido un transporte muy acusado, hecho confirmado por la presencia de feldespatos. La oposición de dolomita y ankerita en esta misma formación hace pensar en orígenes detríticos para ambos minerales y procedencias de un área fuente con recurrencias en ambos carbonatos. Este hecho parece confirmarse por la relación positiva de cuarzo y dolomita. La mayor abundancia de feldespatos en los medios continentales de la UTS•1, respecto a las demás unidades, se debe a la influencia que sobre estos depósitos tuvieron los relieves béticos que delimitaban la cuenca como áreas fuentes del depósito, los cuales no estarían muy alejados de las zonas de sedimentación, concretamente en el área ahora ocupada por la Cuenca del Río Guadalentín (Martínez y Hernández, 1992).

El análisis factorial separa en la UTS•2 ambientes con un marcado influjo continental (formaciones Ros y Peñones y conglomerados intercalados en la formación Manilla) de otro de carácter epicontinental con edificios arrecifales. El que muestras de la formación Ros, mayoritariamente margosa, se asocian a este factor indica realmente el carácter somero de la cuenca y la influencia que debió tener el delta de la formación Peñones en su depósito. La mayor afinidad por la dolomita (frente a la calcita) en las muestras del oeste de la unidad apoya la idea de un origen mayoritariamente detrítico, de procedencia oeste, para la dolomita, aportada por el abanico deltaico que ocupa esta zona. La presencia de un mayor redondeamiento del cuarzo en la parte occidental de la UTS•2 muestra el mayor retrabajamiento de los materiales detríticos aportados por el abanico deltaico de la formación Peñones, mientras que en su parte oriental los aportes, aparte de no ser muy importantes, eran de áreas fuente más cercanas (relieves béticos de Sierra Espuña y subbéticos adyacentes).

En la UTS•3 el primer factor del análisis en modo-R parece indicar el carácter predominantemente silico-clástico de esta unidad, con la dolomita como mineral esencialmente heredado. No obstante, en el caso de las muestras de la formación Carivete, que se encuentran en la base de esta unidad donde el medio de depósito fue marino relativamente profundo, la presencia de dolomita es difícil de explicar por estos procesos y por ello debe considerarse como génesis más probable la de reemplazamiento de calcita en la diagénesis tardía. Carivete es la formación marina con mayor contenido en filossilicatos de toda la cuenca, lo que indica un mayor aislamiento o lejanía de la misma respecto a las zonas donde los aportes continentales eran más importantes. En la formación Aledo (UTS•3) la presencia de cuarzo redondeado en las muestras más superiores denota una mayor lejanía y/o resedimentación de este mineral hacia el techo de la formación.

El primer factor definido en la UTS•4 (am-

biente de depósito detrítico-evaporítico) apoya la idea de que la dolomita puede ser de neoformación por diagénesis temprana, en un medio marino, somero e hipersalino, en cuyo borde oeste se depositan sedimentos continentales. La existencia de materiales dentro de la formación Serrata que puntúa negativamente hacia la no presencia de calcita (factor 2) parece indicar que la dolomitización de la calcita en este ambiente hipersalino no fue generalizada. Considerando cómo afecta el factor tercero (ausencia de ankerita), es posible que este mineral sea mayoritariamente de neoformación. El paso, en la UTS•4, de cuarzo subangular a redondeado en la formación Serrata a cuarzo angular en la formación Batanes, corrobora que el aporte de este mineral es desde el oeste hacia los medios evaporíticos, en particular desde la Sierra de Peña Rubia.

Los resultados del primer factor del análisis en modo-R para la UTS•5 y el estudio de las láminas delgadas (que refleja que las muestras con mayor afinidad por la calcita presentan abundancia de cemento micrítico y/o fragmentos de rocas carbonatadas) indicarían un doble origen de este mineral: neoformación en la propia cuenca y herencia de los relieves adyacentes. La paragénesis común y la distribución espacio-temporal del yeso y la dolomita en la UTS•5 sugiere una génesis común para los dos; posiblemente se trataría de procesos de erosión y desmantelamiento de la unidad tectosedimentaria precedente.

Agradecimientos.

Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto de investigación PB89-0350-C02-02 de la DGICYT.

Referencias

Barahona Fernández, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada:*

- evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis, Secret. Publ. Univ. de Granada. 389 pp.
- CGS (1982): *Ampliación de la investigación de pizarras bituminosas en la zona de Lorca (Murcia), fase II*. Inscripciones n. Lorca 134 (Murcia) y Lorca bis 155 (Murcia). IGME, 166 pp.
- Fernández, M.T., Guillén, F., Mancheño, M.A., Arana, R. y López-Aguayo, F. (1993). Mineralogía de arenas en las unidades tectosedimentarias de la Cuenca de Lorca (Murcia). *Bol. Soc. Esp. Min.*, **16-1**, 135-136.
- García-Veigas, J., Ortí, F. y Rossell, L. (1991). Mineralogía y petrología de la formación salina del Messiniense de Lorca. *Bol. Soc. Esp. Min.*, **14-1**, 122-123.
- _____, ____e Inglés, M. (1994). Caracterización petrológica y geoquímica de la unidad salina messiniense de la Cuenca de Lorca (Sondeos S4 y S5). *Geogaceta*, **15**, 78-81.
- Guillén Mondéjar, F. (1994): *La evolución espacio-temporal de la Cuenca de Lorca (Murcia). Aspectos Geológicos y Mineralógicos Básicos*. Tesis, Secr. Publ. Univ. de Murcia, 467 p.
- Jerez, F. y Solís, L. (1983): *Prospección geotérmica preliminar en el área de Fuensanta-Vélez Rubio-Lorca-Alhama de Murcia*, IGME.
- Kostov, I. (1968): *Mineralogy*. Oliver and Boyd. Edinbourgh.
- Mancheño Jiménez, M.A., Fernández Tapia, M.T., Guillén Mondéjar, F., Arana, R. y López-Aguayo, F. (1992). An introduction to the clay mineralogy of the Lorca Basin (Murcia, Spain). *Mineral. Petrol. Acta*, **XXXV-A**, 89-97.
- Martínez Díaz, J.J. y Hernández Enrile, J.L. (1992). Fracturación y control tectosedimentario neógeno en el borde sureste de la Cuenca de Lorca. *Bol. Geol. Min.*, **103-6**, 971-983.
- Ortí, F., García-Veigas, J., Rossell, L., Rouchy, J.M., Inglés, M., Gimeno, D., Kasprzyk, A. y Playà, E. (1993): Correlación litoestratigráfica de las evaporitas messinienses en las cuencas de Lorca y Fortuna (Murcia). *Geogaceta*, **14**, 98-101.
- Ramdohr, P. (1980): *The ore minerals and their intergrowths*. 2nd Edition, 2 vols. Pergamon Press. Oxford.
- Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 391-c: 1-31.
- Tabachnick, B.G. y Fidell, L.S. (1989). *Using Multivariate Statistics*. 2ª Edición. New York, NY: Harper and Row.

Recibido: Enero 1995

Aceptado: Julio 1995

Procesos de alteración asociados a la removilización hidrotermal de cinabrio en el yacimiento de "Las Cuevas" (Almadén, Ciudad Real).

Pablo HIGUERAS (1); Juliana PARRAS (1,2); Carlos Jesús SÁNCHEZ (2)

(1): Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. Universidad de Castilla-La Mancha. E. U. P. Almadén. Pl. Manuel Meca 1, 13400 Almadén (Ciudad Real).

(2): Laboratorio de Mineralogía Aplicada. Universidad de Castilla-La Mancha. Facultad de Ciencias Químicas. Campus Universitario s/n, 13071 Ciudad Real.

Abstract: The largest mercury mineralizations in the Almaden mining district can be grouped in two types: strata-bound mineralizations, enclosed in the so-called "cuarcita de Criadero" (Almaden type), and stockworks in volcanic rocks (Las Cuevas, Nueva Concepción and Nuevo Entredicho). A recent interpretation of Las Cuevas deposit implies an origin as a tectonic mobilization of cinnabar from a Almaden type previous deposit.

The semiquantitative study of the secondary mineralogy in this deposit (whole rock and clay minerals) puts forward a zonation involving six zones, that can be grouped in three: an inner zone, with advanced argillitic alteration, an intermediate zone, of sericitic type, and an outer zone, of propilitic type. The main minerals involved are pyrophyllite and kaolinite in the advanced argillitic zone, illite in the sericitic zone, and chlorite and carbonates in the propilitic zone; silica is always a mayor component of this mineral associations, while palygorskite and illite-smectite interlayer appear occasionally.

The mineral zonation should be a consequence of the interaction between the magmatic rocks and the solutions related with the mobilization of cinnabar. The process, produced under 270°C, has produced the hydrolytic lixiviation of Ca, Mg and alkaline elements, with decreasing activity away from the mineralized massifs.

Key words: Hydrothermal alteration, pyrophyllite, kaolinite, illite, mobilizations, Paleozoic, cinabar, Almaden.

Resumen: Las principales mineralizaciones de mercurio del distrito de Almadén se pueden considerar agrupadas en dos grandes conjuntos: mineralizaciones estratoides en cuarcita de Criadero, de edad Silúrico basal (Tipo Almadén) y mineralizaciones que constituyen *stockworks* en rocas volcánicas (Las Cuevas, Nueva Concepción, Nuevo Entredicho). Estudios recientes sobre este segundo tipo de mineralizaciones, en concreto sobre la de Las Cuevas, han puesto de manifiesto que probablemente corresponden a removilizaciones tectónicas a partir de protoyacimientos estratoides, del tipo Almadén.

El estudio mineralógico semicuantitativo de la fracción total y menor de 2 μ m de rocas volcánicas del yacimiento de Las Cuevas pone de manifiesto la distribución zonal de la mineralogía secundaria, con una zona interna de tipo argilítico avanzado, caracterizada por la presencia de pirofilita±caolinita,

una zona intermedia sericitica, y una zona externa propilítica, caracterizada por la presencia de clorita-carbonatos.

La interpretación de esta zonación mineralógica es que corresponde a la interacción de las soluciones ligadas a la removilización de cinabrio con las rocas volcánicas, a temperatura inferior a 270° C, y que produce una lixiviación hidrolítica de Ca, Mg y elementos alcalinos progresivamente menor al alejarnos de los macizos mineralizados.

Palabras clave: Alteración hidrotermal, pirofilita, caolinita, illita, removilización, Paleozoico, cinabrio, Almadén.

Introducción

El yacimiento de mercurio de Las Cuevas se encuentra situado, como el resto de los que componen el distrito minero de Almadén, en el sector meridional de la Zona Centro Ibérica (Julivert et al., 1972), en concreto en la estructura denominada Sinclinal de Almadén (figura 1), formada por materiales paleozoicos con edades que abarcan desde el Ordovícico Inferior (Tremadociense), hasta el Devónico Superior (Frasniense), reposando de forma discordante sobre una secuencia de materiales pizarrosos preordovícicos (*Esquisto grauváquico*). Esta secuencia paleozoica se caracteriza, frente a las de otros sinclinales paleozoicos, por la presencia de un magmatismo volcánico y subvolcánico, predominantemente basáltico, de carácter alcalino, y que evoluciona en el tiempo a toleítico (Higueras & Munhá, 1993; Higueras & Morata, 1994).

Este yacimiento ha sido considerado tradicionalmente como perteneciente a un tipo anómalo en el distrito: frente a la posición estratigráfica prácticamente constante para el resto de los principales yacimientos (Almadén, El Entredicho, Nueva y Vieja Concepción), en el horizonte de *Cuarcita de Criadero* (Silúrico basal), Las Cuevas se interpretaba como encajado en una posición estratigráfica más alta (límite Silúrico - Devónico). Otra peculiaridad era la ausencia de relación con materiales sedimentarios: la mineralización se interpretaba como un *stockwork* desarrollado preferentemente en rocas volcánicas, aunque puntualmente se observaba también en rocas sedimentarias, pero sin que se hubiese podido

establecer una relación estratigráfica o tectónica entre la mineralización y el encajante. Estas peculiaridades son actualmente objeto de discusión, en base a los trabajos de Jébrak & Hernández (1993 y en prensa), que postulan, en base a estudios tectono-estratigráficos, que las rocas encajantes de la mineralización de la mina de Las Cuevas tienen la misma edad (Silúrico basal) que el resto de las principales mineralizaciones del distrito; su interpretación genética establece una primera etapa de deposición del cinabrio en relación con materiales arenosos (cuarcita de Criadero), y una etapa posterior de removilización de esta mineralización primaria, responsable de la formación de los *stockwork* de cinabrio, en relación con las zonas de charnela de pliegues hercénicos.

Por otra parte, Higueras & Acosta (1992) e Higueras (1993) estudian la distribución de los fenómenos de alteración que afectan a las rocas magmáticas del sinclinal de Almadén, poniendo en evidencia una zonación clara, concéntrica con los principales yacimientos, que se manifiesta fundamentalmente en cloritización y carbonatación; en concreto, la carbonatación alcanza sus máximos en el entorno inmediato de las mineralizaciones. Este modelo se invalida en el detalle en el yacimiento de Las Cuevas, en el que, en relación con los *stockworks* mineralizados, se observan minerales que no se detectan en otros yacimientos (pirofilita, caolinita), y el contenido en carbonatos decrece drásticamente.

Higueras et al. (1994) estudian el metamorfismo regional que afecta a estos materiales, poniendo de manifiesto, sobre la base de las asociaciones paragenéticas preh-

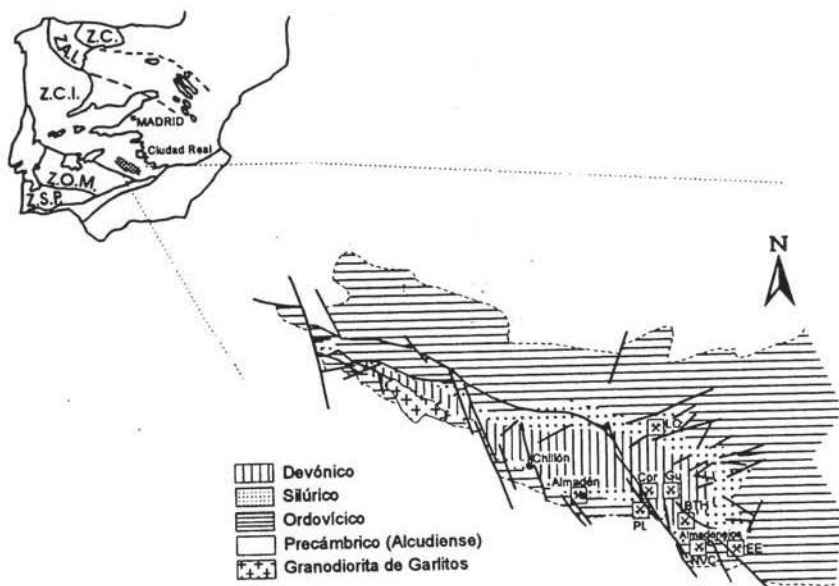


Figura 1.- Localización geográfica y esquema geológico del sinclinal de Almadén, con la situación de los principales yacimientos e indicios de cinabrio del distrito. BTH: Burcio-Tres Hermanas; Cor: Corchuelo; EE: El Entredicho; Gu: Guadalperal; LC: Las Cuevas; NVC: Nueva y Vieja Concepción; PL: Pilar de la Legua.

nita-pumpellitita y prehnita-actinolita, unas condiciones P-T del orden de los 250°C y 2 kbars, y un control litológico muy estricto de la distribución de los minerales índice.

El presente estudio tiene por objeto estudiar la mineralogía de esta alteración, y estudiar su distribución a nivel del yacimiento, así como establecer su posible relación con otros procesos afines: alteración y metamorfismo regional, fundamentalmente.

Caracterización mineralógica y petrográfica

Petrografía de las rocas encajantes

Las rocas en las que aparece encajada la mineralización pertenecen, como se ha referido, a dos tipos: rocas volcánicas y rocas sedimentarias, de tipo cuarcítico o pizarroso. En lo que respecta a las rocas encajantes de tipo

cuarcítico, no presentan interés para el estudio, ya que en ellas la mineralización constituye el relleno de una red de fracturas netas, sin que se produzcan interacciones apreciables entre la roca de caja y la mineralización. En las rocas pizarrosas los *stockwork* no llegan a constituirse como tales: el cinabrio aparece como diseminaciones finas, en zonas fuertemente alteradas, con frecuentes venas de cuarzo. En las rocas volcánicas es donde los *stockwork* presentan su máximo desarrollo, y las características más interesantes en cuanto al proceso de alteración, puesto que presentan salbandas milimétricas de minerales arcillosos, de color blanco (fotografía 1), así como importantes cambios mineralógicos. Son, por tanto, las que han ofrecido los datos más interesantes para este estudio.

Las rocas magmáticas presentes en el yacimiento de Las Cuevas son mayoritariamente de

tipo piroclástico: tobas de lapilli, formadas por clastos de basaltos olivínicos muy vesiculares, similares a las que aparecen en otros yacimientos del distrito, y que reciben la denominación local de *roca frailesca*. También están representadas rocas porfídicas (basaltos olivínicos) y rocas granudas de textura dolerítica (diabasas), si bien aparecen, o se reconocen en columnas de sondeos, solo de forma ocasional. En las muestras estudiadas en el entorno inmediato de la mineralización, solo se ha podido establecer la presencia de plagioclasa inalterada, como fase residual ígnea; el resto de los minerales primarios (olivino y piroxeno, fundamentalmente) están completamente transformados a minerales secundarios. Descripciones más completas sobre las características de estas rocas pueden encontrarse en Higuera & Monterrubio (1992) y en Higuera & Munhá (1993).

Mineralogía secundaria

Las rocas magmáticas del yacimiento están afectadas por el proceso de alteración regional antes referido (Higuera & Acosta, 1992; Higuera, 1993). Este proceso se detecta a nivel de la mina en las zonas situadas más lejanas a las mineralizaciones de tipo *stockwork*, y se manifiesta por la presencia de sílice micro- o criptocristalina, clorita y carbonatos de Ca-Mg-Fe (calcita, dolomita, ankerita y siderita), reemplazando a la paragénesis ígnea.

Otros minerales detectados en este yacimiento, en situaciones peculiares, son los siguientes:

- **Pirofilita:** es el más característico, por su abundancia en el entorno inmediato de los *stockworks*, y por constituir mayoritariamente las salbandas características del contacto entre la mineralización de cinabrio y las rocas volcánicas.

- **Caolinita:** acompaña a la anterior en las mencionadas salbandas, y aparece en muy bajas proporciones en las rocas en contacto inmediato con las salbandas.

- **Illita:** este mineral aparece asociado a la clorita y carbonatos, en relación con la altera-

ción regional, pero en nuestro caso destaca también la abundancia que llega a presentar en determinadas zonas.

- **Interestratificado illita-esmectita:** aparece en zonas muy puntuales del yacimiento, como un mineral minoritario, que correspondería a una fase de transición ligada a la alteración.

- **Paligorskita:** su presencia se ha detectado tan solo en una de las muestras estudiadas, por lo que no se ha podido establecer qué control de distribución presenta a nivel del yacimiento.

Hay que señalar que Moreno & Pozo (1987) describen la presencia de illita, caolinita y pirofilita en los materiales no volcánicos de la cuarcita de Criadero de varios puntos del sinclinal de Almadén, en el entorno de zonas mineralizadas.

Distribución de la mineralogía en el yacimiento

Tal como se ha sugerido anteriormente, es posible establecer un patrón zonal de distribución de los minerales de alteración en el yacimiento. En concreto, es posible reconocer seis zonas, caracterizadas por diferencias cuantitativas en esta mineralogía secundaria. Para ello, se ha realizado el análisis semicuantitativo de difractogramas de Rayos X, sobre muestras de polvo y sobre agregados orientados de la fracción arcilla, lo que ha permitido la diferenciación de las 6 zonas mencionadas, cuyos valores medios en cuanto a abundancia de las diversas fases se muestra en las figuras 2 y 3.

A) Zonas situadas en los macizos mineralizados:

- **Zona 1:** corresponde a las salbandas que se desarrollan en el contacto entre las venas de cinabrio y las rocas volcánicas. Desde el punto de vista mineralógico se caracterizan por la presencia de cuarzo, y de pirofilita y caolinita en proporciones semejantes. En la fotografía 1 se observa su aspecto de visu, mientras que en

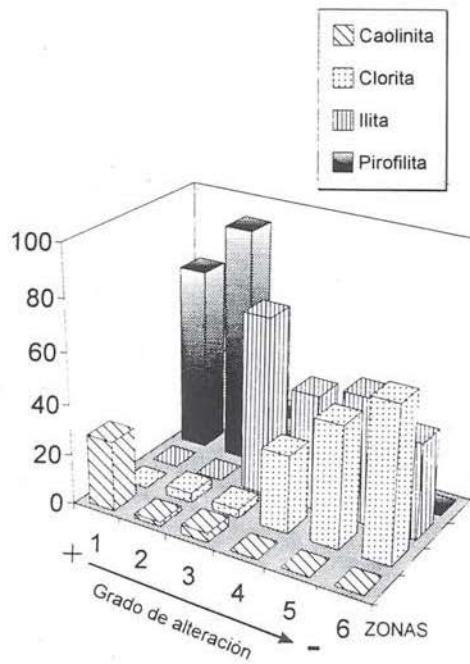
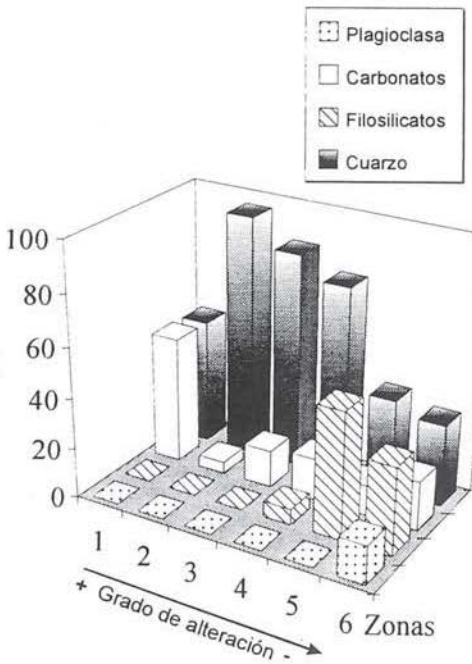


Figura 2.- Composición mineralógica semicuantitativa (roca total) de las diversas zonas diferenciadas en el yacimiento de Las Cuevas.

Figura 3.- Composición mineralógica promedio (fracción arcilla) de las diversas zonas diferenciadas en el yacimiento de Las Cuevas.

la fotografía 2 podemos apreciar su aspecto al microscopio. El espesor de las salbandas raramente supera el milímetro, mientras que las venas de cinabrio pueden alcanzar los 2-3 cm. como máximo.

- **Zona 2:** corresponde a la caja de las salbandas, con un desarrollo de varios centímetros a partir de éstas. La mineralogía total suele incluir cinabrio y pirita (que puede llegar a ser muy abundante), junto con cuarzo, y pirofilita como único filosilicato, acompañado por clorita y caolinita a nivel de indicios.

- **Zona 3:** se diferencia aquí la zona de roca volcánica incluida en los macizos mineralizados de tipo *stockwork*, pero no en contacto directo con las venas mayores. Es frecuente la presencia de cinabrio y pirita, como disseminaciones más o menos discontinuas, y se caracteriza por la gran abundancia de cuarzo en la fracción total

(80-90%) y de illita en la fracción arcilla (del orden del 70%). Pirofilita relativamente abundante, e indicios de clorita y caolinita, son también característicos de esta zona.

B) Zonas situadas en el entorno de los macizos mineralizados.

Su distribución en la mina se muestra en la figura 4, y sus características mineralógicas son las siguientes:

- **Zona 4:** se distribuye como una banda concéntrica de varios metros de desarrollo alrededor de los macizos mineralizados, y se caracteriza por una menor abundancia de cuarzo en la fracción total, y por una fracción arcilla formada por proporciones variables, aproximadamente equivalentes, de illita, clorita y pirofilita.

- **Zona 5:** corresponde a la zona del yacimiento situada más próxima a los macizos mineralizados, caracterizada por una mineralogía similar a la reconocible en el resto de los yacimientos de mercurio del distrito, con carbonatos de Ca-Mg-Fe, cuarzo y clorita como minerales mayoritarios. La illita puede también ser abundante en la fracción arcilla.

- **Zona 6:** zona distal con respecto a las mineralizaciones, similar a la anterior, pero caracterizada por una menor carbonatación, con calcita como carbonato característico, y plagioclasa como fase ígnea relictas.

En síntesis, estas seis zonas pueden condensarse en dos:

La zona de *mineralización* en sentido estricto, caracterizada por la presencia de cinabrio y pirita, con sílice muy abundante, con pirofilita, illita y caolinita como principales componentes de la fracción arcilla, y desprovista de carbonatos. Engloba las zonas 1, 2 y 3 descritas.

La zona de *entorno* de la mineralización, en la que se observa una zonación hacia el exterior con aumento del contenido en carbonatos, y disminución del contenido en illita, fundamentalmente. Corresponde a la zonación observada a nivel del distrito, controlada precisamente por la presencia de mineralizaciones de mercurio.

En el esquema clásico de Burnham (1962), las zonas más externas (6, 5 y probablemente 4) corresponderían a una alteración propia de la subzona propilítica de la facies arcillítica, caracterizada por la presencia de calcita y clorita, como minerales característicos en nuestro caso.

Sin embargo, las tres zonas restantes del yacimiento no tienen cabida en este modelo, ya que se caracterizan por la coexistencia de pirofilita y caolinita y la desaparición de mica blanca, mientras que en el esquema propuesto por el autor citado, las zonas más internas en procesos de alteración, correspondientes a su facies filítica, se caracterizan por la coexistencia de pirofilita y moscovita (\pm biotita), en ausencia de caolinita.

En el esquema de Meyer & Hemley (1967), las zonas 4, 5 y 6 serían también de tipo propilítico, la 3 sería de tipo sericítico, caracterizada por la gran abundancia de mica blanca, y por la presencia de caolinita, y las zonas 1 y 2 serían de tipo arcillítico avanzado, caracterizadas por la abundancia de fases ricas en aluminio (pirofilita-caolinita).

Interpretación genética

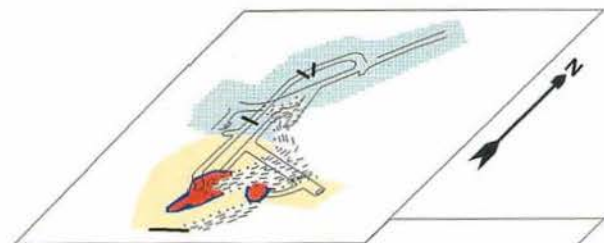
Los datos aportados permiten caracterizar una distribución de los minerales secundarios del yacimiento de Las Cuevas controlado de forma evidente por las mineralizaciones de mercurio. Una parte del proceso resulta ya conocida (Higueras & Acosta, 1992; Higueras, 1993), y corresponde a una carbonatación de entidad regional que alcanza su máximo desarrollo en el entorno de las mineralizaciones de mercurio. Lo que resulta original en el yacimiento estudiado es la alteración argilítica que se desarrolla en el entorno inmediato de los macizos mineralizados, y que se traduce en la presencia de pirofilita, caolinita e illita que acompañan a cinabrio y pirita.

La zonación del yacimiento indica que el

Figura 4.- Distribución de las zonas diferenciadas en el yacimiento, sobre bloque-diagrama del mismo.

Fotografía 1.- Aspecto de la mineralización de cinabrio que constituye los *stockworks*. Se reconocen las zonas diferenciadas en el texto: a partir de la vena de cinabrio, zona 1 (salbandas blancas, milimétricas); zona 2: zona adyacente a las salbandas, con tonalidades blanquecinas (B); zona 3: roca volcánica de tonalidades pardas (C). Planta 2ª, Mina de Las Cuevas.

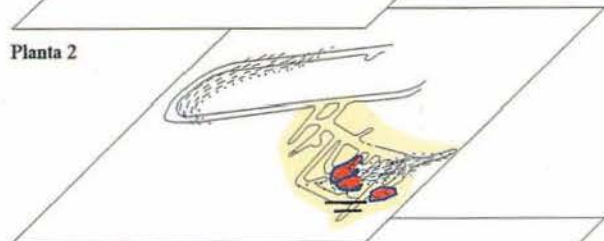
Fotografía 2.- Aspecto microscópico de las salbandas que aparecen entre las venas de cinabrio y la roca volcánica. De izquierda a derecha: cinabrio (opaco), salbanda con cuarzo y filosilicatos (pirofilita+caolinita) y roca volcánica completamente alterada (toba de lapilli fina). Escala gráfica = 50 μ m.



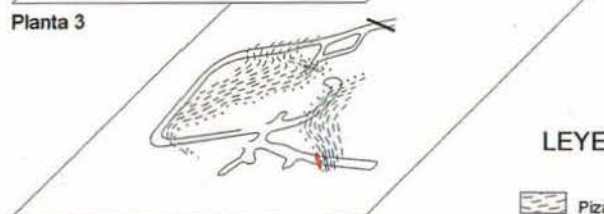
Planta 1



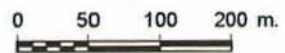
Planta 2



Planta 3



Planta 4



LEYENDA






-  Pizarras y cuarcitas
-  Mineralización (Zonas 1, 2 y 3)
-  Roca volcánica (Zona 4)
-  Roca volcánica (Zona 5)
-  Roca volcánica (Zona 6)



Foto 1



Foto 2

proceso que ha tenido lugar es la interacción de una solución hidrotermal (responsable también del depósito de la mineralización secundaria de cinabrio) con las rocas volcánicas afectadas por la carbonatación regional: en las zonas más proximales se producirían los fenómenos de arcillitización avanzada, en el sentido de Meyer & Hemley (1967), en una zona intermedia se producirían fenómenos de sericitización, y en las zonas más distales, se produciría un proceso de propilitización, asimilable a la alteración regional.

Tal como postulan los estudios teóricos y experimentales sobre este tema (Hemley et al., 1971 y 1980; Burt, 1976; Rose & Burt, 1979; Urabe et al., 1983; Kalogeropoulos & Scott, 1983; Cathles, 1983; Hemley & Brown, 1985; Hayba et al. 1985, entre otros), esta solución sería responsable de una importante lixiviación hidrolítica de los elementos más móviles frente a estos procesos (Mg, Ca, Fe e incluso K), de forma que en las zonas más distales se produciría la destrucción de los carbonatos y de la clorita, a través de interestratificados illita-esmectita (Velde, 1985) e illita. A medida que nos acercamos a la mineralización en sentido estricto, las fases estables serían illita (zonas 3 y 4), pirofilita/caolinita y cuarzo. La abundancia de este último implica que nos encontramos en una zona de fijación de sílice, mientras que la asociación pirofilita-caolinita implica temperaturas por debajo de los 270°C (Hemley et al., 1980). Por su parte, la sucesión de asociaciones minerales que se produce al separarnos de los macizos mineralizados indica una disminución de las relaciones a_{H^+}/a_{K^+} , a_{H^+}/a_{Na^+} y $a_{H^+}/a_{Mg^{2+}}$ (Rose & Burt, 1979), con actividad de agua constante (figura 5).

El hierro, por su parte, sería fijado, en forma de pirita, en las zonas más próximas a la mineralización, como consecuencia de una elevada actividad de azufre en relación con este mismo proceso.

Estos procesos afectan también, probablemente, a los materiales detríticos pizarrosos, de acuerdo con las observaciones de Moreno & Pozo (1987).

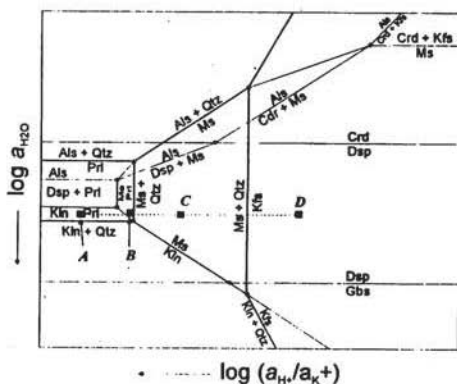


Figura 5.- Diagrama esquemático de estabilidad en el sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ a T y P bajas a moderadas, en función de la actividad de agua y de potasio. Las líneas gruesas se refieren a sistemas con cuarzo (tomado de Rose y Burt, 1979). A: posición en el diagrama de las zonas 1 y 2; B: idem, zonas 3 y 4; C: idem, zona 5; D: idem, zona 6. Abreviaturas según Kretz (1983), excepto Als: silicato de aluminio.

En síntesis, la secuencia de acontecimientos que se habría producido en el yacimiento sería la siguiente:

1.-Depósito de la Cuarcita de Criadero, que en este sector del flanco norte del sinclinal de Almadén presentaría características singulares, por su escaso desarrollo en potencia (Gallardo Millán et al., 1994). En relación con la misma se produciría una protomineralización de mercurio, que podría ser semejante a las mineralizaciones sinsedimentarias que aparece en otros yacimientos del distrito (Almadén, El Entredicho).

2.-Actividad volcánica explosiva de gran desarrollo, que da origen a un potente y homogéneo conjunto volcanoclástico básico, con escasas manifestaciones lávicas e intrusiones subvolcánicas.

3.-Alteración hidrotermal postmagmática, caracterizada por una importante carbonatación, acompañada de cloritización, fundamentalmente. La distribución a nivel regional de este proceso sugiere una relación genética con las

mineralizaciones de mercurio, a la vez que los datos isotópicos referidos a $\delta^{13}\text{C}$ (Eichmann et al., 1977 y Rytuba et al., 1988) son compatibles con un origen mantélico para los fluidos causantes de esta alteración.

4.-Removilización tectónica de la protomineralización, probablemente en relación con las deformaciones hercínicas (Jébrak & Hernández, 1993).

5.- Alteración zonal propilítica, sericitica y arcillítica avanzada, en relación con la removilización del cinabrio. Se trataría de una alteración ligada a una alta actividad de SiO_2 y S, que se produciría a temperaturas inferiores a 270°C , es decir, que la alteración se produciría como consecuencia de la introducción en el sistema de una solución rica en SiO_2 y S, cuya actividad decrece progresivamente al alejarnos de las zonas mineralizadas. Es de destacar la compatibilidad de temperaturas con las deducidas para el metamorfismo regional (Higuera et al., 1994), que sugiere que el foco térmico para este proceso de removilización podría estar en el metamorfismo.

6.-Removilizaciones tardías de cuarzo-carbonatos-mercurio nativo, en relación con fracturas.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Torres Ruiz (Universidad de Granada) los comentarios y sugerencias sobre este trabajo. También los dos revisores anónimos han contribuido a su mejora. El trabajo ha sido subvencionado parcialmente por el programa "Financiación Interna" de la Universidad de Castilla-La Mancha, y se integra dentro de los objetivos de la rama española del Proyecto IGCP/UNESCO n° 318 (Geología y metalogénia de depósitos hidrotermales submarinos).

Referencias bibliográficas

Burnham, C.W. (1962). Facies and types of

hydrothermal alteration. *Econ. Geol.*, **57**, 768-784.

Burt, D.M. (1976). Hydrolysis equilibria in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2\text{O}_1$: comments on topology. *Econ. Geol.*, **71**: 665-671.

Cathles, L.M. (1983). An analysis of the hydrothermal system responsible for massive sulfide deposition in the Hokuroko basin of Japan. in "The Kuroko and related volcanogenic massive sulfide deposits". B.J. Skinner, ed. Econ. Geol. Publ. Co., El Paso, Texas, 439-487.

Eichmann, R.; Saupé, F.; Schidlowski, M. (1977). Carbon and oxygen isotope studies in rocks of the vicinity of the Almaden mercury deposit (province of Ciudad Real, Spain). in "Time- and strata-bound ore deposits", D.D. Klemm and H.D. Schneider, eds. Springer Verlag, Berlín, 396-405.

Gallardo-Millán, J.L., Higuera, P.; Molina, J.M. (1994). Análisis estratigráfico de la "cuarcita de Criadero" en el sinclinal de Almadén. *Boletín Geológico y Minero*, **105-2**, 135-145.

Hayba, D.O.; Bethke, P.M.; Heald, P.; Foley, N.K. (1985). Geologic, mineralogic and geochemical characteristics of volcanic-hosted epithermal precious-metal deposits in the western United States. in "Geology and geochemistry of epithermal systems", B.R. Berger and J.M. Robertson, eds. *Economic Geology. Soc. of Econ. Geologists*, 129-168.

Hemley, J.J.; Montoya, J.W.; Nigrini, A.; Vincent, H.A. (1971). Some alteration reactions in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Soc. Min. Geol. Japan, Sp. Iss.* **2**, 58-63.

_____; _____; Marinenko, J.W.; Luce, R.W. (1980). Equilibria in the system $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ and some general implications for alteration/mineralization processes. *Econ. Geol.*, **75**, 210-228.

Henley, R.W.; Brown, K.L. (1985). A practical guide to the thermodynamics of geothermal fluids and hydrothermal ore deposits. in

- "Geology and geochemistry of epithermal systems", B.R. Berger and J.M. Robertson, eds. *Reviews in Economic Geology. Soc. of Econ. Geologists*, 25-44.
- Higueras, P. (1993). Alteration of basic igneous rocks from the Almaden mercury mining district. in "Current research on geology applied to mineral deposits", P. Fenoll, F. Gervilla, and J. Torres, eds., Universidad de Granada, 131-134.
- _____ & Acosta, A. (1992). Alteración de materiales volcánicos paleozoicos del sinclinal de Almadén. *Bol. Soc. Esp. Min.*, **15-1**, 176-180.
- _____ & Monterrubio, S. (1992). Magmatismo y mineralizaciones de edad silúrica en la Zona Centroibérica. in "Paleozoico Inferior de Iberoamérica", J.C. Gutiérrez Marco; J. Saavedra, e I. Rábano, eds., CSIC-Universidad de Extremadura, 535-543.
- _____ & Morata, D. (1994). Aspectos composicionales de los piroxenos ígneos del magmatismo básico del sinclinal de Almadén. Implicaciones petrogenéticas. *Geogaceta*, **16**, 19-23.
- _____; _____; Munhá, J. (1994). Metamorfismo de bajo-grado en facies prehnita-pumpellyita en las metabasitas del sinclinal de Almadén. Datos preliminares. *Bol. Soc. Esp. Min.*, **17-1**, 102-103.
- _____ & Munhá, J. (1993). Geochemical constraints on the petrogenesis of mafic magmas in the Almaden mercury mining district. *Terra Abstracts. Abstr. suppl. No. 6 to TERRA nova* 5, 12-13.
- Jébrak, M. & Hernández, A.M. (1993). Tectonic mobilization of mercury in the Almaden district, Las Cuevas Deposit, Ciudad Real, Spain. in "Current research on geology applied to mineral deposits", P. Fenoll, F. Gervilla and J. Torres, eds. Universidad de Granada, 323-325.
- _____ & _____ (en prensa). Tectonic deposition of mercury in the Almaden district, Las Cuevas Deposit, Spain. *Mineralium Deposita*.
- Julivert, M.; Fontboté, J.M.; Ribeiro, A.; Conde, L.S. (1977). Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, E. 1:1.000.000. *IGME*.
- Kalogeropoulos, S.I. & Scott, S.D. (1983). Mineralogy and geochemistry of tuffaceous exhalites (tetsusekiei) of the Fukazawa mine, Hokuroku district, Japan. in "The Kuroko and related volcanogenic massive sulfide deposits", B.J. Skinner, ed. Econ. Geol. Publ. Co., El Paso, Texas, 412-432.
- Kretz, R. (1983). Symbols for rock-forming minerals. *Amer. Mineral.*, **68**, 277-279.
- Meyer, C. & Hemley, J.J. (1967). Wall rock alteration. in "Geochemistry of hydrothermal alteration", H.L. Barnes, ed. Holt, Rinehart and Winston, Nueva York, 166-235.
- Moreno, A. & Pozo, M. (1987). Composición mineralógica y distribución de filosilicatos en la "Cuarcita de Criadero" de Almadén. *Rev. Mat. Proc. Geol.*, **5**, 241-255.
- Rose, A.W. & Burt, M.D. (1979). Hydrothermal alteration. in "Geochemistry of hydrothermal ore deposits", H.L. Barnes, ed., 2nd Ed. John Wiley & Sons, Nueva York, 173-235.
- Rytuba, J.J.; Rye, R.O.; Hernández, A.M.; Dean, J.A.; Arribas, A.Sr. (1988). Genesis of Almaden type mercury deposits, Almaden, Spain. *Abs. for the Int. Geol. Congr.* Washington.
- Urabe, T.; Scott, S.D.; Hattori, K. (1983). A comparison of footwall rock alteration and geothermal systems beneath some Japanese and Canadian volcanogenic massive sulfide deposits. in "The Kuroko and related volcanogenic massive sulfide deposits", B.J. Skinner, ed. Econ. Geol. Publ. Co., El Paso, Texas, 345-364.
- Velde, B. (1985). Clay minerals. A physicochemical explanation of their occurrence. *Developments in Sedimentology*, **40**. Elsevier, 427 p.

Recibido: Diciembre 1994

Acceptado: Mayo 1995

Mineralia: Una base de datos de las propiedades ópticas de los minerales que forman rocas.

Nicolás VELILLA

Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Fuentenueva s/n 18002-Granada.

Abstract: Mineralia, a database including optical properties of more than 350 rock-forming minerals is presented. The optical data are supplied in 291 records, each containing 24 specific fields. The database is compiled in the software package Filemaker™ Pro for Apple Macintosh computers. Identification of an unknown mineral by its optical properties is very easy using powerful searching functions.

Introducción

Aunque actualmente se dispone de métodos más sofisticados (microsonda de electrones, difracción de rayos X, etc.) la identificación de los minerales a partir de sus propiedades ópticas sigue siendo el método más comúnmente utilizado. Este hecho justifica la atención que a la enseñanza de la Mineralogía Óptica se le dedica en todos los estudios universitarios de Geología y su lugar de privilegio en la investigación mineralógica. Sin embargo, la técnica de determinación óptica de los minerales es compleja, requiere un laborioso aprendizaje y una intensa práctica, de modo que, en sí misma, ya constituye una operación científica. Varios son los aspectos que dificultan la identificación. Por una parte, el tamaño, el hábito y el modo de relacionarse los minerales son muy variables y fuertemente dependientes de las condiciones de formación. Por otra, son relativamente pocos los minerales estequiométricos, y la gran mayoría presentan grandes variaciones composicionales que dan lugar a la existencia de series de solución sólida en algunos casos

extremadamente complejas. De ello deriva que las propiedades ópticas muestren unos intervalos de variación que pueden llegar a ser extraordinariamente amplios.

Para un investigador no entrenado, y en muchos casos también para quien sí lo está, es un hecho frecuente haber determinado correctamente un número suficiente de propiedades ópticas sobre un mineral y no ser capaz de identificarlo. Como ya indicó Roubault (1963), la experiencia ha demostrado que no es posible conducir la determinación óptica de los minerales siguiendo un método dicotómico simple. Recurrir a las interminables tablas identificativas que acompañan a la mayor parte de los libros de Mineralogía óptica puede ser, aunque tediosa, la solución, pero no son pocos los casos en los que no se obtiene resultado satisfactorio. En este sentido el disponer de una base de datos que posea diversas opciones de búsqueda y permita disponer simultáneamente de toda la información es la opción ideal.

Los libros de Mineralogía óptica se basan en las determinaciones realizadas por un sinfín de investigadores y en arduas labores de recopi-

lación de datos entre las que es preciso expresar un reconocimiento a algunos de los pioneros como Larsen y Berman (1934), Ramdohr (1950) o Winchell y Winchell (1951), y a otros más recientes como Deer, Howie y Zussman (1962-63), Roubault (1963), Tröger (1979), o Fleisher, Wilcox y Matzko (1984).

La base de datos

La base de datos que se presenta contiene la información necesaria para la identificación al microscopio óptico de la práctica totalidad de los minerales que forman parte de las rocas. Contiene 291 fichas en las que se recogen los datos ópticos de más de 350 especies minerales, además de algunas variedades. La distribución por clases minerales es la siguiente: silicatos

217, elementos 4, sulfuros 25, haluros 6, óxidos e hidróxidos 38, carbonatos y nitratos 19, sulfatos y wolframatos 15, fosfatos 17 y boratos 15. Como cifra de referencia puede citarse que en la última edición del libro clásico *The Rock-Forming Minerals* (Deer et al., 1992) se describen alrededor de 200 minerales.

En cada ficha, la información se presenta de un modo sintético de modo que pueda incluirse en una sola pantalla (para un monitor de 12") y se distribuye en 24 campos (Fig. 1). Los primeros incluyen los datos relativos a la nomenclatura, composición y sistema. Se utiliza una nomenclatura y unas fórmulas químicas totalmente actualizadas de acuerdo con las normas dictadas por la I.M.A. y recogidas en el *Glosary of Mineral Species* 1991 (Fleischer y Mandarino, 1991), *Mineral Reference Manual* (Nickels y Nichols, 1991) y *Hey's Mineral Index*

Figura 1. Ejemplo de presentación de datos en una ficha.

MINERALIA v.1
 Propiedades Ópticas de Minerales de las Rocas Nicolás Velilla. Univ. Granada. 1995

nombre: **ARFVEDSONITA** fórmula: $\text{Na}_3(\text{Fe}, \text{Mg})_4\text{FeSi}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

sistema: **monoclinico**

hábito: **prismático e columnar (c), fibroso, sección basal romboidal**

exfoliación: **{110} perfecta 56°; partición {010}**

macla: **{100} simple y lamelar**

color: **verde (tonos amarillento, marrón o gris), o gris-violeta, casi negro**

pleocroismo: **X=azul o verde oso.; Y=azul, verde, marrón; Z=verde o amarillo claro**

relieve: **medio + Ng: 1,635...1,710 Nm: 1,631...1,706 Np: 1,623...1,700**

birrefring.: **0,010...0,012 color interf.: 1**

orientación: **X°=0-29, Y°=16-46, Z=b; PO. perp. (010)**

áng. extinc.: **0...29 signo elongación: negativo**

tipo óptico: **biáxico. signo óptico: negativo**

ángulo 2V: **8...87 dispersión: r < v muy fuerte**

otros datos: **Zonación común. Extinción anómala. Con bajo contenido en Fe: Y=b y PO. (010). Alteración: otros anfíboles, óxidos de Fe, biotita. También especie: magnesio-arfvedsonita.**

grupo: **Inosilicatos / Anfíboles** clas.: VIII 05d ord.: D3 15

(Clark, 1993), aunque en algunos casos se aprecian ligeras discrepancias entre estas publicaciones. Se incluye también la clasificación basada en las *Mineralogische Tabellen* de H. Strunz y recogida por Nickels y Nichols (1991).

El segundo bloque de datos se refiere a los campos que incluyen las características morfológicas (hábito), de cohesión (exfoliación y partición) y maclas, en todos los casos con sus orientaciones cristalográficas correspondientes. El tercer bloque incluye, en primer lugar, los campos dedicados al color y al pleocroismo, que recogen las características de estas propiedades tanto en lámina delgada con luz transmitida como, en el caso de los minerales opacos, en luz reflejada. El pleocroismo se indica con referencia a las direcciones ópticas principales. Les siguen los campos correspondientes a los intervalos de variación de los índices de refracción principales (n , ϵ , ω , α , β , γ) que se presentan bajo una nomenclatura unificada N_g , N_m y N_p por cuestiones de diseño y economía de espacio en la ficha. Para describir el relieve se utiliza la escala de términos que define Shelley (1985). Otros campos incluyen el intervalo de variación de la birrefringencia y el número que corresponde al orden del color de interferencia para un espesor estándar de 30 micras.

En el cuarto bloque se recogen los aspectos relativos a las relaciones entre las direcciones ópticas y cristalográficas de los minerales distribuidos en los campos orientación, ángulo de extinción y signo de elongación. También forman parte de este bloque los datos correspondientes al tipo óptico del mineral, su signo óptico, el ángulo de los ejes ópticos ($2V$) y la dispersión.

Se ha definido un campo general denominado "otros datos" en el que se muestran informaciones complementarias o ampliaciones de datos, tales como alteración, cuestiones de nomenclatura y grupos minerales, propiedades ópticas de variedades o especies relacionadas, etc. En caso de los minerales opacos este campo recoge la información correspondiente a varias propiedades en luz reflejada como son

reflectancia (%), anisotropía, presencia de reflexiones internas, dureza y número de dureza Vickers (HVN).

Finalmente, la parte inferior de la ficha contiene varios campos adicionales que son utilizables, principalmente, como criterios de ordenamiento y clasificación de la base de datos mediante diversas posibilidades y un pequeño campo vacío de libre disposición del usuario.

Sin duda, uno de los aspectos más interesantes de la base de datos está en su capacidad de búsqueda con vistas a la identificación. A este respecto las posibilidades que se ofrecen son casi ilimitadas: búsqueda por uno o varios campos, combinación de campos mediante operadores lógicos booleanos, omisión de unas condiciones y cumplimiento de otras, truncamiento, búsqueda de intervalos de valores comprendidos total o parcialmente en otros intervalos, secuencia de búsqueda, etc.

En su estado actual, la base de datos se presenta con varios formatos fácilmente intercambiables. Dos de ellos son apropiados para pantalla, en color y blanco/negro, respectivamente; el tercero, en forma de simple listado y el cuarto, apropiado para salida por impresora. Además, la base está abierta a las ampliaciones o reducciones que se consideren oportunas por parte del usuario.

Actualmente, la bibliografía sobre Mineralogía óptica disponible es muy extensa pero los nuevos libros que se editan o reeditan tienen poco contenido que resulte novedoso ya que las propiedades ópticas de los minerales importantes pueden considerarse bien establecidas desde hace algún tiempo. En la preparación de la base de datos se han utilizado, principalmente, las publicaciones siguientes: Winchell y Winchell (1951), Deer et al. (1962-63, 1978, 1982, 1986, 1992), Roberts et al. (1974), Tröger (1979), Shelley (1985), Fleischer et al. (1984), Ehlers (1987) y Nesse (1991) para los minerales transparentes. Los datos sobre minerales opacos proceden de Schouten (1962), Uytendogaardt y Burke (1971) y Spry y Gedlinske (1987).

Requerimientos para la utilización

La base de datos ha sido montada y diseñada sobre el programa comercial Filemaker™ Pro v.2.1 (1993), de Claris Corporation, que ofrece una extraordinaria flexibilidad y potencia para la manipulación de este tipo de bases.

El equipo necesario para la ejecución de este programa es totalmente convencional. La versión para Macintosh de Apple requiere 2 megabytes de memoria RAM y una versión de sistema 7.0 o superior. Para la versión de Windows se recomienda un procesador 386 SX o superior, versión del sistema 3.0 o superior y un mínimo de 3MB de memoria RAM. Existe compatibilidad entre los ficheros creados con ambos entornos sin necesidad de traducción.

Disponibilidad y agradecimientos

La base de datos es gratuita y puede ser solicitada al autor (e-mail:nvelilla@go-liat.ugr.es) para su utilización con fines didácticos y de investigación.

El autor agradece de antemano a cuantos con sus sugerencias y comunicación de los errores detectados contribuyan a corregir y optimizar la base de datos que aquí se presenta.

Referencias

- Claris Corporation (1993): FileMaker Pro 2.1CDv1. Santa Clara, CA.
- Clark, A. M. (1993): Hey's mineral index: Mineral species, varieties, and synonyms. Chapman & Hall, London, 852 p.
- Deer, W. A.; Howie, R. A. & Zussman, J. (1962-63): Rock-forming minerals. Vol. 1-5. Longmans, London.
- ____ & ____ (1978): Rock-forming minerals. Vol. 2a: Single chain silicates. Longman Group Ltd., London, 668 p.
- ____ & ____ (1982): Rock-forming minerals. Vol. 1a: Orthosilicates. Longman Group Ltd., Essex, 919 p.
- ____ & ____ (1986): Rock-forming minerals. Vol. 1b: Disilicates and ring silicates. Longman Sci. & Tech., Essex, 629 p.
- ____ & ____ (1992): An introduction to the rock-forming minerals. Longman Sci. & Tech., Essex, 696 p.
- Ehlers, E. G. (1987): Optical mineralogy. Vol. 2: Minerals descriptions. Blackwell Sci. Publ., Oxford, 286 p.
- Fleischer, M.; Wilcox, R. E. & Matzko, J. J. (1984): Microscopic determination of the nonopaque minerals. U.S. Geol. Survey Bulletin 1627, 453 p.
- Fleischer, M. & Mandarino, J. A. (1991): Glossary of mineral species 1991. The Mineralogical Record Inc., Tucson, 256 p.
- Larsen, E. S. & Berman, H. (1934): The microscopic determination of the nonopaque minerals. U.S. Geol. Survey Bulletin 848, 266 p.
- Nesse, W.D. (1991): Introduction to optical mineralogy, 2nd. ed. Oxford University Press, Oxford, 335 p.
- Nickel, H. N. & Nichols, M. C. (1991): Mineral reference manual. Van Nostrand Reinhold, New York, 250 p.
- Ramdohr, P. (1950): Die erzminerale und ihre verwachsungen. Akademie-Verlag, Berlin.
- Roberts, W. L.; Rapp, G. R. & Weber, J. (1974): Encyclopedia of minerals. Van Nostrand Reinhold, New York, 693 p.
- Roubault, M. (1963): Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Ed. Lamarre-Poinat, Paris, 365 p.
- Schouten, C. (1962): Determination tables for ore microscopy. Elsevier, Amsterdam, 242 p.
- Shelley, D. (1985): Optical mineralogy. Elsevier Sci. Publ., New York, 321 p.
- Spry, P. G. & Gedlinke, B. L. (1987): Tables for the determination of common opaque minerals. The Economic Geology Pub. Co., Catalog Card No. 87-082423.
- Tröger W. E. (1979): Optical determination of rock-forming minerals. Part 1:

Determinative Tables. E. 4th ed, (English edition by Bambauer, H.U.; Taborsky, F. and Trochim, H.D.), Schweizerbart'sche Verlag. Stuttgart, 188 p.

Uytenbogaardt, W. & Burke, E. A. J. (1971):
Tables for microscopic identification of
ore minerals. Elsevier, Amsterdam, 430 p.

Winchell, A. N. & Winchell, H. (1951):

Elements of optical mineralogy. Part 2:
Description of minerals. John Wiley, New
York, 551 p.

Recibido: Enero 1995
Aceptado: Julio 1995

DEFINITION OF A MINERAL / DEFINICION DE MINERAL

E. H. NICKEL

Division of Exploration & Mining, CSIRO, Wembley, WA 6014, Australia
(Vice-chairman, IMA Commission on New Minerals and Mineral Names)

Introduction

In response to suggestions from the mineralogical community that a new definition of a mineral, compatible with recent technological advances, should be promulgated, the IMA Commission on New Minerals and Mineral Names (CNMMN) has taken the initiative in producing the definition embodied in this paper. The paper is the end-product of active discussion of the subject within the CNMMN over a period of several years, and represents a general consensus of the CNMMN membership.

Although the main purpose of this definition is to provide internal guidelines for the work of the CNMMN, it is hoped that it will be also be generally accepted by mineralogists and other earth scientists. However, if serious objections are raised with respect to any parts of the definition, the possibility of further revisions will be considered.

General

In general terms, a mineral is an element or chemical compound that is normally crystalline and which has been formed as a result of geological processes. This statement suffices to include the vast majority of substances that are generally accepted as minerals, but there are some substances that

do not conform entirely to these requirements and it is therefore necessary to consider where the dividing line between mineral and non-mineral should be drawn, and what exceptions to the general statement should be permitted. The remainder of this document is devoted to an examination of these aspects.

Crystallinity

The term "crystalline", as generally used in mineralogy, means atomic ordering on a scale that can produce an "indexable" (i.e. with Miller indices) diffraction pattern when the substance is traversed by a wave with a suitable wavelength (X-ray, electrons, neutrons, etc.). However, some naturally-occurring substances are non-crystalline. Such substances can be divided into two categories: amorphous - substances that have never been crystalline and do not diffract X-rays or electrons; and metamict - those that were crystalline at one time, but whose crystallinity has been destroyed by ionizing radiation. Some mineralogists are reluctant to accept amorphous substances as minerals because of the difficulty in determining whether the substance is a true chemical compound or a mixture, and the impossibility of characterizing it completely; some prefer to call such substances "mineraloids". However, some amorphous substances (e.g. georgeite, calciouranoite) have been accepted as

minerals by the CNMMN.

With modern techniques it is possible to study amorphous phases more effectively than was possible in the past. Spectroscopic methods associated with a complete chemical analysis can often identify an amorphous phase unequivocally. In fact, appropriate spectroscopies (e.g. IR, NMR, Raman, EXAFS, Mössbauer) can reveal the three-dimensional short-range structural environment of each element (chemical bonds). Of course, without the possibility of obtaining a complete crystal structure analysis, which can give coordinates and nature of the atoms, the necessity of a complete chemical analysis is more stringent with amorphous material than with a crystalline phase.

The basis for accepting a naturally-occurring amorphous phase as a mineral could be:

- a series of complete quantitative chemical analyses that are sufficient to reveal the chemical composition of all the grains in the specimen;
- physico-chemical (normally spectroscopic) data that prove the uniqueness of the phase;
- evidence that the material cannot produce an "indexable" diffraction pattern, both in the natural state, and after treatment with some physico-chemical solid-state process (e.g. heating).

Metamict substances, if formed by geological processes, are accepted as minerals if it can be established with reasonable certainty that the original substance (before metamictization) was a crystalline mineral of the same bulk composition. Evidence for this includes the restoration of crystallinity by appropriate heat treatment and the compatibility of the diffraction pattern of the heat-treated product with the external morphology (if any) of the original crystal (e.g. fergusonite-Y).

A special case of non-crystalline

naturally-occurring substances are those that are liquid under ambient conditions. Water, in its liquid form, is not considered to be a mineral, but its solid form, ice, is. Mercury, however, is recognized as a mineral even though it does not occur in a crystalline state on Earth. Petroleum and its non-crystalline bituminous manifestations, are not regarded as minerals.

Stability under Ambient Conditions

Many minerals were formed under conditions of high temperature and/or pressure and are metastable under ambient conditions; others may tend to hydrate or dehydrate when removed from their place of origin. Such minerals may require special procedures to prevent their decomposition before the investigation is complete. The use of special procedures in the investigation does not preclude the acceptance of a metastable or unstable substance as a mineral if it can be adequately characterized and if it meets the other criteria for a mineral.

Extra-terrestrial Substances

Extra-terrestrial substances (meteorites, moon rocks, etc.) were apparently produced by processes similar to those on Earth, and therefore such processes are now called geological, even though the term "geology" originally meant the study of rocks on this planet. Consequently, naturally-occurring components of extra-terrestrial rocks and cosmic dusts are regarded as minerals (e.g. the lunar mineral tranquillityite).

Anthropogenic Substances

Anthropogenic substances are those produced by Man, and are not regarded as minerals. If such substances are identical to minerals, they can be referred to as "synthetic

equivalents" of the minerals in question.

Geologically-Modified Anthropogenic Substances

Chemical compounds formed by the action of geological processes on anthropogenic substances have, on occasion, been accepted as minerals (e.g. the Laurium 'minerals' formed by the reaction of seawater with ancient metallurgical slags). However, in the modern era, when many exotic materials are produced, the possibility arises that such substances can be placed in a geological environment to produce reaction products that might otherwise qualify as new minerals. The CNMMN has therefore ruled that, in future, chemical compounds formed by the action of geological processes on anthropogenic substances cannot be considered as minerals.

Some chemical compounds formed by the action of geological processes on rocks or minerals that have been exposed to such processes by activities of Man (e.g. mine openings, ore dumps, road cuts, etc.) have been accepted as minerals in the past and, if the exposure was inadvertent, i.e., not done with the express purpose of creating new

minerals, then such products can be accepted as minerals. Chemical compounds caused by mine fires are considered to be a special case, as it is not always clear whether there has been human involvement in initiating the fire, and such substances are therefore not accepted as minerals.

Biogenic Substances

Biogenic substances are chemical compounds produced entirely by biological processes without a geological component (e.g. urinary calculi, oxalate crystals in plant tissues, shells of marine molluscs, etc.) and are not regarded as minerals. However, if geological processes were involved in the genesis of the compound, then the product can be accepted as a mineral. Examples of acceptable minerals of this kind are substances crystallized from organic matter in black shale or from bat guano in caves, and the constituents of limestones or phosphorites derived from marine organisms.

(Publication approved by the Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association)

(Versión en castellano)

Introducción

En respuesta a sugerencias de la comunidad mineralógica de que una nueva definición de mineral, compatible con los recientes avances tecnológicos, debiera establecerse, la Comisión de Nomenclatura Mineral y Nuevos Minerales (CNMMN) de la IMA ha tomado la iniciativa de dar la definición contenida en este artículo. El artículo es el producto final de la activa discusión del tema dentro de la CNMMN

durante un periodo de varios años y representa un consenso general de los miembros de la CNMMN.

Aunque el propósito principal de esta definición es proveer de las directrices internas para el trabajo de la CNMMN, se espera que también sea generalmente aceptada por mineralogistas y otros científicos. No obstante, si hubieran serias objeciones respecto a algunas partes de la definición, se considerará la posibilidad de revisiones posteriores.

General

En términos generales, un mineral es un elemento o compuesto químico que normalmente es cristalino y que se ha formado como resultado de procesos geológicos. Esta declaración es suficiente para incluir la gran mayoría de sustancias que son aceptadas generalmente como minerales, pero hay algunas sustancias que no cumplen completamente estos requisitos y, por consiguiente, es necesario considerar donde debería trazarse la línea divisoria entre mineral y no-mineral, y que excepciones a la definición general deberían permitirse. El propósito de este documento, está dedicado a un examen de estos aspectos.

Cristalinidad

El término "cristalino", como se usa generalmente en mineralogía, significa orden atómico a una escala que pueda producir un diagrama de difracción que se le pueda poner índices (índices de Miller) cuando la sustancia es atravesada por una radiación con una longitud de onda determinada (rayos-X, electrones, neutrones, etc.). No obstante, algunas sustancias de origen natural son no-cristalinas. Tales sustancias pueden dividirse en dos categorías: sustancias amorfas que nunca han sido cristalinas y no difractan los rayos-X o los electrones; y las metamórficas que fueron cristalinas en un tiempo, pero cuya cristalinidad ha sido destruida por una radiación ionizante. Algunos mineralogistas son reacios a aceptar las sustancias amorfas como minerales a causa de la dificultad para determinar si la sustancia es un verdadero compuesto químico o una mezcla, y la imposibilidad de que se la caracterice completamente; algunos prefieren llamar a tales sustancias "mineraloides". Sin embargo, algunas sustancias amorfas (ej. georgeita,

calciouranoita) han sido aceptadas como minerales por la CNMMN.

Con las técnicas actuales es posible estudiar las fases amorfas con más efectividad que lo fueron en el pasado. Los métodos espectroscópicos asociados a un análisis químico completo pueden identificar a menudo una fase amorfa inequívocamente. De hecho, espectroscopías adecuadas (ej. IR, NMR, Raman, EXAFS, Mössbauer) pueden revelar el entorno estructural tridimensional, en un corto intervalo, de cada elemento (enlaces químicos). Por supuesto, sin la posibilidad de obtener un análisis completo de la estructura del cristal, que puede dar las coordenadas y naturaleza de los átomos, la necesidad de un análisis químico completo es más rigurosa con un material amorfo que con una fase cristalina.

La base para aceptar como mineral una fase amorfa de origen natural podría ser:

- una serie de análisis químicos cuantitativos completos que sean suficientes para revelar la composición química de todos los granos en la muestra;
- datos físico-químicos (normalmente espectroscópicos) que prueben que se trata de una única fase;
- evidencia de que el material no puede producir un diagrama de difracción "indexable", en estado natural y después de un tratamiento en estado sólido, mediante algún proceso físico-químico (ej. calentamiento).

Las sustancias metamórficas, si se han formado por procesos geológicos, son aceptadas como minerales si se puede establecer, con razonable certeza, que la sustancia original (antes de la metamorfización) fue un mineral cristalino de la misma composición global. Evidencias para esto incluye la restauración de la cristalinidad mediante el apropiado tratamiento térmico y la compatibilidad del diagrama de difracción del producto calentado con la morfología

externa (si la hay) del cristal original (ej. fergusonita-Y).

Un caso especial de sustancias no-cristalinas de origen natural son aquellas que son líquidas en condiciones ambientales. El agua, en su forma líquida, no se considera que sea un mineral, pero su forma sólida, el hielo, sí lo es. El mercurio, sin embargo, está reconocido como un mineral aun cuando no se encuentra en estado cristalino en la Tierra. El petróleo y sus manifestaciones bituminosas no-cristalinas, no son considerados como minerales.

Estabilidad en condiciones ambientales

Muchos minerales se han formado bajo condiciones de alta temperatura y/o presión y son metastables en condiciones ambientales; otros suelen tender a hidratarse o deshidratarse cuando se apartan de su lugar de origen. Tales minerales suelen requerir procedimientos especiales para prevenir su descomposición antes de completar la investigación. El uso de procedimientos especiales en la investigación no debe impedir la aceptación de una sustancia metastable o inestable como un mineral si puede ser caracterizada adecuadamente y si satisface los otros criterios para ser mineral.

Substancias extra-terrestres

Las sustancias extra-terrestres (meteoritos, rocas lunares, etc.) se han producido, aparentemente, por procesos similares a los ocurridos en la Tierra y, por consiguiente, tales procesos se denominan geológicos, aunque el término "geología" signifique originalmente el estudio de las rocas de este planeta. En consecuencia, los componentes de origen natural de las rocas extra-terrestres y del polvo cósmico son considerados como minerales (ej. el mineral lunar tranquillita).

Substancias Antropogénicas

Las sustancias antropogénicas son aquellas producidas por el hombre, y no son consideradas como minerales. Si tales sustancias son idénticas a minerales, ellas pueden ser referidas como "equivalentes sintéticos" de los minerales en cuestión.

Substancias Antropogénicas modificadas geologicamente

En algunas ocasiones compuestos químicos formados por la acción de procesos geológicos sobre sustancias antropogénicas han sido aceptados como minerales (ej. los 'minerales' de Laurium formados por la reacción del agua del mar con antiguas escorias metalúrgicas). No obstante, en la época actual, en la que se fabrican tantos materiales exóticos, surge la posibilidad de que tales sustancias puedan ser colocadas en un ambiente geológico para dar productos de reacción que pudieran calificarse como nuevos minerales. La CNMMN, por consiguiente, ha regulado que, en el futuro, los compuestos químicos formados por la acción de procesos geológicos sobre sustancias antropogénicas no pueden ser considerados como minerales.

Algunos compuestos químicos formados por la acción de procesos geológicos sobre rocas o minerales que han sido expuestos a tales procesos por las actividades del hombre (ej. minas a cielo abierto, escombreras, cortes de carretera, etc.) han sido aceptados como minerales en el pasado y, si la exposición fué inadvertida, es decir, no hecha con el propósito expreso de crear nuevos minerales, entonces tales productos pueden ser aceptados como minerales. Los compuestos químicos originados por el fuego en las minas son considerados como un caso especial, ya que no siempre está claro si el hombre ha estado involucrado en la iniciación del fuego, y tales

substancias, por consiguiente, no son aceptadas como minerales.

Substancias Biogénicas

Substancias biogénicas son compuestos químicos producidos totalmente por procesos biológicos sin un componente geológico (ej. cálculos renales, cristales de oxalato en tejidos de plantas, conchas de moluscos marinos, etc.) y no son considerados como minerales. No obstante, si los procesos geológicos estuvieron involucrados en la génesis del

compuesto, entonces el producto puede ser aceptado como mineral. Ejemplos de minerales aceptables de esta clase son las substancias cristalizadas a partir de materia orgánica en las pizarras negras o a partir del guano encontrado en las cuevas de murciélagos, y los constituyentes de calizas o fosforitas procedentes de organismos marinos.

(Publicación aprobada por la Comisión de Nomenclatura Mineral y Minerales Nuevos de la Asociación Mineralógica Internacional)
(Traducción: P. Fenoll Hach-Alí)

**NEW MINERALS RECENTLY APPROVED BY THE
COMMISSION ON NEW MINERALS AND MINERALS NAMES
INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION**

The information given here is provided by the Commission on New Minerals and Mineral Names, I.M.A. for comparative purposes and as a service to mineralogists working on new species.

Each mineral is described in the following format:

IMA No. (any relationship to other minerals)
Chemical Formula
Crystal system, space group
unit cell parameters
Color; luster; diaphaneity.
Optical properties.
Strongest lines in the X-ray powder diffraction pattern.

The names of these approved species are considered confidential information until the authors have published their descriptions or released information themselves.

NO OTHER INFORMATION WILL BE RELEASED BY THE COMMISSION.

J. A. Mandarino, Chairman
Commission on New Minerals and Mineral Names
International Mineralogical Association

1993 PROPOSALS

IMA No. 93-001 The calcium-analogue of burbankite and khanneshite.



Hexagonal: $P6_3mc$, $P6_2c$ or $P6_3mmc$

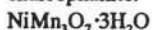
a 10.447 c 6.318 Å

Deep orange; vitreous; translucent.

Uniaxial (-), ω 1.636, ϵ 1.631.

5.20 (4), 3.68 (3), 3.01 (5), 2.601 (10), 2.130 (6), 1.649 (3).

IMA No. 93-002 The nickel - analogue of chalcophanite.



Hexagonal (trigonal): $R\bar{3}$ or $R3$

a 7.514 c 20.52 Å

Very dark brown to almost black; submetallic to vitreous; opaque, but translucent in thin plates.

Uniaxial (-), $\omega > 2.00$, ϵ 1.97.

6.84 (10), 4.01 (2), 2.219 (3), 1.884 (2), 1.575 (2).

IMA No. 93-003 The arsenate-analogue of berlinite.



Hexagonal (trigonal): $P3_121$ or $P3_221$

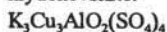
a 5.031 c 11.226 Å

Colourless, white, cream; vitreous; transparent.

Uniaxial (+), ω 1.596, ϵ 1.608.

4.36 (20), 4.06 (31), 3.442 (100), 2.359 (15), 1.873 (16), 1.4202 (11):

IMA No. 93-004 The aluminum-analogue of klyuchevskite.



Monoclinic: $I2$

a 18.423 b 5.139 c 18.690 Å β 101.72°

Dark green; vitreous; transparent.

Biaxial (+), α 1.542, β 1.548, γ 1.641,

2V(meas.) unknown, 2V(calc.) 30°.

9.15 (84), 9.04 (100), 7.20 (52), 3.781 (37), 3.757 (33), 2.786 (21).

IMA No. 93-005



Orthorhombic: Pnma

a 23.42 b 12.266 c 7.181 Å

Black with a green shade; vitreous to greasy; translucent.

Biaxial (+), α 1.767, β 1.793, γ 1.871,

2V(meas.) 60–65°, 2V(calc.) 62°.

4.580 (5), 3.303 (9), 2.999 (10), 2.715 (5),

2.655 (10), 2.156 (4), 1.648 (5).

IMA No. 93-006 A tetragonal polymorph of rooseveltite.

Tetragonal: I4₁/a

a 5.085 c 11.69 Å

White to yellowish white; earthy; opaque.

Uniaxial (+), mean $n > 2.0$.

4.660 (11), 3.066 (100), 2.546 (12), 1.797 (11),

1.581 (10), 1.551 (17).

IMA No. 93-008



Orthorhombic: Pnma

a 9.0615 b 5.6727 c 7.2672 Å

Colourless to white and yellowish; vitreous; transparent to translucent.

Biaxial, mean n calculated from Gladstone–Dale is 1.308.

4.472 (75), 3.540 (90), 3.183 (100), 2.8982 (80),

2.5362 (65), 2.2822 (65), 2.1631 (70).

IMA No. 93-009 A tetragonal polymorph of bismite.

Tetragonal: P4₂/n or P4₂2₁

a 8.08 c 6.46 Å

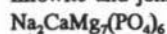
Green, yellowish; adamantite; translucent.

Uniaxial (+), ω 2.13, ϵ 2.18.

5.73 (7), 3.44 (5), 3.16 (10), 3.01 (4),

2.56 (4dif.), 2.02 (5), 1.902 (6).

IMA No. 93-010 The magnesium analogue of fillowite and johnsomervilleite.

Hexagonal (trigonal): R $\bar{3}$

a 14.967 c 42.595 Å

Colourless; vitreous; transparent.

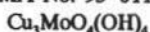
Uniaxial, indices of refraction calculated from

reflectance values: n_1 1.60, n_2 1.62.

3.694 (S), 3.558 (M), 2.960 (S), 2.753 (S),

2.500 (M), 2.126 (M), 1.851 (M).

IMA No. 93-011



Orthorhombic: Pnmm

a 8.499 b 12.527 c 6.067 Å

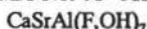
Dark green; adamantite; transparent.

Biaxial (+), α slightly < 1.89 , β unknown, γ slightly < 1.91 , 2V(meas.) 74°.

5.471 (S), 3.754 (S), 3.043 (S), 2.591 (VS),

1.519 (S).

IMA No. 93-013

Monoclinic: P2₁/ca 8.215 b 11.989 c 6.076 Å β 96.22°

Colourless; vitreous; transparent.

Biaxial (+), α 1.4240, β 1.4320, γ 1.4415,

2V(meas.) 85.5°, 2V(calc.) 85.6°.

6.758 (7), 4.250 (9), 3.643 (8), 3.148 (7),

3.063 (8), 3.030 (7), 2.840 (7), 2.125 (8).

IMA No. 93-016

Cubic: Pa $\bar{3}$

a 6.502 Å

Steel black; metallic; opaque.

In reflected light: bright white with a yellowish tint, moderate anisotropism, no birefractance, nonpleochroic.

R: (51.0%)470 nm, (52.6%)546 nm, (52.9%)589 nm, (49.2%)650 nm.

2.89 (70), 1.955 (100), 1.735 (80), 1.250 (80),

1.207 (70), 1.148 (70), 1.054 (70).

IMA No. 93-017

Cubic: Pa $\bar{3}$

a 6.413 Å

Steel black; metallic; opaque.

In reflected light: bright white with bluish tint, no anisotropism, no birefractance, nonpleochroic.

R: (44.3%)470 nm, (46.0%)546 nm, (46.9%)589 nm, (45.5%)650 nm.

2.86 (70), 1.93 (100), 1.235 (80), 1.132 (90),

1.040 (80), 0.9780 (80).

IMA No. 93-018

IrTe₂Hexagonal: P $\bar{3}$ m1

a 3.933 c 5.390 Å

Steel black; metallic; opaque.

In reflected light: bright yellowish white with bluish tint, moderate anisotropism with bluish or yellowish tint, no bireflectance, nonpleochroic.

R₀ & R_E: (41.4, 49.0%)470nm,
(40.2, 48.2%)546nm, (41.1, 49.0%)589nm,
(45.2, 51.2%)650nm.
2.85 (100), 2.10 (80), 1.95 (60), 1.580 (70),
1.160 (60), 1.110 (70).

IMA No. 93-019

Bi₄Te₂O₁₃

Orthorhombic: space group unknown

a 5.689 b 10.791 c 5.308 Å

Yellow green to light green; adamantine;
transparent.

Biaxial n's > 2. In reflected light,

R: (14.8%)470nm, (13.0%)546nm,
(13.2%)589nm, (13.6%)650nm.
3.146 (100), 2.841 (80), 2.694 (20), 1.956 (10),
1.695 (20), 1.631 (10).

IMA No. 93-020 The selenate-dominant
analogue of 93-021

K₆(Na,K)₄Na₆Mg₁₀(IO₃)₁₂(SeO₄,SO₄,CrO₄)₁₂ · 12H₂OHexagonal: P $\bar{3}$ c1

a 9.590 c 27.60 Å

Pale yellow; vitreous; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.655, ε 1.642.
13.75 (30), 7.10 (20), 3.974 (16), 3.561 (100),
3.082 (32), 3.058 (39), 2.715 (39).

IMA No. 93-021 The sulfate-dominant
analogue of 93-020

K₆(Na,K)₄Na₆Mg₁₀(IO₃)₁₂(SO₄)₁₂ · 12H₂OHexagonal: P $\bar{3}$ c1

a 9.4643 c 27.336 Å

Pale yellow; vitreous; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.622, ε 1.615.
13.67 (50), 7.05 (40), 3.927 (100), 3.515 (24),
3.023 (41), 2.681 (33), 2.3273 (21).

IMA No. 93-022

CaNaB₂O₈(OH)₂ · 3H₂OMonoclinic: P2₁/c

a 6.506 b 13.280 c 11.462 Å β 92.97°

White; silky to pearly; translucent.

Biaxial (-), α 1.540, β 1.554, γ 1.558,
2V(meas.) 60°, 2V(calc.) 56°.
8.64 (100), 6.62 (30), 4.18 (17), 2.868 (26),
2.845 (16), 2.795 (17), 2.587 (15).

IMA No. 93-023

AlCa₂(SO₄)₂F₂Cl · 4H₂O

Tetragonal: I4/m

a 6.859 c 13.310 Å

White; vitreous; transparent.

Uniaxial (+), ω 1.509, ε 1.526.
6.67 (60), 3.922 (50), 3.729 (40), 3.431 (100),
3.335 (80), 3.052 (40), 2.483 (40).

IMA No. 93-024

NaAlZr(PO₄)₂(OH)₂ · H₂O

Monoclinic: space group unknown

a 20.840 b 9.871 c 11.195 Å β 104.41°

Pale pinkish orange; vitreous; translucent.

Biaxial, n's vary from 1.62 (parallel to fibres) to
1.64 (normal to fibres)
8.865 (40), 4.128 (80), 3.711 (65), 3.465 (60),
3.243 (35), 2.603 (100).

IMA No. 93-025

TlPb(As,Sb)₃S₆Monoclinic: P2₁/a

a 8.444 b 23.97 c 5.844 Å β 113.58°

Brilliant black, but dark red in thin fragments;
metallic to submetallic; opaque, but translucent
in thin fragments.

In reflected light: greyish white, clearly visible
anisotropism from bluish to very weak reddish,
visible bireflectance, nonpleochroic.

R_{min.} & R_{max.}: (29.7, 35.4%)470nm,
(28.8, 33.1%)546nm, (26.7, 30.3%)589nm,
(26.6, 29.9%)650nm.
5.346 (32), 3.998 (74), 3.816 (54), 3.587 (86),
2.823 (100), 2.778 (84), 2.670 (58).

IMA No. 93-026 A member of the amphibole
group

NaNa₂[(Fe²⁺,Mn²⁺,Mg)₂Fe³⁺Li]Si₈O₂₂F₂

Monoclinic: C2/m

a 9.792 b 17.938 c 5.3133 Å β 103.87°

Bluish black to black; vitreous; opaque.

Biaxial (+), α 1.675, β 1.683, γ 1.694,
2V(meas.) 87°, 2V(calc.) 81°.
8.426 (45), 4.481 (54), 3.404 (57), 2.985 (38),
2.710 (100), 2.585 (38), 2.536 (92).

IMA No. 93-028

AuSn

Hexagonal: P6₃/mmc

a 4.316 c 5.510 Å

White, greyish-black to black (when oxidized); metallic; opaque.

In reflected light: white with light yellow tint, clear anisotropism light yellow with a brown tint, faint bireflectance, nonpleochroic.

R_O & R_E: (65.4, 65.2 %)470nm,
(76.7, 74.8 %)546nm, (80.5, 77.9 %)589nm,
(82.8, 79.5 %)650nm.3.726 (34), 3.087 (38), 2.218 (100), 2.159 (57),
1.546 (31), 1.258 (25), 1.256 (26).

IMA No. 93-030

Na₃Sr(PO₄)(CO₃)Monoclinic: P2₁a 9.187 b 6.707 c 5.279 Å β 89.98°

Colourless to white; vitreous; transparent.

Biaxial (-), α 1.520, β 1.564, γ 1.565,

2V(meas.) 20°, 2V(calc.) 17°.

3.35 (50), 2.708 (100), 2.648 (90), 2.172 (100),
2.080 (50), 1.891 (80), 1.676 (50), 1.415 (70).

IMA No. 93-031

PbAl(F,OH)₅Triclinic: P1 or P $\bar{1}$

a 6.259 b 6.791 c 5.053 Å

 α 90.92° β 107.45° γ 104.45°

White to colourless; vitreous; transparent.

Biaxial (-), α 1.629, β 1.682, γ 1.691,

2V(meas.) 41°, 2V(calc.) 44°.

4.42 (100), 4.05 (35), 3.221 (40), 2.595 (70),
2.190 (65), 2.030 (50), 2.015 (40).

IMA No. 93-032

CaVOSiO₄

Monoclinic: C2/c

a 6.526 b 8.691 c 7.032 Å β 113.88°

Deep red; adamantine; transparent.

Biaxial (sign unknown), α - 1.95, β unknown,
 γ 2.105, 2V(meas.) unknown.4.90 (W), 3.22 (VS), 2.97 (M), 2.59 (S),
2.271 (W), 1.641 (W).

IMA No. 93-034

(Y,Ca,Na,REE)₆Si₅O₁₅·nH₂O n = 4Triclinic: P1 or P $\bar{1}$

a 9.245 b 9.684 c 5.510 Å

 α 97.44° β 100.40° γ 116.70°

White; vitreous; translucent.

Biaxial (-), α 1.602, β 1.607, γ 1.611,

2V(meas.) 73°, 2V(calc.) 83°.

8.44 (80), 8.01 (50), 4.51 (50), 3.76 (70),
2.973 (100), 2.930 (60).IMA No. 93-035 The chromium-dominant
analogue of schreyerite(Cr,V)₂Ti₃O₉Monoclinic: C2/c, Cc, P2₁/c, P2/c or Pca 7.03 b 5.02 c 18.83 Å β 119.60°

Black; metallic; opaque.

In reflected light: white, faint anisotropism, faint bireflectance, faint pleochroism pale brown.

R_{min.} & R_{max.}: (18.1, 20.1 %)470nm,
(18.5, 19.9%)546nm, (18.4, 19.8%)589nm,
(18.6, 20.9%) 650nm.

2.88 (2), 2.75 (3), 2.43 (2), 1.635 (3), 1.386 (2).

IMA No. 93-036

BaCuSi₄O₁₀

Tetragonal: P4/ncc

a 7.441 c 16.133 Å

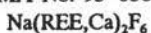
Blue; vitreous; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.633, ϵ 1.593.8.055 (100), 4.031 (35), 3.544 (15), 3.200 (21),
2.688 (18), 2.395 (19), 2.016 (26).IMA No. 93-037 The K-dominant analogue of
gainesiteNaKZr₂(Be,Al,Ca,Mn)(PO₄)₄·2H₂OTetragonal: I4₁/amd

a 6.570 c 17.142 Å

Intense bluish purple or pale lilac; vitreous;
transparent.Uniaxial (+), ω 1.624, ϵ 1.636.6.161 (100), 4.291 (25), 3.286 (50), 3.039 (30),
2.895 (20).

IMA No. 93-038

Hexagonal: $P\bar{3}$

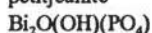
a 6.099 c 11.066 Å

Pale pink to colourless; vitreous; transparent.

Uniaxial (+), ω 1.483, ϵ 1.503.

5.29 (70), 3.036 (100), 2.146 (70), 1.757 (80),

1.152 (40), 0.9189 (40).

IMA No. 93-040 The PO_4 -analogue of atelestite and a monoclinic polymorph of petitjeaniteMonoclinic: $P2_1/c$ a 6.954 b 7.494 c 10.869 Å β 107.00°

White to yellow; adamantine; translucent.

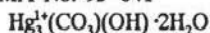
Biaxial (+), α 2.05, β 2.06, γ 2.09,

2V(meas.) 45°, 2V(calc.) 61°.

4.268 (17), 3.271 (51), 3.254 (100), 3.145 (34),

2.727 (29), 1.885 (16).

IMA No. 93-041



Orthorhombic: Pcab

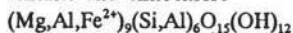
a 11.130 b 11.139 c 10.725 Å

Black to very dark red-brown; sub-metallic to adamantine; opaque.

In reflected light: grey with slight bluish tinge, weak anisotropism (dull and dark greys and browns), weak to moderate bireflectance, nonpleochroic.

 $R_{\text{min.}} \& R_{\text{max.}}$: (11.4, 12.15 %)470nm,
(10.95, 11.6 %)546nm, (10.85, 11.5 %)589nm,
(10.7, 11.2 %)650nm.4.84 (50), 2.969 (70), 2.786 (70), 2.648 (100),
2.419 (60), 1.580 (50).

IMA No. 93-042 A regular interstratification of amesite and clinocllore



Monoclinic: Cm

a 5.323 b 9.214 c 21.45 Å β 94.43°

Colourless to very pale green; nacreous; translucent.

Biaxial (+), α 1.575, β 1.575, γ 1.581,

2V(meas.) 0°, 2V(calc.) 0°.

7.1 (100), 4.61 (60), 3.560 (80), 2.557 (40),
2.427 (60), 1.536 (70).

IMA No. 93-044

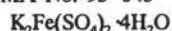
 NaSbO_3 Isostructural with ilmenite and geikieliteHexagonal: $R\bar{3}$

a 5.301 c 15.932 Å

Colourless; pearly; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.184, ϵ 1.631.5.30 (53), 3.00 (55), 2.650 (67), 2.365 (69),
1.874 (100), 1.471 (69).

IMA No. 93-045 The Fe-analogue of leonite

Monoclinic: $C2/m$ a 11.843 b 9.552 c 9.945 Å β 94.89°

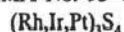
Colourless to light yellow; vitreous; transparent.

Biaxial (+), α 1.497, β 1.501, γ 1.509,

2V(meas.) 73°, 2V(calc.) 71°.

4.776 (30), 3.504 (52), 3.439 (100), 3.330 (48),
3.051 (29), 2.405 (30), 2.389 (49).

IMA No. 93-046

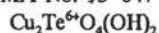
Monoclinic: $F2/m$ a 13.44 b 10.749 c 10.448 Å β 118.32°

Megascopic colour not observed; metallic; opaque.

In reflected light: pale slightly brownish grey, weak anisotropism in greys and browns, weak bireflectance, pleochroism weak.

 $R_1 \& R_2$: (47.2, 48.9 %)470nm,
(48.4, 50.3 %)546nm, (49.1, 50.7 %) 589nm,
(49.8, 51.0 %)650nm.3.156 (100), 3.081 (100), 2.957 (90), 2.234 (60),
1.871 (80), 1.791 (90), 1.532 (70).

IMA No. 93-047

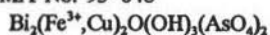
Monoclinic: $P2_1/n$ a 9.095 b 5.206 c 4.604 Å β 98.69°

Medium leaf green; adamantine; transparent.

In reflected light: pale grey, weak anisotropism with brown rotation tints, weak bireflectance, nonpleochroic. The mean index of refraction calculated from the reflectances at 589nm is 2.00.

4.506 (40), 4.337 (60), 3.838 (50), 2.891 (70),
2.598 (100), 1.834 (40), 1.713 (40), 1.500 (40).

IMA No. 93-048



Triclinic: P1 or P1̄

a 4.569 b 6.162 c 8.993 Å

α 94.56° β 99.68° γ 94.31°

Brown-yellow; adamantine; transparent to translucent.

Biaxial (-), α 2.04, β 2.10 (calc.), γ 2.11, 2V(meas.) 45°.

8.822 (62), 3.749 (100), 3.596 (77), 3.468 (58), 2.903 (69), 2.810 (51), 2.685 (48).

IMA No. 93-049



Hexagonal: R3̄c or R3c

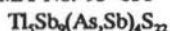
a 8.638 c 11.850 Å

Greyish white; vitreous; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.726, ε 1.630.

2.915 (100), 2.756 (61), 2.493 (44), 2.160 (19), 2.044 (21), 1.976 (18), 1.895 (75).

IMA No. 93-050



Triclinic: P1̄

a 7.393 b 8.707 c 17.58 Å

α 103.81° β 91.79° γ 109.50°

Black; metallic; opaque.

In reflected light: white, distinct to strong anisotropism with blue or blue-green colours, weak to medium bireflectance, pleochroism white to white with grey-blue tints.

 $R_{\min.} \text{ \& } R_{\max.}: (34.0, 36.7 \%)470\text{nm}, (32.0, 34.9\%)546\text{nm}, (30.5, 33.0 \%)589\text{nm}, (28.1, 29.7\%) 650\text{nm}.$

3.459 (100), 3.388 (64), 3.177 (54), 3.076 (65), 2.802 (44), 2.287 (57), 1.736 (38).

IMA No. 93-051



Monoclinic: space group unknown

a 9.717 b 7.280 c 6.559 Å β 95.00°

Yellow; metallic; opaque.

In reflected light: yellow, strong anisotropism with orange, yellow-orange and greenish grey colours, distinct bireflectance, pleochroism greyish brown, orange, yellow orange.

 $R_{\min.} \text{ \& } R_{\max.}: (19.5, 32.1 \%)470\text{nm}, (23.8, 36.8\%)546\text{nm}, (24.6, 37.4 \%)589\text{nm}, (25.1, 37.3 \%)650\text{nm}.$

2.709 (10), 2.419 (8), 2.323 (7), 1.92 (6), 1.758 (8), 0.9605 (6), 0.9576 (7).

IMA No. 93-052



Monoclinic: C2/c

a 12.94 b 8.910 c 5.446 Å β 107.0°

Colourless to white; vitreous; transparent.

Biaxial (+), α 1.6178, β 1.6184, γ 1.6516, 2V(meas.) 12°, 2V(calc.) 15.5° (synthetic material).

4.460 (43), 3.609 (13), 3.515 (100), 2.882 (13), 2.605 (36), 2.440 (21), 1.764 (20).

IMA No. 93-053

Orthorhombic: P2₁22₁ or P2₁2₁2₁

a 9.294 b 9.000 c 5.133 Å

White; waxy; transparent to opaque.

The mean index of refraction calculated from the reflectance value at 589nm is 2.09.

6.49 (30), 4.02 (40), 3.215 (100), 3.181 (90), 2.858 (40), 2.564 (35).

IMA No. 93-054 The Se-analogue of pyrite



Cubic: Pa3

a 5.783 Å

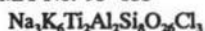
Black; metallic; opaque.

In reflected light: pink-yellow, no anisotropism, no bireflectance, nonpleochroic.

 $R: (42.4 \%)470\text{nm}, (42.7 \%)546\text{nm}, (45.7 \%)589\text{nm}, (49.8 \%)650\text{nm}.$

2.888 (50), 2.588 (100), 2.364 (80), 2.045 (40), 1.743 (50), 1.546 (60), 1.1131 (40).

IMA No. 93-055



Monoclinic: C2/m

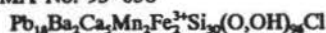
a 10.37 b 16.32 c 9.16 Å β 105.6°

Colourless; vitreous; transparent.

Biaxial (+), α 1.601, β 1.625, γ 1.654, 2V(meas.) 85°, 2V(calc.) 86°.

8.22 (71), 3.50 (42), 3.157 (35), 3.049 (100), 2.900 (71), 2.835 (84).

IMA No. 93-056

Hexagonal: $R\bar{3}$

a 9.863 c 79.45 Å

Colourless; adamantine; transparent.

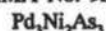
Uniaxial (-), ω 1.845, ϵ 1.815.

13.4 (50), 4.43 (30), 3.98 (30), 3.32 (100),

3.11 (40), 2.969 (40), 2.671 (80).

3.32 (10), 3.06 (10), 2.98 (4), 2.73 (6), 2.46 (5),
1.919 (4).

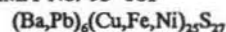
IMA No. 93-057

Hexagonal: $P6_3/m$, $P6_3$ or $P6_322$

a 8.406 c 6.740 Å

Megascopic colour not observed; metallic;
opaque.In reflected light: rose, distinct anisotropism from
light grey to greyish-brown, no bireflectance,
nonpleochroic. R_{\min} & R_{\max} : (48.4, 50.2 %)470nm,
(51.2, 53.2 %)546nm, (53.2, 55.3 %)589nm,
(56.6, 58.7 %)650nm.2.626 (10), 2.477 (10), 2.429 (8), 2.283 (7),
1.978 (7), 1.818 (7), 1.781 (7).IMA No. 93-060 A monoclinic polymorph of
atacamite, botallackite and paratacamiteMonoclinic: $P2_1/n$ a 6.157 b 6.814 c 9.104 Å β 99.65°Green to dark greenish black; adamantine;
translucent to transparent.Biaxial (-), indices of refraction could not be
measured because mineral reacts with immersion
liquids, $2V(\text{meas.})$ 75°.5.44 (100), 2.887 (40), 2.767 (60), 2.742 (70),
2.266 (60), 2.243 (50), 1.704 (50).

IMA No. 93-061

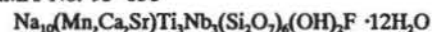
Cubic: $Pm\bar{3}m$

a 10.373 Å

Megascopic colour unknown; metallic; opaque.

In reflected light: pale brownish grey, no
anisotropism, no bireflectance, nonpleochroic.R: (22.0 %)470nm, (24.85 %)546nm,
(26.2 %)589nm, (27.55 %)650nm.
3.460 (40), 3.281 (40), 2.996 (90), 2.378 (90),
1.835 (100), 1.779 (40).

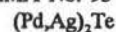
IMA No. 93-058

Monoclinic: Pm , $P2$ or $P2/m$ a 5.468 b 7.18 c 31.1 Å β 94.0°Colourless, white, silvery, pale pink or cream;
greasy to pearly; transparent to translucent.Biaxial (+), α 1.608, β 1.630, γ 1.660, $2V(\text{meas.})$ 82°, $2V(\text{calc.})$ 83°.

15.56 (9), 5.16 (6), 3.11 (10), 2.850 (7),

2.665 (7), 2.627 (7), 2.217 (6), 1.795 (6).

IMA No. 93-062

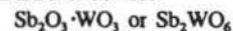
Tetragonal: $P4_222$, $P4_2/m$ or $P4_2$

a 8.913 c 6.098 Å

Megascopic colour unknown; metallic; opaque.

In reflected light: brownish-rose, distinct to
strong anisotropism from white to rose-brown,
distinct bireflectance, pleochroic from brownish-
grey to violet-rose. R_{\min} & R_{\max} : (38.7, 48.7%)470nm,
(44.0, 55.5 %)546nm, (47.3, 58.2%)589nm,
(50.7, 60.7 %)650nm.3.051 (6), 2.825 (10), 2.553 (4), 2.231 (6),
2.042 (5), 1.326 (3).

IMA No. 93-059

Orthorhombic: probably $P22_21$

a 8.59 b 9.58 c 6.12 Å

Green to dark green; pearly to dull; translucent
to opaque.Biaxial (+), α 2.285, β 2.40, γ 2.58, $2V(\text{meas.})$ large, $2V(\text{calc.})$ 82°.

**NEW MINERALS RECENTLY APPROVED BY THE
COMMISSION ON NEW MINERALS AND MINERALS NAMES
INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION**

The information given here is provided by the Commission on New Minerals and Mineral Names, I.M.A. for comparative purposes and as a service to mineralogists working on new species.

Each mineral is described in the following format:

IMA No. (any relationship to other minerals)

Chemical Formula

Crystal system, space group

unit cell parameters

Color; luster; diaphaneity.

Optical properties.

Strongest lines in the X-ray powder diffraction pattern.

The names of these approved species are considered confidential information until the authors have published their descriptions or released information themselves.

NO OTHER INFORMATION WILL BE RELEASED BY THE COMMISSION.

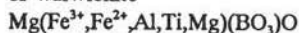
J. A. Mandarino, Chairman

Commission on New Minerals and Mineral Names

International Mineralogical Association

1994 PROPOSALS

IMA No. 94-001 The Fe³⁺-dominant analogue of warwickite



Orthorhombic: Pnam

a 9.258(6) b 9.351(4) c 3.081(2) Å

Black; adamantine to submetallic; subtranslucent to nearly opaque.

In reflected light: light grey, weak anisotropism, indistinct bireflectance, pleochroic from dark red to dark brown.

R_{max} : (9.99 %)470nm, (9.66 %)540nm,

(9.29 %)589nm, (8.79 %)650nm.

6.563 (23), 4.176 (38), 2.957 (30), 2.570 (100),

2.088 (20), 1.591 (18), 1.550 (19).

a 12.682(4) b 7.214(2) c 5.337(1) Å

Brown-yellowish; vitreous; transparent.

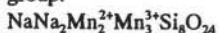
Biaxial (-), α 1.681, β 1.688, γ 1.690,

2V(meas.) 54.4°, 2V(calc.) 56.1°.

7.220 (60), 4.083 (60), 3.011 (100), 2.547 (80),

2.456 (80), 2.440 (80), 1.552 (60).

IMA No. 94-004 A member of the amphibole group.



Monoclinic: C2/m

a 9.89(2) b 18.04(3) c 5.29(1) Å β 104.6(1)°

Cherry red to very dark red; adamantine; transparent.

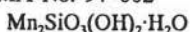
Biaxial (-), α 1.717, β 1.780, γ 1.800,

2V(meas.) 51°, 2V(calc.) 57°.

3.400 (8), 3.146 (9), 2.544 (9), 2.176 (10),

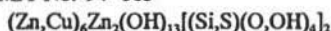
1.656 (8), 1.447 (9).

IMA No. 94-002



Orthorhombic: Pca2₁

IMA No. 94-005



Hexagonal (trigonal): P

a 8.322(1) c 7.376(1) Å

Light green; vitreous; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.705, ϵ 1.611.

7.37 (100), 3.623 (25), 3.282 (30), 2.724 (30), 2.556 (50), 2.191 (15), 1.572 (20).

Dark blue, violet blue, greyish brown-blue; vitreous; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.590, ϵ 1.586.

7.13 (30), 4.15 (45), 3.75 (50), 3.25 (100), 2.924 (39), 2.777 (32), 2.548 (520).

IMA No. 94-006



x = 0 to 0.3

Hexagonal: P6₃mc

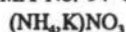
a 12.47(1) c 5.036(6) Å

Azure blue; vitreous; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.61, Δ 0.01.

3.66 (65), 3.15 (100), 3.109 (100), 2.692 (95), 2.213 (70), 1.803 (50), 1.552 (50).

IMA No. 94-011



Orthorhombic: Pbnm

a 7.075(5) b 7.647(5) c 5.779(5) Å

White; vitreous; transparent.

Biaxial (-), α 1.458, β 1.527, γ 1.599,2V(meas.) \sim 90°, 2V(calc.) 87°.

3.863 (75), 3.364 (85), 3.212 (95), 3.194 (100), 2.805 (35), 2.595 (90), 2.400 (50).

IMA No. 94-007



Monoclinic: P2/c

a 5.353(4) b 16.18(1) c 21.95(2) Å β 94.6(2)°

Dark brown-green; vitreous to silky; translucent.

Biaxial (-), α 1.627, β 1.667, γ 1.693,

2V(meas.) 75°, 2V(calc.) 76°.

13.00 (30), 10.94 (100), 4.44 (30), 2.728 (50), 2.641 (40), 2.547 (30), 2.480 (30).

IMA No. 94-012

(SO₃F)Cl

Hexagonal: P3

a 8.773(1) c 10.746(2) Å

Yellow to orange-brown; vitreous; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.548, ϵ 1.537.

6.20 (40), 4.39 (80), 2.774 (80), 2.532 (100), 2.240 (80), 2.067 (30), 1.657 (40).

IMA No. 94-008

Tetragonal: P4₂mc

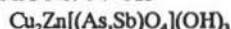
a 5.64(1) c 10.34(3) Å

Megascopic colour not observed; metallic; opaque.

In reflected light: cream with a greyish tint, moderate anisotropism, no birefractance, nonpleochroic.

R_{min.} & R_{max.}: (27.2, 30.1 %)470nm, (32.3, 36.4 %)546nm, (33.0, 37.1 %)589nm, (31.2, 35.3 %)650nm.3.15 (10), 2.445 (2), 2.340 (\pm 2), 1.910 (4), 1.692 (2).

IMA No. 94-013



Hexagonal (trigonal): P

a 8.201 (1) c 7.315 (1) Å

Emerald green; adamantine; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.801, ϵ 1.796.

2.522 (100), 2.166 (88), 1.805 (92), 1.550 (100), 1.513 (85).

IMA No. 94-014



Hexagonal (trigonal): Pm1

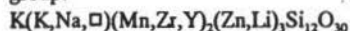
a 4.0489(2) c 5.1358(3) Å

Silver-white; metallic; opaque.

In reflected light: white with yellowish hue, distinct anisotropism, weak birefractance, nonpleochroic.

R_o & R_e: (59.3, 52.4 %)470nm, (63.0, 56.8 %)546nm, (65.5, 60.9 %)589nm, (68.6, 64.9 %)650nm. 2.901 (100), 2.572 (10), 2.074 (65), 2.023 (51), 1.660 (11), 1.284 (10).

IMA No. 94-010 A member of the milarite group.



Hexagonal: P6/mcc

a 10.196(5) c 14.284(8) Å

IMA No. 94-016 The Zn-dominant analogue of hōgbomite-8H.

$(\text{Zn,Fe}^{2+})_{1-2x}\text{Ti}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ $x \sim 0.12$
Hexagonal: most probably P6₃mc
a 5.708(4) c 18.31(2) Å

Deep brown to black; adamantine; transparent in thin sections.

Uniaxial (-), ω 1.878, ϵ 1.832.
2.85 (50), 2.60 (80), 2.42 (100), 1.592 (60),
1.550 (50), 1.470 (70), 1.425 (80).

IMA No. 94-017

$\text{Na}_3(\text{Mn,Fe}^{3+},\text{Ti})_2\text{Si}_{10}\text{O}_{25}(\text{OH,Cl})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Orthorhombic: C222₁
a 13.46(2) b 14.98(1) c 17.51(2) Å

Yellow to orange; vitreous; transparent.

Biaxial (+), α 1.532, β 1.540, γ 1.550,
2V(meas.) 89°, 2V(calc.) 84°.
10.049 (100), 8.823 (50), 5.025 (20), 3.806 (20),
2.718 (50).

IMA No. 94-018

$\text{PbCa}_2\text{Al}(\text{F,OH})_9$
Monoclinic: A2, A2/m or Am
a 23.905(5) b 7.516(2) c 7.699(2) Å β 92.25(2)°
White to colourless; vitreous; transparent.

Biaxial (-), α 1.510, β 1.528, γ 1.531,
2V(meas.) 36°, 2V(calc.) 44°.
11.9 (100), 3.71 (70), 3.51 (85), 2.98 (60),
2.94 (60), 2.027 (60), 1.971 (60).

IMA No. 94-019 The cobalt-dominant member of the halotrichite group.

$(\text{Co,Mg,Ni})\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$
Monoclinic: P2₁/c
a 6.189(4) b 24.23(1) c 21.20(1) Å β 100.33(5)°
Empire rose; silky; transparent.
Biaxial (sign unknown), α 1.477, β unknown,
 γ 1.484, 2V unknown.
6.03 (22), 4.790 (100), 4.295 (27), 4.106 (22),
3.945 (26), 3.768 (33), 3.494 (92).

IMA No. 94-020 A member of the magnetoplumbite group.

$\text{Pb}(\text{Zn,Fe}^{2+})_3(\text{Fe}^{3+},\text{Mn}^{2+},\text{Mn}^{4+},\text{Al,Ti})_9\text{O}_{19}$
Hexagonal: P6₃/mmc
a 5.854(1) c 22.882(6) Å
Black; metallic; opaque.
In reflected light: black, isotropic, no

bireflectance, nonpleochroic.

R_{mean} : (23.8 %)470nm, (22.4 %)546nm,
(21.7 %)589nm, (20.7 %)650nm.
11.39 (45), 3.811 (100), 2.858 (75), 2.745 (50),
2.605 (40), 2.407 (25), 1.6361 (30).

IMA No. 94-021 The gallium-dominant analogue of beudantite.

$\text{Pb}(\text{Ga,Al,Fe})_3(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$
Hexagonal: R3m
a 7.225(4) c 17.03(2) Å
Pale yellow; vitreous; transparent.
Uniaxial (-), ω 1.763, ϵ 1.750.
5.85 (90), 3.59 (40), 3.038 (100), 2.851 (30),
2.513 (30), 2.271 (40), 1.948 (30).

IMA No. 94-022 The F-analogue of thalenite-(Y).

$\text{Y}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{F}$
Monoclinic: P2₁/n
a 7.321(2) b 11.133(4) c 10.375(6) Å β 97.17(2)°
Colourless to white; adamantine; translucent.
Biaxial (-), α 1.719, β 1.739, γ 1.748,
2V(meas.) 73°, 2V(calc.) 67°.
5.60 (5), 3.81 (5), 3.12 (10), 2.828 (8), 2.253 (8),
2.187 (4), 2.131 (4).

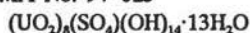
IMA No. 94-023 The Ir-dominant analogue of isoferroplatinum.

Ir_3Fe
Cubic: Pm3m
a 3.792(5) Å
Steel black; metallic; opaque.
In reflected light: bright white with yellowish tint, isotropic, nonbireflectant, nonpleochroic.
R: (66.2 %)470nm, (69.3 %)546nm,
(71.1 %)589nm, (72.5 %)650nm.
2.18 (80), 1.89 (60), 1.34 (70), 1.26 (20),
1.200 (15), 1.142 (100), 1.094 (80).

IMA No. 94-024 An orthorhombic polymorph of walpurgite.

$(\text{UO}_2)\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Orthorhombic: Pbcm
a 5.492(1) b 13.324(2) c 20.685(3) Å
Yellow; adamantine; transparent.
Biaxial (-), α 1.90, β 1.99, γ 2.00 (calc.),
2V(meas.) 36°.
10.354 (94), 5.610 (40), 3.277 (56), 3.208 (100),
3.088 (76), 2.999 (50), 2.852 (46).

IMA No. 94-025

Monoclinic: $P2_1/a$

a 18.553(8) b 9.276(2) c 13.532(7) Å

 β 125.56(2)°

Yellow; vitreous; translucent.

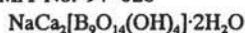
Biaxial (-), α 1.715, β 1.718, γ 1.720,

2V(calc.) 78°.

7.56 (100), 7.13 (48), 3.771 (34), 3.554 (20),

3.234 (10), 3.206 (13), 2.052 (8).

IMA No. 94-026

Monoclinic: $P2_1/c$

a 11.4994(8) b 12.5878(9) c 10.5297(1) Å

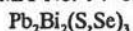
 β 99.423(6)°Colourless to light dirty-yellow and light grey;
vitreous; transparent.Biaxial (+), α 1.532, β 1.538, γ 1.564,

2V(meas.) 54°, 2V(calc.) 52°.

5.41 (66), 5.20 (57), 4.20 (56), 3.35 (89),

3.27 (59), 3.04 (100), 2.210 (59).

IMA No. 94-030



Hexagonal (trigonal): P or Pm

a 4.191(2) c 39.60(3) Å

Silver-grey; metallic; opaque.

In reflected light: yellowish-white, distinct
anisotropism, practically absent bireflectance,
bluish-grey to brownish pleochroism. R_1 & R_2 : (49.7, 48.5 %)470nm,

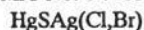
(48.4, 47.4 %)546nm, (47.9, 46.8 %)589nm,

(47.9, 46.2 %)650nm.

3.42 (5), 3.04 (10), 2.096 (8), 1.806 (6),

1.725 (5), 1.298 (7), 1.233 (6).

IMA No. 94-031

Hexagonal: $P6_2$, $P6_4$, $P6_22$ or $P6_22$

a 8.234(4) c 19.38(1) Å

Red to brownish red; adamantine; translucent.

Uniaxial (-), ω 2.3 (from polished section), ϵ could not be measured.

6.47 (20), 4.124 (30), 3.357 (60), 3.237 (30),

3.127 (50), 2.879 (100), 2.009 (50).

IMA No. 94-032

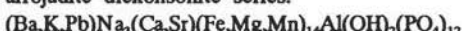
Hexagonal (trigonal): $P31c$

a 7.758(5) c 5.623(5) Å

Brownish red to colourless; probably adamantine;
transparent.Uniaxial (-), ω 2.03, ϵ 2.02.

2.893 (85), 2.599 (75), 2.547 (100), 2.320 (60),

1.486 (70), 1.418 (60), 1.351 (75).

IMA No. 94-033 Isostructural with the
arrojadite-dicksonsonite series.Monoclinic: $C2/c$

a 16.406(5) b 9.945(3) c 24.470(5) Å

 β 105.73(2)°

Greenish-grey; greasy; translucent.

Biaxial (sign unknown), n_{average} 1.65.

3.186 (45), 3.018 (100), 2.824 (39), 2.813 (36),

2.685 (50), 2.530 (35).

IMA No. 94-034 The magnesium-analogue of
coulsonite.Cubic: $\text{Fd}3m$

a 8.385(3) Å

Black; metallic; opaque.

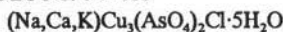
In reflected light: light grey, isotropic, no
bireflectance, nonpleochroic. R : (14.0 %)470nm, (13.7 %)546nm,

(13.7 %)589nm, (13.7 %)650nm.

4.84 (9), 2.52 (10), 2.093 (8), 1.612 (8),

1.482 (9), 1.092 (7), 1.048 (5).

IMA No. 94-035

Tetragonal: $P4_22_1$ or $P4_22$

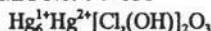
a 10.085(2) c 23.836(8) Å

Intense blue to emerald green; vitreous;
translucent.Uniaxial (-), ω 1.686, ϵ 1.635.

11.90 (100), 9.29 (60), 7.132 (50), 5.043 (60),

4.641 (40), 3.098 (80), 3.061 (70).

IMA No. 94-036

Orthorhombic: Pbma

a 11.790(3) b 13.881(4) c 6.450(2) Å

Black to very dark brown; metallic; opaque.

In reflected light: white, strong anisotropism, moderate bireflectance, pleochroic from white to a higher reflecting blue-white.

R_1 & R_2 : (22.8, 29.6 %)470nm,
(20.7, 25.7 %)546nm, (20.3, 24.6 %)589nm,
(20.2, 23.2 %)650nm.
5.25 (80), 3.164 (60), 3.053 (100), 2.954 (70),
2.681 (50), 2.411 (50).

IMA No. 94-038

Ag(Cd,Pb)AsS₃

Tetragonal: I4/amd

a 5.499(5) c 33.91(4) Å

Grey; metallic; opaque.

In reflected light: greyish white with bluish tint; anisotropism, bireflectance and pleochroism not observed.

R_G : (31.3 %)470nm, (30.4 %)543nm,
(29.3 %)587nm, (27.1 %)657nm.
3.19 (50), 2.77 (100), 1.960 (80), 1.679 (70),
1.598 (70), 1.274 (60).

IMA No. 94-043

Cu₃²⁺Te⁶⁺O₈·2H₂O

Monoclinic: P2₁/n

a 9.204(2) b 9.170(2) c 7.584(1) Å

β 102.32(3)°

Emerald green; adamantine; transparent.

Biaxial (sign unknown), n 1.91 - 1.92.

6.428 (100), 3.217 (70), 2.601 (40), 2.530 (50),
2.144 (35), 1.750 (35).

IMA No. 94-045

Fe³⁺(Mn,Fe²⁺,Mg)(PO₄)O

Monoclinic: I2/a

a 9.977(2) b 6.339(2) c 11.836(3) Å

β 105.77(3)°

Black; weakly submetallic; opaque.

Optical properties could not be measured due to the opaque nature of the mineral.

3.256 (23), 2.970 (100), 2.861 (35), 2.810 (98),
2.064 (25), 1.778 (22).

IMA No. 94-046 A member of the amphibole group.

(K,Na)Ca₂(Mg,Fe³⁺,Al,Fe³⁺,Ti)₅(Si,Al)₈O₂₂

[(OH),F,O]₂

Monoclinic: C2/m

a 9.9199(4) b 18.0591(8) c 5.3180(3) Å

β 105.36(1)°

Black; vitreous; opaque, but translucent in thin splinters.

Biaxial (-), α 1.654, β 1.664, γ 1.670,

2V(meas.) = 79°, 2V(calc.) = 75°.

8.45 (95), 3.283 (45), 3.140 (100), 2.707 (35),
2.344 (70), 2.018 (35), 1.652 (40).

IMA No. 94-047

(Cu,Fe)(Sn,Sb)

Tetragonal: space group unknown

a 4.22(1) c 5.10(3) Å

Megascopic colour was not observed; metallic; opaque.

In reflected light: pinkish-white, distinct anisotropism, distinct bireflectance, pleochroic from light pink to pinkish-white.

R_{max} & R_{min} : (72.6, 64.8 %)470nm,
(77.4, 68.2 %)546nm, (78.5, 68.9 %)589nm,
(79.0, 69.0 %)650nm.

2.96 (9), 2.10 (10), 1.72 (3), 1.488 (3), 1.214 (4),
1.092 (4).

IMA No. 94-048

A member of the epidote group.

(Mn²⁺,Ca)(La,Ce,Ca)(Al,Mn³⁺,Mn²⁺)₃

(Si₃O₁₁)O(OH)

Monoclinic: P2₁/m

a 8.891(3) b 5.704(3) c 10.107(8) Å

β 113.99(2)°

Brown-red; vitreous; transparent.

Because of the small grain size, most of the optical properties could not be determined.

2.897 (100), 2.857 (45), 2.707 (60), 2.615 (60),
2.178 (60), 2.145 (60).

IMA No. 94-049

Mn₃(Nb,Ta)₃(Nb,Mn)₂W₂O₂₀

Monoclinic: P2₁

a 24.73(2) b 5.056(3) c 5.760(3) Å

β 103.50(7)°

Red to brown-red; metallic; opaque.

In reflected light: light grey, weak anisotropism, weak bireflectance, nonpleochroic.

R_{max} & R_{min} : (19.2, 18.0 %)470nm,
(18.5, 17.5 %)546nm, (19.3, 18.5 %)589nm,
(16.5, 16.0 %)650nm.

6.0 (5), 3.74 (8), 3.69 (8), 2.98 (10), 1.783 (5),
1.744 (6), 1.732 (7), 1.456 (5).

- IMA No. 94-050 An F-dominant, triclinic polymorph of canasite, with additional H₂O.
 $K_3Na_3Ca_3(Si_{12}O_{30})(F_3OH) \cdot H_2O$
 Triclinic: P1
 a 10.0941(3) b 12.6913(2) c 7.2405(1) Å
 α 90.00(2)° β 111.02(2)° γ 110.20(2)°
 Lilac-grey, blue-grey, rarely greenish; vitreous; translucent.
 Biaxial (-), α 1.536, β 1.539, γ 1.542,
 2V(meas.) = 70°, 2V(calc.) = 89.8°.
 5.88 (37), 4.70 (54), 4.21 (40), 3.01 (25),
 2.915 (100), 2.354 (30), 2.307 (21).
- IMA No. 94-051
 $Pb_2Bi_2Te_2S_3$
 Hexagonal: space group unknown
 a 4.230(4) c 33.43(2) Å
 Dark grey to black; metallic; opaque.
 In reflected light: greyish-white with a slight pinkish tint, very faint anisotropism, very weak birefractance, nonpleochroic.
 R_o & R_E : (40.4, 39.3 %)470nm,
 (42.1, 40.8 %)546nm, (41.3, 40.8 %)589nm,
 (41.9, 40.9 %)650nm.
 3.35 (40), 3.06 (100), 2.22 (25), 2.115 (50),
 1.311 (25), 1.213 (25).
- IMA No. 94-052
 $K_2Na_4Ca_3Ti_2Be_4Si_{12}O_{38}$
 Orthorhombic: Fddd
 a 12.778(4) b 14.343(3) c 33.69(1) Å
 Pink, dark red, seldom white; vitreous; transparent.
 Biaxial (+), α 1.630, β 1.644(calc.), γ 1.675,
 2V(meas.) = 70°.
 9.23 (9), 4.15 (10), 3.30 (10), 3.16 (10),
 2.53 (10), 2.42 (10), 1.582 (9).
- IMA No. 94-053
 $Na_2C_2O_4$
 Monoclinic: P2₁/a
 a 10.426(9) b 5.255(5) c 3.479(3) Å
 β 93.14(8)°
 Pale yellow; vitreous; transparent.
 Biaxial (-), α 1.415, β 1.524, γ 1.592,
 2V(meas.) = 72°, 2V(calc.) = 72°.
 5.203 (13), 2.898 (27), 2.826 (100), 2.602 (56),
 2.334 (33), 2.177 (13), 2.041 (14).
- IMA No. 94-054 A member of the zeolite group.
 $Na_3Mg_3Ca_3Al_9Si_{117}O_{372} \cdot 93H_2O$
 Orthorhombic: Cmca
 a 13.698(2) b 25.213(3) c 22.660(2) Å
 Colourless to light straw; vitreous; transparent.
 Biaxial (-), α 1.480, β 1.485, γ 1.486,
 2V(meas.) < 60°, 2V(calc.) 48°.
 11.34 (100), 10.64 (31), 4.64 (35), 4.37 (79),
 4.01 (57), 3.938 (36), 3.282 (68).
- IMA No. 94-055 A member of the cuproivaite group.
 $SrCuSi_4O_{10}$
 Tetragonal: P4/ncc
 a 7.366(1) c 15.574(3) Å
 Colour; vitreous; transparent.
 Uniaxial (-), ω 1.630, ϵ 1.590.
 7.79 (35), 3.444 (40), 3.330 (100), 3.119 (55),
 3.033 (50), 2.605 (30), 2.322 (30).
- IMA No. 94-056
 $Ag_{24}HgAs_5S_{20}$
 Hexagonal: space group unknown
 a 15.00(1) c 15.46(3) Å
 Wine-red to violet; metallic; opaque.
 In reflected light: grey, weak to moderate anisotropism, very low birefractance, weak pleochroism.
 R_{max} & R_{min} : (31.0, 30.3 %)470nm,
 (29.2, 27.6 %)546nm, (27.6, 26.0 %)589nm,
 (24.6, 23.9 %)650nm.
 3.17 (6), 3.091 (10), 2.998 (4), 2.755 (3),
 1.878 (8).
- IMA No. 94-057 A member of the crichtonite group.
 $(Sr,Pb)(Y,U)(Ti,Fe^{3+})_{20}O_{38}$
 Hexagonal (rhombohedral): R
 a 9.197(1) α 68.75(2)°
 Black; metallic; opaque.
 In reflected light: ash-grey with pale bluish tones, weak anisotropism, low birefractance, very weak pleochroism.
 R_1 & R_2 : (17.73, 17.22 %)470nm,
 (17.14, 16.50 %)546nm, (16.54, 16.11 %)589nm,
 (16.48, 16.00 %)650nm.
 3.412 (m), 2.902 (m), 2.846 (mw), 2.499 (mw),
 1.916 (mw), 1.603 (m), 1.441 (m).

- IMA No. 94-058 The Ba-analogue of hennomartinite.
 $\text{BaMn}_2^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Orthorhombic: Cmc21 (?)
 a 6.325(1) b 9.120(1) c 13.618(1) Å
 Dark brown; earthy to brilliant; translucent to transparent.
 Biaxial (-), α 1.82, β 1.845 (calc.), γ 1.85, $2V(\text{meas.})$ 46°.
 4.85 (100), 4.557 (50), 4.322 (59), 3.416 (77), 2.869 (80), 2.729 (82).
- IMA No. 94-059 A member of the amphibole group.
 $(\text{Na},\text{K})(\text{Ca},\text{Na},\text{Fe}^{2+})_2\text{Mg}_5(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{F},\text{O},\text{OH})_2$
 Monoclinic: C2/m
 a 9.893(4) b 18.015(5) c 5.279(3) Å β 104.61(4)°
 Grey to black; vitreous; opaque, but thin fragments are transparent.
 Biaxial (-), α 1.603, β 1.613, γ 1.623, $2V(\text{meas.})$ 90°, $2V(\text{calc.})$ 89°.
 9.06 (6), 8.46 (8), 3.282 (9), 3.140 (10), 2.703 (6), 1.443 (7).

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 **Tres Copias** a la Dirección del Comité de Redacción. Dos copias serán revisadas por especialistas elegidos por el Comité Editorial, y sólo se publicaran 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, con objeto de que el total de páginas impresas no exceda de 10.

– 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 escribieran 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 así: *itálica*

. en **negrita**, deberán ir así: **negrita**.

– 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 Wordperfect 5.1 para compatibles PC.

8./ Referencias

Las referencias deberán presentarse en un listado final ordenado alfabéticamente tal como sigue:

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, eds. 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 **tal cual** y por tanto deberán estar escritas con especial cuidado y nitidez.

Se sugiere tamaño de números de 8p, un espaciado interlinea de uno y un número limitado de líneas horizontales o verticales. Si hay demasiados espacios desaprovechados se devolverán a los autores para su reimpresión.

La anchura máxima de las tablas será de 13,5 cm (para reproducir a doble columna) o de 6,5 cm (para reproducir a una columna). La altura máxima de ambos tipos de tablas será de 19 cm (incluida cabecera de la tabla, y pie de tabla si lo hubiera)

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.

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

C/ Alenza, 1 (D-201), 28003-MADRID.

Tfno.: (91) 441.71.38 (L, Mi, de 18h a 21h)

Ficha de Inscripción

Nombre Apellidos

Domicilio, Código Postal

Fecha y Lugar de Nacimiento

Teléfono part.: Teléfono trabajo: Profesión:

Fax: Correo Electrónico

Dirección del Centro de Trabajo, Código Postal

Tipo de socio (marcar con una X): ordinario ; estudiante ; colectivo ; protector ; vitalicio ;
Interesado en los siguientes temas: Cristalografía ; Mineralogía ; Petrología ; Geoquímica ; Yacimientos ;
Inclusiones Flúidas ; Coleccionismo ; Otros

Firmas de 2 socios avalistas

Fdo.:

Fdo.:

Cuotas vigentes para el año 1996

Socio ordinario	6.000 Ptas.	Socio estudiante	3.000 Ptas. (adjuntar documento acreditativo)
Socio Protector	25.000 Ptas.	Socio Colectivo	12.000 Ptas. (Empresas, Bibliotecas, etc.)
Socio Vitalicio	80.000 Ptas.	Honorario:	Exento

La cuota del año de ingreso debe abonarse en metálico, mediante cheque o transferencia bancaria a nombre de la Sociedad Española de Mineralogía. Las de años sucesivos se efectuarán por domiciliación bancaria, cumplimentando estos datos:

✕

Sr. Tesorero de la Sociedad Española de Mineralogía
Alenza 1, Despacho 201, 28003 MADRID

Muy Sr. mío:

Le ruego tramite el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la cuenta que poseo en la entidad:

BANCO/CAJA DE AHORROS Código

Sucursal/Agencia Código Población

Número de cuenta (20 dígitos)

Domicilio entidad

Atentamente, Firma

Nombre y Domicilio

✕

Sr. Director del Banco/Caja de Ahorros

Sucursal y dirección

Muy Sr. mío:

Le ruego atienda el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la cuenta que poseo en esa entidad.

Atentamente, Firma

Firmado: Sr. D.

Domicilio:

Nº Cuenta completo (20 dígitos)