

# Boletín de

la Sociedad Española de

# Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



Volumen 18-2, 1995

Resúmenes de Comunicaciones  
XV Reunión de la SEM  
Sitges, 19-20 Junio 1995

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

---

Vol 18-2

Periodicidad anual

ISSN 0210-6558

---

**XV REUNION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA**

**Sitges, 19 -20 Junio 1995**

**Volumen 18-2, 1995**

(Resúmenes de Comunicaciones)

**Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía,  
con la colaboración de  
la Secretaria de Estado para Universidades e Investigación**

---

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

XV REUNION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA  
Sitges, 19-20 Junio 1995

**ORGANIZAN**

Sociedad Española de Mineralogía  
Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Depòsits Minerals, Universitat de Barcelona  
Departament de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona

**COMITÉ ORGANIZADOR**

Albert Soler  
Esteve Cardellach  
Jordi Tritlla  
Angels Canals  
Carles Ayora  
David Arcos  
Jordi Delgado  
Marta Ventura  
Joan Carles Melgarejo

**COMITÉ CIENTIFICO**

Purificación Fenoll Hach-Alí  
Francisco Velasco Roldán  
César Casquet Martín  
Albert Soler  
Esteve Cardellach

**COMITÉ DE HONOR**

Excmo. y Magfco. Sr. D. Carles Sola i Ferrando  
Rector de la Universitat Autònoma de Barcelona

Excmo. y Magfco. Sr. D. Antoni Caparros i Benedicto  
Rector de la Universitat de Barcelona

Ilmo. Sr. D. Joan Albaiges i Riera.  
Comissionat per a Universitats i Recerca. Generalitat de Catalunya

Excmo. Sr. Jordi Serra i Villalbi  
Alcalde de Sitges

# BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Volúmen 18-2, 1995

## INDICE

GINER, P. y POZO, M.- Estudio mineralógico de litofacies lutítico-carbonáticas de la unidad intermedia del Mioceno en el sector de Esquivias (Cuenca de Madrid).....	1
IBAÑEZ, J.A.; YUSTA, I. y VELASCO, F.- Caracterización geoquímica de las formaciones paleozoicas en la Sierra de la Demanda (Burgos-La Rioja, España).....	3
MORAL CARDONA, J.P.; SANCHEZ BELLON, A.; LOPEZ AGUAYO, F. y CABALLERO, M.A.- Asociaciones de texturas superficiales en los granos de cuarzo de las terrazas del río Guadalete (SW de España).....	5
POZO, M.; CASAS, J.; MEDINA, J.A.; MORENO, A. y MARTIN RUBI, J.A.- Mineralogénesis de zeolitas en facies lacustres-palustres con arcillas magnésicas de la cuenca de Madrid.....	7
POZO, M.; MORENO, A.; CASAS, J. y MARTIN RUBI, J.A.- Estudio geoquímico de litofacies con arcillas magnésicas en depósitos lacustres-palustres de la cuenca de Madrid.....	9
TRAVE, A.; LABAUME, P.; SOLER, A.; CALVET, F. y BRIQUEU, L.- El papel de los fluidos durante la etapa de deformación alpina en la cuenca compresiva de Ainsa (Pirineos Centrales).....	11
TRAVE, A.; SOLER, A.; CALVET, F.; BRIQUEU, L. y LABAUME, P.; - Migración de fluidos durante la evolución de las etapas de deformación terciarias, en las Cadenas Costero Catalanas (NE de España).....	13
CADALSO, A.; TOLLON, F.; PESQUERA, A. y VELASCO, F.- Aplicación del geobarómetro de la esfalerita en mineralizaciones del distrito de Pierrefitte, Pirineos Centrales (Francia).....	15
DIAZ DE MERA, Y.; GARCIA NAVARRO, F.J. y ALIA, J.M.- Síntesis de hausmanita ( $Mn_3O_4$ ) y bixbyita ( $Mn_2O_3$ ) mediante oxidación de $Mn^{2+}$ en medio ligeramente alcalino. Caracterización de las fases.....	16
GERVILLA, F.; SANCHEZ-ANGUITA, A.; ACEVEDO, R.D. y FENOLL HACH-ALI, P.- Mineralogía de los elementos del grupo del platino del yacimiento de Ni-Cu de las Aguilas (Argentina).....	17
IBAÑEZ, J.A.; VELASCO, F. y PESQUERA, A.- Aspectos geológicos de las mineralizaciones de plomo y cobre del río Najerilla (Sierra de la Demanda): minas de Najerilla, Corrales y Riguelo.....	19
MANGAS, J.; REGUILON, R. y PEREZ-TORRADO, F.J.- Caracterización de los fluidos mineralizadores en yacimientos españoles de Sn-W a partir de estudios isotópicos de oxígeno y microtermométricos.....	21
MATA, M.P. y LOPEZ-AGUAYO, F.- Aspectos texturales e isotópicos de piritas en metapelitas del sector oriental de la cuenca de Cameros (Soria-La Rioja)	23

PASCUA, M.I.; MURCIEGO, A.; PELLITERO, E. y BABKINE, J.- Significado genético de la zonación mineralógica y química de los sulfuros y sulfosales del yacimiento de Barquilla, Salamanca, España.....	25
RODA, E.; FONTAN, F.; MARTIN-IZARD, A. y PESQUERA, A.- La asociación de fosfatos de Fe-Mn de las pegmatitas graníticas de Pinilla de Fermoselle (Zamora).....	27
SANCHEZ-ANGUITA, A.; GERVILLA, F.; FENOLL HACH-ALI, P. y ACEVEDO, R.D.- Variaciones composicionales en cobalto pentlandita de la mina Salamanca (Provincia de Mendoza, Argentina).....	29
SOLE, J.; ARCOS, D.; SOLER, A. y DELGADO, J.- Datación K-Ar de las distintas mineralizaciones relacionadas con el stock granodiorítico de Carlés (Asturias).....	31
SUBIAS, I. y FERNANDEZ-NIETO, C.- Geoquímica isotópica de Sr de los yacimientos de fluorita del Valle de Tena (Alto Aragón Occidental): implicaciones genéticas.....	33
YUSTE, A.; LOPEZ-CIRIANO, A. y FERNANDEZ-NIETO, C.- Morfología y mineralogía de la mina Ana (Bielsa, Huesca).....	35
ALVAREZ, M.A. y DOMINGUEZ-BELLA, S.- Estudio mineralógico de allanitas de Burguillos del Cerro (Badajoz).....	37
ASTILLEROS, J.M.; LOPEZ-ANDRES, S.; FERNANDEZ-DIAZ, L. y PINA, C.M.- Cristalización de malaquita en medios porosos: características de la nucleación y evolución morfológica.....	39
DELGADO, J.- An integrated thermodynamic model for sphalerite geobarometry from 300 to 800°C and up to 10000 bar.....	41
MYRIAM, M.; SUAREZ, M.; VICENTE, M.A. y MARTIN-POZAS, J.M.- Estudio comparativo de la activación ácida de sepiolita y paligorskita.....	43
PINA, C.M.; FERNANDEZ-DIAZ, L. y LOPEZ-ANDRES, S.- Cristalización de scheelita a 25°C en un sistema difusión-reacción.....	45
RAMIREZ, S.; GARRALON, A.; CUEVAS, J. y LEGUEY, S.- Caracterización de las propiedades de intercambio iónico en secuencias-tipo de materiales esmectíticos en el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Madrid).....	47
SUAREZ, M.; MARTIN-POZAS, J.M.; FLORES, L.V.; PEREZ-BERNAL, M.E. y RUANO, R.J.- Caracterización de la montmorillonita de Tamame (Zamora).....	49
VEGA, J.L.; GARCIA-IGLESIAS, J. y LOREDO, J.- Características mineralógicas de las bentonitas de la zona de los Amotapes (Región Grau, Perú) y sus propiedades para la retención de metales pesados.....	51
AÑORBE, M.; MARTIN-POZAS, J.M. y SAINZ DE CUETO, F.J.- Cuantificación del estado de deterioro de una piedra monumental mediante un índice de conservación.....	53
LAPUENTE, P. y RAMIREZ, P.- Estudio preliminar de cerámicas musulmanas de Zaragoza. Caracterización mineralógica y textural con procesado digital de imágenes.....	55
POZO, M.; CASA, J.; MORENO, A.; MARTIN-RUBI, J.A. y MEDINA, J.A.- Estudio mineralógico, textural y químico de restos de cerámica Halaf en el valle del río Balih (Norte de Siria).....	57
RAMIREZ, P. y LAPUENTE, P.- Valoración de la aptitud cerámica de las arcillas del entorno de Zaragoza.....	59
SANCHEZ, R.; NAVARRETE, J.; AÑORBE, M. y MARTIN-POZAS, J.M.- Cartografía de formas de alteración de la catedral de Burgos.....	61

BAULUZ, B.; MAYAYO, M.J.; FERNANDEZ-NIETO, C. y GONZALEZ, J.M.- Mineralogía y geoquímica de las rocas detríticas del precámbrico de la rama aragonesa de la Cordillera Ibérica.....	63
DE LA ROSA, J.D.; FERNANDEZ-TURIEL, J.L.; CASTRO, A.; CABAÑAS, M. y QUINTERO, M.- Ablación por laser-ICP-MS de plagioclasas de granodioritas del batolito de la Sierra Norte de Sevilla.....	65
DEL VALLE, A.; REDONDO, C.; RULL, F.; MEDINA, J.; NIÑO, M.P.; MARTIN, J.; GARCIA, F. y ALIA, J.M.- Estudio químico de alunitas de Castilla y León.....	67
DOMINGUEZ-BELLA, S. y MORATA, D.- Aerinita asociada a doleritas toleíticas. Zonas externas de las Cordilleras Béticas.....	68
LOPEZ SANCHEZ-VIZCAINO, V.; CONNOLLY, J.A.D. y GOMEZ- PUGNAIRE, M.T.- Metamorfismo y relaciones de fases en las rocas carbonatadas saturadas en grafito del complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas).....	70
MAYAYO, M.J.; BAULUZ, B. y GONZALEZ, J.M.- Composición mineralógica y geoquímica de los depósitos miocenos de la cuenca de Calatayud en el sector de Mara (Zaragoza).....	72
MEDINA, J.; RULL, F.; PRIETO, A.C. y DEL VALLE, A.- Descomposición térmica de caolinitas: estudio por ATD, DRX, IR y Raman de los productos obtenidos.....	74
MORATA, D. y HIGUERAS, P.- Analcitas en lavas alcalinas del sinclinal de Almaden. ¿Origen primario o secundario? Implicaciones petrogenéticas.....	75
MORATA, D.; PUGA, E. y AGUIRRE, L.- Las pumpellyitas de las zonas externas de las Cordilleras Béticas.....	77
NIETO, J.M.; PUGA, E. y JAGOUTZ, E.- Aportación de la geoquímica y la geocronología de ortogneises al conocimiento de la evolución geodinámica del complejo del Mulhacén (Cordilleras Béticas, SE España).....	79
BACHILLER, N.; GALINDO, C.; DARBYSHIRE, F. y CASQUET, C.- Metasomatic albitites in the Burguillos del Cerro plutonic complex (SW Spain). Geochemical features and constraints on the age and origin of the alteration.....	80
REGUILON, R.M.; ARRIBAS, A.; MARTIN-IZARD, A. y MANGAS, J.- Mineralogía y geoquímica del granito de Trujillo (Caceres). Distribución del U en el mismo.....	81
TORRALBA, A.- El programa de cristalografía impartido por Francisco Quiroga Rodríguez (1853-1894) a los alumnos de Naturales de la Facultad de Ciencias de Madrid (1887-1894).....	83
DIAZ DE MERA, Y.; GARCIA NAVARRO, F.J. y ALIA, J.M.- Influencia de algunos cationes monovalentes (Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ) sobre la nucleación de diferentes óxidos de manganeso (III, IV).....	85
ENRIQUE, P.; SOLE, J. y DELALOYE, M.- Primeras dataciones K-Ar de las rocas ígneas del Cap de Creus (Pirineos Orientales): posible interpretación geológica.....	86
M. LOPEZ-PLAZA; LOPEZ-MORO, F.J. y GONZALO, J.C.- Tipología y origen del granate en las anatexitas de grano fino del domo del Tormes (Salamanca y Zamora).....	88

GUILLEN, F.; ARANA, R. ; FERNANDEZ, M.T.; LOPEZ-AGUAYO, F. Y MANCHEÑO M.A.- Utilidad de la mineralogía en el análisis de cuencas. Aplicación a la cuenca de Lorca (Murcia).....	90
ARANA, R.; GUILLEN, F.; HERNANDEZ, J.M. y DEL RAMO, A.- Mineralizaciones de epidota en Albaterra (Alicante).....	92
HERNANDEZ, J.M.; MANCHEÑO M.A.; ARANA, R.; y FERNANDEZ, M.T.- Alteración de materiales en la colegiata de San Patricio (Lorca, Murcia).....	94
GUILLEN, F.; ARANA, R. y PEREZ-LORENTE, F.- Afloramientos de siliceo en el municipio de Lorca (Murcia). Mineralogía y génesis.....	96
PEREZ-SIRVENT, C; ARANA, R. Y ORTIZ-GONZALEZ, R.- Los componentes solubles del Palacio Episcopal de Murcia.....	98
ARANA, R.; GUILLEN, F.; FERNANDEZ, M.T. y DEL RAMO, A.- Nuevos afloramientos de celestina en Molina de Segura (Murcia).....	100
HERREROS, V.M.- El conjunto plutónico tardihercínico de Navalunga-Navatalgordo (sector oriental de Gredos, Sistema Central Español).....	102
PAU, B. y ENRIQUE, P.- Caracterización de las rocas ígneas y metamórficas del Cap de Creus (Pirineo Oriental) mediante el estudio de los lantánidos.....	104
BESTEIRO, J.; BASTIDA, J.; AMIGO, J.M. ; LOPEZ BUENDIA.; LORES, M.T. y SERRANO, F.J. - Mullitas naturales de la cuenca de oliete.....	106
BESTEIRO, J.; POCOVI, A.; LAGO, M.; CARDELLACH, E. ; BASTIDA, J. y OSACAR, M.C. - Xenocristales de granate almandínico en intrusiones subvolcánicas (afinidad calco-alcálica y edad autuniense) de la depresión axial del Camarés (Zaragoza).....	107
PALAU, J; SOLER, A.; ARCOS, D. y DELGADO-MARTIN, J.- La mineralización aurífera de Aurenere (Pirineos Orientales).....	108
BASTIDA, J.; DE LA TORRE, J.; ESTEVE, V.; GARCIA TOMAS, F.; LORES, M.T. y SERRANO, F.J.- Mineralogía aplicada de fracciones de lutitas de la Zona Minera de Teruel.....	110
CRESPO, A.; DIAZ DE MERA, Y.; GARCIA NAVARRO, F.J. y ALIA, J.M.- Caracterización mediante espectroscopía infra-roja de tres óxidos (criptomelana, litioforita y bimesita) de los yacimientos de manganeso cobaltífero del Campo de Calatrava (Ciudad Real).....	111
<b>Índice de Autores</b>	<b>113</b>
<b>Normas de presentación de manuscritos</b>	<b>115</b>
<b>Ficha de Inscripción S.E.M.</b>	<b>119</b>

## **ESTUDIO MINERALÓGICO DE LITOFACIES LUTÍTICO-CARBONÁTICAS DE LA UNIDAD INTERMEDIA DEL MIOCENO EN EL SECTOR DE ESQUIVIAS (CUENCA DE MADRID).**

P.GINER y M.POZO

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

En este trabajo se han estudiado textural y mineralógicamente materiales correspondientes a 4 sondeos ubicados al NE de Esquivias que permiten establecer la distribución vertical y lateral de litofacies en una zona de especial interés por contener depósitos importantes de arcillas magnéticas (kerolita-estevensita,sepiolita).Basandose en criterios litológicos se han diferenciado tres unidades cuyas principales características se relacionan a continuación de base a techo.

### **Unidad lutítica magnética**

Esta formada por litofacies de mudstones verdes y lutitas rosáceas con predominio neto de los primeros.Se interpretan como depósitos lacustres de mud-flat con episodios de encharcamiento efímero (palustre) que llegan a la desecación.

#### Mudstones verdes

Los mudstones verdes son masivos presentando con frecuencia fenómenos de bioturbación y en los términos más arcillosos "slickensides". Composicionalmente predominan los filosilicatos (65-95%) con baja proporción de cuarzo y feldespatos que raramente exceden del 15%,predominando ligeramente las plagioclasas sobre los feldespatos potásicos.En los minerales de la arcilla la asociación observada es la siguiente:Esmeclita trioctaédrica-illita-caolinita.La esmeclita es predominante con porcentajes superiores al 50% y cristalinidad moderada (I.B=0,65),la illita subordinada puede alcanzar el 25% y la caolinita el 10%.

#### Lutitas rosáceas

Presentan texturas brechoides-bandeadas con desarrollo elevado de morfologías intraclásticas .Composicionalmente muestran predominio neto de los filosilicatos excepto en la base y techo de la capa considerada donde la contaminación de otros materiales da lugar a que la proporción de filosilicatos oscile entre 60-95%,con porcentajes de cuarzo inferiores al 20% y de feldespatos del 15% , predominando los potásicos sobre los calcosódicos. La mineralogía de la arcilla esta constituida en su práctica totalidad por sepiolita,detectandose además, en las muestras con incremento en terrígenos la presencia de esmeclitas trioctaédricas y de illita.

### **Unidad detrítica**

Esta constituida por litofacies de mudstones verde-grisáceos y arenas micáceas, frecuentemente laminadas. Se interpretan como depósitos fluvio-lacustres con desarrollo de secuencias deltaicas.

#### Mudstones verde-grisáceos

Presentan con frecuencia laminación paralela enfatizada por intercalaciones carbonosas y de carácter samítico fino micáceo que se disponen en planos.Ocasionalmente se han observado



intercalaciones de carbonato tabular de composición calcítica y bioturbación de burrows en diverso grado.

#### Arenas

Los materiales samíticos muestran granulometrías finas con laminación (paralela y cruzada) y cementos de limonita en la base de los niveles.

Composicionalmente estas litofacies clásticas presentan una gran variabilidad con predominio de los filosilicatos entre 40-90%, subordinados cuarzo (5-40%) y feldespatos (0-35%) predominando en esto últimos los potásicos. En la mineralogía de la arcilla la asociación es la siguiente: Esmectita trioctaédrica -illita-caolinita. Predomina netamente la esmectita (60-90%) que puede alcanzar índices de Biscaye de 0,81.

#### **Unidad carbonática**

Se caracteriza esta unidad por su complejidad litológica en la que lo más destacable es el incremento notable en carbonatos con respecto a las unidades anteriores. Se incluyen aquí mudstones verdes y marrones con pasadas samíticas, carbonatos compactos y margas blancas. Se detectan rasgos de bioturbación y dedolomitización afectando a los carbonatos. Se interpretan como depósitos lacustres marginales con desarrollo de rasgos edáficos variables. Como consecuencia de la variedad litológica los rangos composicionales son muy variables, destacan los elevados porcentajes de filosilicatos en los mudstones que pueden alcanzar el 95%, acompañados en esta litofacies por cuarzo y feldespatos en porcentajes inferiores al 20%. En margas y carbonatos se han identificado calcita y dolomita como constituyentes principales con predominio en general del carbonato cálcico-magnésico (58-96%). En los minerales de la arcilla se ha observado la siguiente asociación: Esmectita (di-trioctaédrica)-illita -caolinita-(sepiolita). Predomina la esmectita con porcentajes entre 55-85% con proporciones importantes de illita (25-45%) y caolinita entre 5-15%. En una muestra se ha detectado sepiolita en porcentaje del 40%.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto cambios importantes en la mineralogía de las unidades lutítica-magnésica y carbonática, lo que se interpreta como una evolución de ambientes lacustres salinos-alcálinos hacia condiciones más diluidas como evidencian la ausencia de kerolita-estevensita pero presencia de sepiolita, el incremento en minerales de la arcilla heredados y la gran profusión de carbonatos en los que se han observado fenómenos de dedolomitización. La separación entre estos dos episodios se realiza a través de depósitos fluvio-lacustres, responsables de la entrada de agua y de minerales detríticos, así como de las fluctuaciones en la extensión de los depósitos marginales somerizados y en consecuencia del desarrollo de los procesos edáficos.

## CARACTERIZACION GEOQUIMICA DE LAS FORMACIONES PALEOZOICAS EN LA SIERRA DE LA DEMANDA (BURGOS-LA RIOJA, ESPAÑA)

J.A. IBÁÑEZ; I. YUSTA y F. VELASCO

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. 48080 Bilbao

La Sierra de la Demanda constituye un núcleo de materiales paleozoicos débilmente metamorfizados durante el ciclo hercínico, rodeados por sedimentos mesozoicos cubiertos a su vez por depósitos terciarios. En el presente estudio se describen los principales rasgos geoquímicos de las areniscas, grauwacas, pizarras y dolomías que constituyen la serie paleozoica y parte de la serie precámbrica aflorante.

Los materiales más antiguos que afloran son metasedimentos atribuidos al Precámbrico (Prec). Sobre ellos se deposita discordante el Cámbrico cuyos depósitos constituyen la mayor parte del Paleozoico y está dividido en: 1) Cámbrico Inferior (CA11; CA12); conglomerático y arenoso con un nivel guía de dolomías en el techo. 2) Cámbrico Medio (CA21; CA2) y Superior (CA3); areniscas y pizarras alternantes. Estas litofacias son semejantes a las cámbricas en la cadena Ibérica y Asturias. Sobre el Cámbrico se sitúa un Ordovícico (Ordv) de pizarras y areniscas alternantes. Discordante sobre el conjunto cambro-ordovícico hay afloramientos conglomeráticos y arenosos del Carbonífero (Carb).

La mineralogía predominante en las rocas siliciclásticas es de cuarzo, moscovita, clorita y feldespatos alcalinos como minerales principales; turmalina, opacos, zircón y, a veces, grafito, apatito, esfena y leucoxeno como accesorios. No es raro encontrar venillas con cuarzo o carbonatos. Las rocas carbonatadas del nivel guía son muy puras, constituidas esencialmente por dolomita, si bien se observa la presencia de cuarzo detrítico y/o neoformado.

En este estudio proporcionamos los resultados obtenidos para un total de 248 muestras de roca; de las cuales se han determinado, sobre pastillas de polvo prensado, el contenido en óxidos mayoritarios y elementos traza (As, Ba, Cr, Cs, Cu, F, Mn, Ni, Pb, Rb, S, Sn, Sr, V, Y, Zn, Zr). Los análisis se efectuaron en el Laboratorio de Mineralogía de la Universidad del País Vasco, mediante la técnica de Fluorescencia de rayos X en un espectrómetro secuencial de longitud de onda dispersada Philips PW1480.

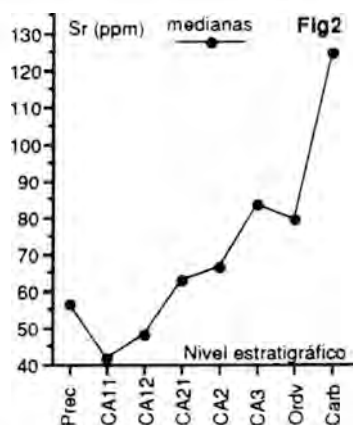
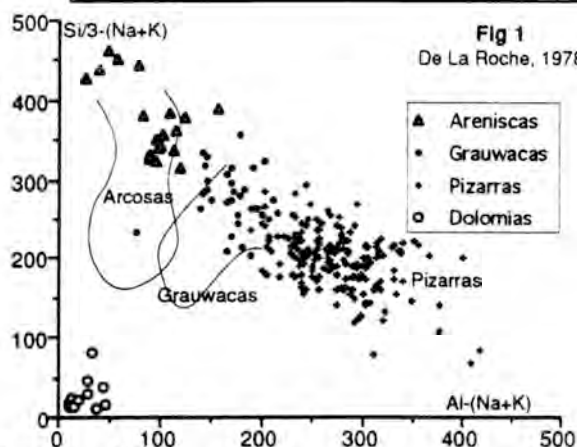
Las rocas muestreadas se han clasificado atendiendo a criterios mineralógicos y petrográficos, además del quimismo. El primer criterio empleado ha sido la separación del grupo de las rocas carbonatadas de las terrígenas; considerándose dolomías las rocas con un contenido de  $MgO > 10\%$ . Las rocas terrígenas analizadas, que comprenden pizarras, grauwacas y areniscas sin diferenciar, se han clasificado químicamente en base a las relaciones  $SiO_2/Al_2O_3$  y  $Fe_2O_3_{tot}/K_2O$  (Herron, 1988); constatándose una buena concordancia entre la clasificación química adoptada y los datos petrográficos (Fig.1).

En la tabla 1 se presentan los valores de medianas obtenidos para cada tipo de roca analizada; además, y como punto de comparación, los valores medios de pizarras australianas, PAAS (Taylor y McLennan, 1985), grauwacas paleozoicas (Condie, 1993), y areniscas (Bowen, 1979). Respecto a los mayoritarios vemos que las rocas siliciclásticas están empobrecidas en CaO, posiblemente debido a sus bajos contenidos en plagioclasas y/o carbonatos. Las areniscas y pizarras de la Demanda aparecen con una proporción mayor en  $Al_2O_3$  y  $K_2O$ , atribuible a mayores proporciones de filosilicatos. El resto de los mayoritarios presentan valores muy similares.

En cuanto a los elementos traza, se observa un empobrecimiento en Ba que indicaría un menor contenido en feldespato potásico respecto de las rocas referencia. Asimismo el notable empobrecimiento en Sr de las rocas terrígenas podría deberse a la escasez de carbonatos primarios y a la inexistencia de plagioclasas ricas en calcio. Esta interpretación ha de tomarse con cautela, dado que también se ha comprobado una correlación de la edad de la roca con el contenido en Sr, decreciendo hacia los términos basales de la serie (Fig 2). El menor contenido en Mn que presentan las areniscas y pizarras, podría estar relacionado con la riqueza en materia orgánica de las rocas estudiadas. Respecto a las concentraciones de metales base, vemos que los contenidos en Zn y Pb son similares a los de otras rocas terrígenas, mientras que el Cu

muestra un relativo empobrecimiento. Estos resultados no soportan una hipótesis de enriquecimiento o empobrecimiento en metales base de las rocas de la serie, que pueda correlacionarse con la circulación y transporte de soluciones hidrotermales responsables de las numerosos indicios mineros existentes en la Sierra de la Demanda (Ibáñez et al, 1993).

Tabla 1	Areniscas n= 19	Areniscas	Grauwacas n= 31	Grauwacas Paleozoicas	Pizarras n=184	Pizarras PAAS	Dolomías n=14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,07	8,12	14,98	15,5	20,34	18,9	0,95
CaO	0,15	4,34	0,18	2,6	0,19	1,3	30,49
FeO	2,85	3,73	4,16	6,2	6,08	6,5	1,71
K <sub>2</sub> O	2,37	1,81	3,37	2,3	5,1	3,7	0,06
MgO	0,84	1,99	1,81	2,1	2,26	2,2	16,16
Na <sub>2</sub> O	1,32	1,35	1,34	2,8	0,51	1,2	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,107	0,101	0,122	0,14	0,139	0,16	0,025
SiO <sub>2</sub>	82,6	69,96	72,19	66,1	59,27	62,8	3,77
TiO <sub>2</sub> ppm	0,495	0,67	0,695	0,77	0,868	1	0,016
As	3		3		7		2
Ba	222	320	405	600	576	650	109
Cr	38		74	80	108	110	1
Cs	7		8		11	15	3
Cu	20	30	16		26	50	14
F	263		488		701		179
Mn	302	460	318		364	853	2581
Ni	14	9	27	45	41	55	6
Pb	9	10	9		10	20	6
Rb	63	60	112	80	195	160	8
S	37		1		67		109
Sn	1		1		1		2
Sr	68	320	84	280	64	200	55
V	46	20	79	140	123	150	6
Y	19		29	28	34	27	1
Zn	35	30	51		84	85	11
Zr	244	220	308	148	216	210	7



## Referencias

- Bowen, H. J. M. (1979) Environmental chemistry of the elements. Academic Press, Inc. 333 pp.
- Colchen, M. (1974) Mem. Inst. Geol. Min. 85, I y II. 436 p.p.
- Condie, K. C. (1993) Chemical Geology. 104, 1-37.
- Herron, M.M. (1988) Journal of Sedimentary Petrology. 58, 820-829.
- Ibáñez, J. A. Velasco, F. y Pesquera, A. (1993) Bol. Soc. Esp. Min. 16-1. 59-60
- La Roche, H. de (1978) Chemical Geology. 21. 63-68.
- Taylor, S. R. y McLennan, S. M. (1985) The continental crust. Blackwell Scientific Publications. 312 pp.

## **ASOCIACIONES DE TEXTURAS SUPERFICIALES EN LOS GRANOS DE CUARZO DE LAS TERRAZAS DEL RÍO GUADALETE (SW DE ESPAÑA)**

MORAL CARDONA, J. P.; SÁNCHEZ BELLÓN, A.; LÓPEZ AGUAYO, F. y CABALLERO, M. A.

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz.

### **Introducción**

El análisis de las texturas superficiales de los granos de cuarzo, proporcionan datos muy útiles de los mecanismos de transporte y depósito que han sufrido dichos granos a través del proceso sedimentario. No obstante, hay que tener en cuenta que las texturas son consecuencia de procesos mecánicos y químicos, y que los mismos o parecidos procesos se pueden dar en medios muy diferentes, con la formación del mismo rasgo textural. En este sentido, texturas que en un principio fueron descritas como típicas de un determinado medio, posteriores investigaciones pusieron de manifiesto su presencia en otros medios, por ejemplo: las figuras de frotamiento (chattermark trails), las fracturas concoideas, etc. Igualmente, se consideró que el medio fluvial no producía texturas superficiales (Kransley y Donahue, 1968), y estudios posteriores encontraron texturas producidas en dicho medio (Manker y Ponder, 1978, entre otros).

El río Guadalete discurre por la parte NW de la provincia de Cádiz, nace en la Sierra de Grazalema y desemboca en la Bahía de Cádiz, durante su recorrido para por materiales de las Cordilleras Béticas (Subbético medio) y de la Depresión del Guadalquivir; a partir de su curso medio se localizan diferentes niveles de terrazas constituidas por intercalaciones de gravas y arenas. En este trabajo se han estudiado las texturas superficiales que presentan los granos de cuarzo de las terrazas del río Guadalete para analizar las diferentes etapas de su evolución y las asociaciones de texturas producidas.

### **Resultados y discusión**

En la Tabla 1 se indican las texturas encontradas en los granos de cuarzo de las terrazas, que permiten distinguir diferentes etapas en la evolución de estos granos. En la mayoría de los granos se pueden diferenciar dos últimas etapas; una de ellas agrupa, fracturas concoideas pulimentadas y algunos surcos, y la otra, uves mecánicas, surcos, figuras de frotamiento y depósitos silíceos.

La asociación formada por las fracturas concoideas y los surcos se producen en medios acuosos de alta energía mecánica (Higgs, 1979, entre otros) que pueden corresponder al medio fluvial/torrencial o a medios litorales; nos inclinamos por estos últimos, ya que fueron comunes en la zona antes de la configuración de la actual cuenca del Guadalete (Viguié, 1974).

Con respecto a las texturas correspondientes a la última etapa (uves, algunos surcos y figuras de frotamiento y glóbulos silíceos), cada una de las tres primeras ha sido descrita como producto de la acción abrasiva subacuosa, mientras que los depósitos de glóbulos

silíceos se han encontrado en diferentes medios entre los que están mareales, edáficos y fluviales (Torcal y Tello, 1992). Estos datos, junto con el carácter netamente fluvial de estos depósitos, permiten definir a esta última asociación como típica de los depósitos fluviales del río Guadalete.

**TABLA I**

**Texturas superficiales observadas en los granos de cuarzo de las terrazas del río Guadalete.**

TEXTURAS SUPERFICIALES	MUESTRA						
	107	110	111	113	117	121	123
Fracturas concoideas	E	E	-	C	E	C	C
Escalones arqueados	-	E	-	E	E	-	E
Vs mecánicas	A	C	A	S	C	C	A
Surcos lineales y curvados	-	E	E	-	C	E	E
Placas Imbricadas	E	-	-	-	E	-	E
Figuras de frotamiento	-	E	E	E	C	E	E
Figuras de disolución	E	E	E	E	-	E	E
Glóbulos silíceos	E	E	C	C	C	C	E
Películas de sílice	E	E	-	-	E	E	E

Porcentaje de granos que presentan la textura: A=abundante=>50%; C=común=50-25%;E=escasa=<25%; - ausente.

Los datos proporcionados por el análisis de las texturas superficiales de los granos de cuarzo, junto con los de estratigrafía, geología regional etc, permiten distinguir en la mayor parte de los granos de las terrazas del río Guadalete dos últimas etapas en su evolución: a) una estancia en un medio litoral y, b) un transporte por corrientes fluviales durante la configuración y desarrollo de la actual cuenca del Guadalete.

## Referencias

- Higgs, R. (1979): Quartz-grain surface features of Mesozoic-Cenozoic sands from the Labrador and Western Greenland continental margins. *Jour.Sed.Petrol.* **49**, 599-610.
- Krinsley, D. H. and Donahue, J. (1968): Environmental interpretación of sand grain surface textures by Electron Microscopy. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **79**, 743-748.
- Manker, J. and Ponder, R. (1978): Quartz grain surface features from fluvial environments of north-eastern Georgia. *Jour. Sed. Petrol.* **48**, 1.227-1.232.
- Torcal, L. y Tello, B. (1992): Análisis de sedimentos con microscopio electrónico de barrido: exoscopia del cuarzo y sus aplicaciones a la Geomorfología. *Cuadernos técnicos de la S.E.G.* nº 4. Geoforma Ediciones. 22p.
- Viguier, C. (1974): Le Néogène de l'Andalousie Nord-occidentale (Espagne). Histoire géologique du bassin du bas Guadalquivir. Thèse Bordeaux 449p.

## MINERALOGENESIS DE ZEOLITAS EN FACIES LACUSTRES-PALUSTRES CON ARCILLAS MAGNÉSICAS DE LA CUENCA DE MADRID

M.POZO(1); J.CASAS(2); J.A.MEDINA(1); A.MORENO(1) y J.A. MARTIN RUBI(3)

(1) Dpto Q.A., Geología y Geoquímica U.A.M.(2) Cto.Ciencias Medioambientales,C.S.I.C.

(3) I.T.G.E.

Los depósitos de kerolita-estevensitade la cuenca de Madrid se encuentran asociados a una unidad que se interpreta como lacustre-palustre en la que alternan lutitas rosáceas con litofacies de mudstones verdes y arenas (unidad magnésica),estando limitada a base y techo por dos episodios detríticos progradantes con secuencias deltaicas.Asociados a los depositos lacustres de mud-flat (facies verde) se han identificado mediante DRX zeolitas pertenecientes a la serie clinoptilolita-heulandita (Pozo et al 1994).

En este trabajo se estudia la composición (química y mineralógica) y textura de muestras con diversa proporción en zeolitas pertenecientes a cuatro columnas litológicas levantadas en las zonas de Pinto y Esquivias.

Los resultados ponen de manifiesto que las zeolitas aparecen ligadas a tres litofacies principales:

a) Mudstones verdes bioturbados

Se presentan con aspecto masivo e intensamente bioturbados por raíces,caracterizandose por la ausencia de carbonatos y porcentajes bajos de cuarzo y feldespatos.

Los minerales de la arcilla muestran una asociación constituida por : esmectita trioctaédrica (saponita)-illita (degradada)-caolinita.

Localmente en la zona de Pinto se ha observado la presencia de zeolitas asociadas a niveles rosáceos de composición kerolítico-estevensítica.

b) Dolocretras

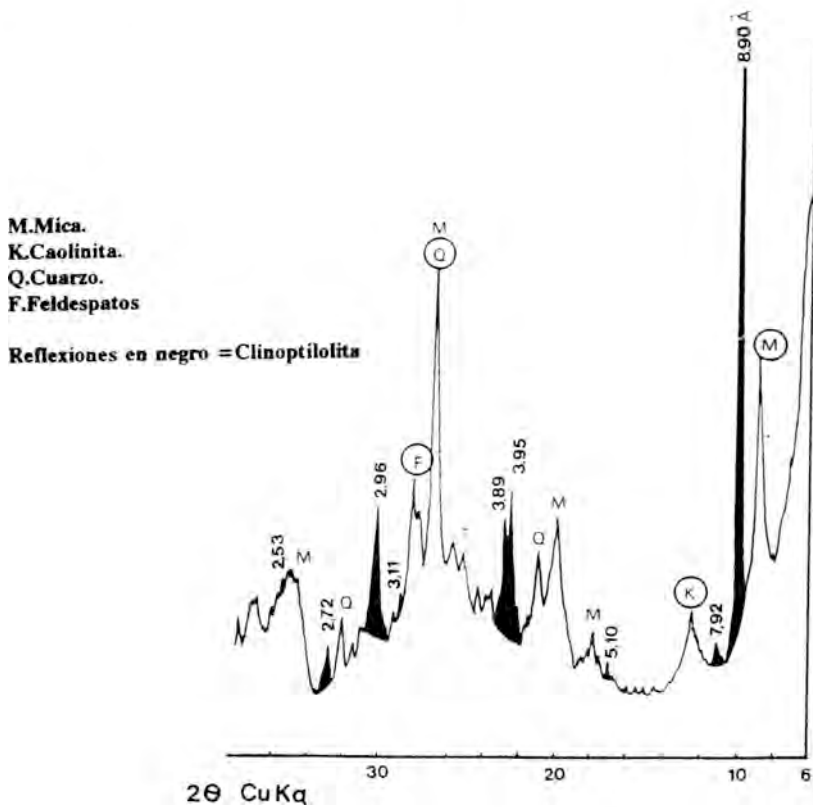
Se incluyen aquí niveles arcillosos brechoides con diverso grado de carbonatación,donde la dolomicrita muestra porcentajes entre 5-80% y bioturbación en diverso grado.

c) Arenas sueltas

Las arenas muestran tonos claros con estructuras de corrientes (laminación cruzada) y escasa matriz,estando constituidas fundamentalmente por feldespatos y cuarzo.

Texturalmente las zeolitas se disponen rellenando las porosidades secundarias,bien sean grietas o perforaciones de bioturbación.Predominan los cristales euhédricos de hábito prismático con tamaños inferiores a 0,2 mm que se presentan tanto sueltos como cementando poros ,con características ópticas que coinciden con las de clinoptilolita,es de destacar sin embargo la presencia de cristales subordinados con rasgos petrográficos similares a los descritos para erionita y chabazita.Mediante M.E.B se ha puesto de manifiesto la existencia de lepiesferas de cristobalita que se disponen sobre cristales de zeolitas,esto sugiere abundancia de sílice que se confirma además por la existencia de nodulos de opalo y de chert asociados a los niveles con carbonatos.Esta relación de clinoptilolita y opalo se correlaciona con su campo de estabilidad en soluciones acuosas saturadas en sílice amorfa.

Las zeolitas estudiadas se desarrollan en secuencias de somerización tal y como ponen de manifiesto los frecuentes rasgos de bioturbación y desecación



Se interpreta un origen diagenético temprano para las zeolitas, que se formarían autigénicamente con posterioridad a la arcilla magnésica (saponita) característica de estas facies.

Se infiere un medio salino-alkalino rico en sílice y con pH alto en el que las aguas subterráneas jugarían un papel importante. Dada la ausencia de materiales con vidrio volcánico la génesis de las zeolitas se relaciona con reacciones diagenéticas de las aguas intersticiales con soportes minerales inestables, fundamentalmente componentes heredados entre los que la illita-mica parece tener especial relevancia.

Se propone un esquema genético para las zeolitas y minerales asociados.

## Referencias

Pozo, M., Casas, J. & Moreno, A. (1994) Sedimentology and mineralogy of lacustrine facies with magnesium clays (kerolite-stevensite, stevensite, sepiolite) in the Madrid basin miocene (Spain). I.A.S. Ischia-94. Abstracts. 335-336.

## **ESTUDIO GEOQUIMICO DE LITOFACIES CON ARCILLAS MAGNESICAS EN DEPOSITOS LACUSTRES-PALUSTRES DE LA CUENCA DE MADRID**

M.POZO(1); A.MORENO(1); J.CASAS(2) y J.A.MARTIN RUBI(3)

(1) Dpto Q.A., Geología y Geoquímica U.A.M.(2) Ctro.Ciencias Medioambientales,C.S.I.C.

(3) I.T.G.E.

La cuenca neógena de Madrid presenta como una de sus características más notables la abundancia y variedad de arcillas magnésicas, que de forma general pueden incluirse en dos grandes grupos: arcillas fibrosas y bentoníticas. Dentro de estas últimas destacan por su rareza las constituidas por estevensita y el interestratificado irregular kerolita-estevensita, mostrando un excelente desarrollo en la banda incluida entre las poblaciones de Pinto y Esquivias. En esta zona las arcillas magnésicas se asocian a facies de lutitas verdes y rosáceas (unidad magnésica) que se interpretan como depósitos lacustres-palustres (Pozo et al 1994).

En el presente trabajo se ha realizado un estudio geoquímico a partir del análisis de elementos mayores, menores y trazas en un total de 96 muestras repartidas en cuatro columnas litológicas, tres en el sector de Esquivias y una en la zona de Pinto. El muestreo se ha realizado en la unidad magnésica, caracterizada por presentar diversos tipos de arcillas magnésicas, unas de tipo saponítico asociadas a facies de mudstones verdes y otras, las más interesantes, constituidas por kerolita-estevensita y sepiolita asociadas a lutitas rosáceas o marrones. El análisis químico característico de las diferentes litofacies estudiadas se recoge en la figura 1.

Los resultados ponen de manifiesto una excelente correlación positiva entre los elementos aluminio, hierro, potasio y titanio. Este hecho queda reflejado tanto por los valores de los coeficientes de correlación lineal de Pearson, con valores superiores a 0.90, como por la buena disposición de las muestras en los diagramas de nubes de puntos. A este grupo hay que añadir, por motivos de idéntico comportamiento geoquímico, los elementos traza rubidio, ytrio, niobio y cinc. Todos los elementos citados son especialmente representativos de la fracción detrítica (esmectitas heredadas, illita, minerales pesados típicos de sedimentos, etc.). En los elementos mayores de esta asociación, suponiendo una distribución de tipo normal, se distinguen claramente dos poblaciones estadísticas. La que muestra un rango inferior de valores está formada por lutitas marrón-rosáceas constituidas por kerolita-estevensita o bien, por nódulos de sepiolita. La otra población está formada fundamentalmente por lutitas verde-grisáceas (esmectita, illita, caolinita) que presentan cuarzo y feldspatos en cuantía variable.

El magnesio presenta un claro antagonismo geoquímico con el conjunto de elementos antes citado, como lo reflejan las claras correlaciones negativas que mantiene con todos ellos. También en el caso del magnesio se pueden distinguir dos poblaciones estadísticas. Las lutitas marrón-rosáceas con kerolita-estevensita y los niveles de sepiolita forman, en este caso, la población de valores más altos. El único elemento que tiene correlación positiva con el magnesio es el flúor.

El calcio presenta un coeficiente de variación muy elevado (280%) que es reflejo de los procesos de carbonatación existentes (dolocretas, calcretas), hecho especialmente acusado en el sector de Pinto.

Dentro de las propias columnas hay unas variaciones claras del quimismo. Los niveles de



lutitas marrón-rosáceas de la unidad magnésica presentan valores sensiblemente superiores en sílice, magnesio y flúor a los correspondientes de lutitas verdes. Mientras que estos últimos son mas ricos en aluminio y en todos los elementos a él asociados. Los elementos representativos de la fracción detrítica presentan las mayores concentraciones en la zona de Pinto. Este hecho se interpreta como debido a una mayor proximidad de las areas madre de los depositos, lo que coincide con los datos paleogeográficos recogidos en la bibliografía.

Los resultados geoquímicos, junto a las observaciones mineralógicas y texturales, ponen de manifiesto la existencia de una clara correlación entre la entrada de detríticos y las facies de lutitas verdes (mud-flat lacustre) y de las facies marrón-rosáceas con procesos de somerización (palustre) en un medio confinado rico en sílice y magnesio.

Figura 1

	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	53.56	54.29	55.95	49.38	48.06	54.97	37.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.62	1.42	0.82	12.01	15.01	0.35	1.97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.53	0.38	0.27	4.57	5.78	0.13	0.68
CaO	0.32	0.29	0.24	0.66	0.47	0.08	15.90
TiO <sub>2</sub>	0.09	0.08	0.06	0.58	0.71	0.03	0.10
MnO	0.02	0.02	0.01	0.04	0.06	0.01	0.14
K <sub>2</sub> O	0.34	0.29	0.19	2.66	2.79	0.07	0.44
MgO	26.44	28.05	28.00	12.97	12.06	24.31	18.52
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.06	0.05	0.47	0.36	0.04	0.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01	0.02	0.01	0.06	0.07	0.01	0.09
L.O.I	17.02	15.06	14.38	16.57	14.60	19.98	24.08

1. Facies rosa (intraclástica). 2. Facies rosa (masiva). 3. Facies marrón (con materia orgánica).  
4. Facies rosa (conteniendo carbonatos). 5. Facies verde (gravel). 6. Facies verde (mudstone). 7. Sepiolita.

## Referencias

Pozo, M., Casas, J. & Moreno, A. (1994) Sedimentology and mineralogy of lacustrine facies with magnesium clays (kerolite-stevensite, stevensite, sepiolite) in the Madrid basin miocene (Spain). I.A.S. Ischia-94. Abstracts. 335-336.

## **EL PAPEL DE LOS FLUIDOS DURANTE LA ETAPA DE DEFORMACIÓN ALPINA EN LA CUENCA COMPRESIVA DE AINSA (PIRINEOS CENTRALES).**

A. TRAVE(1); A. SOLER(2); P. LABAUME(1); F. CALVET(3) y L. BRIQUEU.(1)

(1) Geofluides, Bassins, Eau. CNRS-URA 01767, Univ. Montpellier II, 34095, Montpellier, France.

(2) Dpt. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Univ. de Barcelona, Martí i Franqués s/n. 08028 Bama.

(3) Dpt. Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica. Univ. de Barcelona, Martí i Franqués s/n. 08028 Bama.

**Introducción:** Con el objetivo de caracterizar la circulación de fluidos durante la etapa de deformación Alpina en la cuenca de Ainsa, se ha realizado el estudio mineralógico, petrológico y geoquímico de los filones relacionados a la formación de esta cuenca, así como de los materiales encajantes. Ello a permitido poner de manifiesto el origen de los fluidos y su evolución espacial y temporal.

**Encuadre Geológico:** La cuenca de Ainsa se encuentra localizada en la parte interna de la cuenca de antepais central SurPirenaica, en la parte frontal del cabalgamiento de Cotiella. Se trata de una cuenca paleogena formada durante la deformación alpina asociada al levantamiento de los Pirineos.

**Mineralogía y Petrología:** Las margas eocenas de la cuenca de Ainsa estan constituidas fundamentalmente por una fracción detrítica compuesta por cuarzo, arcillas, moscovita, biotita, clorita, feldspatos, zircón, rutilo, etc, y por la presencia de minerales diagenéticos, tales como dolomita, piritita y muy localmente esfalerita. Localmente, en los planos de los cabalgamientos, se ha destacado la presencia de la arcilla autigénica: dickita.

El estudio estructural de las diferentes generaciones de fracturas pone de manifiesto que la deformación se inicio antes de la compactación de los sedimentos, cuando estos aun se encontraban poco soterrados. La deformación de los sedimentos esta marcada por diferentes tipos de estructuras, de escala variable.

a) filones asociados a zonas de cizalla de tamaño centimétrico a métrico, relacionadas con los planos de cabalgamiento, y caracterizadas por una deformación intensa, evidenciada por el predominio de los procesos de presión - disolución. La mineralogía de estos filones es fundamentalmente de calcita.

b) filones tipo 1, de tamaño milimétrico que cortan oblicuamente a la estratificación. El relleno de estos filones se caracteriza, bien por microesparita, bien por dos generaciones de calcita esparítica subhedral.

c) filones tipo 2, de espesor centimétrico y morfología tabular con corridas de tamaño decamétrico a hectométrico. Estos filones suelen estar asociados bien a planos de cabalgamiento, bien a procesos de deslizamiento capa sobre capa en los pliegues asociados a los cabalgamientos. Los filones tipo 2, están constituidos por la superposición de varios filones de menor grosor y extensión. Texturalmente se pueden diferenciar tres tipos de relleno: tipo 2-1, constituido por grandes cristales subhedrales de calcita esparítica y localmente de celestina, con signos evidentes de deformación, tales como extinción ondulante con formación individualizada de subgranos, maclas mecánicas y procesos de presión-disolución. tipo 2-2), constituido por cristales anhedral de calcita esparítica y de celestina, formados mediante procesos de "crack-seal", y orientados según el eje c paralelo a la dirección de apertura de la fractura. Localmente, la celestina de los rellenos 2-1 y 2-2, presenta un proceso avanzado de transformación a estrocianita, y en menor medida de piritización. Tipo 2-3, caracterizado por cristales anhedral, localmente euhedral en los bordes de

microesparita, los cuales se encuentran rellenando la porosidad originada por la disolución de los cristales tipo 2-1 y 2-2.

d) filones tipo 3, los cuales cortan a los filones tipo 1 y 2, y presentan una mineralogía fundamentalmente calcítica.

**Geoquímica Isotópica:** Las margas Eocenas encajantes, muestran una composición isotópica variable según el afloramiento estudiado, pero siempre comprendida entre  $\delta^{13}\text{C} = -3,3$  a  $-0,3\text{‰}$  PDB y  $\delta^{18}\text{O} = -8,2$  a  $-5,8\text{‰}$  PDB. Las calcitas asociadas a las fracturas 1, 2-1, 2-2, 2-3 y 3, muestran valores en  $\delta^{13}\text{C}$  similares ( $\delta^{13}\text{C} = -0,5$  a  $-1,8\text{‰}$  PDB), y en  $\delta^{18}\text{O}$  ligeramente más empobrecidos ( $\delta^{18}\text{O} = -6,9$  a  $-8,4\text{‰}$  PDB) que la fracción calcítica de la marga encajante respectiva. La composición isotópica del azufre de las celestinas de los rellenos 2-1 y 2-2, muestra valores en  $\delta^{34}\text{S}$  comprendidos entre 18,3 y 21,7‰, sugiriendo un origen marino del azufre. La relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de la fracción calcítica de las margas eocenas muestra valores congruentes con los del mar Eoceno (0,70791 - 0,70789), mientras que la fracción detrítica muestra valores, lógicamente, mucho más radiogénicos (0,71723 - 0,71893) como corresponde a los minerales detríticos de los sedimentos. La relación isotópica  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las calcitas y celestinas asociadas a las diferentes fracturas muestran composiciones perfectamente atribuibles a las del mar Eoceno, sugiriendo un sistema geoquímico principalmente cerrado a nivel de cuenca.

**Modelo geoquímico:** Se ha modelizado la precipitación de la calcita, mediante el programa Phreeq (Parkhurst et al., 1990), a partir de la desmezcla de una pequeña parte del  $\text{CO}_2$  de un fluido marino equilibrado en calcita. Esta desmezcla en pequeña escala, se ha supuesto debida a la descompresión sufrida por el fluido al pasar de un medio poroso (intersticial de las margas) a uno canalizado una vez este llega a las fracturas. Este mismo modelo permite, a la vez modelizar el empobrecimiento en  $\delta^{18}\text{O}$  observado entre los filones y sus margas encajantes. La transformación de la celestina a estroncianita y más localmente a pirita, puede interpretarse a partir de una reducción del estado redox del sistema, donde la mayor parte del azufre se encontraría en forma de la especie  $\text{H}_2\text{S}$ . Este cambio en el estado redox del sistema, podría estar relacionado con la diagénesis temprana de las margas, la destrucción de la materia orgánica y la formación de las piritas framboidales.

**Conclusiones:** La circulación de fluidos durante la formación de la cuenca de Ainsa, tuvo lugar a lo largo de toda la evolución de la cuenca (antes, durante y después de emplazarse el manto del Cotiella). La gran homogeneidad presentada por las composiciones isotópicas y los elementos traza de las calcitas precipitadas durante las diferentes etapas de deformación y fracturación, sugiere un sistema sin importantes cambios evolutivos. Por otro lado, las similitudes geoquímicas entre la fracción calcítica de las margas y las calcitas de los filones de las diferentes etapas, sugieren un sistema geoquímico esencialmente cerrado, y controlado fundamentalmente por agua marina de edad eocena. La formación de los filones, pudo tener lugar, a partir de agua marina Eocena conata atrapada en las margas, la cual migraría durante el inicio de la compactación - deformación, y que al llegar a las fracturas se descomprimiría, exsolviendo una pequeña cantidad de  $\text{CO}_2$ , la cual produciría la precipitación de calcita. La repetición continuada de este proceso permite explicar la formación de estos filones.

## Referencias

Parkhurst D.L., Thorstenson D.C. y Plummer L.N.. U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 80-96, 190 pp.

## Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del Contrato CEE del programa Human Capital and Mobility nº ERBCHRXCT 930196

## MIGRACIÓN DE FLUIDOS DURANTE LA EVOLUCIÓN DE LAS ETAPAS DE DEFORMACIÓN TERCIARIAS, EN LAS CADENAS COSTERO CATALANAS (NE ESPAÑA).

A. TRAVE(1); A. SOLER(2); F.CALVET(3); L. BRIQUEU(1) y P. LABAUME(1).

(1) Geofluides, Bassins, Eau. CNRS-URA 01767, Univ. Montpellier II, 34095, Montpellier, France.

(2) Dpt. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Univ. de Barcelona, Martí i Franqués s/n. 08028 Bama,

(3) Dpt. Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica. Univ. de Barcelona, Martí i Franqués s/n. 08028 Bama,

**Introducción:** Para caracterizar la circulación de fluidos durante la deformación Terciaria en las Cadenas Costero Catalanas se ha realizado un detallado estudio mineralógico, petrológico y geoquímico de los rellenos calcíticos y dolomíticos de las fracturas asociadas al sistema de horts (Garraf, Pacs y Vilobí) y grabens (Depresión del Penedès) de la zona Central de las Cordilleras Costero Catalanas.

**Marco Estructural:** La estructura de las Cadenas Costero Catalanas, es el resultado de la superposición de diversos episodios deformativos: a) un primer episodio, compresivo, relacionado con la orogenia Alpina (Eoceno - Oligoceno inferior), en el que tiene lugar la formación de importantes fracturas ENE-OSO de desgarre; b) un segundo episodio, distensivo, relacionado con la etapa de extensión Neógena (Oligoceno superior - Mioceno inferior), en el que tiene lugar la formación principal de fallas NE-SO con movimiento normal; c) y una etapa de deformación (Mioceno superior - Plioceno inferior), en la que tiene lugar la formación de fallas con movimiento inverso.

**Mineralogía, Petrología y Geoquímica:** Se han distinguido siete generaciones de filones asociados a fracturas. Las principales características mineralógicas, petrológicas y geoquímicas de las diferentes fracturas han sido resumidas en la tabla 1.

**Discusión:** De acuerdo con los datos estructurales, las fracturas tipo 1 y 2 se originaron durante la compresión Alpina (Eoceno-Oligoceno inferior). La geoquímica de elementos traza, isotópica ( $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) y la relación isotópica de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , muestran valores para las calcitas asociadas a las fracturas 2, similares a la roca encajante, sugiriendo relaciones agua/roca muy bajas y un sistema geoquímico cerrado.

La presencia de *Microcodium* indica que la microesparita asociada a las fracturas 3 y 4, se encuentra relacionada con un período de exposición meteórica. Este hecho está de acuerdo con los resultados de la geoquímica isotópica de C y O, y con las relaciones isotópicas de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

De acuerdo con los datos estructurales las fracturas 5 y 6, están relacionadas con la etapa de extensión Neógena (Oligoceno superior - Mioceno inferior), en este caso las calcitas asociadas al relleno de estas fracturas presentan contenidos en elementos traza y valores de  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ , muy diferentes a los de la roca encajante, sugiriendo un sistema geoquímico relativamente abierto.

Las fracturas tipo 7, están relacionadas posiblemente con un período de compresión (Mioceno superior - Plioceno inferior). El relleno de estas fracturas se inicia con una primera precipitación de dolomita, la cual se encuentra también cementado la porosidad de la arenisca miocena encajante, sugiriendo una relación agua/roca elevada. Posteriormente un fluido con mayor participación meteórica, fue el responsable de la precipitación de la segunda generación de cemento constituido por LMC. Este segundo fluido, circuló por el mismo sistema de fracturas, sin interactuar con la arenisca encajante debido a que toda su porosidad había estado ya ocluida por la precipitación de la dolomita.

Este trabajo se ha realizado en el marco del Contrato CEE del programa Human Capital and Mobility nº ERBCHRXCT 930196

Tabla 1a.- Principales características mineralógicas, petrológicas de las diferentes fracturas estudiadas.

FRACTURAS		TECTÓNICA		MINERAL	PETROLOGIA		
		Tipo falla Dirección	Edad		Tamaño	Forma	Catodoluminiscencia
1 (sub-mm)		Dirección ENE- WSW	Compresión Alpina	LMC			No
F2 (mm- cm)	1 <sup>ra</sup> Generación			LMC	210 µm 7-110 µm		No
	2 <sup>a</sup> Generación				100 µm 10 mm	anh-sub ext. ond. maclat	No
F3 (mm)				LMC	microesparita		No
F4 (mm)				LMC	microesparita clastos	microcodium textura alveolar	
F5 (mm- cm)	1 <sup>ra</sup> Generación	Normal NE-SW	Distensión Neogena	LMC	100 µm		zonas
	2 <sup>a</sup> Generación				35 µm 1 mm	euh-sub	
F6 (sub-mm)				LMC	35 µm 200 µm		Si
F7 (mm- cm)	1 <sup>ra</sup> Generación	Normal		Dolomita	< 1 mm	"baroca"	No
	2 <sup>a</sup> Generación			LMC	< 1 mm	euh-sub	No

Tabla 1b.- Principales características geoquímicas del relleno de las diferentes fracturas estudiadas.

FRACTURAS		ELEMENTOS TRAZA (ppm)					ISOTOPOS ESTABLES	
		Mg	Sr	Fe	Na	Mn	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ PDB	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ PDB
F1 (sub-mm)								
F2 (mm- cm)	1 <sup>ra</sup> Generación	1000 2300	< l.d. 500	< l.d. 500	< l.d. 460	< l.d. 630	-10 a -6.9	-3 a +2.6
	2 <sup>a</sup> Generación	*	*	*				
F3 (mm)		530 1300	< l.d. 320	200 520	100 1300	< l.d. 630	-6.3 a +0.2	-7.8 a -3.4
F4 (mm)								
F5 (mm- cm)	1 <sup>ra</sup> Generación	1000 3400	< l.d. 380	< l.d. 1500	< l.d. 370	< l.d. 140	-10.1 a -4.4	-3.2 a +1.1
	2 <sup>a</sup> Generación	*	*	*				
F6 (sub-mm)								
F7 (mm- cm)	1 <sup>ra</sup> Generación	-	315 530	1120 2445	< l.d. 260	< l.d. 385	-4.6 a -3.2	-3.0 a -2.4
	2 <sup>a</sup> Generación	739 2935	541 1985	< l.d.	< l.d.	< l.d. 161	-7.0 a -5.0	-7.5 a -5.9
Roca Regional Mesozóica							-5.4 a -2.2	-2.2 a +3.2

LMC: calcita pobre en Mg; anh: anhidral; sub: subhidral; euh: euhedral; <l.d.: inferior al límite de detección  
 \* contenido decreciente hacia el centro del filon.      \* contenido creciente hacia el centro del filon.

## APLICACIÓN DEL GEOBARÓMETRO DE LA ESFALERITA EN MINERALIZACIONES DEL DISTRITO DE PIERREFITTE, PIRINEOS CENTRALES (FRANCIA)

A. CADALSO (1); F. TOLLON (1); A. PESQUERA (2) y F. VELASCO (2)

(1) Laboratoire de Minéralogie, Université Paul Sabatier, 39 Allées J. Guesde, 31000 Toulouse

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, E-48080 BILBAO

En el distrito de Pierrefitte aparecen diversas mineralizaciones estratiformes y filonianas de Pb-Zn que se distribuyen en varios horizontes litoestratigráficos del Ordovícico y Devónico incluyendo respectivamente: (1) una asociación de sulfuros masivos (esfalerita con pirita, pirrotita, arsenopirita y calcopirita subordinados) y magnetita dentro de una secuencia vulcano-sedimentaria compuesta por metasedimentos clásticos, calizas tobáceas, brechas y conglomerados con intercalaciones de riolitas y basaltos; y (2) diseminaciones y niveles de sulfuros (esfalerita, pirrotita y calcopirita) con magnetita y, a veces, barita dentro de una serie integrada por "silitas" y carbonatos.

Todos estos materiales han sido afectados por la deformación y metamorfismo hercínico de baja presión ( $\approx 2.5\text{kb}$ ) que alcanza la facies de los esquistos verdes (zona de biotita). Los sulfuros más importantes muestran efectos de deformación y recristalización metamórfica corroborándose el origen premetamórfico de las mineralizaciones.

Este estudio representa una valoración preliminar sobre las condiciones de deformación experimentadas por las mineralizaciones de Pierrefitte y Nerbiou en base al contenido de FeS en esfalerita coexistente con pirita y pirrotita.

Los resultados obtenidos revelan una distribución bimodal en el contenido medio de FeS para el caso de Pierrefitte (14.60 y 5.50% mol. FeS) mientras que en Nerbiou se aprecian unos valores de FeS bastante homogéneos con un porcentaje medio del 11.50% mol. Las concentraciones de Mn, Cd y Cu en esfalerita, así como las de Ni y Co en pirita y pirrotita, parecen ser demasiado bajas como para haber tenido una influencia significativa en el sistema FeS-ZnS. Por otro lado, la pirrotita es hexagonal aunque ocasionalmente se observan también intercrecimientos de pirrotita hexagonal y monoclínica.

Aceptando las consideraciones de Toulmin et al. (1991) sobre la aplicabilidad del geobarómetro de la esfalerita en áreas metamórficas, y tomando unas temperaturas del orden de 400°C, las presiones obtenidas ( $>3\text{kb}$ ) serían superiores a las estimadas para el metamorfismo regional hercínico. Esta discrepancia podría ser debida a varios factores: (1) Reequilibrio retrógrado de la esfalerita con pirita y pirrotita monoclínica, particularmente en asociaciones de grano fino donde se favorecen los procesos difusivos durante el retrometamorfismo; (2) Equilibrio incompleto de los sulfuros asociados durante el metamorfismo (Scott, 1976); y (3) Equilibrio de la esfalerita con pirita dando contenidos más bajos en FeS que impiden la aplicación del geobarómetro (Scott, 1976).

Cualquiera que sea el caso, el geobarómetro de la esfalerita se hace inaplicable en el área de Pierrefitte. Probablemente, las altas presiones calculadas se deban al reequilibrio retrógrado de la esfalerita con pirita y pirrotita monoclínica, producido durante el retrometamorfismo de la biotita a clorita. No obstante, con los datos actualmente disponibles es difícil efectuar una evaluación definitiva a este respecto, haciéndose necesario un mayor número de datos analíticos acompañados de un estudio minucioso de las distintas mineralizaciones a nivel mineralógico, petrográfico y estructural.

### Referencias

Scott, S.D. (1976): *Amer. Miner.* 61, 661-670

Toulmin, P. Barton, P.B. Wiggins, L.B. (1991): *Amer. Miner.*, 76, 1038-1051

## SINTESIS DE LA HAUSMANITA ( $Mn_3O_4$ ) MEDIANTE OXIDACION DE $Mn^{2+}$ EN MEDIO LIGERAMENTE ALCALINO. CARATERIZACION DE LAS FASES

Y. DIAZ DE MERA; F.J. GARCIA NAVARRO y J.M. ALIA

Deptos. de Química-Física y Edafología.  
E.U.I.T.A., Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

La oxidacion mediante  $H_2O_2$  del  $Mn^{2+}$  en disolución acuosa, y en medio ligeramente alcalino ( $OHNH_4$ ) conduce, de forma inmediata, a la obtención de hausmanita identificable con la fase tetragonal (ASTM nº 16-154). El calentamiento a  $400^\circ C$  durante 48 horas de esta fase, rinde la fase cúbica bixbyita (ASTM nº 10-69) de superior estado de oxidación.

En ambos casos, las fases obtenidas han sido caracterizadas mediante análisis químico, valorándose el ión manganeso en sus diferentes estados de oxidación y el contenido en amonio, espectroscopia infra-roja y difracción de rayos X.

Se trata, en ambos casos, de compuestos con escaso contenido en catión adsorbido (menos del 1% del  $NH_4^+$ ) y anhidros. Ambas fases presentan un cierto contenido en  $Mn^{2+}$  lixiviable (no estructural) que puede situarse próximo al 2%. Por lo demás, la estequiometría se ajusta bien a la ideal.

La fase tetragonal muestra las siguientes características de la celdilla  $a= 5.750 \text{ \AA}$ ;  $c= 9.430 \text{ \AA}$ ;  $z= 4$ , en total concordancia con lo reportado en la ficha ASTM. La fase cúbica, por su parte, presenta un  $a= 9.389 \text{ \AA}$ ,  $z= 16$ , igualmente concordantes con la ficha correspondiente.

Los espectros infra-rojo que, según nuestro conocimiento, son reportados por primera vez, son analizados mediante mejora de la resolución, ofreciéndose la predicción teórica de los mismos.

## MINERALOGIA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO DEL YACIMIENTO DE Ni-Cu DE LAS AGUILAS (ARGENTINA)

F. GERVILLA(1,2); A. SANCHEZ-ANGUITA(1); R.D. ACEVEDO(3) y P. FENOLL HACH-ALI(1,2)

- (1) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18002 Granada.  
(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Univ. Granada-CSIC). Avda. Fuentenueva s/n 18002. Granada.  
(3) Centro Austral de Investigaciones Científicas. CONICET. Malvinas Argentinas, 9410 Ushuaia. Argentina.

La mina de Las Aguilas está situada a unos 40 km al norte de la ciudad de San Luis, la capital de la provincia del mismo nombre (Argentina), y está constituida por dos cuerpos mineralizados con unas reservas calculadas superiores a 2 millones de toneladas, con leyes medias ponderadas de 0,51% de Ni, 0,50% de Cu y 0,035% de Co. La mineralización se localiza en dos pequeños cuerpos de rocas máficas-ultramáficas intensamente plegados, encajados en gneisses y granulitas. Tales cuerpos muestran una estructura antiformal fuertemente asimétrica, con dunitas y harzburgitas en el núcleo, y bronzititas, noritas y gabros con hornblenda hacia la periferia. Los sulfuros aparecen asociados, principalmente, a las dunitas, harzburgitas y bronzititas, aunque la mineralización, a gran escala, es claramente discordante a los contactos entre tales rocas, incluso aparece en forma de filones que tienden a localizarse en las zonas de menor presión de los pliegues.

La asociación mineral está constituida, principalmente, por pirrotina hexagonal, pentlandita y calcopirita, con menores cantidades de ilmenita, rutilo, cobaltita, piritita, violarita, cubanita, molibdenita, grafito, oro nativo, electrum, telurobismutita, altaita, michenerita y otros minerales de elementos del grupo del platino pertenecientes a las series de solución sólida melonita ( $\text{NiTe}_2$ )-merenskyita ( $\text{PdTe}_2$ ) e irarsita ( $\text{IrAsS}$ )-platarsita ( $\text{PtAsS}$ ).

Los telururos son relativamente abundantes en la mineralización de sulfuros. Se presentan en forma de granos redondeados a subhédricos, incluidos en pirrotina (62% de los 141 granos identificados), pentlandita (15%) y calcopirita (20%), con tamaños variables entre algunas micras y casi 100 micras. El 3% de los granos restantes (normalmente de tamaño superior a 30 micras), aparecen adheridos a los bordes de cristales de cobaltita, conteniendo, en algún caso, inclusiones de altaita ( $\text{PbTe}$ ). Así mismo, es interesante señalar que un 5% de los granos estudiados están asociados y/o intercrecidos con molibdenita, y un 9% están incluidos en sulfuros que rellenan fracturas en un xenolito de metapelitas con granate (granulitas) existente en las bronzititas. La composición química de estos minerales es muy variable, dentro de los límites impuestos por las siguientes fórmulas estructurales: melonita ( $\text{Ni}_{0,70}\text{Pd}_{0,33}\text{Te}_{1,03}(\text{Te}_{1,81}\text{Bi}_{0,16})_{1,97}$ ), merenskyita ( $\text{Pd}_{0,87}\text{Ni}_{0,14}\text{Te}_{1,01}(\text{Te}_{1,95}\text{Bi}_{0,04})_{1,99}$ ) y michenerita ( $\text{Pd}_{1,01}\text{Ni}_{0,02}\text{Bi}_{0,03}\text{Te}_{1,06}$ ). El contenido en Pt se encuentra normalmente por debajo de los límites de detección, salvo en el caso de un gran grano (con 40x80 micras) de merenskyita niquelífera incluido en pentlandita, cuyo contenido alcanza el 7% en peso de Pt. Su composición media corresponde a la fórmula: ( $\text{Pd}_{0,47}\text{Ni}_{0,40}\text{Pt}_{0,13}\text{Te}_{1,0}\text{Bi}_{0,15}$ )<sub>1,99</sub>.

Si bien el Pd se encuentra mayoritariamente en forma de telururos, el Ir, el Pt y, sobre todo, el Rh, aparecen, en esta mineralización, como sulfoarseniuros. El elemento más abundante es el Rh, el cual se presenta disuelto en la red de la cobaltita, hasta concentraciones de 31,12 % en peso (19,88 % at.) (realmente se trataría de una



hollingworthita cobaltífera) y asociado, normalmente, a pequeñas cantidades de Pd (hasta 1,79 % en peso; 1,10 % at). Este mineral suele presentarse en forma de cristales de algunas decenas de micras, con hábitos variables entre euhédricos y redondeados, e incluido en pirrotina, en los contactos entre pirrotina y pentlandita, asociado a cristales tabulares de anfíbol y, localmente, a grafito. Se encuentran diversas composiciones intermedias entre los términos extremos definidos por:  $(\text{Co}_{0,66}\text{Ni}_{0,23}\text{Fe}_{0,14})_{1,03}\text{As}_{0,96}\text{S}_{1,01}$  y  $(\text{Rh}_{0,60}\text{Co}_{0,24}\text{Ni}_{0,08}\text{Fe}_{0,07}\text{Pd}_{0,03})_{1,02}\text{As}_{0,99}\text{S}_{0,97}$ . Los cristales de sulfoarseniuros más ricos en Rh, suelen estar zonados, presentando, como núcleo, pequeñas inclusiones (< de 10 micras) idiomórficas de un término intermedio de la solución sólida irarsita-platarsita y, concéntricamente hacia la periferia, menores cantidades de Rh y Pd.

Las características composicionales descritas ponen de manifiesto que la mineralogía de los elementos del grupo del platino está dominada por asociaciones de telururos de Pd ricos en Bi, localmente asociados y/o intercrecidos con molibdenita y, puntualmente, incluidos en sulfuros que rellenan fracturas dentro de granates metamórficos. Esta posición textural de los telururos, junto a las restricciones sobre su estabilidad térmica (la michenerita no es estable por encima de 500°C y la merenskyita, estable hasta los 740°C, disminuye su máximo térmico conforme aumenta su contenido en Bi; Hoffman y MacLean (1976)) sugieren que, aunque pudo existir una primera concentración de EGP en condiciones magmáticas a alta temperatura, asociada a la segregación de un líquido sulfurado inmiscible (Gervilla et al., 1993), la distribución actual de los telururos es el resultado de una removilización hidrotermal tardía, probablemente asociada al plegamiento y metamorfismo de las rocas encajantes.

Los sulfoarseniuros presentan unas características texturales análogas a las de los telururos, por lo que cabría inferir, para ellos, una génesis en dos etapas análoga a la propuesta anteriormente. La cobaltita sin Rh presenta una composición que se proyecta dentro de la región de inmiscibilidad a los 500°C en el sistema CoAsS-NiAsS-FeAsS (Klemm, 1965). Puesto que este mineral se sitúa en los bordes de los cristales zonados, cabe esperar que los núcleos de irarsita-platarsita y la hollingworthita cobaltífera se hayan formado a temperaturas más altas, en los primeros estadios del proceso hidrotermal. Una interpretación alternativa, quizás más realista, para estos cristales de sulfoarseniuros, es considerarlos como testigos de la etapa magmática primaria, durante la cual se formarían a partir de la reacción de gotas de líquido arseniurado inmiscible (conteniendo Ni,Co y PGE) con los sulfuros encajantes (Gervilla et al., 1995). Según esta interpretación la textura que presentan actualmente sería el resultado de su evolución subsólidos y la temperatura que refleja su composición sería el valor mínimo de reequilibrio final.

## Referencias

- Gervilla, F., Leblanc, M., Torres-Rutz, J. y Fenoll Hach-Alí, P. (1995). Immiscibility between arsenide and sulfide melts: a mechanism for noble metals fractionation. *Canad. Miner.* (enviado).
- Gervilla, F., Sabalúa, J.C., Carrillo, R., Fenoll Hach-Alí, P. y Acevedo, R.D. (1993). Mineralogy and mineral chemistry of the Las Águilas Ni-Cu deposit (province of San Luis, Argentina). En: *Current research in geology applied to ore deposits*. Eds: Fenoll Hach-Alí, P., Torres-Ruiz, J. y Gervilla, F. Universidad de Granada, p. 461-464.
- Hoffman, E. y MacLean, W.H. (1976). Phase relations of michenerite and merenskyite in the Pd-Bi-Te system. *Econ. Geol.* vol. 71, p. 1461-1468.
- Klemm, D.D. (1965). Synthesen und analysen in den dreiecksdiagrammen FeAsS-CoAsS-NiAsS und FeS<sub>2</sub>-CoS<sub>2</sub>-NiS<sub>2</sub>. *N. Jb. Miner. Abh.*, 103, 3, 205-255.
- Contribución al Proyecto nº 336 "Intraplate magmatism and metallogeny" del Programa Internacional de Correlación Geológica (UNESCO)

## ASPECTOS GEOLOGICOS DE LAS MINERALIZACIONES DE PLOMO Y COBRE DEL RIO NAJERILLA (SIERRA DE LA DEMANDA); MINAS DE NAJERILLA, CORRALES Y RIGUELO

J.A.IBAÑEZ; J.VELASCO y A PESQUERA.

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. 48080 Bilbao

En el borde SE del macizo paleozoico de Sierra de la Demanda, dentro del flanco sur del Sinclinal de Najerilla (La Rioja) aparecen una serie de pequeños yacimientos de Pb-Cu alineados según una dirección E-O (Mina Najerilla, Filón Corrales, Riguelo). Todos presentan una morfología filoniana irregular constituida por pequeños filoncillos que se unen entre sí para formar uno de mayor potencia. La asociación mineral tipo está constituida principalmente por galena y calcopirita con pirita y esfalerita subordinados. Como ganga aparece cuarzo y carbonatos.

Estas mineralizaciones encajan en una potente formación detrítica de edad Cámbrico superior, definida por Colchen (1968) como "Alternancias del Najerilla", que incluye areniscas de color gris-verdoso y pizarras azuladas. Las formaciones sedimentarias infrayacentes, esencialmente detríticas (Cámbrico inferior y medio), consisten en alternancias de pizarras y areniscas con algunas intercalaciones de dolomías más frecuentes en la base de las series. Sobre el Cámbrico descansa una serie ordovícica, constituida igualmente por alternancias de areniscas y pizarras. Todo el conjunto sedimentario paleozoico se encuentra afectado por una deformación polifásica hercínica (3 fases en la zona), que tuvo lugar entre el Namuriense-Westfaliense -fase Sudética- y el Pérmico inferior -fase Astúrica-, acompañada de metamorfismo de grado bajo que ocasionalmente alcanza la zona de biotita. A la primera fase (F1) se asocia el desarrollo de la esquistosidad dominante (S1), de fractura en los lechos areniscosos y de flujo en los pelíticos, y responsable de las grandes estructuras de plegamiento (P1) de dirección E-O dominantes en la Sierra de la Demanda. Al final de esta fase se desarrollan los mayores efectos del metamorfismo regional de grado muy bajo: recristalizaciones orientadas de cuarzo y filosilicatos, según un gradiente creciente SE-NO. La segunda fase (F2) es responsable de la aparición de importantes cabalgamientos, con aparición esporádica de esquistosidad de fractura (S2). La tercera fase (F3), muy local, se caracteriza por la acción de movimientos verticales de cizalla, con el desarrollo de pliegues angulares y crenulación (S3) especialmente en el extremo NW, además de metamorfismo epizonal con neofonnación de moscovita y clorita esporádica.

Debido a que actualmente no es posible el acceso a los trabajos subterráneos, las principales características de estas mineralizaciones han sido establecidas sobre todo en base a datos obtenidos de muestras de escombrera y bibliográficos, resumidos en la tabla siguiente:

CARACTERISTICAS	MINA NAJERILLA	FILON CORRALES	FILON RIGUELO
SITUACION	3 km. al norte de Mansilla	1'5 km. al este de Mina Najerilla	4 km. al este de Filón Corrales
DIRECCION BUZAMIENTO	N 125°-140° E 59°-71° SO	N 45° E ¿?	N 140°-150° E 60° SO
ESPEJOR CORRIDA	3 filones de 3 a 15 cm. de 20 a más de 150 m.	¿? unos 100 m.	media de unos 2 m. aproximadamente 125 m.
ENCAJANTE	cuarcita brechificada desaparecen en pizarras	cuarcitas y grauwacas brechificadas y silicificadas	cuarcita muy silicificada
MENA GANGA	galena siderita, cuarzo	gal, py, cpy, gersd cuarzo, dolomita	Cpy, bourn, ulim, gal cuarzo, siderita

Las mineralizaciones presentan un control estructural bien definido, ubicándose en fracturas asociadas a F1 en el núcleo de P1.

Además del mismo control estructural las mineralizaciones presentan, después de la fracturación, una secuencia paragenética común con caracteres muy similares que pueden responder al siguiente esquema:

CARACTERÍSTICAS	ETAPA I	ETAPA II	ETAPA III
QUIMISMO DOMINANTE	Fe/Si	Fe-Cu-(Zn)	Pb
FASES ASOCIADAS	carb, py, qz, mica	py, cpy, sf, tetr, (±gers)	Gal reempl, (±bourr)

El conjunto puede encontrarse afectado por fracturas tardías rellenas por removilizaciones de cuarzo, carbonatos y galena ocasional.

Existen, sin embargo, diferencias relevantes dentro de la paragénesis de cada uno de los depósitos: mientras que en Najerilla y Corrales las sulfosales de Pb-Sb son escasas en incluso anecdóticas, en Riguelo aparecen masas apreciables de bournonita reemplazando ullmanita, entre huecos de cuarzo hidrotermal. Por otro lado, en Filón Corrales se aprecia una mayor proporción de pirita y calcopirita, siendo esta pirita níquelífera ( $\approx 0.67\%$  Ni) y reemplazada en sus bordes completamente por gersdorffita; aquí también aparecen numerosas sulfosales, de la serie tetraedrita-tennantita, además de esfalerita, principalmente como inclusiones en galena, pero también relleno de venillas. Entre la ganga también se aprecia diferencias, siendo los carbonatos más ricos en hierro en las mineralizaciones de Najerilla y Riguelo.

En todos los casos ha predominado un mecanismo de depósito por relleno de fracturas abiertas o brechas tectónicas sobre areniscas como roca de caja más o menos silicificada.

Los datos isotópicos también confirman la vinculación existente entre estos depósitos, en cuanto a la procedencia y características de los fluidos hidrotermales. De este modo, se aprecia que el contenido de  $\delta^{34}\text{S}$  para sulfuros (20 datos) se sitúa en un estrecho rango del  $+19\text{‰}$  al  $+21\text{‰}$ , reflejando probablemente la composición de fluidos connatos en rocas cambro-ordovícicas. Por otro lado, los valores (19 datos) de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  ( $-9$  a  $-13\text{‰}$ ) señalan la influencia de la materia orgánica contenida en las pizarras oscuras sobre las soluciones hidrotermales, mientras que los de  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ , con una mayor dispersión, se presentan en un rango desde  $+26$  a  $+15\text{‰}$ .

En resumen, de acuerdo con los datos geológicos, mineralógicos y geoquímicos recabados hasta ahora, podemos señalar que: **a)** las citadas mineralizaciones son filonianas, alineadas según una banda de deformación extendida de E-O. **b)** Estas fracturas van asociadas a núcleos de pliegues con ejes de dirección E-O producto de la primera fase de deformación hercínica, constituyendo una banda sobre la que se alinean las minas. **c)** Las principales etapas de la secuencia paragenética en cada depósito, así como las texturas asociadas a las paragénesis tienen un gran paralelismo, habiendo diferencias en cuanto al quimismo y abundancia relativa de las fases minerales en razón de cada localidad. **d)** Los datos isotópicos de S, como de C-O apuntan hacia una similitud físico-química de los fluidos mineralizadores, procedentes de aguas atrapadas en la serie paleozoica Cambro-Ordovícica. Todo esto sugiere que las mineralizaciones de Pb-Cu se emplazaron tardíamente durante la orogenia hercínica a partir de la circulación de fluidos procedentes de la serie Cambro-Ordovícica que mineralizaron fracturas hercínicas.

## Referencias

- Colchen, M. (1974) Mem. Inst. Geol. Min. 85, I y II, 436 p.p.  
 Ibáñez, J. A., Velasco, F. y Pesquera, A. (1993) Bol. Soc. Esp. Min. 16-1, 59-60  
 Pereda, J. C. (1986) Mem. Instituto de Estudios Riojanos, 9, 62 p.p.

## CARACTERIZACION DE LOS FLUIDOS MINERALIZADORES EN YACIMIENTOS ESPAÑOLES DE Sn-W A PARTIR DE ESTUDIOS ISOTOPICOS DE OXIGENO Y MICROTERMOMETRICOS.

J. MANGAS(1); R. REGUILON (2) y F.J. PEREZ-TORRADO(1)

(1) Departamento de Física. Universidad de Las Palmas de G.C.. Apdo. 550. 35080 Las Palmas de G.C..

(2) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca. 37008 Salamanca.

Se ha llevado a cabo el estudio de isótopos de oxígeno en parte de las muestras de cuarzo (Q), casiterita (Cs), scheelita (Sch) y wolframita (Wol) estudiadas para inclusiones fluidas por Mangas y Arribas (1987), y Mangas y Arribas, Jr. (1987), con el objeto de determinar algunas características físico-químicas de los fluidos mineralizadores. Las muestras corresponden a diferentes tipos de yacimientos Sn-W asociados a granitos hercínicos: 1) Diseminaciones de Cs: Golpejas (Salamanca) y Penouta (Orense) donde la Cs se presenta diseminada en los apogranitos (muestras Gconc Q-Cs), en zonas greisenizadas (P115 Q-Cs) y en filones de cuarzo (G1 Q, G10 Q y P34 Q); 2) Pegmatitas con Cs: Feli (Salamanca) donde un gran dique de pegmatita con lepidolita (F13 Q) corta a un stockwork de filones de pegmatita y cuarzo (F15 Q-Cs); 3) Filones de cuarzo y stockworks con: Cs, Teba (Cáceres) --T1 Q-Cs y T2 Q-Cs--, Cs y Wol, San Finx (La Coruña) --SF3 Q-Wol, SF67 Q-Cs y SF72 Q-Cs--, Sch y Cs, La Parrilla (Cáceres) --Pa2 Q-Cs-Sch y Pa3 Q-Cs--, y Wol y Sch, Virgen de la Encina (León) --VE1 Q y VE34 Q--.

Las inclusiones fluidas representativas de la precipitación de la mineralización Sn-W pertenecen al sistema  $H_2O-NaCl-CO_2-CH_4-N_2-H_2S$  con salinidades por debajo de 15% p.eq. NaCl y Th que varían entre 240 y 430°C. Al bajar la temperatura hay un incremento de la densidad de las soluciones acuosas y, un descenso de su salinidad y concentración de volátiles, lo que se interpreta como una dilución de los fluidos precoces con soluciones acuosas de menor salinidad.

Las composiciones de  $^{18}O$  de los minerales son generalmente uniformes aunque hay pequeñas variaciones (Tabla 1). Los valores de  $\delta^{18}O$  de las muestras de Q oscilan entre 9,4 y 15,6‰: San Finx tiene los datos más bajos entre 9,4 y 11,9‰, y en el resto de los yacimientos varían de 13,4 a 15,2‰. La Cs, Wol y Sch presentan también valores uniformes entre 4 y 7,3‰, excepto la muestra SF68 Cs con un valor de -3,8‰. La composición de isótopos de oxígeno del fluido era calculada a partir de la del mineral, las ecuaciones de fraccionamiento isotópico entre 250 and 500°C de Matsuhisa et al. (1979) para el Q, Zhang et al. (1994) para la Cs y Wol, y Wesolowski and Ohmoto (1986) para la Sch y usando la moda de los histogramas de Th en cada muestra como temperatura de formación. Así, los valores  $\delta^{18}O$  del fluido obtenidos varían de 5 a 8,2‰, excepto para muestras de San Finx y una de La Parrilla que tienen valores entre -2,9 y 3,5‰. Así, los primeros valores se encuadran dentro del rango de los fluidos magmáticos mientras que los segundos sugieren una incorporación de aguas isotópicamente más ligeras (probablemente meteóricas) al sistema hidrotermal. Estos valores de  $\delta^{18}O$  del fluido también eran utilizados como geotermómetros (Zhang et al., 1994), pero las temperaturas calculadas (T eq.) no coinciden con los datos microtermométricos. Esto hecho sugiere desequilibrios isotópicos entre Q-Cs y Q-Wol, y diferentes características físico-químicas de formación de estos minerales aunque aparentemente aparecen como contemporáneos en las muestras estudiadas.

## Referencias

- Mangas, J. y Arribas, A. (1987): Fluid inclusion study in different types of tin deposits associated with the Hercynian granites of Western Spain. *Chem. Geol.*, 61, 193-208.
- Mangas, J. y Arribas, A., Jr. (1987): Fases fluidas y metalogenia del yacimiento wolframífero Virgen de la Encina (León, España). IX Reunión Geología del Oeste Peninsular, Univ. do Porto., Mem. 1, 101-134.
- Matsushita, Y., Goldsmith, J.R., y Clayton, R.N.(1979): Oxigen isotope fractionation in the system quartz-albite-anortite-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1131-1140.
- Wesolowski, D. y Ohmoto, H. (1986): Calculated oxygen isotope fractionation factors between water and the minerals scheelite and powelite. *Econ. Geol.* 81, 471-477.
- Zhang, L.-G., Liu, J.-X., Chen, Z.-S. y Zhou, H.-B. (1994): Experimental Investigation of oxygen isotope fractionation in cassiterite and wolframite. *Econ. Geol.* 89, 150-15.

MUESTRA	Th (°C)	$\delta^{18}\text{O}$ min ‰(SMOW) (extremos)	$\delta^{18}\text{O}$ min ‰(SMOW) (media)	$\delta^{18}\text{O}$ fluido ‰(SMOW)	$\Delta(\text{A-B})$ ‰(SMOW)	T eq. (°C)
G1 Q	345	12.8/13.5	13.2	7.7		
G10 Q	325		13.8	7.8		
Gconc Q		14.5/15.1	14.8	(9.4)	9.8	-
Gconc Cs		4.9/5	5	(8.1)		
P34 Q	310	12.9/13.7	13.4	6.9		
P115 Q	285	13/13.8	13.4	6	9.1	341
P115 Cs		4.3	4.3	(7.6)		
F13 Q	325	14.2	14.2	8.2		
F15 Q	335	13.8/14	13.9	8.2	7.6	459
F15Cs		6/6.6	6.3	(9.2)		
T1 Q	295	15/15.4	15.2	8.2	11.2	-
T1 Cs		4	4	(6)		
T2 Q	265	15.5/15.6	15.6	7.4	8.3	408
T2 Cs		7.1/7.5	7.3	(8.2)		
Pa2 Q	240	14.3/14.5	14.4	5	8.9	359
Pa2 Cs		5.5	5.5	(5.3)		
Pa2 Sch	285	5.8	5.8	7.2		
Pa3 Q	220	13.8/13.9	13.9	3.5		
Pa3 Sch		6.9	6.9	(7.1)		
SF3 Q	245	11.3/11.9	11.6	2.5	6.7	443
SF3 Wol		4.9	4.9	(5.8)		
SF68 Q	205	9.4/9.7	9.6	-1.7	13.5	-
SF68 Cs	265	-3.8	-3.8	-2.9		
SF72 Q	275	11.4/11.6	11.5	3.7	7.2	487
SF72 Cs		4.3	4.3	(5.6)		
VE1 Q		14.1/14.9	14.5	(8)		
VE34 Q	310	13.6	13.6	7.1		

Tabla 1. Resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  mineral y  $\delta^{18}\text{O}$  fluido en diferentes yacimientos Sn-W españoles. Los datos ( ) en la columna  $\delta^{18}\text{O}$  fluido son calculados con las Th del cuarzo correspondiente a cada muestra o depósito.

## **ASPECTOS TEXTURALES E ISOTÓPICOS DE PIRITAS EN METAPELITAS, DEL SECTOR ORIENTAL DE LA CUENCA DE CAMEROS (SORIA-LA RIOJA).**

M.P. MATA CAMPO (1) Y F. LOPEZ-AGUAYO (2)

(1) Dpto. Ciencias de la Tierra. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza. 50009 Zaragoza

(2) Dpto. Ciencias de los Materiales. Fac. Ciencias del Mar. Univ. Cádiz. Pto. Real. 11510 Cádiz.

La cuenca de Cameros se sitúa en la parte más Noroccidental de la Cadena Ibérica. Constituye una cuenca extensional de edad Jurásico terminal - Cretácico inferior, rellena con una serie de más de 8000 m de sedimentos continentales en facies "Weald". Se ha subdividido en 5 grupos litoestratigráficos, (Tischer, 1966), y recientemente en 6 secuencias de depósito (Mas *et al.*, 1994). Posteriormente al relleno se produjo una etapa de deformación dúctil con desarrollo de esquistosidad, (Casas y Gil, 1995), ligada a un metamorfismo de muy bajo grado que alcanzó su máximo térmico poco después, y que se manifiesta con la aparición de cloritoide y moscovita/paragonita, principalmente. Una segunda etapa compresiva de edad Eoceno-Mioceno provocó la inversión tectónica de la cuenca originando un cabalgamiento con dirección Norte y desplazamiento horizontal de 25 Km.

Aunque la piritita constituye un componente fundamental de estos materiales, no hay estudios previos dedicados a este mineral, salvo algunos referentes a propiedades mecánicas o aspectuales. El objetivo de este trabajo es: describir los principales rasgos morfológicos y de distribución, así como la mineralogía asociada, con el fin de establecer la relación genética con el resto de los componentes de la roca, y elaborar una hipótesis preliminar acerca de su génesis, dentro de un contexto geológico regional.

En este trabajo se han seleccionado muestras representativas de los diferentes modos de aparición en varios puntos de la cuenca. Se han estudiado por microscopía óptica de luz transmitida y de luz reflejada, y SEM. Se han efectuado ataques ácidos a las preparaciones pulidas y se han realizado 11 análisis isotópicos.

La distribución de este mineral es amplia dentro de la cuenca y se encuentra, preferentemente, en niveles detríticos de grano fino y margas. Es más abundante en el centro y sureste de la cuenca donde existen varias explotaciones, con fines ornamentales. La forma más frecuente de presentarse es dispersa en la matriz y en relación con nodulizaciones de tipología y tamaño variado (desde varios mm a 30 cm). Las formas observadas corresponden a cubo {100}, piritoedro {210}, y menos veces octaedro {111}, y combinaciones entre ellas. El tamaño constituye el aspecto más llamativo; en la localidad de Navajún (parte SE de la zona de estudio), se han descrito cubos de 25 cm de arista.

El estudio microscópico de este sulfuro ha resultado interesante por varios motivos: Por una parte se han identificado las fases sólidas incluidas en estos cristales: calcita, cuarzo, anhídrita, yeso, clorita, mica, cloritoide y rutilo, además de sulfuros en pequeña cantidad como calcopirita y galena. Por otra parte, mediante el ataque ácido sobre probeta pulida se han distinguido: bandas de crecimiento, bordes de grano y zonas de fractura y tensión en

cristales deformados. Esta técnica, ha demostrado ser de gran utilidad en este trabajo y supone una herramienta indispensable para distinguir características texturales de importancia no revelables mediante otros procedimientos.

Se ha observado relación entre el tipo de textura, la naturaleza de las inclusiones sólidas y el grado metamórfico y se han establecido dos tipos claros de piritas: las que muestran texturas primarias y las que poseen texturas secundarias.

En el primer tipo los rasgos texturales observados son: bordes de grano, bandas de crecimiento y zonas de deformación intracristalinas en cristales incluidos en materiales con esquistosidad. Este tipo de piritas se originaría en una etapa previa al pico metamórfico, estableciéndose una clara relación cronológica con el resto de minerales y microestructuras de la roca.

En el segundo tipo, los rasgos texturales observados son: inclusiones de gran tamaño, algunas de ellas pertenecientes a asociaciones metamórficas y subcristales de piritas con morfologías irregulares e incluso corroidas, que se distinguen perfectamente por ofrecer mayor resistencia frente al ataque ácido. Este tipo de piritas se considera como porfiroblastos de piritas, originados en una etapa retrógrada dentro de la evolución térmica. Otro aspecto particular de este segundo tipo es la presencia de cookeita, rodeando uniformemente las caras de este mineral (Mata *et al.*, 1991).

Del mismo modo se ha observado que a nivel regional, existe relación directa entre el aumento del tamaño de los cristales y el grado metamórfico.

El estudio preliminar de la relación  $\delta^{34}\text{S}$  de estas piritas ofrece una amplia dispersión -18.3 ‰ hasta 13.1 ‰ (n=11). Sin embargo, dentro de este conjunto, se observa menor dispersión en los porfiroblastos, ( $\delta^{34}\text{S} = -4.3$  ‰ hasta 5.9 ‰) (n=6). Estos últimos datos son similares a los aportados por Arnold *et al.*, (1977) sobre cristales de gran tamaño (n=15), con un valor medio de  $\delta^{34}\text{S}$   $1.8 \pm 0.05$  ‰ y una dispersión del 6 ‰. Se puede intuir una cierta homogeneización de carácter local, probablemente relacionada con las últimas etapas metamórficas.

## Referencias

- Arnold, M.; Guillou, J. J.; Michel, J. y Servajean, G. (1977). 5<sup>a</sup> R.A.S.T. Paris, p.18.  
Casas-Sainz, A. M. y Gil-Imaz, A. (1995) En prensa  
Mas, J. R.; Alonso, A. y Guimerá, J. (1994) Rev. Soc. Geol. Esp. 6, 129-144.  
Mata, M.P.; Prieto, A.C.; Rull, F.; Alía, J.M. y López-Aguayo, F. (1991). Est. Geol. 47, 129-135.  
Tischer, G. (1966) Not. Com. I.G.M.E. 81, 57-78.

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

## SIGNIFICADO GENETICO DE LA ZONACION MINERALOGICA Y QUIMICA DE LOS SULFUROS Y SULFOSALES DEL YACIMIENTO DE BARQUILLA, SALAMANCA, ESPAÑA.

M.I. PASCUA (1); A. MURCIEGO (2); E. PELLITERO (1) y J. BABKINE (3).

(1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n, 37008 SALAMANCA.

(2) Area de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Extremadura. 06005 BADAJOZ

(3) Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie. Faculté de Sciences. Université de Nancy I.54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY CEDEX (Francia)

El yacimiento de Barquilla, situado al SW de la provincia de Salamanca, en la inmediaciones de la localidad que le da nombre, está constituido por filones con dirección y buzamiento variables (de N-S a N70°E y de 5° a 70° al SE, respectivamente) encajados en el Complejo Esquisto Grauváquico. Sólomente en una de las minas que constituyen la citada área minera aparece, en pequeña cantidad, una asociación de sulfuros y sulfosales caracterizada por su rareza. Estos minerales se localizan tanto en los filones (constituidos por cuarzo, albita, casiterita, apatito, montebrazita, moscovita, microlita y manganocolumbita) como en el encajante alterado más próximo a ellos (fluorita, sericita, apatito), definiendo dos asociaciones que difieren mineralógica y químicamente (Murciego et al. 1992; Pascua, 1993):

1. Minerales de los sistemas Cu-Cd-Sn-S (herzenbergita, cernyita, greenockita-los más abundantes-), (Cu,Ag)-Sb-(Fe,Cd,Zn)-S (tetraedrita, pirargirita y calcopirita accesoria) y Ag-Bi-Pb-S (bismuto nativo, matildita, galena y sulfosales de composición intermedia entre ambas) definen la asociación del filón. Aparecen corroyendo y rellenando fracturas en la casiterita y en la albita así como englobando a minerales como apatito, microlita y manganocolumbita. Todos ellos están corroidos por el cuarzo y, además, en los bordes de los filones, por la sericita.

2. Minerales de los sistemas Cu-(Fe,Cd)-Sn-S (estannita, estannoidita, mawsonita muy abundante y digenita), Cu-(Cd,Fe)-Ge-S (briartita cadmífera) y Cu-Sb-(Fe,Cd,Zn)-S (tetraedrita y antimónpearceita) caracterizan la asociación mineral del encajante alterado próximo a las venas. Se encuentran diseminados en la sericita así como rodeando y rellenando fracturas en la fluorita. Todas estas fases sulfuradas se distribuyen definiendo un bandeado. Cada banda tiene un espesor variable (escala milimétrica), existiendo un paso gradual de unas a otras. Desde la zona alterada en las venas hacia el encajante fresco aparecen las siguientes subasociaciones:

Banda A (borde alterado de los filones): cernyita y greenockita

Banda B (límite filón alterado-encajante alterado): cernyita, estannoidita y tetraedrita

Banda C (encajante alterado): calcopirita, tetraedrita, mawsonita, briartita cadmífera, mohita, antimónpearceita, bornita y estannita.

Banda D (encajante alterado): calcopirita y digenita

La secuencia paragenética se indica en la figura 1.

El estaño es un elemento presente en los filones y en el encajante. El Cd en los primeros forma sus propios sulfuros (cernyita y greenockita) mientras que en el encajante se acomoda preferentemente en la estructura de la briartita cadmífera, en la tetraedrita y, en mucha menor proporción, en minerales del grupo de la estannita.

El germanio ha sido detectado sólomente en los sulfuros del encajante (briartita y cobre gris). Este elemento en fluidos hidrotermales deriva del enriquecimiento durante la cristalización fraccionada de rocas ígneas o es incorporado de la roca encajante, particularmente, a partir de las que tienen materia orgánica, por migración de fluidos (Bernstein, 1985). Esta última hipótesis explicaría la presencia del Ge en el encajante y su ausencia en el filón.

Cobre, hierro y zinc se concentran en los sulfuros del encajante mientras que la plata lo hace en las sulfosales de filón, principalmente en tetraedrita y pirargirita.



Debido a la complejidad de los sistemas químicos a los que pertenecen muchas de estas fases no existen datos experimentales que aporten información sobre los rangos de estabilidad de la mayoría de ellas. Sin embargo, sí es posible establecer las condiciones de formación de algunos de los minerales de estaño. La casiterita se ha formado en un ambiente de alta temperatura ( $\geq 500^{\circ}\text{C}$ ) (Murciego, 1992). El alto contenido en impurezas de la estannita sugiere que se trata de una fase de alta temperatura (Moh, 1975). El bajo contenido en Zn de la estannoidita ( $< 3\% \text{Zn}$ ) así como la ausencia de la asociación bornita+estannita+calcopirita indica que el rango de estabilidad de este mineral está comprendido entre los  $800$  y  $390^{\circ}\text{C}$ , temperatura por debajo de la cual es estable la mawsonita (Lee et al., 1975).

Las relaciones texturales observadas y los trabajos experimentales existentes sugieren que los sulfuros de Sn cristalizaron de acuerdo con la secuencia:

casiterita → herzenbergita → cernyita → estannita + estannoidita → mawsonita

Esta secuencia implica un progresivo aumento de las relaciones metal/S,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^2$  y Cu/Sn en estos minerales, coherente con el previsible descenso de la temperatura desde las venas hacia el encajante.

	ETAPA I	ETAPA II	ETAPA III
CASITERITA	_____		
CELLMO-TANTALITA	_____		
MICROLITA	_____		
APATITO	_____		
MONTEBRASITA	_____		
ALBITA	_____		
CUARZO	_____		
HERZENBERGITA	_____	_____	
GREENOCKITA		_____	
CENYITA		_____	
BISMUTO NATIVO		_____	_____
GALENA		_____	_____
CALCOPIRITA		_____	_____
TETRAHEDRITA		_____	_____
ESTANNOIDITA		_____	_____
ESTANNITA		_____	_____
MAWSONITA			_____
BRIARTITA			_____
MOHITA			_____
ANTIMONITA			_____
DIGENITA			_____
COVELLINA			_____
FLUORITA	_____	_____	
SERICITA			_____

Figura 1: Etapas de depósito y secuencia de cristalización de los minerales metálicos y no metálicos.

## Referencias

- Bernstein, L.R. (1985). Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 49, 2409-2422.
- Lee, M.S., Takenouchi, S. y Imai, H. (1975). Syntheses of stannoidite and mawsonite and their genesis in ore deposits. *Econ. Geol.*, 70, 834-843.
- Moh, G. (1975). Tin-containing Mineral System II: Phase Relations and Mineral Assemblages in the Cu-Fe-Zn-Sn-S System. *Chemie der Erde*, 34, 1-61.
- Murciego, A., Pascua, M.I., Pellitero, E., Babkine, J., Dusausoy, Y. y Gonzalo Corral, F. (1992). Estudio mineralógico y químico de la asociación de sulfuros, sulfosales y elementos nativos del yacimiento de Barquilla (Salamanca, España). *Actas II Congreso Geológico de España, VII Congreso Latinoamericano de Geología*. Tomo 3, 238-242.
- Pascua González, M.I. (1993). Mineralogía, relaciones texturales y quimismo de los sulfuros, sulfosales y elementos nativos del yacimiento de Barquilla (Salamanca). Tesis de Licenciatura, Universidad de Salamanca. 117 pp.

## LA ASOCIACION DE FOSFATOS DE Fe-Mn DE LAS PEGMATITAS GRANITICAS DE PINILLA DE FERMOSELLE (ZAMORA)

E. RODA (1); F. FONTAN (1); A. MARTÍN-IZARD (2) y A. PESQUERA (3)

(1) Lab. Minér. & Crist. URA-067-Univ. Paul Sabatier, (Toulouse, Francia)

(2) Dpto. Geología, Univ. Oviedo

(3) Dpto. de Mineralogía y Petrología, Univ. del País Vasco/EHU

La paragénesis de fosfatos estudiada en este trabajo se encuentra asociada a una de las pegmatitas litíferas que afloran en el área de Pinilla de Fermoselle (extremo sur-occidental de la provincia de Zamora). En esta zona, además de algunas pegmatitas estériles, formadas exclusivamente por feldespato gráfico, cuarzo, moscovita y biotita, con berilo como mineral accesorio, aflora un reducido número de pegmatitas ricas en litio. Todos estos cuerpos se encuentran asociados al grupo de leucogranitos peraluminicos de dos micas, pre- a sincinemáticos respecto a la fase III de la deformación hercínica (López Plaza, 1982; López Plaza & Carnicero, 1988). Las pegmatitas litíferas se disponen entre el granito y el encajante metamórfico, en este caso constituido por rocas pelíticas y carbonatadas, dando lugar estas últimas al desarrollo de corneanas junto al contacto con las rocas ígneas.

La pegmatita litífera a la cual va asociada una compleja paragénesis de fosfatos de Fe-Mn, muestra una estructura interna con tres zonas bien diferenciadas. Desde su parte inferior, en contacto con las rocas ígneas, a la superior, en contacto con las corneanas, la pegmatita pasa de estar constituida por albita, feldespato potásico, cuarzo y moscovita; a una zona intermedia, donde el feldespato es mucho menos abundante, predominando principalmente el cuarzo y la mica, y donde aparecen los fosfatos objeto de este estudio. Finalmente, la zona superior, cerca del contacto con las corneanas, está formada principalmente por cuarzo y mica litífera, con cantidades menores de feldespatos (principalmente albita), elbaita y amblygonita. Como accesorios en esta zona se pueden encontrar casiterita, circón y apatito (Martín-Izard et al., 1992).

La identificación de los distintos fosfatos se ha llevado a cabo con la ayuda de técnicas de difracción de rayos-X, propiedades ópticas en lámina delgada, y análisis químico por medio de microsonda electrónica (Camebax SX-50).

Los fosfatos, de Fe-Mn mayoritariamente, se asocian a la zona intermedia de la pegmatita litífera, habiéndose identificado: ferrisicklerita, heterosita, alluaudita, hureaulita, rockbridgeita, tavorita, lipscombbita, fosfosiderita, jahnsita (s. l.) y leucofosita. Entre todos ellos, la fase de mayor temperatura se corresponde con la ferrisicklerita. Generalmente, este fosfato se supone formado a partir de un proceso de lixiviación del Li y oxidación del Fe en la trífilita, dentro de una etapa de hidrotermalismo temprano, para dar lugar, en primer lugar a la ferrisicklerita, y finalmente a la heterosita (secuencia de Quensel & Mason). No obstante, el hecho de no haberse encontrado ningún relicto de trífilita dentro de esta paragénesis, puede indicar que en este caso la ferrisicklerita tiene un origen primario, al igual que ya ha sido descrito en otras asociaciones (Fontan et al., 1976; Keller & Von Knorring, 1989; Corbella & Melgarejo, 1990). La ferrisicklerita es relativamente abundante, mostrando al microscopio su color anaranjado característico, con un pleocroísmo débil. Se presenta como manchas dentro de la heterosita, más común en esta asociación. Esta última muestra en ocasiones un color púrpura intenso, siendo más frecuente que aparezca al microscopio con tonalidades marrón-rojizas. A partir de la ferrisicklerita, y simultáneamente con procesos de albitización, se formaría asimismo la alluaudita. Este fosfato no es muy abundante dentro de la pegmatita, lo cual puede ser indicativo de que el metasomatismo sódico no ha sido importante. La alluaudita aparece en este caso con colores amarillo-naranja y marrón-naranja, y un bajo pleocroísmo, junto a ferrisicklerita y heterosita. Por su parte, la hureaulita es otro de los fosfatos más abundantes dentro de esta paragénesis. Fácilmente distinguible en el microscopio por su fuerte pleocroísmo incoloro a rosa salmón-anaranjado, aparece en agregados de cristales subidiomorfos a xenomorfos, de tamaño de grano fino a medio. Esta fase, posiblemente anterior a la jahnsita y a la rockbridgeita, se puede suponer formada, al igual que estas, a partir de la ferrisicklerita, junto a la que aparece frecuentemente. Junto con hureaulita, la rockbridgeita es uno de los fosfatos más abundantes dentro de esta paragénesis. Se pueden diferenciar, al menos, dos

generaciones de rockbridgeita. La más temprana aparece con un hábito prismático radial, y tamaño de grano medio, dando lugar a formas en "abanico", en cuyo extremo, frecuentemente, crece en continuidad la jahnsita. Ambos fosfatos se asocian a una etapa hidrotermal algo más tardía que la que originó a la ferrisicklerita, a partir de la cual se pueden haber formado. La segunda generación de rockbridgeita aparece rellenando fracturas, con un tamaño de grano fino, mostrando en ocasiones su hábito fibroso-radial característico. Esta segunda generación de rockbridgeita se asociaría a un estadio hidrotermal muy tardío, o bien puede ser producto de la meteorización sufrida por la fosfosiderita. Este último fosfato, generalmente asociado a estadios hidrotermales tardíos, se puede originar bien directamente a partir de la ferrisicklerita, o bien a partir de la heterosita. En ocasiones, también se ha descrito un origen para la fosfosiderita como producto de la alteración hidrotermal sufrida por jahnsita, leucosfita y/o rockbridgeita (Keller & Von Knorring, 1989). En nuestro caso, la fosfosiderita aparece en contacto con estas fases, no obstante, las relaciones texturales observadas no permiten afirmar la existencia de esta relación, aunque tampoco permiten descartarla. La fosfosiderita se presenta con un tamaño de grano muy fino, y hábito radial, dando lugar a masas pseudo-botroidales que a menudo crecen dentro de cavidades formadas por rockbridgeita y jahnsita principalmente. Finalmente, la lipscombbita parece ser un producto de meteorización, posiblemente de la alluaudita, ya que a menudo aparece rellenando oquedades dentro de esta. Se presenta generalmente opaca en sección delgada, aunque en ocasiones es posible distinguir en sus bordes un pleocroismo verde oscuro-verde oliva. Hay que añadir, por último, que tanto tavorita como leucosfita, se suelen asociar a etapas hidrotermales tardías, o incluso, a procesos de meteorización. En nuestro caso, las relaciones texturales observadas no permiten establecer, de forma concluyente, la relación genética de estas dos fases con el resto, para lo cual, será necesario continuar con el estudio ya iniciado.

## REFERENCIAS

- Corbella, M.; Melgarejo, J. C. (1990): Características y distribución de los fosfatos de las pegmatitas graníticas de la península de Cap de Creus (Prineo oriental catalán). *Bol. Soc. Esp. Mineral.*, 13, pp 169-182.
- Fontan, F.; Huvelin, P.; Orliac, M.; Permingeat, F. (1976): La ferrisicklerite des pegmatites de Sidi Bou Othmane (Jebilet, Maroc) et le groupe des minéraux à structure de triphylite. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 99, pp 274-286.
- Keller, P.; Von Knorring, O. (1989): Pegmatites at the Okatjimukju farm, Karibib, Namibia. Part I: Phosphate mineral associations of the Clementine II pegmatite. *Eur. Jour. Mineral.*, 1, pp 567-593.
- López Plaza, M. (1982): Contribución al conocimiento de la dinámica de los cuerpos graníticos de la penillanura salmantino-zamorana. Tesis Doctoral, Universidad de Salamanca, 333p.
- López Plaza, M.; Carnicero, A. (1988): El plutonismo hercínico de la penillanura salmantino-zamorana (centro-oeste de España). Visión del conjunto en el contexto geológico-regional. En: *Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico*. Ed. Rueda, Madrid, pp 53-68.
- Martín-Izard, A.; Reguilón, R.; Palero, F. (1992): Las mineralizaciones litúferas del oeste de Salamanca y Zamora. *Estudios geol.* 48, pp 19-30.

## VARIACIONES COMPOSICIONALES EN COBALTO PENTLANDITA DE LA MINA SALAMANCA (PROVINCIA DE MENDOZA, ARGENTINA).

A. SANCHEZ-ANGUITA(1), F. GERVILLA(1,2), P. FENOLL HACH-ALI(1,2) y R.D. ACEVEDO(3)

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18002 Granada.

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Univ. Granada-CSIC). Avda. Fuentenueva s/n. 18002 Granada.

(3) Centro Austral de Investigaciones Científicas. CONICET. Malvinas Argentinas, 9410 Ushuará. Argentina.

La mina de cobre Salamanca forma parte de un distrito minero localizado en la Cordillera Frontal, dentro del Departamento de Tupungato (Provincia de Mendoza, Argentina). Se sitúa en la zona próxima a una importante zona de falla. Las rocas mineralizadas son anfíbolitas y serpentinitas, y encajan a su vez en rocas metapelíticas, generalmente de grado bajo a medio. La serie está compuesta, de abajo a arriba, por anfíbolitas, serpentinitas, gabros, gneises y micasquistos con intercalaciones de anfíbolitas, estando el conjunto de rocas intensamente plegado. Las serpentinitas de Mina Salamanca están situadas en el núcleo de un sinforme, mientras que hacia el NO afloran en el núcleo de un antiforme, área conocida como Los Gateados (Villar y Donnari, 1989).

Las serpentinitas muestran la asociación olivino+lizardita+magnetita o lizardita+magnetita, con cantidades localmente importantes de talco, magnesita y brucita, y cantidades menores de tremolita, clorita, crisotilo y antigorita. Las anfíbolitas contienen tremolita-actinolita, hornblenda, albita y epidota, aunque pueden presentarse total o parcialmente silicificadas, mostrando en estos casos la asociación cuarzo+granate+biotita.

Existen dos tipos de mineralizaciones, una asociada a la zona de falla y otra diseminada en serpentinitas. La primera contiene pirrotina, pentlandita, calcopirita y esfalerita, con cantidades menores de cubanita, piritita, violarita, mackinawita, bornita, calcosina, Au nativo, espinela cromífera, magnetita e ilmenita. La proporción relativa de los distintos minerales y, sobre todo, la relación pirrotina/calcopirita varía según el tipo de roca en que se encuentre. Así, en anfíbolitas la asociación es calcopirita-pirrotina monoclinica-esfalerita-(cubanita), mientras que en las serpentinitas consta de pirrotina hexagonal y/o monoclinica-pentlandita-calcopirita-(esfalerita). La mineralización diseminada está también presente en Los Gateados, donde contiene pirrotina y pentlandita, con cantidades menores de calcopirita, espinela cromífera, magnetita, ilmenita, piritita y marcasita, y en el complejo de Novillo Muerto (situado más al sur), donde encaja en dunitas y en serpentinitas, y está constituida por magnetita, cromita y pentlandita, con menores cantidades de pirrotina, mackinawita, valleriita, millerita e ilmenita (Villar et al., 1982).

La pentlandita se presenta bien como cristales aislados o agregados de cristales, frecuentemente idiomorfos y con diferentes grados de alteración, o bien en forma de exsoluciones tipo *flames*. Excepcionalmente, se presenta en grandes cristales atravesados por venillas de calcopirita y magnetita. En Los Gateados la pentlandita forma cristales aislados, a menudo hipidiomorfos, y *flames*. La composición química de la pentlandita varía fuertemente en función de la asociación mineral en la que se encuentre. Así, en la

asociación pirrotina hexagonal y/o monoclínica-pentlandita-calcopirita-(esfalerita) está entre  $Fe_{2,80}Ni_{1,10}Co_{2,10}S_{1,00}$  y  $Fe_{2,10}Ni_{2,40}Co_{3,40}S_{7,90}$ , y en la asociación calcopirita-pirrotina monoclínica-esfalerita-(cubanita) varía entre  $Fe_{2,00}Ni_{1,12}Co_{0,08}S_{1,00}$  y el análisis realizado por Brodtkorb (1970),  $Fe_{2,19}Ni_{1,00}Co_{3,20}S_{7,40}$ . La pentlandita de la mineralización diseminada en serpentinitas muestra el siguiente rango composicional:  $Fe_{4,30}Ni_{3,90}Co_{0,14}S_{7,99}$  -  $Fe_{4,21}Ni_{3,61}Co_{0,11}S_{8,02}$ ; mientras que la de la diseminada en dunitas muestra su contenido más bajo en Co:  $Fe_{4,77}Ni_{3,90}Co_{0,08}S_{7,23}$ . Estos datos ponen de manifiesto que existe una estrecha correlación entre el contenido en Co de la pentlandita y el grado de alteración de la roca de caja.

En la literatura se invocan varios procesos para explicar el alto contenido en Co de la pentlandita: 1) cristalización fraccionada de magmas básicos con amplia cristalización de olivino (Merkle y Von Gruenewaldt, 1986), 2) contaminación del magma originario con metasedimentos (Garuti et al. 1986) y 3) serpentización (Shiga, 1986; Johan et al., 1989). Este último proceso parece haber sido el responsable del fuerte enriquecimiento en Co de las pentlanditas situadas en la zona de falla de Mina Salamanca. Según este modelo, la mineralización de Mina Salamanca sería el resultado del depósito en la zona de falla de soluciones mineralizantes que habrían lixiviado una mineralización previa diseminada, durante el proceso de serpentización de las rocas ultramáficas. Dicho proceso de alteración habría tenido lugar en condiciones de moderada  $f_{O_2}$  (tamponada por el alto contenido en carbonatos) y a temperaturas en torno a 400°C (facies de esquistos verdes) (Frost, 1985). Las asociaciones sulfuradas presentes en Novillo Muerto, Los Gateados y en las serpentinitas alejadas de la falla en Mina Salamanca podrían corresponder con dicha mineralización previa.

## Referencias

- Brodtkorb, M.K.de (1970). La cobalto-pentlandita del yacimiento Salamanca, Prov. de Mendoza, Rep. Argentina. *Rev. Asoc. Geol. Arg.* XXI Nº3.
- Frost, B.R. (1985). On the Stability of Sulfides, Oxides, and Native Metals in Serpentine. *J.Petrol.* vol. 26, p. 31-63.
- Garuti, G., Fiandri, P. y Rossi, A. (1986). Sulfide composition and phase relations in the Fe-Ni-Cu ore deposits of the Ivrea-Verbano basic complex (western Alps, Italy). *Mineral. Deposita*. vol. 22, p. 22-34.
- Johan, Z.; Ohnenstetter, M.; Slansky, E.; Barron, L.M. y Suppel, D. (1989). Platinum Mineralization in the Alaskan-type Intrusive Complexes near Fifield, New South Wales, Australia. Part I. Platinum-Group Minerals in Clinopyroxenites of the Kelvin Grove Prospect, Owendale Intrusion. *Mineralogy and Petrology*. vol. 40, p. 289-309.
- Merkle, R.K.W. y Gruenewaldt, G. Von (1986). Compositional variation of Co-rich pentlandite: relation to the evolution of the upper zone of the western Bushveld complex, South Africa. *Canad. Miner.* vol. 7, p. 353-366.
- Shiga, Y. (1986). Behavior of iron, nickel, cobalt and sulfur during serpentinization, with reference to the Hayachine ultramafic rocks of the Kamaishi mining district, northeastern Japan. *Canad. Miner.* vol. 25, p. 611-624.
- Villar, L.M. y Donnari, E. I. (1989). Geología y metalogénesis del Complejo máfico-ultramáfico de Los Gateados; Departamento Tupungato, Pcia. de Mendoza. *Correlación Geológica*. Nº3, p. 45-50.
- Villar, L.M.; Donnari, E.I. y Meyer, H. (1982). Reconsideraciones geológicas sobre el complejo ultrabásico de Novillo Muerto y su mineralización asociada, Cordillera Frontal de Mendoza, Argentina. *Quinto Congreso Latinoamericano de Geología, Argentina*. Actas II, p. 173-183.

Contribución al Proyecto nº 336 "Intraplate magmatism and metallogeny" del Programa Internacional de Correlación Geológica (UNESCO)

## DATACIÓN K-AR DE LAS DISTINTAS MINERALIZACIONES RELACIONADAS CON EL STOCK GRANODIORÍTICO DE CARLÉS (ASTURIAS).

J. SOLÉ; D. ARCOS; A. SOLER y J. DELGADO MARTÍN

Dpt. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Univ. Barcelona. C/ Martí i Franqués, s/n. 08028 Barcelona.

**Introducción:** El depósito de Au-Cu de Carlés está relacionado con la granodiorita del mismo nombre, la cual forma parte de una serie de pequeños cuerpos graníticos de edad tardi-Hercínica que intruyen en los materiales Paleozoicos del sector (El Pato, Salave, etc). Asociados a la granodiorita de Carlés se han encontrado cuatro tipos de mineralizaciones: 1) un skarn mineralizado en Au-Cu, 2) una alteración feldespática de la granodiorita, 3) un greisen sericitico desarrollado sobre la granodiorita y 4) una mineralización de anfíbol-arsenopirita reemplazando a los mármoles. Las relaciones texturales parecen indicar una contemporaneidad entre los distintos tipos de mineralizaciones siendo el objetivo del presente trabajo el de confirmar dicha observación a través de la determinación absoluta de la edad mediante el método K-Ar. Por otra parte, este método de datación también nos permitirá establecer la relación temporal entre las mineralizaciones y la granodiorita de Carlés. La importancia de que estas mineralizaciones y los cuerpos intrusivos se encuentren relacionados genéticamente, y por tanto temporalmente, estriba en que la presencia de cualquiera de ellos puede ser utilizada como criterio de prospección de otras mineralizaciones auríferas.

**Situación geológica:** El depósito de Cu-Au de Carlés, se localiza en el noroeste de España, concretamente en la Zona Cantábrica del Macizo Ibérico. Este depósito se encuentra asociado a un pequeño cuerpo de granodiorita (alrededor de 2 km<sup>2</sup> de afloramiento). El stock granodiorítico de Carlés, intruye en el contacto entre una unidad siliciclástica de edad silúrica y el grupo Rañeces constituido por calizas y dolomías devónicas. El contacto intrusivo entre la granodiorita y las calizas devónicas se resuelve con la formación de diversas láminas intrusivas siguiendo las superficies de estratificación (Martín-Izard et al., 1993). Las condiciones P-T en el momento de la intrusión del stock de Carlés fueron, según indica el estudio de las paragénesis de metamorfismo de contacto y la reconstrucción de la columna sedimentaria, de 1,5 a 0,6 kbars y 660 a 760 °C.

**Descripción y geocronología de las mineralizaciones:** Se han encontrado cuatro tipos de mineralización diferentes, asociadas al stock de Carlés: 1) skarn de granate-piroxeno, 2) reemplazamiento de los mármoles por anfíbol y arsenopirita, 3) feldespatización de la granodiorita, 4) greisenización de la granodiorita.

El skarn se caracteriza por una columna metasomática desarrollada sobre los mármoles y cuya mineralogía está constituida esencialmente por granates de la serie grosularia-andradita y piroxenos hedenbergíticos. En las zonas más internas del skarn tiene lugar una sustitución de granate por hastingsita potásica y de hedenbergita por magnetita. Tras la formación de la columna metasomática tiene lugar un episodio de fracturación durante el cual se forma la mineralización metálica. Esta consiste básicamente en cuarzo, feldespato potásico, calcita y sulfuros, principalmente calcopirita y bornita y cantidades significativas de löllingita, wittichenita, arsenopirita, eléctrum y diversas fases del sistema S-Te-Bi-Ag. Se ha acotado la edad de esta mineralización, mediante el método K-Ar a partir de un concentrado mineral de anfíbol (hastingsita potásica) y piroxeno (hedenbergita), obteniéndose una edad de 288±6 Ma. Un segundo concentrado de anfíbol (hastingsita

potásica), procedente de la purificación del concentrado anterior, ha dado como resultado una edad idéntica, dentro de los márgenes de error ( $289 \pm 6$  Ma).

La mineralización de anfíbol y arsenopirita reemplazando al mármol se localiza en entre éste y el skarn, generalmente asociada a la proximidad de la granodiorita greisenizada. Mineralógicamente se caracteriza por el amplio desarrollo de ferro-actinolita y arsenopirita y pequeñas cantidades de pirrotina, löllingita, bismuto nativo y bismutinita. De esta mineralización de reemplazamiento del mármol por anfíbol (ferro-actinolita) y arsenopirita hemos separado un anfíbol de bajo contenido en potasio y que además presenta un gran exceso de argón. Motivo por el cual, no se ha podido acotar su edad.

La feldespatización de la granodiorita, se caracteriza por la formación de una importante zona de alteración alrededor de los filones que constituyen la mineralización, formada esencialmente por cuarzo y feldespato potásico con contenidos menores de albita y titanita. Este tipo de mineralización se encuentra localizada en las interdigitaciones de granodiorita. Los filones están formados principalmente por cuarzo, calcita y sulfuros (calcopirita, arsenopirita y pirrotina) con contenidos apreciables de oro en forma de electrum. La datación mediante el método de K-Ar del feldespato potásico de esta feldespatización, indica una edad de  $284 \pm 6$  Ma.

El greisen sericitico se desarrolla sobre la granodiorita al mismo tiempo que la feldespatización, pero con la excepción de que se forma sericita en lugar de feldespato potásico y albita; otra diferencia es que a medida que la sericitización progresa, la asociación mineral de cuarzo-sericita es gradualmente remplazada por calcita-cuarzo. Los minerales presentes en los filones de este tipo de mineralizaciones son cuarzo, calcita y sulfuros, principalmente arsenopirita, pirrotina, bismuto nativo, pirita, molibdenita y bismutinita.

**Discusión:** A fin de poner de manifiesto la contemporaneidad de estas mineralizaciones con la intrusión de granodiorita, se ha realizado una datación de la granodiorita a partir de un separado de biotita y feldespato potásico. Las edades obtenidas son de  $306 \pm 6$  y  $281 \pm 5$  Ma respectivamente.

La interpretación de estos resultados es clara, con excepción de la edad de la biotita de la granodiorita. Las edades de los piroxenos y anfíboles del skarn son equivalentes, dentro de los márgenes de error, a las edades de los feldespatos de la granodiorita y la alteración potásica de ésta. Esto ratifica la simultaneidad de los procesos de formación del skarn piroxénico, las alteraciones potásicas y la intrusión magmática, tal como se deducía del estudio petrográfico y geoquímico antes expuesto. La edad de la biotita de la granodiorita no corresponde al mismo evento y estamos realizando nuevos análisis para confirmarla.

En conjunto, la edad más probable de la intrusión granítica y la formación del skarn es de  $285 \pm 6$  Ma. Esta edad es totalmente comparable a las dos edades obtenidas mediante el método Rb/Sr por Suárez et al. (1978) en las granodioritas de El Pato y Salave,  $284 \pm 8$  y  $287 \pm 8$  Ma respectivamente.

La igualdad existente entre las edades obtenidas nos permite deducir que las distintas mineralizaciones se han formado como consecuencia del mismo proceso o conjunto de procesos los cuales están relacionados con el emplazamiento del stock granodiorítico de Carlés.

## Referencias

- Martín-Izard, A., Boixet, L. y Maldonado, C. (1993): Geology and mineralogy of the Carlés gold-bearing skarn, Cantabrian Cordillera, Spain. *Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*. Fenoll, Torres & Gervilla (eds). *Proceedings of the second biennial SGA meeting*, Granada: 499-502.
- Suárez, O., Ruiz, F., Galán, J. y Vargas, I. (1978): Edades Rb-Sr de granitoides del occidente de Asturias (NW de España). *Trabajos de Geología, Univ. de Oviedo*, 10:437-442.

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto de Investigación CICYT nº AMB93-0326

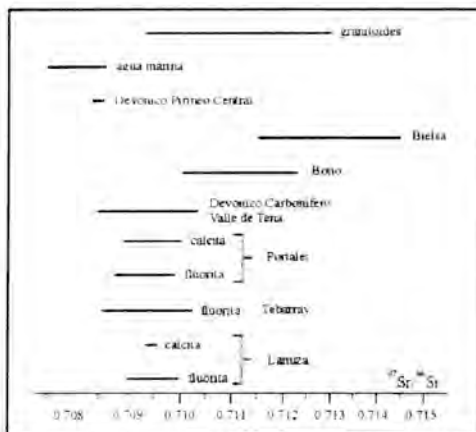
## GEOQUIMICA ISOTOPICA DE Sr DE LOS YACIMIENTOS DE FLUORITA DEL VALLE DE TENA (ALTO ARAGON OCCIDENTAL): IMPLICACIONES GENETICAS.

I. SUBÍAS y C. FERNÁNDEZ-NIETO

Cristalografía y Mineralogía. Univ. Zaragoza

Se han analizado isótopos de estroncio de fluoritas y calcitas procedentes de los yacimientos del Valle de Tena, con el fin de identificar la(s) posible(s) fuente(s) de metales. Se comparan los resultados obtenidos con los de otras mineralizaciones pirenaicas.

El Valle de Tena se encuentra en la Zona Axial Pirenaica, al norte de la provincia de Huesca, en el extremo occidental del manto de Gavarnie. En este contexto se han identificado dos tipos de depósitos de fluorita (Subías & Fernández-Nieto, en prensa): (1) filonianos, encajados en rocas carbonatadas del Devónico y localizados en los alrededores del batolito de Panticosa (mina de Lanuza e indicios de Tebarray) y (2) estratoligados, encajados en calizas carboníferas karstificadas y silicificadas (minas del Portalet).



En la figura adjunta se recogen los datos obtenidos en los citados yacimientos y en las rocas sedimentarias del Valle de Tena, así como otros recogidos en la bibliografía.

En el filón de Lanuza, la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en fluorita varía entre 0.70857 y 0.71036 (n=6), mientras que en calcita lo hace entre 0.70948 y 0.70970 (n=3); en el centro del filón aparecen los valores más radiogénicos. En los filones de Tebarray donde la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  oscila entre 0.70930 y 0.71002 (n=8), existe una tendencia opuesta a la descrita en la mina de

Lanuza: los valores menos radiogénicos se localizan en el centro de los filones.

En los yacimientos *estratoligados* del Portalet, la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en los minerales cálcicos oscila entre 0.70898 y 0.71013 (n=17); las muestras de calcita tienen un valor medio de  $0.70988 \pm 4.5 \times 10^{-4}$ , mientras que la fluorita, paragenéticamente más tardía, es menos radiogénica ( $0.70898 \pm 4.2 \times 10^{-4}$ ).

Si se comparan los resultados mencionados con los de otras mineralizaciones pirenaicas, como Bielsa (Fanlo et al., 1995) y Bono (Johnson et al., 1993), recogidos también en la figura, se observa que presentan una relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  más elevada (0.71159-0.71455 y 0.71001-0.71122, respectivamente) que la correspondiente a los yacimientos estudiados.

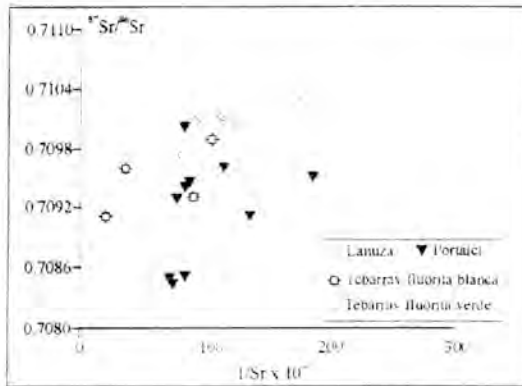
Existen dos posibles reservorios de Sr en el Valle de Tena: rocas ígneas y la serie sedimentaria. Las calizas marinas devónicas y carboníferas muestran valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$



ciertamente similares entre sí ( $0.70866 \pm 2.8 \times 10^{-4}$ ), observándose un ligero enriquecimiento en  $^{87}\text{Sr}$  en comparación con las composiciones isotópicas de Sr del agua marina del mismo periodo de tiempo (Burke et al., 1982) y con las de calizas marinas del Pirineo central (Delgado, 1993). Por otra parte, margas y calizas con un cierto contenido en detriticos (<5%) de la serie del Valle de Tena muestran una relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  claramente superior (hasta 0.71054), lo que indica la contribución de los filosilicatos y el material clástico, ricos en  $^{87}\text{Rb}$ .

Por otra parte, aunque no existen datos sobre la geoquímica isotópica de Sr en el batolito de Panticosa, sí los hay de batolitos próximos, ubicados en el Pirineo central y Oriental. La relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  durante el periodo comprendido entre el Triásico y Jurásico (posible edad de formación de los yacimientos estudiados) oscilaría entre 0.7102 y 0.7792.

Aunque algunas de las fluoritas y calcitas de los depósitos objeto de estudio presentan valores de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  similares a los de los carbonatos marinos, lo que parece indicar que el Sr de los carbonatos está presente en las soluciones mineralizadoras, es necesaria una fuente de Sr más radiogénico para explicar la composición isotópica de Sr de la mayoría de las muestras estudiadas. Puesto que dicha relación se sitúa dentro del rango característico de la secuencia paleozoica, se puede inferir que el Sr radiogénico de los fluidos proviene de los silicatos de la columna sedimentaria. Sin embargo, no se puede descartar, en principio, una contribución limitada de los granitoides.



Con el objeto de comprobar la existencia de un único reservorio de Sr, se ha representado en el gráfico adjunto la relación entre el contenido ( $1/\text{Sr}$ ) y la composición isotópica de Sr. Como se puede observar no existe una relación lineal entre dos componentes química e isotópicamente diferentes lo que parece indicar la existencia de un único reservorio caracterizado por una cierta variabilidad en su composición isotópica.

En resumen, se puede afirmar que la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de las calcitas y fluoritas estudiadas es indistinguible y que es similar a la composición isotópica de la secuencia sedimentaria del Valle de Tena; este hecho sugiere que las soluciones mineralizadoras que originaron los yacimientos estudiados tomaron sus componentes principalmente de la serie sedimentaria.

## Referencias

- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, N.J., Otto, J.B. (1982): Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  through Phanerozoic time. *Geology*, 10, 516-519.
- Delgado (1993): Caracterización mineralógica, físico-química y geoquímica de los skarns del contacto norte del batolito de la Maladeta (Vall d'Arán, Lleida). Tesis Doctoral. Univ. Barcelona. 412p.
- Fanlo, I., Subías, I., Fernández-Nieto, C. (1995) Genesis of Parzán Pb-F-(Zn) vein, Spanish Western Pyrenees, evidence from fluid inclusion, REE distribution and S and Sr isotopes. 3rd SGA Biennial Meeting, Praga.
- Johnson, C.A., Cardellach, E., Tritlla, J., Hanan, B.B. (1993): Origin of the Cierco Pb-Zn vein system (Central Pyrenees, Spain): evidence from stable isotopes, Sr isotopes and fluid inclusions. *Current Research in Geology Applied to Ore deposits*. Fenoll et al. (eds), 135-138.
- Subías, I. & Fernández-Nieto, C.: Hydrothermal events in the Valle de Tena (Spanish Western Pyrenees) as evidenced by fluid inclusion and trace element distribution from fluorite deposits. *Chemical Geology* (aceptado).

## MORFOLOGIA Y MINERALOGIA DE LA MINA ANA (BIELSA, HUESCA)

A. YUSTE; A. LÓPEZ CIRIANO y C. FERNÁNDEZ-NIETO

Área de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza.

### Introducción

La mineralización estudiada, mina Ana, se encuentra situada a unos 2 Km al N de Bielsa (Huesca): fue explotada a principios del siglo XX para el beneficio del plomo (Fig. 1). A pesar de tratarse de una explotación de cierta importancia, la única cita bibliográfica encontrada sobre este yacimiento es la de Romero (1929), que hace referencia a las características morfológicas y mineralógicas del yacimiento, así como al tipo de explotación y sus instalaciones. Dicho autor pone de manifiesto la existencia de cuatro niveles de explotación mediante galerías en dirección. En la actualidad la mina está abandonada. Debido a la desaparición de los antiguos caminos mineros, a la abundante vegetación y a lo escarpado de la zona resulta difícil localizar los cuatro niveles a que hace referencia el citado autor.

Desde el punto de vista geológico, el área de estudio está situada en la zona axial de los Pirineos Centrales. La mineralización encaja en el plutón granítico de Bielsa (Fig. 1), sobre el que descansan las red beds permo-triásicas y el Triás en facies Keuper. Discordantes sobre los anteriores se encuentran las calizas cretácicas.

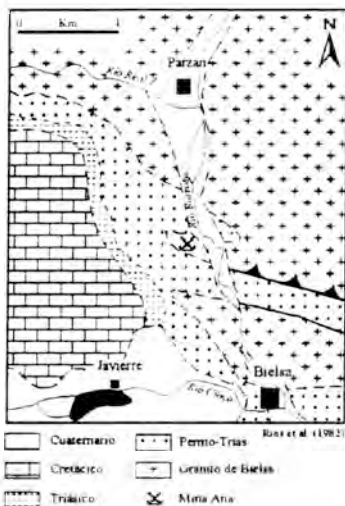


Fig. 1

### Descripción del yacimiento

La morfología del yacimiento es filoniana. Se trata de un filón de dirección aproximada E-W (entre N050E y N100E), con buzamientos subverticales entre 80° al N y 80° al S. La longitud total del filón no se ha podido estimar de manera exacta debido a que su estudio está limitado por las condiciones de observación impuestas por las labores mineras. No obstante supera los 75 m, y puesto que según Romero (1929) alguna de las galerías alcanzaba los 270 m, es claro que se trata de un filón de cierta importancia. Su potencia varía entre 50 cm y 1.30 m y su desarrollo vertical es al menos de 150 m. El filón muestra estructura bandeada con evidentes signos de deformación, representados por plegamientos y boudinages del citado bandeado. Existen además otros filones de escasa potencia, con direcciones y buzamientos similares, también encajados en granito y próximos al filón principal.

buzamientos similares, también encajados en granito y próximos al filón principal.

El bandeado a que se hace referencia consiste fundamentalmente en bandas desiguales de fluorita y galena y, ocasionalmente, esfalerita, sulfosales, carbonatos y cuarzo. La fluorita, de tonalidad verdosa y relativamente transparente, puede aparecer con textura bandeada de bandas muy finas (1 o 2 mm) de tonos ligeramente diferentes; la galena se presenta con un tamaño de grano muy fino. La distribución de estos dos minerales mayoritarios en el filón varía de unos puntos a otros: mientras en ocasiones la fluorita aparece casi como el único constituyente de la mineralización, en otras las bandas de este mineral casi desaparecen, siendo la galena el mineral dominante. A veces incluso se observan pequeñas bolsadas de alguno de estos dos minerales citados.

Los hastiales aparecen alterados, pudiendo llegarse a la casi total desaparición de algunos de los minerales del granito. Esta alteración se extiende de forma gradual (más abundante en las zonas más próximas a la mineralización) hasta aproximadamente 15-20 m a ambos lados del filón. También se ha observado la presencia de cemento carbonatado (calcita) en el encajante granítico próximo al filón, con una distribución no simétrica.

Como se ha podido comprobar mediante microscopía de luz transmitida y reflejada y microsonda electrónica, los minerales mena que rellenan el filón consisten fundamentalmente en galena, acompañada de esfalerita, pirita, calcopirita, tetraedrita y, en menor medida, otras sulfosales (bournonita y boulangerita) siempre incluidas en galena y óxidos de hierro (hematites y magnetita). Entre los minerales ganga (el filón fue explotado para la extracción de plomo) aparecen fluorita, a veces el mineral más abundante, cuarzo, carbonatos (calcita, ankerita y mixtos de calcio, hierro y magnesio) y barita. Como minerales de alteración aparecen cerusita, covellita y goethita.

## Referencias

Romero, J. (1929): Los filones de galena de Bielsa y Parzán. Boletín Oficial de Minas y Metalurgia, 150, 1069-1202.

## ESTUDIO MINERALÓGICO DE ALLANITAS DE BURGUILLOS DEL CERRO (BADAJOZ).

M. A. ALVAREZ(1) y S. DOMINGUEZ BELLA(2).

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla. Apdo. 553. 41071. Sevilla.

(2) Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica y Petrología y Geoquímica. Universidad de Cádiz. Apdo. 40. Puerto Real, Cádiz. 11130.

Se han estudiado muestras de allanitas procedentes de la mina Nueva Vizcaya, Burguillos del Cerro (Badajoz). Dicho yacimiento corresponde con un skarn con hedembergitas en el contacto entre materiales pertenecientes al batolito de Burguillos y calizas cámbricas.

Las allanitas estudiadas se presentan en una paragénesis formada por magnetita, que fué objeto de explotación minera en el pasado; junto con otros minerales típicos de skarns como la hedembergita, calcita, escapolitas y epidota. Aparecen además cloritas y vetas de calcita, posteriores a los otros minerales del skarn.

La morfología de los cristales estudiados, consiste básicamente en cristales hipidiomorfos, bien desarrollados, prismáticos paralelos a "b" o tabulares, de color negro intenso y brillo resinoso, no radioactivos. Al microscopio presenta su característico color pardo, con intenso pleocroísmo, a veces maclados y en muchos casos con zonado. Pertenecen al tipo de allanita ricas en lantano, no siendo el contenido en cerio mayor que este, como es frecuente en la mayoría de allanitas (2)(3). Mediante difracción de rayos X es posible asignar estos cristales a las fichas A.S.T.M. 21- 146 y 25- 169, correspondientes a allanita y allanita-Ce.

En el afloramiento estudiado, este mineral es genéticamente posterior a la hedembergita y anterior a los metálicos, que pueden ocupar los intersticios de los cristales.

En el estudio mediante microscopía electrónica de barrido, se observa, especialmente mediante el uso de la técnica de *back-scattered* (B.S.), un claro zonado en los cristales de allanita, que además aparecen en la mayoría de los casos corroídos y rellenos por calcita y a veces por magnetita, especialmente en zonas de borde de los mismos. Se observa asimismo un crecimiento epitáxico de epidota sobre el exterior de algunos cristales de allanita. El estudio químico semicuantitativo de los elementos presentes en estos cristales, realizado mediante energía dispersiva de rayos X (EDX), muestra con claridad la presencia de tierras raras ligeras, especialmente lantano y cerio, cuyos contenidos aumentan en general, para los cristales estudiados, del centro a los bordes.

El análisis químico cuantitativo realizado con microsonda electrónica revela unos contenidos para el  $\text{La}_2\text{O}_3$  entre el 4.5 y el 8 % y para el  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  entre el 3.8 y el 7 %, con presencia también de cantidades menores de  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (entre 0.08 y 0.33 %). La suma de TRL presenta asimismo contenidos mayores en los núcleos de los cristales que en las zonas de borde de los mismos.

La epidota que recrece sobre la parte externa de algunos cristales de allanita, presenta un hábito diferente a ésta, siendo fundamentalmente acicular. Muestra una ausencia total en TR, lo que indicaría diferentes etapas genéticas en la formación de estos cristales, con interrupciones en el proceso de crecimiento, que permitieron la corrosión de los cristales formados inicialmente y su posterior relleno por otros minerales, como la calcita. Tras esta etapa, continúa el crecimiento de una nueva banda externa del cristal de allanita, que presenta ligeros cambios composicionales con respecto a las zonas de núcleo y, posteriormente, tras una nueva corrosión, el recrecimiento de la epidota sobre ésta.

Es de destacar también el bajo contenido en MgO de estas allanitas (de 0.22 a 0.6 %), en contraste con las procedentes de otros yacimientos (2), (3) y (4), así como la práctica ausencia de este elemento en las epidotas estudiadas.

Se observa una correlación negativa entre los contenidos de TRL frente al Ca en las muestras de allanitas y epidotas de Burguillos del Cerro, lo que supondría la existencia de una sustitución de Ca por las TR, especialmente La y Ce. Existe una relación directa entre  $TRL : X Fe^{3+}$  para las allanitas. Se ha observado asimismo una correlación inversa entre los contenidos de  $Fe_2O_3$  y  $Al_2O_3$ , tanto para allanitas como para epidotas, presentando éstas valores de  $Al_2O_3$  superiores a los de las allanitas. Para las allanitas parece existir también una correlación directa entre los contenidos en TRL y los de MgO.

No parece observarse un fraccionamiento diferencial entre TR ligeras y pesadas, desde el centro hacia los bordes de los cristales estudiados.

Se sugiere por tanto que las posibles sustituciones acopladas presentes en la estructura de la allanita han sido:



Se realiza también un estudio mediante TGA de los cristales de allanita estimándose su pérdida en peso con la temperatura entre el 1.20 y el 1.95 %, dichas cantidades deben corresponder con la pérdida de grupos OH presentes en la estructura, tal y como se observa en los espectros de I.R. de las muestras estudiadas.

## Referencias

- (1) Arribas, A. (1962) Estudios Geol. vol. XVIII, pp. 173-192.
- (2) Peterson, R.C. y MacFarlane, D.B. (1993) Canadian Miner., 31, pp. 159-166.
- (3) Acquafredda, P.; Caggianelli, A. y Cito, P. (1992) Electron Microscopy. Vol.2 .EUREM 92.
- (4) Grew, E.; Essene, E.J.; Peacor, D.R.; Shu-Chun, S. y Asami, M. (1991) American Mineral. vol. 76, pp.1990-1997.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. D. Morata sus comentarios y sugerencias sobre el presente trabajo. Este estudio ha sido financiado parcialmente con fondos del grupo 6004 de la Junta de Andalucía.

## CRISTALIZACIÓN DE MALAQUITA EN MEDIOS POROSOS: CARACTERÍSTICAS DE LA NUCLEACIÓN Y EVOLUCIÓN MORFOLÓGICA

J.M. ASTILLEROS GARCÍA-MONGE; S. LÓPEZ-ANDRÉS; L. FERNÁNDEZ-DÍAZ y  
C.M. PINA.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de CC. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid. España.

Las zonas de enriquecimiento y alteración de depósitos primarios de sulfuros de Cu constituyen interesantes sistemas naturales en los que, tanto las condiciones fisicoquímicas del medio, como la percolación de soluciones multicomponentes a través de medios porosos juegan un papel fundamental en la formación de minerales secundarios. En este contexto, la malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) aparece asociada con minerales como la azurita, cuprita, cobre nativo y tenorita, y como consecuencia de las reacciones entre fluidos y la ganga carbonatada. La malaquita cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $\text{P2}_1/\text{a}$ , con parámetros de red  $a_0 = 9,48 \text{ \AA}$ ,  $b_0 = 11,03 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 3,21 \text{ \AA}$  y  $\beta = 98^\circ$  y suele presentarse formando agregados fibroso radiales y masas botroidales o estalactíticas. La malaquita es utilizada como roca ornamental debido a su color verde característico y en la fabricación de catalizadores, pigmentos y pesticidas (Balitsky *et al.*, 1990).

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la sobresaturación en las conductas de nucleación y crecimiento de la malaquita en un medio poroso. El sistema experimental empleado consistió en un tubo en U de 9 mm de diámetro y 16 cm de longitud. La rama horizontal de dicho tubo fue rellenada con gel de sílice cuyo pH inicial se ajustó a 5,5. Las ramas horizontales se rellenaron con soluciones acuosas de  $\text{CuCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con diferentes concentraciones (0,5M, 0,3M y 0,1M), las cuales contradifundieron a través de la columna de gel a 25 °C. El encuentro de ambos reactivos en un punto de la columna de gel tiene como consecuencia la formación de malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ). Las características del gel como medio poroso, en el que el transporte de materia se produce exclusivamente por difusión, quedando eliminados los fenómenos de advección y convección, permiten simular en buena medida el ambiente de cristalización de la malaquita. Como se ha puesto de manifiesto en trabajos previos (Prieto *et al.*, 1989; Pina *et al.*, 1992), en la cristalización de carbonatos, clorocarbonatos e hidroxycarbonatos la distribución de las especies de carbono tiene especial importancia, debido a que de entre las principales especies químicas ( $\text{H}_2\text{CO}_3^\circ$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ ), únicamente el  $\text{CO}_3^{2-}$  va a participar en las reacciones de formación. Para el caso concreto de la cristalización de la malaquita se ha determinado experimentalmente el transporte de cobre y carbono a lo largo de la columna de gel, así como la evolución del pH. Con estos datos y mediante un programa de especiación química especialmente diseñado para el sistema  $\text{Cu}^{2+}$ -  $\text{Cl}^-$ -  $\text{Na}^+$ -  $\text{CO}_3^{2-}$ -  $\text{H}_2\text{O}$  se ha calculado la sobresaturación en malaquita para los diferentes puntos de la columna de gel en el momento de la nucleación.

La aparición del primer precipitado de malaquita se produce en la región de la columna de difusión donde la especie  $\text{CO}_3^{2-}$  comienza a ser relevante. Esta región varía con la concentración inicial de los reactivos y se relaciona claramente con un cambio brusco en los valores del pH del medio. La densidad de nucleación es siempre elevada (de 20 a 50 núcleos/ $\text{cm}^3$ ) y las morfologías observadas han sido en todos los casos esferulíticas, mostrando una fuerte dependencia de las condiciones de partida. Así, para altas concentraciones iniciales de los reactivos, los cristales que conforman los esferulitos poseen

caras poco desarrolladas, mientras que con bajas concentraciones de partida se observa un desarrollo de formas poliédricas bien definidas. Tanto la conducta de nucleación como los desarrollos morfológicos de los cristales de malaquita pueden ser interpretados fácilmente si se considera la evolución de la sobresaturación en el medio de cristalización.

### **Referencias**

- Balitsky, V. and Bublikova, T. (1990) Prog. Crystal Growth and Charact. 1990 vol. 21, 139.  
Pina, C.M.; Prieto, M. y Fernández-Díaz, L., (1992) Bol. Soc. Esp. Min , 15-1, 1.  
Prieto, M.; Fernández-Díaz, L.; López-Andrés, S. (1989) Journal of Crystal Growth. 98, 447.

## AN INTEGRATED THERMODYNAMIC MODEL FOR SPHALERITE GEOBAROMETRY FROM 300 TO 800 °C AND UP TO 10000 BAR

Jordi DELGADO MARTÍN

Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals  
Universitat de Barcelona

For decades the iron content of sphalerite has been the object of hundreds of experiments in a wide P-T-x range. Although the applicability and reliability of sphalerite geobarometry has been largely discussed by many authors nobody, has tried to calculate a single thermodynamic model for the whole range of available experimental conditions. Such a model could be very helpful in understanding the phase relations of zinc and iron sulfides with respect to intensive variables ( $P, T, a_{\text{FeS}}$ ) in the Earth's crust. We have approached the problem by evaluating about 420 experiments from a compilation of 13 independent published works what makes up a huge database potentially useful to decipher the P-T- $a_{\text{FeS}}$  compositional dependence of sphalerite in the range comprised between 150 to 1000°C, 1 to 10000 bar and from the pyrite-pyrrhotite solvus to the iron-troilite equilibria. We have selected a two-constant (three term) Margules solid solution model to account for the non ideal mixing of FeS into ZnS. Each experimental run may be potentially expressed as a linear equation for which  $\Delta_r G(P, T, a_{\text{FeS}})$  and two excess parameters ( $\omega_{\text{FeS}}$  and  $\omega_{\text{ZnS}}$ ) for sphalerite solid solution, are the unknowns. As each unknown may be expressed as a first order polynomial in P and T ( $a+a'T+a''P$ ), each linear equation depends ultimately on the value of 9 independent variables. The resolution of the n linear equations was accomplished through ordinary least squares reduction. The use of weighted equations (proportional to the inverse of the square root of the square sum of analytical uncertainties) didn't result in a better statistics so a weighing factor of 1 was used for all the equations. Data reduction was performed in two consecutive stages. Firstly all the data below about 300 °C was dropped out the system due to the poor knowledge (and inconsistencies) of the system Fe-S below this temperature. We excluded also a collection of experiments believed to be out of equilibrium by the authors or by different reviews. The number of runs excluded from the database during first stage was about 150 experiments. Secondly, by looking at the residual matrix of the first regression, those experiments believed offending to the model were removed but discussing in every case the potential source of the inconsistency. The amount of experiments disregarded in the second stage was about 30. The final number of independent linear equations we obtained was of 240, much more than the minimum number of equations required to have the system well conditioned (i.e. 30 to 45 equations). The result as well as the uncertainties of the fitted parameters are given in Table 1. The averaged pressure increment (experimental-calculated pressure) statistics of the nine independent works which totalize the 240 considered experiments is  $-11 \pm 345$  bar being the biggest standard deviation of 494 bar for a set of experiments belonging to a single work. Finally, to fully develop the thermodynamic model, the thermodynamic constants of pyrite, troilite,  $S_2$ , pyrrhotite ( $\text{Fe}_{1-\square}\text{S}$ , being  $\square$  the number of Fe vacancies in the two atom formula unit) as well as the fictive phases  $\square\text{S}$  and FeS-sphalerite were compiled and/or calculated. The result is an internally consistent dataset (Table 2) with which it is possible to calculate phase relations in the system Fe-S-Zn from 300 to 800 °C and up to 10000 bar.



Table 1.- Mixing parameters of (Fe,Zn)S and  $\Delta_r G$  of the reaction  $\text{FeS}_{\text{Po}} = \text{FeS}_{\text{Sph}}$

		T	P
$\Delta_r G$ (J mol <sup>-1</sup> )	1598.77 ( $\pm 535.5$ )	3.60 ( $\pm 0.8$ )	1.02 ( $\pm 0.1$ )
$\omega_{\text{ZnS}}$ (J mol <sup>-1</sup> )	1896.28 ( $\pm 1920.2$ )	3.16 ( $\pm 2.9$ )	-1.77 ( $\pm 0.3$ )
$\omega_{\text{FeS}}$ (J mol <sup>-1</sup> )	2746.15 ( $\pm 348.9$ )	3.13 ( $\pm 0.6$ )	-0.31 ( $\pm 0.1$ )

Table 2.- Thermodynamic data used in the calculations

	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r G^\circ$	$S^\circ$	A	B	C	D
Pyrite	-171.544	-160229	52.93	-20.45	50.35	17.90	-32.03
$\square\text{S}$	298836	238932	200.92	17.34	1.37	0.03	-1.50
$\text{Fe}_{1-\square}\text{S}$	-82058	-91126	30.414	-37.80	48.98	17.87	-30.54
$\text{FeS}_{\text{Sph}}$	-81532	-89527	26.817	-37.80	48.98	17.87	-30.54
$\text{S}_2$	128752	79687	164.565	34.70	2.74	0.05	-2.99

	E	F	G	H	$V^\circ$
Pyrite	0.74	2.12	0.15	0.0	2.393
$\square\text{S}$	2.58	-12.65	0.22	0.0	$1.4458 + 0.374 * (1 - X_{\text{FeS}}^{\text{Po}})$
$\text{Fe}_{1-\square}\text{S}$	2.58	-12.65	0.22	0.0	$1.4458 + 0.374 * X_{\text{FeS}}^{\text{Po}}$
$\text{FeS}_{\text{Sph}}$	2.58	-12.65	0.22	0.0	$2.3831 + 0.07452 * X_{\text{FeS}}^{\text{Sph}} -$ $0.05366 * (X_{\text{FeS}}^{\text{Sph}})^2 -$ $0.0006835 * (X_{\text{FeS}}^{\text{Sph}})^3 + 0.076$ $+ 0.374 * X_{\text{FeS}}^{\text{Po}} - 0.045 * X_{\text{FeS}}^{\text{Sph}}$
$\text{S}_2$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

(Units are: J mol<sup>-1</sup> for  $\Delta_r H$  and  $\Delta_r G$ ; J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> for  $S^\circ$  and A,B,C and D; J bar<sup>-1</sup> for  $V^\circ$  and E,F,G and H). Relevant equations are:

$$\text{Heat capacity function: } C_p(T) = A + B * 10^{-3} T + C * 10^2 T^{-0.5} + D * 10^5 T^{-2}$$

$$\text{Thermal expansion function: } \Delta V^\circ_T = E * (T - 298) * 10^{-4} + F * (T^2 - 298^2) * 10^{-8}$$

$$\text{Compressibility function: } \Delta V^\circ_P = G * (P - 1) * 10^{-5} + H * (P^2 - 1^2) * 10^{-11}$$

## Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto de Investigación CICYT n° AMB93-0326

## ESTUDIO COMPARATIVO DE LA ACTIVACION ACIDA DE SEPIOLITA Y PALIGORSKITA

M. MYRIAM, (1); M.SUAREZ (1); M. A. VICENTE (2) y J. M. MARTIN-POZAS (1)

\*Area de Cristalografía y Mineralogía. Departamento de Geología. Plaza de la Merced s/n. Universidad de Salamanca

\*\*Departamento de Química Inorgánica. Plaza de la Merced s/n. Universidad de Salamanca.

Sepiolita y paligorskita se utilizan frecuentemente en diversas aplicaciones industriales debido, fundamentalmente, a sus propiedades adsorbentes, basadas en su alta superficie específica. Estas propiedades pueden mejorarse mediante tratamientos que activan su superficie.

En el presente trabajo se estudia el tratamiento ácido de la sepiolita de Mara (Zaragoza) y la paligorskita de Attapulugus (U.S.A.). La caracterización de las muestras naturales y de las obtenidas por tratamiento con HCl (en ebullición durante una hora) en concentraciones de 1N, 3N, 5N, 7N, 9N se ha realizado mediante difracción de Rayos X, análisis químicos y térmicos, espectroscopía IR, adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K y microscopía electrónica de transmisión.

Del estudio de los difractogramas de RX se deduce que la paligorskita tiene una gran pureza (87%) y aparece acompañada de un 3% de cuarzo, 3% de feldespatos y 7% de otras arcillas (6% esmectitas y 1% de illita). La sepiolita, con un porcentaje del 72%, contiene impurezas de cuarzo (12%), dolomita (8%) e illita (8%).

El tratamiento ácido de ambas muestras produce una disminución progresiva de las intensidades de difracción de los picos principales de sepiolita y paligorskita a medida que se intensifica el tratamiento. Al mismo tiempo aparece una amplia banda de difracción en la zona central del difractograma correspondiente a sílice amorfa. La desaparición completa de los picos correspondientes a la sepiolita se produce con HCl 3N, mientras que para conseguir el mismo efecto en la paligorskita es preciso utilizar HCl 9N.

El análisis químico de las muestras tratadas pone de manifiesto que se ha producido la disolución progresiva de Mg, Al y Fe (cationes octaédricos) concentrándose en los sólidos obtenidos la sílice procedente de la capa tetraédrica y las impurezas insolubles. Las esmectitas que aparecen como impurezas acompañando a la paligorskita y la dolomita que contiene la muestra de sepiolita desaparecen con la menor concentración de ácido utilizada.

El tratamiento ácido conduce a la obtención de curvas térmicas más sencillas y con pérdidas de peso menores que en las muestras de partida. Desaparecen los efectos endotérmicos correspondientes a pérdidas de moléculas de agua enlazada a los cationes octaédricos. En la sílice amorfa obtenida cuando las muestras están totalmente atacadas, sólo se observan, dos efectos debidos a la pérdida del agua absorbida y de los OH<sup>-</sup> correspondientes a grupos silanoles.

Los resultados obtenidos por espectroscopía IR son concordantes con los anteriores observándose en las muestras atacadas una simplificación del espectro en la región de más altas frecuencias y la aparición de una banda centrada a 1090 cm<sup>-1</sup> debida a la sílice amorfa generada durante el tratamiento.

La superficie específica, calculada por aplicación del método BET a las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> aumenta en la sepiolita, de 213 a 340 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (muestra tratada con HCl 1N), y en la paligorskita de 208 a 265 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (muestra tratada con HCl 5N) lo que supone una importante activación, especialmente en el caso de la sepiolita que además necesita una concentración de ácido mucho menor. Tratamientos con HCl en concentraciones más elevadas a las anteriormente indicadas producen la disminución del valor máximo de

superficie obtenido llegando incluso, en la sepiolita más fuertemente atacada, a tener una superficie específica más pequeña que la muestra natural.

El estudio de las muestras por microscopía electrónica de transmisión pone de manifiesto la morfología fibrosa de sepiolita y paligorskita. Esta morfología fibrosa se mantiene en todas las muestras estudiadas, incluso en las más fuertemente tratadas, en las que ya no existe ni sepiolita ni paligorskita (como se observa mediante el resto de las técnicas utilizadas), sólo se puede observar una pequeña disminución del tamaño de partícula y la concentración de impurezas insolubles.

Los resultados son concordantes con los obtenidos por Vicente et al. (1994) y Suárez et al (1995). El tratamiento con HCl en concentraciones crecientes produce la destrucción de la estructura de los silicatos estudiados por la disolución de la capa octaédrica, de manera que se obtiene un residuo formado por sílice amorfa procedente de la capa tetraédrica, junto con las impurezas insolubles en las condiciones utilizadas (micas, cuarzo y feldespatos). Este tratamiento produce una importante activación de la superficie, especialmente en el caso de la sepiolita. La sílice amorfa obtenida en ambos casos tiene morfología fibrosa similar a la de los minerales arcillosos de los que proviene.

La sepiolita es más fácilmente atacable que la paligorskita en las condiciones utilizadas, probablemente por la naturaleza magnésica de la capa octaédrica así como por las mayores dimensiones de los canales estructurales que facilitarán la penetración de los protones al interior de los mismos.

## Referencias

- Vicente, M. A., J. de D. López González and Bañares, M.A. (1994): Acid activation of a Spanish sepiolite: Physico-chemical characterization, free silica content and surface area of products obtained. *Clay Miner.* 29-3, 361-368.
- Suárez, M., Flores, L.V., Vicente, M. A. and Martín Pozas, J.M. (1995): Acid activation a palygorskite with HCl: development of physico-chemical, textural and surface properties. *App. Clay* (in press.)

## CRISTALIZACIÓN DE SCHEELITA A 25 °C EN UN SISTEMA DIFUSIÓN-REACCIÓN

C.M. PINA ; L. FERNÁNDEZ-DÍAZ Y S. LÓPEZ-ANDRÉS.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de CC. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid. España.

La scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ) cristaliza en el grupo espacial  $I4_1/a$  con parámetros de red  $a = 5,242\text{Å}$  y  $b = 11,372\text{Å}$  (Swanson *et al.*, 1956) y constituye, junto con la wolframita ( $\text{Fe,MnWO}_4$ ), una de las principales menas de wolframio. La fuerte fluorescencia que este mineral presenta en la región del ultravioleta de alta frecuencia le ha convertido en un material ampliamente empleado, tanto en tubos luminiscentes, como en pantallas de intensificación de rayos X (Herz, 1956). Por otra parte, los monocristales de scheelita pueden ser utilizados en dispositivos láser y máser, cuya eficacia depende en buena medida de la distribución de dislocaciones y defectos (Levinstein *et al.*, 1963), así como de las sustituciones isomórficas de iones trivalentes, especialmente de tierras raras (Nassau *et al.*, 1963).

En la naturaleza, la scheelita aparece frecuentemente asociada a gneises calcosilicatados y relacionada con etapas de alteración hidrotermal no directamente conectadas con el emplazamiento de plutones graníticos (Gibert *et al.*, 1992). Diferentes estudios petrológicos y geoquímicos han demostrado que el wolframio es transportado mediante fluidos hidrotermales salinos que percolan a través de las rocas calcosilicatadas (Tweto, 1960; Derré *et al.*, 1982; Cheilietz, 1983). Para dichas soluciones hay un acuerdo general en considerar los complejos  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{HWO}_4^-$  y  $\text{WO}_4^{2-}$  como las especies químicas del wolframio dominantes. Igualmente parece claro que la precipitación de scheelita en medios naturales está condicionada por la actividad del  $\text{Ca}^{2+}$  y por la importancia relativa de las especies del wolframio, las cuales a su vez son dependientes del pH.

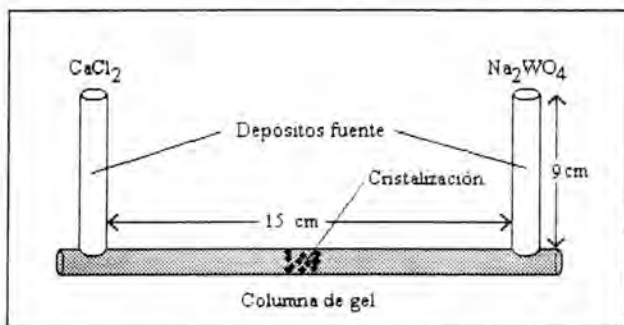


Figura 1. Dispositivo experimental

En el trabajo que aquí se presenta se ha estudiado la conducta de cristalización de la scheelita a 25 °C en un sistema difusión-reacción como el que se muestra en la figura 1. Para ello

se ha determinado la posición y el tiempo de espera para la aparición del primer precipitado. Asimismo, se han obtenido experimentalmente los perfiles de pH y de concentración de los diferentes iones a lo largo de la columna de difusión siguiendo el protocolo descrito por Prieto *et al.*, 1988. La distribución de las diferentes especies químicas y los perfiles de sobresaturación en scheelita se han calculado mediante el empleo del programa WOLFRAM, diseñado especialmente para el sistema tratado. Entre los resultados más relevantes obtenidos merece la pena destacar el fuerte control que ejerce el pH del medio sobre la cristalización de la scheelita y los altos niveles de metaestabilidad

que alcanza el sistema en el momento de la nucleación. Así, se ha observado que la aparición del primer precipitado de scheelita coincide con la región del sistema difusión-reacción con valores de pH para los que la especie  $WO_4^{=}$  comienza a ser relevante. Por otra parte, la extremadamente baja solubilidad de la scheelita ( $K_s = 10^{-8.67}$ ) condiciona el hecho de que el primer fenómeno de nucleación se produzca a elevadas sobresaturaciones. Esto último queda reflejado en el desarrollo de morfologías esferulíticas, las cuales con el tiempo dan lugar a agregados granulares similares a los que frecuentemente se observan en la naturaleza.

## Agradecimientos

Queremos agradecer la ayuda prestada por Roberto Leal Ortega en la realización del programa WOLFRAM para la especiación química del wolframio.

## Referencias

- Cheilletz A. (1983) C.R. Acad Sci. Paris, 297, 581  
Derré, C.; Lecolle, M. and Roger, G. (1982) Miner. Deposita 17, 363.  
Gibert, F.; Moine, B.; Schott, J. and Dandurand, J.L.(1992) Contrib.Mineral.Petrol 112, 3  
Herz, R.H. (1956) Brit. J.Appl.Phys.7, 182.  
Levinstein, H.J.; Loiacono, G.M. and Nassau, K. (1963) J. App. Phys. 34, 3603.  
Nassau, K. and Broyer, A.M (1962) J. Appl. Phys 33, 3064.  
Prieto, M.; Viedma,C.; López-Acevedo,V.; Martín-Vivaldi, J.L. and López-Andrés S. (1988) Journal of Cryst. Growth. 92,61  
Swanson *et al.* (1956) Nat. Bur. of Stand., Washington D.C., circular 539 vol 6,23  
Tweto, O. (1960) Econ. Geol. 55, 1406.

## **CARACTERIZACION DE LAS PROPIEDADES DE INTERCAMBIO IONICO EN SECUENCIAS-TIPO DE MATERIALES ESMECTITICOS EN EL YACIMIENTO DE SEPIOLITA DE VICALVARO (MADRID).**

S. RAMIREZ(1); A. GARRALON(1); J. CUEVAS(1); J.A. MARTIN RUBI(2); J. CASAS(3); A. ALVAREZ(3) Y S. LEGUEY(1).

(1)Dpto. Q.A., Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid. (2) I.T.G.E. Madrid.  
(3) TOLSA. S.A. Madrid.

En el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro aparecen diferentes niveles de materiales arcillosos con alto contenido en esmectitas. Hoy en día estos materiales son ampliamente utilizados como barreras naturales contra la dispersión de contaminantes. En este trabajo se aborda el estudio de la composición mineralógica en tres secuencias constituidas en su mayor parte por esmectitas y su relación con la variación de las propiedades de intercambio iónico.

En el yacimiento de Vicálvaro se puede trazar una secuencia mineral desde el centro a la periferia en la zona lacustre: Mg-esmectita; sepiolita ; calcretas con sepiolita; silcretas y arcosas con sepiolita. La zona central presenta una zonación vertical donde se alternan esmectitas de carácter saponítico y estevensítico. Estas últimas preceden a los niveles con sepiolita. En las zonas más superficiales se incrementa la proporción calcita y aparece heulandita asociada a mezclas de esmectitas di y trioctaédricas. En la periferia predominan esmectitas dioctaédricas e ilita, mientras que en los niveles base, los filosilicatos aluminicos, coexisten con yeso magnesita y dolomita.

Se han estudiado 40 muestras procedentes de tres secuencias, dos de ellas, distantes entre si unos 100m se corresponden con secuencias-tipo de la zona lacustre central (esmectitas-Mg y sepiolita). La otra secuencia responde a los niveles base que denominamos "arcillas negras". En las diferentes muestras se ha analizado su composición química (FRX) y mineralógica (DRX), distribución granulométrica así como la capacidad de intercambio catiónico, cationes de cambio y sales solubles en extracto acuoso.

En la figura se muestra una columna esquemática que resume dos secuencias (zona central; parte superior y zona basal; parte inferior) donde se representa la evolución de la composición mineralógica, capacidad de intercambio catiónico (CIC), y sales solubles. La secuencia inferior presenta yeso en la base y consta de intercalaciones de dolomita y materiales detríticos (ilita-esmectita dioctaédrica-caolinita-cuarzo-ftos) con magnesita, siendo ésta más abundante en las muestras donde predomina la ilita. La CIC oscila entre 30 y 50meq/100g y la concentración de cationes extraídos en medio acuoso oscila entre 10 y 70 meq/100g siendo el Mg el catión predominante en ambos casos.

La secuencia superior está constituida por esmectitas trioctaédricas con niveles intercalados donde la sepiolita alcanza valores de 60-80%. También aparecen nódulos dolomíticos en la base de la secuencia, sin embargo, el carbonato predominante es calcita. La CIC oscila entre 50 y 80 meq/100g, aunque la presencia de heulandita hace que se incremente hasta 230 meq/100g. La concentración de sales solubles es de menor importancia que en la secuencia anterior (< 1meq/100g). El Ca predomina en el complejo de cambio, mientras que Na, Ca y Mg se encuentran en proporciones similares en el

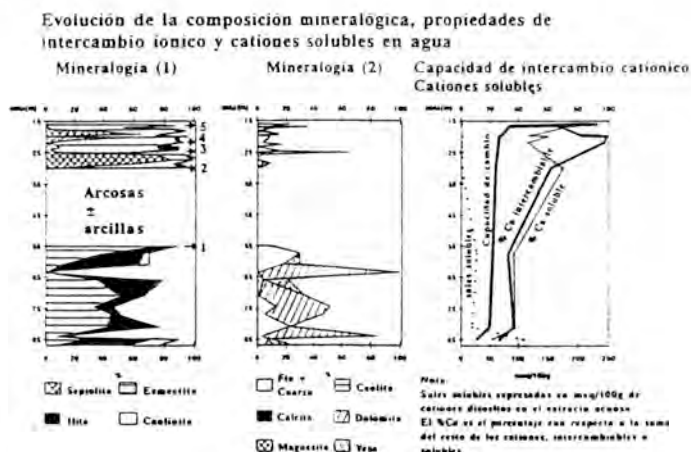
extracto acuoso.

La mayor diferenciación cristaloquímica y el carácter diluido Na-Ca de las aguas intersticiales en las secuencias superiores indica una mayor actividad de procesos diagenéticos y/o meteóricos sobre los materiales originalmente depositados en el medio lacustre. (Leguey et al, 1994; Cuevas et al 1994). En la tabla 1 se muestran algunas fórmulas estructurales obtenidas en muestras referenciadas en las figuras.

En este trabajo se resalta el interés de abordar la distribución de propiedades fisicoquímicas en secuencias arcillosas con alta capacidad de interacción-retención de contaminantes. La redistribución de elementos potencialmente contaminantes tales como el U u otros elementos traza existentes en estos sedimentos, via circulación de aguas subterráneas o difusión, presenta una oportunidad de estudiar analogías naturales de procesos esperados en almacenamientos de residuos.

Tabla 1	Fórmulas estructurales medias de las esmectitas del yacimiento de Sepiolita de Vicálvaro (fracciones <0.5 m homionizadas en Ca)
1 (*)	$(X_{0.46}^{*}K_{0.78})(Mg_{0.82}Al_{2.60}Fe_{0.78}Ti_{0.04})(Al_{1.25}Si_{6.75})O_{20}(OH)_4$
2 estevensita	$(X_{0.55}^{*}K_{0.05})(Mg_{5.34}Al_{0.11}Fe_{0.06}Ti_{0.00})(Al_{0.18}Si_{7.82})O_{20}(OH)_4$
3 saponita	$(X_{0.75}^{*}K_{0.09})(Mg_{4.94}Al_{0.42}Fe_{0.16}Ti_{0.01})(Al_{0.50}Si_{7.50})O_{20}(OH)_4$
4 estevensita	$(X_{0.42}^{*}K_{0.04})(Mg_{5.11}Al_{0.36}Fe_{0.08}Ti_{0.00})(Al_{0.00}Si_{8.00})O_{20}(OH)_4$
5 (*)	$(X_{0.60}^{*}K_{0.22})(Mg_{4.18}Al_{0.09}Fe_{0.37}Ti_{0.01})(Al_{0.48}Si_{7.52})O_{20}(OH)_4$

(\*): Algunas fórmulas estructurales medias reflejan mezcla de illita y esmectita, no debiéndose tomar como tipos cristalquímicos en sentido estricto.



## Referencias:

- Leguey et al.(1994). Diagenetic evolution and mineral fabric in sepiolitic materials from the Vicálvaro Deposit (Madrid Basin). Proc. 10th Int. clay. conf. Adelaide, Australia (En prensa)
- Cuevas et al.(1994). Heulandita asociada a arcillas-Mg en el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Cuenca Neógena de Madrid). Bol. soc. esp. min., 17. (en prensa)

## CARACTERIZACION DE LA MONTMORILLONITA DE TAMAME (ZAMORA)

M. SUAREZ (1); J.M. MARTÍN-POZAS (1); L.V. FLORES (2); M.E. PÉREZ-BERNAL (2) y R.J. RUANO (2).

(1) Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca

(2) Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Salamanca

En el presente trabajo se realiza la caracterización mineralógica y textural de la montmorillonita de Tamame (Zamora). El conocimiento de las propiedades físico-químicas de las arcillas especiales es imprescindible para la determinación de las posibles aplicaciones de las mismas, como consecuencia de la repercusión que pueden tener variaciones puntuales en la composición (sustituciones isomórficas, cationes de cambio, etc), en el tamaño y en la forma de los agregados cristalinos, respecto a los parámetros teóricos, en dichas aplicaciones.

El material utilizado procede del yacimiento de caolinita de Tamame (Zamora) en el que la esmectita aparece como impurezas.

Se ha utilizado esmectita, concentrada por ciclonado y extrusión en la propia planta de explotación, suministrada por la empresa ARCILLAS BLANCAS, S.A., concesionaria del yacimiento.

La muestra, con tamaño entre 0.06 y 0.2 mm y en equilibrio con una humedad relativa del 46 %, se ha estudiado por difracción de rayos X, análisis químico, análisis térmico, espectroscopía IR, adsorción-desorción de nitrógeno y microscopía electrónica de transmisión y de barrido, determinándose en ella, mediante el método del acetato, la capacidad de cambio de cationes y los cationes cambiados. Asimismo, se ha determinado la superficie específica de muestras sometidas a calentamiento a distintas temperaturas.

La composición mineralógica, deducida de los difractogramas de rayos X, pone de manifiesto un contenido del 91 % de Montmorillonita, 7 % de Cuarzo y 1 % de Illita, junto con trazas de feldespatos.

Se ha obtenido un valor para la capacidad de cambio de cationes de 111 mequiv/100 g de montmorillonita.

Los espectros en la región IR presentan las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión y de deformación angular de los grupos OH, junto con bandas relacionadas con las vibraciones de tensión del enlace Si-O de la capa tetraédrica y con las absorciones de los grupos OH asociados a la capa octaédrica, como era de esperar en este tipo de materiales.

El análisis térmico gravimétrico indica una pérdida de peso del 18 % cuando se calienta la muestra hasta 900 °C, coherente con la composición mineralógica deducida anteriormente. Esta pérdida de peso se produce en dos etapas: una, desde la temperatura ambiente hasta 200 °C, ocasionada por la deshidratación (agua adsorbida e interlamina) y una segunda, mas suave y continua, desde 200 a 900 °C, originada por la deshidroxilación estructural.

Las isoterms de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura de 77 K, realizadas a las muestras sometidas a calentamiento a distintas temperaturas y desgasificadas a una presión de  $10^{-5}$  mm Hg, son del tipo II de la clasificación de la IUPAC, y muestran un ciclo de histéresis del tipo H-3. Los valores de la superficie específica, del volumen adsorbido, de la superficie acumulada y de la microporosidad, que se encuentran en la tabla, se han deducido utilizando la ecuación BET y los métodos de Lippens y De Boer y de Pierce.

$T^{\circ}$ (°C)	$S_{BET}$ $m^2g^{-1}$	$V_{ads}$ $cm^3g^{-1}$	$S_{acum}$ $m^2g^{-1}$	$S_{mp}$ $m^2g^{-1}$	$S_{acum}/S_{BET}$
100	42	9.7	23.5	22.5	0.56
150	47	9.825.720.30.55			



175 4710.826.520.60.55  
250 4410.026.421.0            0.60

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la baja superficie específica de la montmorillonita de Tamame, parámetro que no se modifica mediante el tratamiento térmico y que puede ser debido a las modificaciones producidas por el proceso de concentración de la esmectita.

La capacidad de cambio de cationes, sin embargo, es muy elevada lo que parece indicar que este material podría ser utilizado en la industria de la decoloración (vinos, aceites, detergentes, etc.).

## **CARACTERISTICAS MINERALOGICAS DE LAS BENTONITAS DE LA ZONA DE LOS AMOTAPES (REGION GRAU, PERU) Y SUS PROPIEDADES PARA LA RETENCION DE METALES PESADOS.**

J. L. VEGA (1), J. GARCIA IGLESIAS (2) y J. LOREDO (3).

(1) Departamento de Ingeniería de Minas. Universidad Nacional de Piura. Perú.

(2) Departamento de Explotación y Prospección de Minas. Escuela de Minas. Universidad de Oviedo.

En el noroeste de Perú, en proximidad a la villa de Amotape, provincia de Paita (Región Grau), se encuentran abundantes depósitos de bentonitas, localizadas en sedimentos del Eoceno (formación Chira), y utilizadas tradicionalmente para lodos de perforación. Las características físico-químicas de estas bentonitas, además de la cuantía de sus reservas, las hacen interesantes desde un punto de vista económico.

En el contexto geológico regional, la edad de las rocas aflorantes varía desde el paleozoico hasta el cuaternario. Las rocas más antiguas, de edad devónica, están ubicadas al norte de la zona, en los macizos de los Amotapes, que litológicamente consisten en esquistos, cuarcitas y pizarras. El Permo-Carbonífero aflora al noroeste de la zona como formación Amotapes, con calizas, areniscas, cuarcitas y lutitas. El Cretácico inferior está constituido por los materiales que conforman la transgresión marina que se inicia en el Aptiense, y que da como resultado la deposición de una potente secuencia que comprende las formaciones Pananga, Muerto, Copa Sombrero e Inca. El Paleoceno, representado por las formaciones Mesa y Balcones, se compone principalmente de lutitas, areniscas y conglomerados. El Eoceno medio a superior, está representado por el grupo Chira-Verdún, el cual litológicamente está formado por una secuencia de areniscas gruesas, conglomerados y lutitas de grano fino, y es en estos horizontes, e intercaladas con niveles de lutitas y areniscas, donde se encuentran varias capas de bentonita cuya potencia varía de 1 a 3 metros.

En este contexto geológico regional, se ha estudiado la mineralogía de las bentonitas de 5 depósitos de la zona de los Amotapes: Chapica 2-14, Mi Vecino, Pituso 1-5, Pituso 4 y Quebrada Gorda. En estas bentonitas, se han encontrado como minerales neoformados: montmorillonita y clinoptolito, como minerales heredados de la roca original: cristobalita, plagioclasas, feldespato potásico, biotita y anfíbol, y como minerales secundarios o de alteración: yeso, hematita y goetita.

La composición mineralógica de estas bentonitas es homogénea, con la excepción de las que corresponden al depósito de Quebrada Gorda, que son las que presentan el menor porcentaje de montmorillonita y los mayores porcentajes de cristobalita y de zeolita, lo que parece indicar un menor grado de transformación en este yacimiento. El porcentaje de montmorillonita, para el conjunto de los depósitos estudiados, varía entre 66,4% y 89,18%, correspondiendo el extremo inferior a muestras del mencionado depósito de Quebrada Gorda.

La montmorillonita es el mineral mayoritario en la fracción fina (inferior a 2 micras). Los valores del parámetro "b" se encuentran comprendidos entre 8,94 Å y 9,01 Å, y

corresponden a típicas esmectitas dioctaédricas. El tamaño medio de los cristales de montmorillonita varía entre 43,2 Å y 118 Å; su índice de cristalinidad es elevado, homogéneo y con un estrecho intervalo de variación entre 0,946 y 0,988, correspondiendo la mayor cristalinidad a las montmorillonitas de mayor tamaño.

La composición química de estas bentonitas indica que se trata de bentonitas del tipo Wyoming, de gran pureza; y cuyas propiedades, debidas a la presencia abundante de montmorillonita -mineral con una gran capacidad de cambio catiónico-, pueden ser utilizadas para la adsorción de metales pesados, que pueden ser eliminados de efluentes contaminados.

Mediante experiencias de laboratorio, se ha observado que, las bentonitas estudiadas mantienen altos porcentajes de adsorción en soluciones con baja concentración metálica, dentro de un amplio rango de pH; los valores más altos de adsorción se alcanzan para valores de pH cercanos a 4, sin mejoras sustanciales cuando este parámetro se incrementa.

Para pH inferiores a 1, valor que es frecuente en efluentes industriales, se ha observado que, además de bajar sustancialmente los porcentajes de adsorción metálica de las bentonitas, las soluciones resultantes, después de alcanzar el equilibrio, presentan altas concentraciones de Al, Fe y Mg. Ello parece indicar cierta desestabilización en la estructura de la bentonita, que cedería estos elementos a la solución. Este hecho parece ser una causa principal e importante en la pérdida de la capacidad de adsorción que, a esos valores de pH muestran las bentonitas.

Como consecuencia práctica, se concluye de esta investigación que, para efluentes con valores de pH excesivamente ácidos, el empleo de bentonitas como agente de purificación de los mismos requerirá un acondicionamiento previo, conducente a elevar dicho pH y mantener su estabilidad y propiedades de adsorción.

## CUANTIFICACIÓN DEL ESTADO DE DETERIORO DE UNA PIEDRA MONUMENTAL MEDIANTE UN ÍNDICE DE CONSERVACIÓN

M. AÑORBE URMENETA(1); J.M. MARTÍN POZAS(2) y F.J. SÁINZ DE CUETO(1)

(1) Lab. Central de Estructuras y Materiales. CEDEX, MOPTMA. Alfonso XII, 3-5, 28014 Madrid.

(2) Dpto. Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. 37008 Salamanca.

La vida útil de servicio de una piedra monumental es muy dilatada (varios milenios) comparándola con la otros materiales de construcción, pero reducida en relación con la escala de tiempo geológica. Por tanto, la roca en el interior de la formación geológica de origen representa un patrón de referencia a lo largo de toda la historia de una obra monumental.

Fijando como origen de tiempos para el monumento la fecha de inicio de su construcción y para su sillería la fecha de extracción de cantera, se comienza a desarrollar un proceso histórico de cambios, más o menos acusados, que van a condicionar la durabilidad del material pétreo. La evolución de los distintos parámetros que caracterizan la piedra del monumento serán generalmente desfavorables, de forma que la roca se irá distanciando progresivamente de su referencia de cantera, siendo sus prestaciones menores. Para cada uno de los emplazamientos de la sillería, dentro del monumento, se desencadena un proceso estocástico de ruina. Los parámetros físico-estructurales de la piedra constituyen variables aleatorias que irán evolucionando como funciones del tiempo de vida útil. La durabilidad de cada zona viene impuesta por la agresividad de los agentes del deterioro. En un determinado momento histórico se observará que en algún emplazamiento la piedra muestra unos valores de los parámetros por debajo de los mínimos admisibles. En tal caso se verá la necesidad de una actuación de reparación o reposición.

Los parámetros físico-estructurales, aún siendo variables aleatorias, dada la heterogeneidad de la roca, no evolucionan de forma independiente, sino que mantienen de alguna manera una intercorrelación. Como consecuencia de la correlación que puede establecerse, en un momento histórico determinado, entre los principales parámetros físico-estructurales, se puede seleccionar algunos de ellos como indicador del estado de conservación de la piedra. En un momento histórico dado puede establecerse la correlación entre parámetros, realizando un número adecuado de ensayos que permitan conseguir una verosimilitud estadística suficiente. En tal caso, un solo indicador nos proporciona información sobre el estado de la piedra, sin embargo, siempre será más fiable el poder disponer de un estimador ponderado. Bien sea a través de un indicador único o bien de una fórmula ponderada, lo importante es poder determinar el deterioro relativo, es decir, el **índice de conservación** de la piedra del monumento con respecto a su referencia de cantera.

Como parámetros físico-estructurales de sensibilidad suficiente se han seleccionado: Densidad aparente (DA), Porosidad abierta (PA), Módulo de deformación (MD), Resistencia a compresión (RC), Resistencia a tracción (RT) y Resistencia al desgaste (RD). Dichos parámetros son representativos de la estructura interna del material, de su deformabilidad y de su capacidad mecánica frente a los esfuerzos y a la abrasión. Durante los procesos de deterioro, los parámetros se irán modificando. La durabilidad de la piedra del monumento puede cuantificarse analizando la situación relativa de cada uno de los parámetros de seguimiento, dentro de su intervalo de variación. Cada intervalo de variación tendrá un extremo superior o situación óptima y un extremo inferior o situación pésima

(inadmisible para el servicio y que requiere de reparación o reposición).

Si elegimos  $m$  parámetros de seguimiento ( $K= 1, \dots, m$ ), en este caso  $m=6$ , y damos una valoración homogénea  $V_k$  para cada uno de ellos (100% para la óptima y 0% para la pésima) podemos definir un **Índice de Conservación** ( $I_c$ ) según la expresión:

$$I_c = \frac{\sum_{k=1}^m V_k}{m}$$

La tabla de estimación de la durabilidad de la roca que se propone es la siguiente:

Índice de Conservación	Estado de Conservación
75% a 100%	DURABILIDAD ÓPTIMA
50% a 75%	DURABILIDAD ACEPTABLE
25% a 50%	ALTERACIÓN MEDIA
0% a 25%	UMBRAL REPARACIÓN

Aplicamos el Índice de Conservación a la piedra de la Iglesia de San Ildefonso de Zamora del siglo XI, y a la de referencia procedente de la cantera de "El Juncal", teniendo en cuenta los valores medios de los parámetros seleccionados. Los valores de dichos parámetros, sus intervalos de variación y las ecuaciones que determinan, son los siguientes:

**Intervalos de variación de los parámetros de seguimiento (Roca de Zamora)**

PARÁMETRO	DETERMINACIÓN ÓPTIMA	MEDIA CANTERA	MEDIA MONUMENTO	DETERMINACIÓN PÉSIMA
DR (g/cm <sup>3</sup> )	--	2,56	2,55	--
DA (g/cm <sup>3</sup> )	2,30	2,25	2,15	2,00
PA (%)	8	11	15,8	20
MD (Kp/cm <sup>2</sup> )	450.000	380.000	220.000	100.000
RC (Kp/cm <sup>2</sup> )	1.100	908	420	100
RT (Kp/cm <sup>2</sup> )	100	81	45	15
RD (mm)	2	4,2	7,4	10

$$V_{DA} = \frac{1.000}{3}(DA - 2) \quad V_{PA} = \frac{25}{3}(8 - N0) + 100 \quad V_{MD} = \frac{1}{3.500}(E_c - 100.000)$$

$$V_{RC} = \frac{1}{10}(F_c - 100) \quad V_{RT} = \frac{100}{85}(F_i - 15) \quad V_{RD} = \frac{25}{2}(2 - R_d) + 100$$

$$I_c(\text{cantera}) = \frac{\sum_{k=1}^m V_k}{m} = \frac{V_{DA} + V_{PA} + V_{MD} + V_{RC} + V_{RT} + V_{RD}}{6} = \frac{83 + 75 + 80 + 81 + 78 + 72}{6} = 78\%$$

Reconvirtiendo estas cifras a porcentajes obtenemos las valoraciones que nos permiten calcular el Índice de Conservación de la roca de cantera y monumento en el momento actual

$$I_c(\text{monumento}) = \frac{\sum_{k=1}^m V_k}{m} = \frac{V_{DA} + V_{PA} + V_{MD} + V_{RC} + V_{RT} + V_{RD}}{6} = \frac{50 + 35 + 34 + 32 + 35 + 33}{6} = 37\%$$

## ESTUDIO PRELIMINAR DE CERAMICAS MUSULMANAS DE ZARAGOZA. CARACTERIZACION MINERALOGICA Y TEXTURAL CON PROCESADO DIGITAL DE IMAGENES.

P. LAPUENTE y P. RAMIREZ

Area de Cristalografía y Mineralogía. Fac. Ciencias Geológicas. Univ. Zaragoza.

El material objeto de estudio pertenece a excavaciones realizadas recientemente por el Servicio de Arqueología del Ayuntamiento de Zaragoza, en el actual barrio de San Pablo situado en el lado occidental de la antigua ciudad medieval, donde los musulmanes explotaron una floreciente industria cerámica desde el siglo X. Se han encontrado restos de los hornos, testares, instrumental de alfarero y gran cantidad de cerámicas ricamente decoradas, documentándose hasta diez hornos. Estos hornos pertenecen a una tipología oriental con muy escasa representación en occidente y de ahí la importancia de caracterizar las producciones encontradas en ellos.

Se han estudiado por los metodos mineralógicos habituales (Difractometría de RX, Microscopía óptica y Microscopía electrónica de barrido con microanálisis) un centenar de restos cerámicos pertenecientes al horno de birlas más característico, encontrado en óptimas condiciones y donde se han diferenciado hasta cinco niveles diferentes con restos cerámicos. El estudio mineralógico se ha dirigido a la caracterización de las distintas pastas complementado con el análisis textural de las inclusiones o desgrasantes presentes, mediante el procesado digital de imágenes sobre microfotografías tomadas bajo microscopio óptico. Se ha prestado un especial interés en las variaciones composicionales y texturales existentes entre diferentes formas y decoraciones de los artículos cerámicos, con el objeto de investigar sobre la tecnología de producción de esta variada representación de cerámica musulmana.

El análisis composicional combinado de Microscopía óptica y DRX ha conducido a diferenciar 4 grupos principales. Mientras que la granulometría de las inclusiones, caracterizada mediante microfotografías digitalizadas, ha llevado a subdividir los dos primeros grupos en dos subgrupos respectivamente. Así las características composicionales-texturales principales de cada grupo se resumen en la siguiente tabla:

	Ia	Ib	IIa	IIb	III	IV
Pasta: isotropa	x	x	x	x		x
anisótropa (Min. arcilla)					x	
con Calcita-Dolomita					x	
con Min. de neoformación	x	x	x	x		x
Inclusiones: Qz + FK	x		x			
Filitas Qz + FK + Cuarzitas + Carbonatos		x	x	x	x	x
Chamotas						x
Granulometría: <7% (arena < 4%)	x					
7-12% (arena 4-5%)			x			
7-12% (arena > 8%)				x	x	
10-15% (arena > 8%)		x				
15-25% (arena > 8%)						x

Las muestras del grupo I corresponden a las piezas decoradas, vidriadas, con las técnicas de cuerda seca, meladas y a la engalba. La elaboración de estas piezas requerirá condiciones de alta temperatura como se demuestra por la pérdida de cristalinidad de los minerales de la arcilla, entre 800 y 950°C, así como por la descomposición de la calcita, con la neoformación de minerales como Diópsido, Wollastonita, Essenita, Gehlenita, Anortita, etc., a partir de dichas temperaturas. Por otra parte, algunas de las muestras de este grupo I contienen nodulizaciones de cal, producto de la descomposición de la calcita, que ocasionalmente alcanzan dimensiones milimétricas y muestran una película de reacción en su borde de tonalidad amarillenta. Esta reacción concéntrica ha sido descrita por algunos autores (Klempner y Johnson, 1986) como producto de la adición de sal (NaCl) para prevenir el deterioro de las cerámicas causadas por los "reventones" de la cal al incrementarse de volumen. Estas nodulizaciones han sido analizadas por SEM/EDAX, dando por resultado un anómalo contenido en Cl en dicha película de reacción, lo cual supone la adición intencionada de sales (sólidas o en solución) para minimizar dicho problema.

Las piezas correspondientes a los grupos II y III no muestran decoración, a excepción de las cerámicas decoradas "a la almagra", no vidriadas, que pertenecen al grupo III. Igualmente el material de alfarero (clavos, birlas, atifles, etc) corresponden a ambos grupos. Por otra parte, las muestras correspondientes al subgrupo IIb y las del grupo III presentan idéntica granulometría y composición de sus desgrasantes, diferenciándose exclusivamente en las fases mineralógicas presentes en su pasta, debido a las distintas temperaturas alcanzadas en su cocción.

Las diferencias entre los subgrupos Ia y Ib por una parte, y IIa y IIb por otra, parecen tener relación con la morfología de las piezas cerámicas, correspondiendo en general los subgrupos b, de granulometría mayor, a las piezas de mayor tamaño.

Por último las ollas que constituyen el grupo IV, está caracterizado por el elevado contenido de inclusiones de tamaño arena correspondientes a fragmentos de rocas y de cerámicas reutilizadas, en una pasta de aspecto textural vítreo por las altas temperaturas alcanzadas.

En general, la mayor parte de las muestras estudiadas contienen calcita secundaria, producto de la precipitación, en vesículas y en la porosidad del cuerpo cerámico, favorecida por la circulación de agua subterránea en el yacimiento.

Finalmente, puede decirse que la materia prima utilizada en la elaboración de los productos estudiados de este horno pudo ser un mismo tipo de arcilla íltica calcárea, obteniéndose los distintos grupos diferenciados por la elección predeterminada de arcillas más o menos depuradas y sometidas a distintas temperaturas de cocción, en condiciones oxidantes, según el tipo de pieza a elaborar.

Este trabajo ha sido realizado en el marco del Proyecto de Investigación 221-73 financiado por el Vicerrectorado de Investigación de la Universidad de Zaragoza.

## Referencias

Klempner, L.J. y Johnson, P.F. (1986): Technology and the primitive potter: Mississippian pottery development seen through the eyes of a ceramic engineer. En: W.D. Kingery (ed.) *Technology and Style*. Columbus: American Ceramic Society, 251-271.

## **ESTUDIO MINERALOGICO, TEXTURAL Y QUIMICO DE RESTOS DE CERAMICA HALAF EN EL VALLE DEL RIO BALIH (NORTE DE SIRIA).**

M. POZO(1); J. CASAS(2); A. MORENO(1); J.A MARTÍN RUBÍ(3) y J.A. MEDINA(1)

(1) Depto Q.A., Geología y Geoquímica, U.A.M. (2) Ctro. Ciencias Medioambientales, C.S.I.C.

(3) I.T.G.E.

Aplicando técnicas mineralógicas, se han estudiado 26 muestras de fragmentos de cerámica procedentes de diversos cerros ("tells") a lo largo del río Balih, afluente del Eufrates en el norte de Siria. En estas muestras se han distinguido, atendiendo al color que presentan, tres tipos: verdes, híbridas y rojas. Los objetivos son, a partir de los rasgos texturales y composición química y mineralógica de estas muestras, establecer diferencias en el proceso de elaboración y en las materias primas empleadas (área fuente), desde el curso alto del río, próximo a la frontera con Turquía al norte, hasta la confluencia con el Eufrates al sur, con un recorrido de unos 70 Km.

Desde el punto de vista mineralógico, las muestras presentan como minerales predominantes cuarzo, feldespatos y calcita, esta última con proporciones muy variables. Como subordinados piroxenos, hematites y gehlenita. Todos estos minerales evidencian la influencia de las rocas próximas, predominando los minerales procedentes de rocas félsicas sobre los que proceden de máficas, si bien se observa que estos últimos son algo más abundantes en las cerámicas rojizas. En difracción de rayos X se confirma esta composición mineral, destacando la ausencia de filosilicatos en todas las muestras y el mayor grado de amorfización en las de color verde.

Petrográficamente, se observa que la calcita está presente tanto en forma de clastos en el esqueleto, como cementando porosidades relacionadas con procesos posteriores al enterramiento de estas cerámicas. Así mismo se han observado fragmentos de roca, tanto metamórfica, como ígnea (plutónica y volcánica). Las cerámicas verdes presentan texturas vacuolares y fábrica fluidal, con bajo contenido en clastos. Las cerámicas híbridas, por su parte, muestran texturas clásticas, con esqueleto de calcita y pastas con diversos grados de vitrificación. En cuanto a las cerámicas rojas, sus texturas son clásticas y clástico-móldicas, presentando en su pasta abundante hierro geliforme, especialmente las de coloración más intensa.

Los resultados de los análisis químicos permiten observar coincidencias entre silicio y aluminio y tendencia opuesta en el calcio. En el resto de los elementos, presentan comportamientos afines cobre, plomo y zinc por un lado y cromo y níquel por otro. Geográficamente es destacable un mayor contenido en sodio en muestras de la parte baja del río y de fósforo en la parte alta. Las diferencias encontradas entre cerámica y pintura se refieren a un mayor contenido en hierro y manganeso en cerámicas verdes con dibujos de tonalidades marrón-violáceo sin que en otras muestras se hayan visto diferencias relevantes.

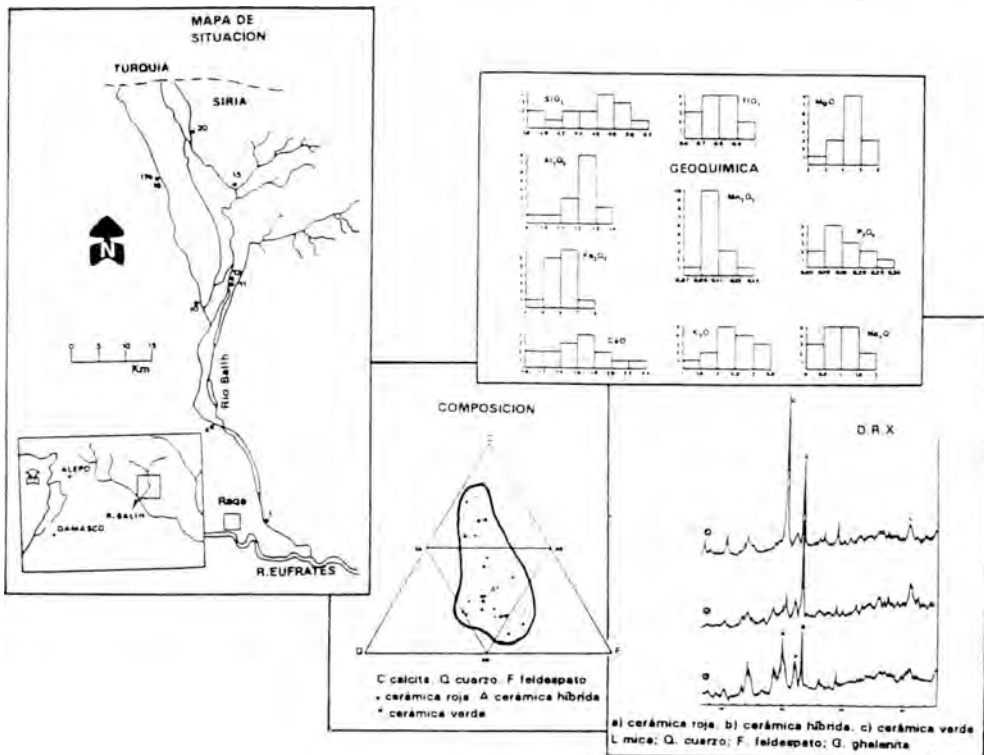
Las asociaciones minerales encontradas permiten identificar el área fuente con los depósitos fluviales de la región y las calizas terciarias. La procedencia de las rocas volcánicas es algo más problemática, ya que los afloramientos más cercanos se hallan a 100km de distancia, lo que marca una diferencia notable con las cerámicas de tell Halaf, donde también se detectan fragmentos de roca volcánica, pero, en este caso, pertenecientes a afloramientos próximos.



La gehlenita, hematites y opacos se interpretan como resultado de la acción térmica sobre el material inicial, con lo que serían considerados como neoformados. en cuanto a la presencia de sales (yeso, halita) en alguna muestra se interpreta como debida a proiescos de contaminación secundaria durante el periodo de enterramiento en una región con depósitos salinos y condiciones climáticas áridas.

Según Meijer et al. (1988) las cerámicas con núcleo oscuro, generalmente anaranjadas (cerámicas rojas) representan temperaturas de cocción generalmente bajas, mientras que las grisáceas verdes indican temperaturas mucho mas altas. Temperaturas intermedias darían lugar a cerámicas claras granulares sin núcleo oscuro (cerámicas híbridas)

Las conclusiones de este estudio indican que en el Valle del Balih los materiales empleados en la elaboración de las cerámicas proceden de la región, no habiéndose observado diferencias significativas mineralógicas ni químicas como tampoco de tratamiento térmico. lo que podría interpretarse como debido a una comercialización a gran escala de estas cerámicas en toda la región durante el período Halaf, como han sugerido algunos autores (Davidson y Mc Kerrell, 1976)



## Referencias

- Davidson, T. and Mac Kerrell H. 1976 Pottery analysis and Halaf period trade in the Khabur headwaters region. *Irak* 38, 45-56
- Meijer, D.J.W., Akkermans, P.M.M.G., Curvers, H.H. y Lazaro, A.I. (1988) Excavation and pottery procedures. En Hammam et-Turkman I. M.N Van Loon (ed.), *Nederlands Historisch Instituute Istanbul*. Leiden 13-18

## VALORACION DE LA APTITUD CERAMICA DE LAS ARCILLAS DEL ENTORNO DE ZARAGOZA

P. RAMIREZ y P. LAPUENTE

Area de Cristalografía y Mineralogía. Fac. Ciencias Geológicas. Univ. Zaragoza.

El objetivo de este trabajo es caracterizar a través de la mineralogía y de algunas propiedades físicas, varios depósitos lutíticos de posible utilidad en la industria alfarera artesanal. Este trabajo forma parte de un estudio más amplio que intenta relacionar, la composición de piezas cerámicas de los siglos XI-XII, encontradas en excavaciones de la ciudad de Zaragoza, con depósitos lutíticos del entorno de dicha ciudad, para con ello ubicar, la zona de extracción de la materia prima utilizada en la producción de dicha cerámica musulmana local.

Desde el punto de vista geológico, la zona de estudio se sitúa, en el margen Sur de la Depresión del Ebro, en su sector central y oriental. Los depósitos estudiados corresponden a la Unidad N1, definida por su análisis tectosedimentario. Dicha Unidad está constituida por facies aluviales distales y áreas lacustres asociadas al sistema sedimentario. Se han levantado siete perfiles estratigráficos pertenecientes a las localidades de Mallén, Magallón, Pozuelo de Aragón, Muel, Botorríta, Fuentes de Ebro y Mediana, en un entorno menor a 50 km de Zaragoza. Los perfiles muestran potentes secuencias lutítico-arenosas, junto con margas y yesos. Estos últimos se presentan hacia techo, formando capas monominerálicas de potencia métrica.

El estudio mineralógico se ha efectuado sobre diecinueve muestras, previamente seleccionadas de los perfiles estratigráficos realizados. Se ha llevado a cabo mediante Difractometría de rayos X, por los métodos del polvo cristalino y agregados orientados sometidos a diversos tratamientos con líquidos orgánicos. Los resultados semicuantitativos del análisis mineralógico se muestran en la Tabla I.

El análisis granulométrico revela que la proporción de la fracción arcilla en el conjunto del sedimento es muy elevada en todas las muestras, alcanzando valores mayores del 50%, y pudiendo llegar hasta el 90% contando con la fracción limo.

Para controlar la calidad cerámica de las muestras estudiadas, se han realizado ensayos físicos de plasticidad y contracción lineal, parámetros imprescindibles para la valoración de la aptitud cerámica alfarera. Han sido hallados los límites de plasticidad de Atterberg, mediante la Norma de ensayo NLT-105/72 y NLT-106/72 del laboratorio de Geotecnia del Cedex. La contracción lineal en el secado y la debida a la cocción, se han calculado a partir de diecinueve probetas elaboradas con cada una de las muestras seleccionadas de materia prima. En la Tabla II se muestran los valores obtenidos de dichos parámetros.

A partir de los resultados del análisis mineralógico y las pruebas físicas se ha valorado la adecuación de dichas arcillas para su utilización en la industria alfarera. En especial, la presencia de algunos minerales como esmectitas pueden provocar agrietamientos en el secado de las piezas. Por otra parte, elevados porcentajes de carbonatos y sulfatos, más aún si no están finamente molidos, pueden también deteriorar las piezas si van a ser cocidas a altas temperaturas, ya que la descomposición de la calcita en CaO con desprendimiento de CO<sub>2</sub> puede provocar que la piezas se desmenuzan al hidratarse la cal con expansión de volumen. Por su parte, la elevada solubilidad de los sulfatos y su capacidad de migrar hacia la superficie puede desarrollar eflorescencias salinas. Por ello, algunas muestras como las de

Fuentes de Ebro (F1), Botorrita (B2,B4,B5) y Pozuelo de Aragón (Po1,Po2) no parecen aconsejables debido a su mineralogía.

Respecto a los ensayos físicos, se observa una clara relación directa entre la contracción lineal de secado y la plasticidad. Casagrande establece una relación entre el L.L. y el I.P. mediante la cual quedan definidos rangos de plasticidad. Atendiendo a esta relación, únicamente B1, Mg1 y F1 presentan elevada plasticidad a la vez que los mayores valores de contracción lineal. Las muestras de Muel presentan los valores más bajos de contracción lineal en el secado, y por el contrario las de Botorrita muestran valores por encima del rango aconsejable para piezas de alfarería (5-9%).

**Tabla I.** F: Fuentes de Ebro; Me: Mediana; Mg: Magallón; Ma: Mallén; Ml: Muel; B: Botorrita; Po: Pozuelo de Aragón. SO4: Otras sales (kieserita); Sm: Esmeclitas. Valores en %.

Muestra	Yeso	SO4	Calc.	Dolo.	Plag.	Qz	Min. arcilla	Ilita	Clo + Sm Caol.	Pirof.	
<b>F1</b>	2.2			16.5	5.3	12.4	63.6	67.3	19	13.7	
<b>Me1</b>	1.9			20.5	3	46	28.6	62.4	26.5	0.8	10.3
<b>Me2</b>	2.5			23.1	4.3	23.3	46.8	74.8	17	2	6.2
<b>Mg1</b>	0.2		35.2		3.4	20.7	40.5	82.4	17.6		
<b>Mg2</b>			28.2	8	4.3	26.2	33.3	88.3	11.7		
<b>Ma1</b>			21.8	8	6.5	35.7	28	72.8	27.3		
<b>Ma2</b>		5	27.1	2.7	4.7	19.4	41.1	84.2	14	1.8	
<b>Ma3</b>		3.2	26.8	4.4	3.9	35.1	26.6	85.6	12.3	2.1	
<b>Ml1</b>	0.2			34.7	2.1	22.6	40.4	91	9		
<b>Ml2</b>			28	5.2	2.3	34.9	29.6	90.2	9.8		
<b>Ml3</b>	0.8		13.1	17.1	3	31.8	34.2	81	10.5		8.5
<b>Ml4</b>			1.6	43.4	2.2	22.6	30.2				
<b>B1</b>	3		3.7	13	3.3	19.1	57.9	90.1	9.9		
<b>B2</b>	29.6			21.8	1.8	13.4	33.4	83.7	11.3	5	
<b>B3</b>	0.5			7	2.7	26.9	62.9	72.2	10.1	1.9	15.8
<b>B4</b>	4.5			11.5	2.8	16.9	64.3	73.8	11.9		14.3
<b>B5</b>	8.8			13.1	3	20.2	54.9	89.1	10.9		
<b>Po1</b>	0.6	3.5		12	5	24	54.9	85.5	14.5		
<b>Po2</b>	1	3		16.5	5.4	16.6	57.5	88.4	9.6	2	

**Tabla II.** L.L.: Límite Líquido; L.P.: Límite Plástico; I.P.: Índice de Plasticidad; C.S.: Contracción Secado; C.C.: Contracción Cocción.

	F1	Me1	Me2	Mg1	Mg2	Ml1	Ml2	Ml3	Ml4	Po1	Po2
L.L.	52.5	26.1	35.8	55.1	46.1	27.5	24	30.1	35.3	36.2	45.2
L.P.	31.5	18.4	19.2	25.3	23.8	17	17.2	16.6	16.9	21.7	21.9
I.P.	21	7.7	16.6	29.8	22.3	10.5	6.8	13.5	18.4	14.5	23.3
C.S.	13.6	5.9	9.1	11.3	7.5	3.4	3.3	8.8	5.3	-	-
C.C.	2.2	2.2	1.5	2.8	2	1.7	0.2	0.4	0.6	-	-
C.Total	15.8	8.1	10.6	14.1	9.5	5.1	3.5	9.2	5.9	-	-

	Ma1	Ma2	Ma3	B1	B2	B3	B4	B5
L.L.	45.8	49.1	45.1	52.5	33.1	45.1	39	43.5
L.P.	20.8	26.8	24.3	27	14.5	25.1	23.3	24.7
I.P.	25	22.3	20.8	25.5	18.6	20	15.7	18.8
C.S.	7.2	7.8	7.1	11.9	9.4	12.1	8.7	10.1
C.C.	1.1	2.8	4.1	2.2	1.1	1.1	3.9	2
C.Total	8.3	10.6	11.2	14.1	10.5	13.2	12.6	12.1

## **CARTOGRAFIA DE FORMAS DE ALTERACION DE LA CATEDRAL DE BURGOS**

R. SANCHEZ (1), J. NAVARRETE (1), M. AÑORBE (2) y J. M. MARTIN-POZAS (1)

(1) Departamento de Geología (Area de Cristalografía y Mineralogía). Universidad de Salamanca.

(2) Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX-MOPTMA, Madrid.

La Catedral de Burgos presenta actualmente un alto grado de deterioro debido al desarrollo de diversas formas de alteración. En este trabajo se efectúa una descripción y clasificación de las formas de alteración presentes en la catedral, clasificación que constituye la base para la realización de una cartografía detallada de patologías sobre tres de las fachadas del monumento las cuales han sido seleccionadas en función de su situación a diferentes alturas y orientaciones.

La Catedral de Burgos, muy afectada por la contaminación y los factores climáticos está construida prácticamente en su totalidad con piedra de Hontoria, una caliza bioclástica del Cretácico de color blanco, que texturalmente presenta notables variaciones con un tamaño de clasto muy variable y alto grado de empaquetamiento. El análisis por difracción de rayos-X y los análisis químicos indican que el componente casi exclusivo es la calcita (99 %).

Los datos pertenecientes a las propiedades texturales y estructurales relacionadas con el sistema poroso de la piedra (RILEM, 1980), indican una porosidad del 23%, una buena intercomunicación entre sus espacios vacíos y una gran capacidad para el ascenso capilar de agua.

Del seguimiento visual de las probetas llevado a cabo en los ensayos de envejecimiento artificial acelerado que se han realizado, se deduce que el mayor deterioro se produce en el ensayo de cristalización de sales, el cual ocasiona una notable pérdida de materia (3,4 %). Los ciclos de hielo-deshielo no generan pérdidas de peso y deterioro superficial significativos pero sí fracturaciones de algunas probetas en los últimos ciclos.

La cartografía de alteraciones que se presenta en este trabajo se ha obtenido mediante observación directa en el monumento y con la ayuda de un programa informático de tratamiento digital de imágenes. La leyenda de los mapas ha sido elaborada en base a un inventario de las formas de alteración existentes en las tres fachadas y se ha efectuado tenido en cuenta las terminologías de Ordaz y Esbert (1988) y la de Martín (1990).

El indicador cuantitativamente más extendido de las tres fachadas y probablemente toda la catedral, es la costra negra asociada a depósitos superficiales. Su máximo desarrollo se alcanza en las partes inferiores y más resguardadas de cada fachada así como en aquellos puntos donde existen juntas de unión entre sillares constituidas por mortero. Por el contrario, se encuentra ausente en puntos expuestos a la acción de los agentes atmosféricos y en las zonas lavadas. La desplazación o desprendimiento de estas costras es la forma de alteración que implica un mayor deterioro superficial ya que dejan la superficie subyacente con su color blanco original e intensamente arenizada, pudiendo desarrollarse de nuevo sobre esta nueva superficie la costra negra. Este proceso se desarrolla en la actualidad con una elevada rapidez tal y como se evidencia en la comparación entre fotografías obtenidas en diferentes épocas del presente siglo.

La abrasión, que produce una notable reducción del relieve, es importante en zonas expuestas sometidas a la acción erosiva del agua de lluvia. Existe desgaste por erosión en algunos puntos por mal funcionamiento de los sistemas de evacuación de agua.

Las eflorescencias, constituidas principalmente por yeso, y en algunos casos por nitratos, son importantes en la parte inferior de las tres fachadas donde el deterioro es más acentuado.

La proliferación de musgo y líquenes es más relevante en las áreas más sombrías y resguardadas de la acción del viento.

Finalmente en este trabajo se lleva a cabo un estudio de la "costra negra", una de las formas de alteración más importantes a causa de sus efectos destructivos cuando estas se desplazan y al negativo impacto visual que implica. Las costras negras tienen un comportamiento frágil y se desprenden en forma de placas en cuya zona interna llevan adherida parte del material alterado de la piedra original de color blanco.

Tanto el estudio por S.E.M. de la superficie de la costra negra como los análisis químicos y difracción de rayos-X indican que el componente cristalino mayoritario es el yeso. En menores proporciones aparece calcita y partículas de cuarzo y micas. Así mismo, se aprecian estructuras producidas por hongos, partículas de polvo de diversa naturaleza y partículas carbonosas procedentes de la quema de combustibles en vehículos y calefacciones. Estas partículas carbonosas son las reponsables del color negro de la costra.

El análisis químico de elementos traza indica que la costra presenta una mayor cantidad de Cu, Pb, Zn y Ni que la roca de cantera. Estos elementos proceden de la quema de carburantes y combustibles fósiles (Aires Barros y Alves, 1988), hecho este que puede ser indicativo de la influencia que tienen los contaminantes atmosféricos en la formación de dichas costras.

## Referencias

- Aires Barros, L. Y Alves, L.M. (1988): "Geoquímica e génesis das "costras negras" dos calcários dos portais do Mosteiro dos Jerónimos." *Geociencias, Aveiro*; vol 3, fasc. 1-2, pp. 217-222.
- Martín, a. (1990): "Ensayos y experiencias de alteración en la conservación de obras de piedra de interés histórico-artístico." *Ed. Centro de Estudios Ramón Areces*. 609 pp.
- Ordaz, J. Y Esbert, R.M. (1988): "Glosario de términos relacionados con el deterioro de las piedras de construcción." *Materiales de Construcción*. Vol. 38: n° 209; pp 39-45.
- R.I.L.E.M. (1980): "Recomendaciones provisionales de la comisión P.E.M. - 25 para la protección y erosión de los monumentos." *I.N.C.E.*

## **MINERALOGIA Y GEOQUIMICA DE LAS ROCAS DETRITICAS DEL PRECAMBRICO DE LA RAMA ARAGONESA DE LA CORDILLERA IBERICA**

B. BAULUZ; M.J. MAYAYO; C. FERNANDEZ-NIETO y J.M. GONZALEZ

Area de Cristalografía y Mineralogía. Dpto. Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza

El Precámbrico de la Cordillera Ibérica aflora en una estrecha franja, en la provincia de Zaragoza, desde la población de Jarque hasta Aluenda, prolongándose hacia el S en pequeños afloramientos aislados. Se han elegido dos de ellos para su estudio, uno, en las cercanías de Paracuellos, donde se definió el corte tipo del Grupo Paracuellos, y el segundo, en las proximidades de Gotor. Estos materiales conforman el núcleo de una estructura antiformal dividida en dos bloques por una falla, que según Liñán & Tejero (1988) puede ser considerada como prolongación de la falla de Jarque. A escala de afloramiento se observa una esquistosidad de plano axial que Tejero (1988) asigna su formación durante la primera fase de deformación Hercínica que afectó a la Cordillera Ibérica.

El perfil de Paracuellos comprende el Grupo Paracuellos en su totalidad, de edad Proterozoica (Véndico), con unos 400 m de potencia, está compuesto fundamentalmente por pizarras, en Gotor únicamente aflora parte de este Grupo, presenta una potencia de 150 m y está constituido principalmente por grauwacas de grano fino.

En el estudio por microscopía de luz transmitida, se observa claramente la esquistosidad, que está marcada por la orientación de los filosilicatos. El esqueleto de las rocas está constituido por cuarzo y plagioclasas con morfologías fusiformes, y algunas micas blancas detriticas. Estos clastos presentan evidencias de deformación, fenómenos de presión-disolución en sus bordes y desarrollo de sombras de presión. La matriz está formada por filosilicatos, y pequeños clastos de cuarzo y plagioclasa. En las muestras del perfil de Paracuellos los filosilicatos identificados han sido micas blancas y cloritas, mientras que en las de Gotor se han detectado micas blancas junto a otro filosilicato de color marrón con características ópticas similares a bioita. Las micas blancas y los filosilicatos de color marrón se orientan de forma paralela a la esquistosidad, y también, junto con cuarzo microcristalino, aparecen en las sombras de presión, donde probablemente han recristalizado o se han neoformado; las cloritas, autigénicas, se han desarrollado formando masas a favor de los planos de esquistosidad. Los procesos de neoformación y recristalización de cuarzo, y en menor medida de plagioclasa, son importantes, llegando a formar bandas milimétricas paralelas a la esquistosidad, así como vetas rellenas de cuarzo de orientación variable. Son abundantes también, finas laminas y vetas de óxidos de hierro, así como grietas irregulares rellenas de calcita y dolomita en las muestras de Paracuellos.

La mineralogía global de las muestras, determinada por DRX, está constituida por cuarzo, plagioclasa y filosilicatos en ambos perfiles, y de forma minoritaria aparecen calcita y dolomita en Paracuellos. En función del contenido en filosilicatos hemos diferenciados dos litologías: pizarras (>40%) y grauwacas (40-5%).

Los filosilicatos detectados por DRX en las fracciones limo y arcilla en ambas litologías son ilita y clorita en las muestras de Paracuellos, e ilita junto con interestratificados clorita/vermiculita en las de Gotor. Los parámetros cristalocquímicos medios de estos filosilicatos en la fracción arcilla aparecen en la tabla. Según estos parámetros, las ilitas de ambos perfiles, tanto de pizarras como de grauwacas, se caracterizan por presentar altas

crystalinidades, composiciones de tipo fengítico, especialmente acusadas en las de Gotor, grados de paragonitización bajos y claro predominio del politipo 2M1. Tanto las cloritas como los interstratificados Cl/Vm son filosilicatos trioctaédricos.

Paracuellos	ILITAS				CLORITAS	
		$d_{001}$	$b_0$	I.K.	%2M1	$b_0$
Pizarras	9.985	9.020	0.17	95	9.250	14.146
n=10	(0.008)	(0.012)	(0.03)	(6.8)	(0.005)	(0.028)
Grauwacas	9.997	9.023	0.23	88	9.256	14.129
n=3	(0.009)	(0.012)	(0.059)	(6.2)	(0.003)	(0)
Gotor	ILITAS				Cl/Vm	
	Pizarras	9.976	9.030	0.17	93	9.251
	n=2	(0.002)	(0.001)	(0.025)	(0)	(0.001)
	Grauwacas	9.967	9.031	0.16	85	9.241
n=10	(0.017)	(0.011)	(0.020)	(8.8)	(0.011)	

Las fórmulas estructurales medias de estas fases, deducidas a partir de análisis de microsonda electrónica (para 11 oxígenos en las micas y 14 oxígenos en cloritas), indican que los valores medios de Fe+Mg y del %Na/(Na+K) son 0.25 y 6% en las micas de Paracuellos, y 0.34 y 12 % en las de Gotor. Las cloritas, de tipo chamosita, se caracterizan por valores medios de Fe/(Fe+Mg) de 0.59, Al(IV)<Al(VI) y contenido medio total de cationes octaédricos de 5.91. Estas composiciones están de acuerdo con las que se deducen por DRX.

Los filosilicatos de color marrón, detectados en el estudio óptico, han sido identificados como interstratificados del tipo Cl/Vm, como se deduce de los datos de DRX y los análisis de microsonda. A partir de la fórmula deducida, el grado de expandibilidad de las correnitas presenta un valor medio de 45.6% (Hillier, 1993).

La asociación mineralógica presente en las muestras precámbricas estudiadas, así como los parámetros cristaloquímicos de los filosilicatos detectados en las fracciones finas, indicaría que la evolución postsedimentaria de estos materiales alcanzó el ámbito de la epizona (Kisch, 1990), probablemente este máximo metamórfico estaría relacionado con la fase de deformación que generó la esquistosidad durante la orogenia Hercínica.

Geoquímicamente, no se han observado diferencias notables entre las muestras de pizarras analizadas del perfil de Gotor y del de Paracuellos, y se caracterizan por presentar razones  $Al_2O_3/SiO_2$ ,  $Al_2O_3/Na_2O$  y  $K_2O/Na_2O$  (0.32, 14.3 y 4.8 en las pizarras de Paracuellos y 0.36, 14.8 y 3.2 en las de Gotor) similares a las pizarras PAAS, (0.3, 15.7 y 3.1).

Los diagramas de distribución de REE normalizados a condrita se caracterizan por fraccionamientos  $(La/Sm)_n$  de 2.8 en Paracuellos y 2.7 en Gotor,  $(Gd/Yb)_n$ , 1.83 en Paracuellos y 1.82 en Gotor, anomalías en Eu negativas (0.65 y 0.69 respectivamente), y fraccionamiento  $(La/Yb)_n$  de 7.7 en Paracuellos y 7.4 en Gotor. Las pizarras PAAS presentan distribuciones de REE normalizados a condrita similares, con fraccionamientos  $(La/Sm)_n$  y  $(La/Yb)_n$  superiores (4.3 y 2.9), y  $(Gd/Yb)_n$  más bajo (1.4).

Estas características junto con las razones Th/Sc y La/Sc (0.54 y 2.30 en Paracuellos, 0.58 y 2.21 en Gotor), indicarían que el área fuente primitiva tuvo una composición mayoritariamente granítica.

## Referencias

- Hillier, S. (1993). *Clays Clay Min.*, 41, 240-259.  
 Kisch, H.J. (1990). *J. Met. Geol.*, 8, 31-46.  
 Liñán, E. & Tejero, R. (1988). *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (Geol.)*, 84, 39-49.  
 Tejero, R. (1988). Tesis Doctoral. Colección Universidad Complutense Madrid, 196/88, pp. 320.

## ABLACION POR LASER-ICP-MS DE PLAGIOCLASAS DE GRANODIORITAS DEL BATOLITO DE LA SIERRA NORTE DE SEVILLA

J. D. DE LA ROSA (.1); J. L. FERNÁNDEZ-TURIEL (2); A. CASTRO. (1); M. CABAÑAS (2) y M. QUINTERO (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Huelva. E-21819 La Rábida. Huelva.

(2) CSIC Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera. Solé i Sabaris s/n. E-08028 Barcelona.

Se ha puesto a punto un método rápido para la determinación de elementos mayores y trazas (Li, Be, B, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Cd, In, Cs, Ba, elementos del grupo de las Tierras Raras, W, Tl y Pb) en plagioclasas mediante la ablación por láser y subsecuente análisis por espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (LAM-ICP-MS).

El método se ha aplicado a plagioclasas de granodioritas con enclaves microgranulares tonalíticos del batolito de la Sierra Norte de Sevilla, las cuales han mostrado una zonación compleja puesta de manifiesto con estudios de microscopía DIC Nomarski (Castro y de la Rosa, 1994; de la Rosa y Castro, 1994).

Las muestras que se analizan se preparan con un simple corte para obtener una superficie plana para la ablación (no es imprescindible esta característica) El fragmento resultante se utiliza para la realización de una lámina delgada petrográfica y el resto de la roca para el análisis.

Los análisis químicos se realizaron en un equipo FISIONS PlasmaQuad PQ 2+, equipado con un sistema de ablación por láser FISIONS LaserProbe. Las condiciones operativas del equipo de ICP-MS fueron: RF 1350 W; flujo del argón del plasma, 14.0 L min<sup>-1</sup>; flujo del gas auxiliar, 1.0 L min<sup>-1</sup>; flujo del gas portador, 1.20 L min<sup>-1</sup>. La ablación se realizó en modo Q-switch con un láser del tipo Nd:YAG con longitud de onda de 1064 nm y operando a 850 V.

Las condiciones operativas fueron optimizadas usando el pico del isótopo <sup>139</sup>La del material de referencia SRM 612 (vidrio silicatado). Los elementos mayores (Si, Al, Na, K y Ca) se determinaron en el modo peak jump, mientras que los elementos traza (Li, Be, B, Ti, Mn, Fe, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Cd, in, Cs, Ba, elementos del grupo de las tierras raras, W, Tl y Pb) lo fueron por scanning (modo DUAL). La estrategia de la calibración se basó en la elección del isótopo <sup>44</sup>Ca como standard interno, asumiendo su concentración media obtenida semicuantitativamente, y procediendo al cálculo cuantitativo en base a su estequiometría en el mineral. Para los elementos trazas se usó asimismo el isótopo <sup>44</sup>Ca como standard interno. De esta forma se corrigen las variaciones introducidas por las diferencias en la cantidad del material arrancado en la ablación.

Utilizando la muestra y las condiciones de ablación descritas se han obtenido cráteres de aproximadamente 500 µm de diámetro, arrancando suficiente cantidad de muestra para alcanzar los límites de detección sub-ppm requeridos, de forma que se han podido determinar tanto los elementos mayores como los trazas.

Los dos cristales analizados muestran incrementos en las concentraciones de Rb, y Ce<sub>n</sub>/Yb<sub>n</sub> y descensos en Sr, Ba, Y, Ti y REE (fig. 1) desde el núcleo al borde de los cristales. También se ha observado como no existe una relación directa entre el contenido en An de plagioclasa y la concentración de elementos trazas.

La concentración de Sr y Ba de plagioclasa ha sido utilizada para conocer la composición del líquido durante su la cristalización de plagioclasa a partir de las ecuaciones de Blundy & Wood (1991):

$$\begin{aligned} \text{RTLnD}_{\text{Sr}} &= 26.8 - 26.7 X_{\text{An}} \\ \text{RTLnD}_{\text{Ba}} &= 10.2 - 38.2 X_{\text{An}} \end{aligned}$$

R es la constante de gases ideales (0.008314 kJ K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) y D es la fracción en peso del elemento ente plagioclasa y fundido

La Temperatura de equilibrio utilizada es 800°C. Esta variable es independiente de la composición del fundido calculado (Blundy & Shimizu, 1991)

Las variaciones en las concentraciones de Sr y Ba del líquido obtenidas han sido representadas en un diagrama Ba vs Sr (fig. 2), donde se ha observado dos tipos de evolución. La primera está definida por un incremento rápido en la concentración de Ba y constante de Sr



en el núcleo de los cristales, mientras que la segunda implica un descenso en Sr y Ba, correspondiendo a la zona intermedia y borde de los cristales.

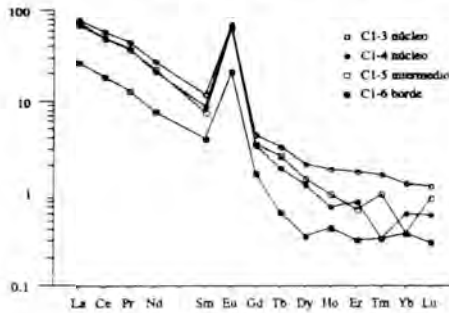


Fig. 1.- Diagrama de REE normalizado a condritos de análisis químicos de un mismo cristal de plagioclasas.

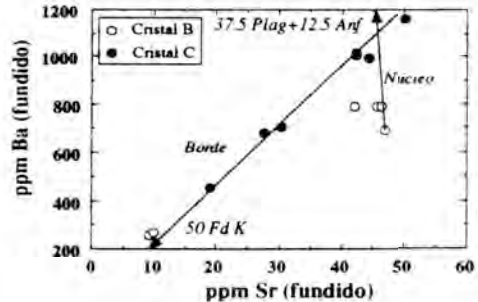


Fig. 2.- Diagrama Ba vs Sr en fundido obtenidos a partir de las ecuaciones de Blundy y Wood (1991).

La primera evolución puede ser explicada a partir de la fracciónación de 50% de cristales de 75% plagioclasa + 25% anfíbol partiendo de un líquido de 700 ppm de Ba y 47 ppm de Sr, y el segundo una fracciónación de un 50 % de feldespato potásico.

El segundo vector es poco probable que tenga lugar ya que el feldespato potásico es una fase tardía y no existen evidencias de acumulación de feldespato potásico en las granodioritas. Alternativamente esta evolución puede ser explicada a partir de la mezcla de líquidos de distintas composiciones, lo cual está apoyado por las observaciones de tipo textural (Castro y de la Rosa 1994, de la Rosa y Castro 1994) y la presencia de importantes desequilibrios químicos en estas rocas (de la Rosa et al. 1993).

En conclusión, los análisis químicos de plagioclasas realizados con LAM-ICP-MS han mostrado una historia de cristalización compleja del magma, influida al principio por la cristalización fraccionada de plagioclasa y hornblenda y después por repetidos episodios de mezcla entre magmas parentales con altas y bajas concentraciones en Sr y Ba.

Esto supone que la composición de un magma puede modificarse en un mismo plutón por distintos procesos diferenciadores alternando sistemas cerrados y abiertos (Stephens 1992).

## Referencias

- Blundy, J.D. y Shimizu, N. (1991) Trace element evidence for plagioclase recycling in calc-alkaline magmas. *Earth Planet Sci Lett* **102**, 178-197.
- Blundy, J.D. y Wood, B.J. (1991) Crystal-chemical controls on the partitioning of Ba and Sr between plagioclase feldspar, silicate melts and hydrothermal solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 193-209.
- Castro, A. y de la Rosa, J.D. (1994) Nomarsky study of zoned plagioclase from granitoids of the Seville Range barolith, SW Spain. Petrogenetic implication. *European J. Mineral.* **6**, 647-656.
- de la Rosa, J.D., Castro, A. (1994) Aplicación de la microscopía Nomarski al estudio de la zonación en plagioclasa de granitoides. Implicaciones en mezcla de magmas. *Bol. Soc. Esp. Mineral.* **17-1**, 90-91
- de la Rosa, J.D., Rogers, G. y Castro, A. (1993) Relaciones  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  de rocas básicas y granitoides del barolito de la Sierra Norte de Sevilla. *Rev. Soc. Geol. Esp.* **6**, 141-149.
- Stephens, E.W. (1992) Spatial, compositional and rheological constraints on the origin of zoning in the Criffell Pluton, Scotland. *Trans. Royal Soc. Edinb. Earth Sc.* **83**.

## ESTUDIO QUÍMICO DE ALUNITAS DE CASTILLA Y LEÓN

A. DEL VALLE GONZALEZ (1), C. REDONDO TEJERINA (1), F. RULL PEREZ (1), J. MEDINA GARCIA (1), M.P. NIÑO SACRISTAN (1), J. MARTIN GIL (2), F. GARCIA NAVARRO (3), J.M. ALIA ROBLEDO (3).

(1) Departamento de Física de la Materia Condensada. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 47011 Valladolid.

(2) Departamento de Química Inorgánica. E.T.S.I.I. Universidad de Valladolid. 47011. Valladolid.

(3) Departamento de Química. Universidad de Castilla-La Mancha. Ronda de Calatrava s/n. 13071 Ciudad Real.

Se realiza un estudio de unas muestras encontradas en diversos lugares de la Sierra Ayllón (Segovia), en las que se observa una leve sustitución del K por Na, aunque sin perder su carácter de alunitas. El estudio comprende la Difracción de Rayos X (DRX), la Espectroscopía IR y el Análisis Térmico (ATG,DTG y ATD). Se pretende conocer la influencia que tiene el contenido en Na sobre el comportamiento de las muestras ante las citadas técnicas. Con fines comparativos se han estudiado también alunitas procedentes de Italia (Yacimiento de Tolfa) y natroalunitas de la Sierra Almagrera (Almería).

Debe señalarse la gran influencia que ejercen ciertos contenidos en Na sobre la banda de tensión OH de las alunitas que provoca un ensanchamiento en la zona de bajas frecuencias. La explicación puede estar en un desacoplamiento en los osciladores OH cuando se produce la sustitución de Na por K en relación próxima a 2.2. Si la relación K/Na alcanza valores extremos, hacia 1 o hacia 3, no se da tal fenómeno en el IR. Por otro lado, en los estudios térmicos no se observa gran influencia de la relación K/Na sobre la energía asociada al desprendimiento de agua que ocurre en dos etapas, ello reafirma lo expuesto anteriormente. Este proceso no se ha observado en las natroalunitas estudiadas, donde no se da un elevado grado de sustitución de Na por K.

Por otro lado, se estudian los procesos de calentamiento de algunas de estas alunitas y natroalunitas para observar su evolución hasta 1200°C y conocer sus productos de descomposición.

### Referencias

Palache C., Berman H., Frondel C. (1951). *The System of Mineralogy*, Vol 2. 556-559. John Wiley, Nueva York.

Wyckoff R.W.G. (1965). *Crystal Structures*. 210-214. Interscience Publishers. John Wiley Sons Inc. Nueva York.

Del Valle A. (1989). Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid.

Pacewsk B., Pysiak J. (1991). Thermal decomposition of basic aluminium potassium sulphate (BAPS) in hydrogen atmosphere. *Thermochimica Acta*. 179, 187-193.

Busillo A., Marfil R., Ubanell A.G., de la Peña J.A. (1982). Presencia y origen de alunita en el borde meridional de la Cuenca del Duero (provincia de Avila). *Temas Geológicos VI*. Tomo I. 127-149.

## AERINITA ASOCIADA A DOLERITAS TOLEITICAS. ZONAS EXTERNAS DE LAS CORDILLERAS BÉTICAS.

S. DOMINGUEZ-BELLA y D. MORATA.

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

En el presente trabajo se describe la aparición de aerinita ( $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_{10}\text{Si}_{12}\text{O}_{35}(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) en doleritas toleíticas asociadas a los sedimentos del Triás de facies Keuper (figura 1). Esta es la primera aerinita estudiada en el Sur de la Península Ibérica, de cuya existencia no se tiene constancia en esta zona, salvo la referencia de Calderón (1910) que cita su presencia en las "ofitas" de Morón de la Frontera (Sevilla).

Las doleritas estudiadas aparecen como bloques tectónicos de pequeñas dimensiones (menos de 200 m) intercalados entre los sedimentos triásicos, presentando una mineralogía dominada por plagioclasa y clinopiroxeno, con texturas doleríticas a subofíticas. En menor proporción aparecen biotita, anfíboles tipo hornblenda, menas de Fe-Ti y cuarzo. La plagioclasa está parcialmente reemplazada por la asociación prehnita+sericita.

La aerinita aparece rellenando fisuras y planos de diaclasa de espesor milimétrico, junto con otros de prehnita de la misma escala. El grado de prehnitización de la roca aumenta en las proximidades de las fisuras rellenas por aerinita. La localización de ésta en el afloramiento no presenta ninguna distribución especial.

La aerinita se presenta formando agregados compactos y fibrosos, de color azul marino a azul claro. Normalmente las fibras se disponen paralelamente a los planos de fisura, si bien en ciertos casos pueden presentar una disposición perpendicular u oblicua a los mismos.

Se ha realizado la caracterización mediante difracción de rayos-X (DRX), espectroscopía de infrarrojos (IR), análisis térmico gravimétrico (DTG), microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis por EDX, microscopía electrónica de transmisión (TEM) de alta resolución y análisis químico de muestra total mediante fluorescencia de rayos-X (FRX).

Mediante microscopía óptica y MEB-EDX se ha identificado la presencia de escapolita (marialita?), no apareciendo fases tales como escolecita y mesolita, asociadas a aerinita en ofitas de los Pirineos (Besteiro *et al.*, 1985).

Los estudios realizados en este trabajo muestran una gran similitud estructural con las aerinitas estudiadas por Besteiro *et al.* (1982 y 1985) y Azambre y Monchoux (1988).



Desde el punto de vista químico, también se puede hablar de una gran similitud, aunque las determinaciones de elementos traza muestran contenidos relativamente altos de Sr (3205 ppm), Ba (30 ppm) y elementos de transición (V = 147 ppm, Cu = 93 ppm, Zn = 30 ppm, Co = 16 ppm). La pérdida de peso total por calentamiento (DTG) es del orden del 20%, coincidiendo con el valor de pérdida de calcinación estimado por FRX.

El estudio de IR en muestra sin tratamiento alguno presenta bandas de vibración propias de los grupos (OH), Si-O y de grupos  $(CO)_3^-$ . El espectro IR de la muestra tratada (ataque ácido y calentamiento a 500°C) refleja cambios estructurales debido a la pérdida de los grupos (OH) y  $(CO)_3^-$ .

Se ha realizado un estudio de DRX a alta temperatura, observándose importantes cambios estructurales por encima de 500°C, comenzando a aparecer anortita en torno a los 900°C, fase que permanece estable hasta el final de la experiencia (1300°C).

## Conclusiones

En este trabajo se pone de manifiesto la naturaleza monofásica de la aerinita, aunque su precisa determinación estructural continúa siendo desconocida. No obstante, las características morfológicas, químicas y texturales de este mineral podrían corresponder con minerales fibrosos tipo asbestos, sepiolita o, incluso, inosilicatos tipo anfíboles. Las características químicas de la aerinita (contenidos en  $Fe_2O_3(t)$ , MgO y  $[CO_3]^-$ ) hacen poco probable su asignación al grupo de las ceolitas, como han propuesto algunos autores (Besteiro *et al.*, 1985).

El hecho de que la aerinita aparezca sistemáticamente asociada a rocas doleríticas, de afinidad toleítica, presentes en sedimentos arcilloso-yesíferos del Triás, parece ser una característica genética de este mineral. La disposición textural de la aerinita, exclusivamente rellenando fisuras y diaclasas, indica un origen claramente post-magmático de la misma. La asociación con fases tipo escapolita  $\pm$  prehnita indicaría la presencia de fluidos salinos, ricos en volátiles, necesarios para su formación. La asociación de minerales neoformados reemplazando fases ígneas previas, indica un proceso de metamorfismo de muy bajo grado, posiblemente relacionado con el emplazamiento tectónico de estas doleritas. La presencia de abundantes evaporitas en el Triás Keuper podría ser la fuente para los altos valores de salinidad y volátiles necesarios para la formación de la aerinita y las fases asociadas.

## Referencias

- Azambre, B. & Monchoux, P. (1988). *Bull. Minéral.*, 111, 39  
Besteiro, J.; Lago, M. y Pocovi, A. (1982). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 5, 43-53.  
Besteiro, J.; Lago, M., Pocovi, A.; Bastida, J.; Amigo, J.M. y Moliner, R. (1985). *Acta Geológica Hispánica*, 20, 257-266.  
Calderón, S. (1910). *Los minerales de España*. Tomo II. Madrid.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado en el marco del Proyecto PB92-0952 y Grupos de la Junta de Andalucía 4072 y 6004.

## METAMORFISMO Y RELACIONES DE FASES EN LAS ROCAS CARBONATADAS SATURADAS EN GRAFITO DEL COMPLEJO NEVADO-FILÁBRIDE (CORDILLERAS BÉTICAS)

V.LÓPEZ SÁNCHEZ-VIZCAÍNO(1); J.A.D.CONNOLLY(2) y M.T. GÓMEZ PUGNAIRE (3)

(1) Dpto Geología Universidad de Jaén, E.U.P. Linares, 23700 Linares

(2) Institut für Mineralogie und Petrographie, ETH-Z, CH-8092 Zürich

(3) Dpto Min. Petr., Universidad de Granada, 18002 Granada.

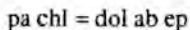
El estudio del metamorfismo de las rocas carbonatadas del Complejo Nevado-Filábride de las Cordilleras Béticas ha sido llevado a cabo en la parte central de la Sierra de los Filabres, en el área de Cóbdar-Macael. En este sector, los materiales nevado-filábrides aparecen en dos unidades tectónicas que comprenden: un basamento de rocas de edad pre-pérmica, y una secuencia de rocas permotriásicas, o más jóvenes, en cuya parte alta se sitúa la secuencia de mármoles y calcoesquistos. Esta secuencia está compuesta por una serie heterogénea de mármoles calcíticos y dolomíticos puros, localmente brechificados, mármoles impuros y calcoesquistos, intercalaciones metapelíticas y cuarcíticas, y pequeños cuerpos de metabasitas y serpentinitas. Las intercalaciones de rocas grafitosas son frecuentes en toda la secuencia.

Las principales dificultades que se plantean a la hora de analizar las relaciones de fases y la evolución metamórfica de las rocas carbonatadas descritas, y que habían impedido su estudio hasta el momento, son la elevada varianza termodinámica de las asociaciones mineralógicas más comunes y la falta de datos termodinámicos y de modelos de solución para algunos minerales con una composición química compleja, fundamentalmente los anfíboles. En las rocas carbonatadas saturadas en grafito, sin embargo, estos problemas han podido ser subsanados por medio de un nuevo enfoque en su estudio. En efecto, en estas litologías la composición de un fluido C-O-H podrá ser siempre conocida de forma inequívoca si la fugacidad de cualquier especie fluida puede ser determinada a partir de los equilibrios minerales (Connolly, 1995). Si esto ocurre, la composición del fluido será una función de P y T, y ello facilitará el análisis de las restantes relaciones de fases que tienen lugar en la roca.

Los minerales encontrados en los mármoles impuros y calcoesquistos grafitosos son: albita casi pura, calcita, clorita con cierta sustitución Tschermarks, cuarzo, epidota rica en Fe, granate almandínico, fengita, paragonita, titanita y rutilo. Las relaciones cristalización-deformación de estos minerales con respecto a la foliación principal son muy ambiguos en la mayoría de los casos, aunque existen evidencias de que muchos de ellos han tenido un largo periodo de crecimiento.

La varianza termodinámica de las asociaciones minerales encontradas en la mayoría de las rocas es elevada, y sóamente en algunos casos se han podido observar reacciones como: (1) anfíbol + epidota = clorita + calcita + cuarzo; (2) epidota + CO<sub>2</sub> = albita + calcita + H<sub>2</sub>O; y (3) titanita + CO<sub>2</sub> = rutilo + calcita + cuarzo.

Las relaciones de fases de las rocas saturadas en grafito han sido calculadas en el sistema SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CaO - Na<sub>2</sub>O - K<sub>2</sub>O - Fe - MgO - TiO<sub>2</sub> - C - O - H, utilizando el método Vertex de Connolly (1990). En algunas de estas rocas la asociación grafito+titanita+rutilo+calcita+cuarzo tampona la fugacidad de oxígeno (f<sub>O<sub>2</sub></sub>) por medio de la reacción (3). La existencia de esta asociación permite hacer una proyección termodinámica por medio de la cual las relaciones de fases pueden ser representadas sin pérdida de información en el subsistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>O - K<sub>2</sub>O - MgO - Fe como una función de P y T. Un ejemplo de una proyección P-T calculada de este modo se representa en la figura 1. En ella la reacción univariante

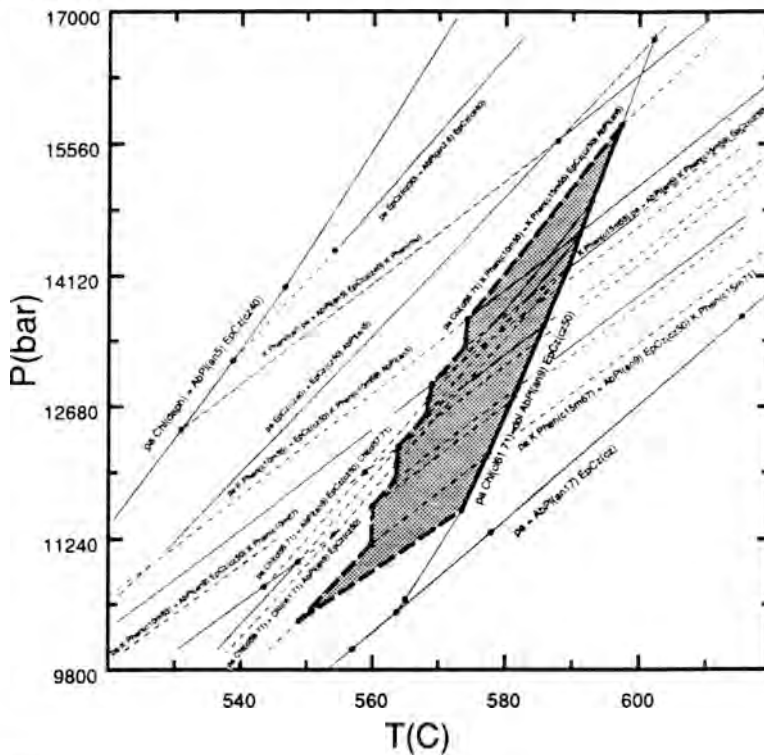


marca el límite de máxima temperatura de la paragénesis observada ya que delimita el campo de estabilidad de paragonita y clorita coexistentes para dar dolomita, que no aparece en la roca. El resto de las condiciones de estabilidad han sido delimitadas a partir de la intersección de cuatro juegos de isopletras de distinta pendiente que son en realidad reacciones de alta varianza. Estas curvas representan los cambios composicionales de los minerales observados en la roca con el cambio de las condiciones de P y T. El límite de P mínima está marcado por la estabilidad de plagioclasa con un contenido de anorita mayor del 17%. Los límites de baja T y alta P corresponden a las condiciones de estabilidad de moscovita con un contenido de celadonita mayor de 12.5%. El campo P-T deducido en este caso es de P = 11.5 - 15.76 kbar y T = 548 - 597° C. Calculos similares realizados en otras muestras amplían este campo de estabilidad hasta presiones y temperaturas máximas de 23 kbar y

660° C, respectivamente. Estas condiciones concuerdan con las deducidas en otras litologías del Complejo Nevado-Filábride para el episodio de alta presión de su evolución metamórfica.

La composición de la fase fluida calculada en las rocas estudiadas es siempre muy rica en agua, con valores de  $X_{CO_2}$  que oscilan entre 0.02 y 0.08. Esta composición de la fase fluida puede ser atribuida a la infiltración de un fluido externo. Esta hipótesis está sustentada por una serie de evidencias encontradas en el resto de la secuencia carbonatada, como son: 1.- el predominio de la titanita sobre el rutilo en la mayoría de las rocas; 2.- la abundancia de minerales del grupo de la epidota; 3.- la elevada varianza termodinámica de la mayoría de las asociaciones minerales; y 4.- la ausencia de zonación química en los granos de los minerales.

El origen más probable del fluido es la deshidratación durante el metamorfismo de las metapelitas de la Formación Tahal infrayacente y de las propias intercalaciones metapelíticas de la secuencia de mármoles y calcosquistos. Este proceso de infiltración no es incompatible con el tamponamiento local de la composición de la fase fluida, como lo ponen de manifiesto la presencia de reacciones como las ya descritas.



**Referencias**

Connolly, J.A.D. (1990): Am. J. Sci. 290, 666-718  
 Connolly, J.A.D. (1995): Contrib. Mineral. Petrol. 119, 94-116

Figura 1: Proyección P-T que muestra las condiciones de estabilidad (campo sombreado) y las relaciones de fases en una de las rocas saturadas en grafito estudiadas. Los cálculos han sido realizados según Connolly (1990 y 1995). Las líneas continuas representan reacciones univariantes y las discontinuas reacciones de alta varianza.

## COMPOSICION MINERALOGICA Y GEOQUIMICA DE LOS DEPOSITOS MIOCENOS DE LA CUENCA DE CALATAYUD EN EL SECTOR DE MARA (ZARAGOZA)

M. J. MAYAYO; B. BAULUZ y J.M. GONZALEZ

Area de Cristalografía y Mineralogía, Dpto. Ciencias de la Tierra, Univ. de Zaragoza

Las rocas analizadas constituyen parte del relleno mioceno de la cuenca de Calatayud, situándose los sondeos y perfiles muestreados en las proximidades del yacimiento de sepiolita de Mara actualmente en explotación. Los depósitos derivan de la meteorización de series de pizarras, areniscas y cuarcitas con algunas intercalaciones dolomíticas del Paleozoico de las Sierras de Vicort y La Virgen (Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica) que constituyen el borde nororiental de la cuenca. Los sedimentos presentan unas notables variaciones de facies, tanto horizontal como verticalmente, y se distribuyen secuencialmente pasando de conglomerados y limos en las zonas periféricas a arcillas y margas en las partes intermedias y a facies evaporíticas, fundamentalmente carbonatadas y yesíferas en los sectores centrales de la cuenca. El ambiente de depósito corresponde a playa-lake de baja salinidad o lagos efímeros en clima semiárido a árido.

Sobre la base de la composición mineralógica (DRX) de las muestras analizadas se han establecido cuatro grupos litológicos: arcillas, margas (MG), carbonatos (CB) y sulfatos (SF). El primer grupo, arcillas, ha sido subdividido en dos: arcillas sepiolíticas (AS) y no sepiolíticas (A) para contrastar las diferencias químicas que presentan las arcillas detriticas y las de neoformación. En la tabla se recogen las composiciones medias.

	Cal	Dol	Mg	Q+F	Ys	MA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
<b>A</b>	0.8	3.4	0	10.3	0	85.5	48.1	12.8	12.8	1.5	4	0.1	3.2	0.5	17.1
<b>AS</b>	0.7	2.6	0	4.3	0	92.3	58.5	4.9	20.5	1.3	2.7	0.05	1.2	0.2	10.9
<b>MG</b>	6.2	28.2	6.6	7.3	0	51.7	29.6	7.2	16.5	11.8	2.8	0.11	1.8	0.32	29.5
<b>CB</b>	18.1	56	12.5	1.6	0	11.8	8.96	2.45	18.5	26.5	0.96	0.06	0.45	0.11	41.5
<b>SF</b>	0	0	2	3	72	23	7.13	2.22	3.42	28.9	0.7	0.07	0.56	0.06	21.4

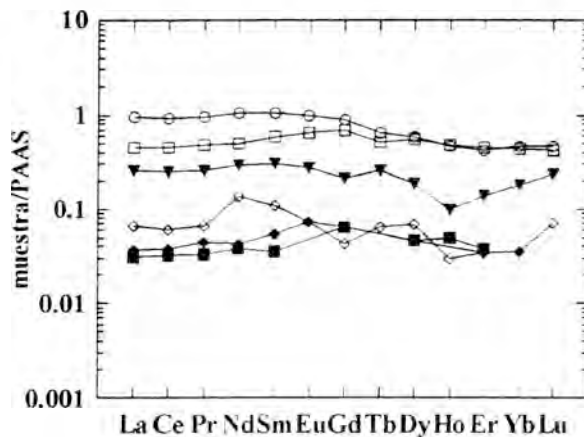
El análisis estadístico de los datos químicos globales de elementos mayores, menores y traza, revela las correlaciones positivas que presenta el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente el SiO<sub>2</sub> (r=0.79), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.91), K<sub>2</sub>O (0.95) y TiO<sub>2</sub> (0.97), lo que permite adscribir estos elementos a la fracción aluminosilicatada detritica arcillosa de los depósitos. Por otra parte el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se correlaciona negativamente con CaO (-0.71), H<sub>2</sub>O (-0.69) y MgO (-0.46), indicando que estos se concentran preferentemente en los depósitos de neoformación, aunque en cantidades minoritarias también están presentes en minerales de la arcilla detriticos, lo que justifica sus menores coeficientes de correlación.

Entre los elementos traza, el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta buenas correlaciones positivas con Ba (0.79), Cr (0.94), V (0.89), Ni (0.87), Zn (0.88), Co (0.85), lantánidos (REE) (0.95), Sc (0.94), Cs (0.89), Rb (0.95), B (0.87), Sb (0.85), Th (0.96), Zr (0.70), Hf (0.90) e Y (0.80), lo que refleja su clara asociación con la fracción detritica arcillosa de las muestras. Del resto de elementos traza, las correlaciones más significativas son las que presenta el Mn con todos los carbonatos, con un factor de r=0.53 frente al porcentaje en dolomita y el del Sr frente al yeso (0.59) y frente al S (0.68) que indica su fijación preferencial en los

sulfatos. El U no presenta una correlación clara, posiblemente debido a la influencia del potencial de oxidación en su comportamiento geoquímico y el Li, aunque no presenta buenos coeficientes de correlación, parece concentrarse relativamente en las rocas arcillosas, en las que, consideradas aisladamente del resto, se correlaciona positivamente con  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ , V, Ni, Zn y Co, y negativamente con MgO (-0.63), lo que sugiere su fijación preferencial en las arcillas no sepiolíticas.

Las correlaciones entre los valores medios de los tipos litológicos establecidos refuerzan notablemente las relaciones comentadas. Así, el Mn y los carbonatos presentan un coeficiente  $r=0.99$ , más elevado que el del Ca, debido a que este elemento se reparte entre los dos tipos de facies evaporíticas, carbonatos y sulfatos. El Na se concentra en las arcillas no sepiolíticas, preferentemente en las ricas en esmectita; el factor de correlación entre Sr y yeso es  $r=0.99$  y el  $P_2O_5$  se correlaciona bien con la sepiolita (0.99).

La distribución de los REE parece estar controlada principalmente por el carácter heredado o neoformado de las fases presentes en los sedimentos.



Leyenda: sepiolita  $\circ$ , arcilla sepiolítica  $\triangle$ , arcillas no sepiolíticas  $\nabla$ , margas  $\square$ , carbonatos  $\triangle$ , sulfatos  $\blacktriangledown$

Los diagramas de los REE de los tipos litológicos establecidos, normalizados a las pizarras PAAS, indican que las arcillas presentan contenidos de lantánidos ligeros (LREE) prácticamente idénticos y en lantánidos pesados (HREE) ligeramente inferiores a los de referencia, esto último posiblemente debido a la mayor movilidad relativa de los HREE en las disoluciones bicarbonatadas por su mayor facilidad de

La situación de los diagramas REE de margas y arcillas sepiolíticas se justifica por los efectos diluyentes de los carbonatos y de la arcilla fibrosa de neoformación, tal como lo prueban los diagramas correspondientes a calcita, yeso y sepiolita que se proyectan en la parte inferior del dibujo, lo que pone de manifiesto la escasa cantidad de estos elementos que poseen las disoluciones continentales y su prácticamente nula participación en los procesos químicos del medio sedimentario (Fleet, 1984; McLennan, 1989). Finalmente, los valores medios de las razones  $La/Sc = 3.2$ ,  $Th/Sc = 1.05$ ,  $La/Ca = 2.7$ ,  $Th/Co = 0.9$  y  $Cr/Th = 5.4$ , de las rocas arcillosas, están dentro de los límites propuestos por Condie & Wronkiewicz (1990) como indicativos de rocas fuente primitivas de composición silícica.

Balashov, Y.A.; Ronov, A.B.; Migdisov, A.A. & Turanskaya, N.V. (1964). *Geochim. Int.*, 5, 951-969

Condie, K.C. & Wronkiewicz, D.J. (1990). *Earth Planet. KSci. Lett.* 97, 256-267.

Fleet, A.J. (1984). *Rare Earth Element Geochemistry*. P. Henderson (ed.), *Developments in Geochemistry*, 2, Elsevier, Amsterdam, 343-373.

McLennan, S.M. (1989). *Mineral. Soc. Am. Rev. Mineral.*, v.21, 169-200.



## DESCOMPOSICION TERMICA DE CAOLINITAS: ESTUDIO POR ATD, DRX, IR Y RAMAN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

J. MEDIN; F. RULL; A. C. PRIETO y A. DEL VALLE

Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 47005-Valladolid.

Se estudian en este trabajo los productos de descomposición obtenidos en el tratamiento a diferentes temperaturas de una caolinita.

Se ha encontrado que estas transformaciones dependen del producto de partida y del proceso térmico seguido, no encontrándose acuerdo en la literatura sobre sus mecanismos.

El estudio del producto inicial mediante DRX evidencia la existencia de cuarzo y moscovita además de caolinita.

Los resultados obtenidos mediante ATD muestran que la deshidroxilación corresponde a un pico endotérmico que aparece entre 400-600 °C dando lugar a una fase altamente desordenada llamada metacaolinita, fase que se mantiene hasta los 800 °C, como se desprende de los estudios de DRX realizados. Entre 900-1.000 °C el ATD revela la existencia de un gran pico exotérmico en el que la metacaolinita se va transformando paulatinamente en una espinela de silicio muy poco cristalina y cuarzo.

El posterior calentamiento de la caolinita a 1.200 °C muestra la transformación hacia mullita y cuarzo.

El objetivo del presente estudio es profundizar en el conocimiento de los procesos que tienen lugar en la transformación de la caolinita mediante DRX, IR, ATD y Raman. Los resultados obtenidos se discuten y comparan con resultados previos de la literatura.

### Referencias

Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. (1967). *Rock-Forming Minerals*. Vol. 3. Sheet Silicates. 195-212. Longmans. London.

Farmer V. C. (1974). *The Infrared Spectra of Minerals*. 476-478, Mineralogical Society, London.

## ANALCITAS EN LAVAS ALCALINAS DEL SINCLINAL DE ALMADEN. ¿ORIGEN PRIMARIO O SECUNDARIO?. IMPLICACIONES PETROGENÉTICAS.

D. MORATA(1) y P. HIGUERAS(2)

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

(2) Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. Universidad de Castilla-La Mancha. 13400 Almadén (Ciudad Real).

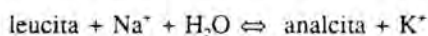
El magmatismo alcalino del Sinclinal de Almadén está representado por depósitos piroclásticos, lavas y sills, que aparecen de forma puntual en el Ordovícico y se generalizan en el Silúrico y Devónico. Las lavas alcalinas de edad Silúrica están constituidas por basanitas/nefelinitas, basaltos olivínicos, basaltos piroxénicos, traquibasaltos, traquiandesitas y traquitas y riolitas como términos más diferenciados. Las basanitas/nefelinitas, menos afectadas por procesos de alteración, están constituidas por fenocritales de olivino (pseudomorfizados por talco+clorita), augita-Ti y analcitas ( $\varnothing = 100-250\mu$ ), en una matriz microcristalina de augita-Ti + plagioclasa + analcita  $\pm$  biotita flogopítica rica en  $TiO_2$  (4.33-6.08%) (Higueras, 1994).

La identificación de la analcita se ha realizado mediante difracción de rayos-X (DRX) así como en microsonda electrónica (EPMA). Composicionalmente, se caracterizan por una gran homogeneidad química, con valores de  $\sum_{cat. monovalentes} / \sum_{cat. monovalentes + divalentes} = 0.90-0.94$ , relación Si/Al variable entre 1.70- 81, y contenidos en FeO < 0.4%. Estos rasgos composicionales se alejan de los establecidos para analcitas ideales, en los que Si/Al = 2.

Las lavas alcalinas presentan valores  $\geq LOI$  elevados (14.04%) como consecuencia de la intensa alteración por carbonatación ( $CO_2 = 10.89\%$ ) e hidratación ( $H_2O^* = 3.15\%$ ) de las mismas. Las bajas proporciones modales de biotita (<1%) no justifican el porcentaje elevado en  $H_2O$  de las lavas, por lo ésta debe haberse incorporado posteriormente a su erupción.

Los estudios experimentales realizados en el sistema cuaternario Ne-Ks-Si- $H_2O$  indican que las condiciones en las que la analcita puede coexistir en equilibrio con un fundido son muy restrictivas en términos de presión ( $P_{H_2O} = 5-12$  kbar), temperatura y composición del fundido, limitando la cristalización primaria de la analcita a magmas hidratados a profundidades de 20-50 km y  $T = 600-660^\circ C$  (Karlsson y Clyton, 1991). Estos valores de P y T suponen serios problemas para invocar un origen ígneo a la presencia de analcita tanto en fenocritales como en la matriz de las lavas efusivas. Además si se admitiese un origen primario para la génesis de estas analcitas se precisarían magmas sobresaturados en  $H_2O$  y, en estas circunstancias, el transporte rápido desde profundidades se traduciría en un volcanismo explosivo.

Una alternativa al origen primario de la analcita es como consecuencia de la transformación subsólidos mediante intercambio iónico a partir de leucita, generando lo que se conoce como analcita tipo-X (Putnis *et al.*, 1994):



Este mecanismo de génesis para la analcita explicaría las características petrográficas de la misma, con desarrollo de abundantes grietas de expansión (observadas mediante imágenes de electrones retrodispersados en el M.E.B.), consecuencia del aumento en

volumen durante el proceso de analcítización. Esta transformación subsólida del feldespatóide podría estar en relación con un proceso de alteración hidrotermal precoz con respecto a los procesos de carbonatación/cloritización descritos por Higuera (1993). Esta alteración hidrotermal precoz (tardimagmática) se traduciría, fundamentalmente, en la pseudomorfosis de olivino por talco y la de leucita por analcita. Las condiciones termodinámicas correspondientes a este proceso serían del orden de unos 700°C y alta  $a_{H_2O}$ .

## Referencias

- Higuera, P. (1993). *in: Current Research in Geology Applied to Ore Deposits*. Fenoll Hach-Alf, Torres-Ruiz & Gervilla (eds.), 131-134.
- Higuera, P. (1994). *Tesis Doctoral, Univ. Granada*, 270 pp.
- Karlsson, H.D. y Clayton, R.N. (1991). *Amer. Mineral.*, 76, 189-199.
- Putnis, A.; Putnis, C. y Giampaolo, C. (1994). *Eur. J. Mineral.*, 6, 627-632.

## LAS PUMPELLYITAS DE LAS ZONAS EXTERNAS DE LAS CORDILLERAS BÉTICAS.

D. MORATA(1); E. PUGA(2) y L. AGUIRRE(3)

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

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. C.S.I.C.-Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. Fuentenueva s/n. 18002 Granada.

(3) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. Casilla 13518, correo 21. Santiago de Chile (Chile).

En las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas la pumpellyita  $\{Ca_2Al_2(Al,Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg)_1[Si_2(O, OH)_7](SiO_4)(OH, O)_3\}$  aparece en las rocas ígneas básicas intercaladas en los sedimentos del Trías Sudibérico (Trías de facies Keuper). Este mineral, propio del metamorfismo de grado bajo a muy bajo (facies ceolitas, prehnita-pumpellyita, pumpellyita-actinolita y esquistos azules), se presenta en cuatro *hábitats* bien definidos: (i) reemplazando plagioclasas; (ii) reemplazando ortopiroxenos; (iii) rellenando fisuras y espacios abiertos; (iv) en la matriz y en posiciones intersticiales. Las fases minerales metamórficas con las que aparece asociada la pumpellyita son: prehnita, epidota, albita, clorita, titanita, actinolita y cuarzo.

Existen diferencias composicionales entre las pumpellyitas procedentes de diferentes afloramientos de las Zonas Externas y, dentro de un mismo afloramiento, entre pumpellyitas procedentes de diferentes microdominios.

Desde un punto de vista de paragenético y composicional, las pumpellyitas presentes en las metabasitas del Trías de Antequera presentan características propias que las diferencian de las pumpellyitas presentes en las metabasitas de otras unidades triásicas de la Cordillera. De hecho, las pumpellyitas del Trías de Antequera se caracterizan por presentar valores de  $Fe_2O_3$  por lo general  $\leq 10\%$ , observándose una relativa homogeneidad composicional entre pumpellyitas de diferentes microdominios, mientras que las pumpellyitas de otras unidades tienen valores de  $Fe_2O_3 > 10\%$ , presentando grandes variaciones de Fe y Al en pumpellyitas en ortopiroxenos y matriz. Estas características composicionales diferenciales son indicativas de un desarrollo en condiciones de metamorfismo ligeramente superior para el caso de las metabasitas del Trías de Antequera.

Por otra parte, la presencia de pumpellyita en determinadas metabasitas y su ausencia en otras, generadas en condiciones similares de metamorfismo es, en ciertos casos, una consecuencia del control composicional de la roca. Así, en las metabasitas toleíticas se desarrolla pumpellyita mientras que en las de afinidad transicional-alcalina aparece actinolita y la pumpellyita está ausente.

Las variaciones químicas de las pumpellyitas dentro de un mismo afloramiento, e incluso dentro de una misma muestra, condicionan las valoraciones termobarométricas del metamorfismo que puedan realizarse en función de la composición de este mineral. Por tanto, se concluye que en determinados casos la composición química de las pumpellyitas puede utilizarse como indicador cualitativo de las condiciones P, T y  $fO_2$  en el metamorfismo de grado bajo a muy bajo, sobre todo de la presión (si se consideran las variaciones composicionales en términos de Al-Fe-Mg). Sin embargo, habrá que tener en cuenta que las aplicaciones geotermobarométricas de este mineral están fuertemente limitadas por:

- grado de *pervasividad* del metamorfismo que es, a su vez, función de la estructura y

textura de la misma (permeabilidad, distribución de poros, etc.), así como de la relación roca/fluido;

- composición química efectiva de la roca;
- composición química del microdominio en el que se desarrolle (caso de la sustitución de fases primarias y de la matriz); y
- cinética de la reacción (que depende, esencialmente, del gradiente térmico)

#### **Agradecimientos**

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto de Investigación 92-0952 y Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía 4072.

## APORTACIÓN DE LA GEOQUÍMICA Y LA GEOCRONOLOGÍA DE ORTOGNEISES AL CONOCIMIENTO DE LA EVOLUCIÓN GEODINÁMICA DEL COMPLEJO DEL MULHACÉN (CORDILLERAS BÉTICAS, SE ESPAÑA)

J. M. NIETO (1), E. PUGA (2) y E. JAGOUTZ (3)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada.

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada.

(3) Max-Planck Institut für Chemie, Abteilung Kosmochemie, Mainz, Germany.

El Complejo del Mulhacén está constituido por la superposición tectónica de una serie de mantos de corrimiento de origen cortical, formados por zócalos pre-alpinos y coberteras mesozoicas, entre los que se encuentra intercalado un manto constituido por rocas de naturaleza ofiolítica, procedentes de un suelo oceánico de edad jurásico-cretácica (Puga et al. 1989; Puga et al. 1993; Tendero et al. 1993). El manto de procedencia oceánica (Manto Ofiolítico) está tectónicamente intercalado entre los denominados Manto de la Caldera (por debajo) y Manto de las Sabinas (por encima). Tanto en el Manto de la Caldera, como en el de las Sabinas existen, intercaladas a diferentes alturas de la serie, rocas ígneas de composición granítica s.l. transformadas a metagranitos y ortogneises como consecuencia del metamorfismo polifásico alpino. Dentro de estas rocas ortoderivadas se pueden diferenciar dos grupos de acuerdo con sus características geoquímicas según la clasificación de Pearce et al. (1984): A) granitos sincolisionales y B) granitos postcolisionales en corteza continental adelgazada.

Los ortogneises del tipo A aparecen en su mayoría intercalados entre micaesquistos grafitosos del zócalo de la Caldera, y conservan en parte estructuras y texturas plutónicas, mientras que los del tipo B se presentan en su mayoría formando parte de la cobertera de las Sabinas, en niveles estratoides de varios centímetros a pocos metros de espesor y gran continuidad lateral indicativos de un origen volcánico.

Ortogneises del tipo A procedentes de Sierra de los Filabres han sido datados por el método Sm/Nd como de edad Carbonífero Superior y por el método Rb/Sr como Pérmico Inferior; ortogneises del tipo B procedentes tanto de Sierra Nevada como de Sierra de los Filabres se han datado como Trias Medio mediante Rb/Sr.

La signatura isotópica del Nd indica un origen netamente cortical para los magmas del grupo A ( $\text{ENd}_T = -6.5$ ), y un origen cortical con influencia mantélica variable para los del grupo B ( $\text{ENd}_T = -2$  a  $+4$ ).

Los datos precedentes permiten deducir una evolución en el contexto geodinámico de génesis del magmatismo ácido representado en el Complejo del Mulhacén que consistiría en el tránsito desde un ambiente sincolisional, durante la orogenia hercínica, hasta un ambiente distensivo en corteza continental adelgazada durante el Trias Inferior.

### Referencias

- Pearce, J. A., Harris, N. B. W. & Tindle, A. G. (1984) *Journal of Petrology*, 25, 956-983.  
Puga, E., Diaz de Federico, A., Bargossi, G. M. & Morten, L. (1989) *Geodinamica Acta*, 3, 17-36.  
Puga, E., Diaz de Federico, A., Molina-Palma, J. F., Nieto, J. M. & Tendero, J. A. (1993) *Ofioliti*, 18, 37-60.  
Tendero, J. A., Martín-Algarra, A., Puga, E. & Diaz de Federico, A. (1993) *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences de Paris*, 316, 1115-1122.

**METASOMATIC ALBITITES IN THE BURGUILLOS DEL CERRO PLUTONIC COMPLEX (SW SPAIN). GEOCHEMICAL FEATURES AND CONSTRAINTS ON THE AGE AND ORIGIN OF THE ALTERATION.**

BACHILLER,N.(1); GALINDO,C.(1); DARBYSHIRE,F.(2) y CASQUET,C.(1)

(1) Dpto de Petrología y Geoquímica. Facultad de Geología. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid

(2) NERC Isotope Geosciences Laboratory. British Geological Survey. Keyworth, Nottingham NG12 5GG, U.K.

Hercynian leucogranites and pegmatites are found as a swarm of dykes and other small intrusions in the Burguillos del Cerro Plutonic Complex (SW Spain). This complex consists of rocks ranging from pyroxene-olivine bearing gabbros to biotite granodiorites. The leucogranites contain some biotite and cordierite; muscovite is found either as a primary mineral - along with tourmaline - in pegmatite pods, or in very minor amounts of probable deuteric origin, in the rocks themselves. Apatite, zircon, monazite and ilmenite are very common accessories. Zones of imprecise morphology formed by albitites seem to be common within the leucogranitic bodies. They consist of quartz and almost pure albite, with some muscovite and abundant apatite, anatase(?) and lesser zircon as accessories. Cataclastic textures are also common. We interpret these rocks as resulting from fluid-rock interaction, on the basis of textural evidence.

The leucogranites show SiO<sub>2</sub> contents in the range 71.3 to 75.6 wt%, and are moderately peraluminous, with ASI values (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O+CaO in moles) of 1.00 - 1.20. Albitites are richer in silica (77.1 to 79.1 wt%), with Na<sub>2</sub>O contents of 5.3 to 7.7%. Leucogranites are LREE - enriched and show negative Eu anomalies. REE patterns of albitites mimic those of leucogranites but do not show significant Eu anomalies.

One albitite and the host leucogranite were compared using the Grant's method (Grant, 1986)(albite concentration vs.leucogranite concentration) on a constant mass basis. The results suggest a minor mobilization of Al, significant losses of Ca, K, Fe and Mg, and gains of Na and Si. Among the minor and trace elements, Ti, P, Ga, Nb and U remain nearly constant, Ba, Pb, Rb, Li, Be and Y decrease and Th, Sc, Sr, and Zr increase. With respect to REE, La, Pr, Sm and Ga remain immobile, Eu and - to a lesser extent - Nd show enrichment, whilst the HREE are slightly depleted.

Leucogranites display a negative  $\epsilon Nd_{330}$  value of -4.0 (reference age is probably close to formation age), and an  $^{87}Sr/^{86}Sr_i$  ratio of 0.709. These values suggest that the leucogranites are crustal derivatives, with processes such as monazite fractionation, being probably involved in their genesis. Albitites display an isotopic signature similar to that of the granites ( $\epsilon Nd_{330} = -4.7$  and  $^{87}Sr/^{86}Sr_{330} = 0.709$ ). It suggests that albitites were derived from fluids in isotopic equilibrium with the host granites. Also, because of the aforementioned Rb and Sr mobility, the similarity of the Sr<sub>i</sub> values implies that the age of the alteration had to be close to that of the magmatic event.

## References

GRANT J.L. (1986).- The isocon Diagram. A simple solution to Gresen's equation for metasomatic alteration. *Econ. Geol.*, 81, p. 1976-1982.

## MINERALOGIA Y GEOQUIMICA DEL GRANITO DE TRUJILLO (CACERES). DISTRIBUCION DEL U EN EL MISMO.

R.M. REGUILON (1); A. ARRIBAS MORENO (2); A. MARTIN-IZARD (3) y J.MANGAS (4)

(1) Dpto de Geología. Universidad de Salamanca. 37008 Salamanca

(2) E.T.S.I.M. Universidad politécnica. Madrid.

(3) Dpto de Geología. Universidad de Oviedo

(4) Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

### Introducción.

El granito de Trujillo se encuentra situado al S.E. de la provincia de Cáceres, tiene forma elíptica, con el eje mayor en dirección N-S y está emplazado de forma discordante en materiales del Complejo Esquisto Grauváquico de edad Vendienne Medio, según las dataciones realizadas por Liñán y Palacios (1983)

### Características petrográficas y mineralógicas.

Las rocas que constituyen el granito son de color claro y tamaño de grano variado. Petrográficamente se han diferenciado tres facies, mas o menos concéntricas, de acuerdo con el contenido y tipo de micas. (Reguilón, 1988).

Facies I, constituida por granitos de dos micas con moscovita dominante y tamaño de grano fino. Facies II, de leucogranitos de dos micas con biotita dominante, tamaño de grano medio a grueso y ocasionalmente carácter porfiroide. Facies III, formada por granitos biotíticos, tamaño de grano grueso a muy grueso y carácter claramente porfiroide.

En su estudio al microscopio se han identificado los siguientes minerales: cuarzo, muy abundante y muy variado en su tamaño y forma, encontrándose a veces secciones hexagonales perfectas macladas según la ley del Brasil, feldespatos potásico (microclina) en cristales hipidiomorfos y alotriomorfos y en general bastante alterado, plagioclasas tipo oligoclasa, biotita y moscovita como minerales esenciales; andalucita, cordierita pinnitizada y muy abundante en la facies III, turmalina, apatito, circón, monacita, rutilo, farmacosiderita, identificada sólo en la facies I, opacos (pirita y arsenopirita) y uraninita como accesorios; y clorita, óxidos de hierro, pinnita y sericita como minerales secundarios.

### Geoquímica.

El estudio geoquímico del granito de Trujillo se ha realizado sobre un total de 91 muestras, recogidas según una malla cuadrada de 1km. en las que se han analizado los elementos mayores y los trazas Ba, Sr, Rb, Zn, Zr, Cu, Y, Sn, Li, U y Th, así como las tierras raras en 11 de dichas muestras.

De dichos análisis se puede deducir que, con respecto a los elementos mayores el granito de Trujillo es rico en SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con valores medios en sus contenidos de 72,5% y 15,20% respectivamente, también es rico en K<sub>2</sub>O con un contenido medio de 4,64% que es algo superior al de Na<sub>2</sub>O con 3,56%, y es pobre en CaO con un valor medio en su contenido de 0,58%, lo que nos indica que se trata de un granito ácido, peraluminico Cerny, (1993), carácter alcalino y pobre en calcio. En relación con los elementos trazas, este granito tiene unos contenidos medios en Rb, Li, Cu, Zn y Sn mayores que los valores atribuidos, a varios granitos mundiales considerados como standards, tal y como puede verse en la tabla 1. El alto contenido en Rb indica que, de acuerdo con la secuencia de diferenciación de El Bouseily y El Sökkary (1975), se trata de un granito altamente evolucionado.

En cuanto a los elementos de tierras raras, todas las muestras analizadas presentan contenidos en general muy bajos, en comparación con los datos recogidos por Herman, (1968) para varios granitos mundiales, hay muy poca diferencia de una facies a otras, siendo la facies I la que tiene los contenidos más bajos y la facies III la que los tiene más altos, sus diagramas son bastantes planos, tienen una fraccionación poco marcada entre las tierras raras ligeras y las pesadas, y en general tienen unas anomalías negativas en Eu poco pronunciadas. Todo ello parece indicar que el granito de Trujillo procede de un magma poco evolucionado.

Hecho que aparentemente está en desacuerdo con los datos proporcionados por los otros elementos trazas, fundamentalmente del Rb. En este sentido y teniendo en cuenta que se trata de granitos peraluminicos; que según autores como: Emmerman et al (1975), Cocherie, (1978), Le Fort, (1981), Cuney et al (1982,83) y Friedrich (1984), sufren un empobrecimiento de las tierras



raras, sobre todo las ligeras en el curso de la diferenciación, que además Koljonen y Rosemberg(1974) han confirmado la disminución del contenido en tierras raras en los últimos estadios evolutivos de un líquido magmático, el granito de Trujillo es un granito altamente evolucionado.

	Rb	Li	Cu	Zn	Sn	U
TRUJILLO	424	102	60.5	79	19.2	8.07
STANDARS	203	40	12	48	3.4	3.9

Tabla 1. Contenidos medios en el granito de Trujillo y granitos Standars de varios elementos trazas.  
**Geoquímica y mineralogía del U.**

El granito de Trujillo posee un contenido medio en uranio de 8,07ppm, superior al dado para diversos granitos mundiales y que es de 3,9 ppm (Rogers y Adams, 1969), siendo la facies III de los granitos biotíticos la que posee los contenidos medios más altos con 8,73ppm, y la facies II de granitos de dos micas con biotita dominante, la que posee los contenidos medios más bajos con 5,44ppm. no ocurre lo mismo con el Th, elemento que tiene gran afinidad geoquímica con el uranio, ya que sus contenidos medios son muy bajos.

Respecto a la mineralogía, se hizo un estudio autoradiográfico con láminas delgadas correspondientes a las muestras que geoquímicamente poseían los valores más altos en uranio, observándose que las zonas con mayor número de impactos correspondían, bien a minerales opacos tipo uraninita Reguilón y otros (1990), a zonas de fracturas con abundantes óxidos de hierro, a minerales tipo monacita y circón. aunque en este último mediante el microscopio electrónico de barrido se detectó muy poco uranio, y en los bordes de algunos minerales como el cuarzo y los feldespatos.

El alto contenido geoquímico del uranio así como su distribución, tanto geoquímica como mineralógica nos indican que se trata de un granito fértil en dicho elemento y como el mismo es fácilmente lixiviable y remobilizable, sería el responsable de la formación de los diversos indicios de uranio que hay en el granito.

## Referencias

- Cerny, P. (1993). Ore deposit models. vol II. pp49-62.  
 Cocherie, A. (1978). Tesis doctoral. Univ. de Rennes.  
 Cuney, M., Friedrich, M., Poty, B., Drin, N., Sheppard, S.M. Y Turpin, L. (1982). Colloque "Geoch. et Petro. des granitoides", Clermon Ferrand.  
 Cuney, M., Le Fort, P. Y Zhi Xiang Wan. (1983) C.R. Symp. Nankin (Rep. Pop. China)  
 El Bouseily, A.M. Y El Sakkary, A.A. (1975). Chemical Geology. 16. pp207-219.  
 Emmerman, R., Daieva, L. Y Schneider, J. (1975). Contrib. Min. Petrol. 52. 267-283.  
 Friedrich, M. (1984). Geol. Geoch. Uranium. Mem. Nancy 5, 361p.  
 Herrmann, A.G. (1968). Con. Min. and Petrol. 17, pp275-314.  
 Koljonen, T. Y Rosemberg, R.J. (1974). Lithos, 7, pp. 249-261.  
 Le Fort, P. (1981). Journal of Geophysical. vol 86, pp1611-1634.  
 Liñan, E. Y Palacios, T. (1983). VIII Reun. del W peninsular. Univ. de Salamanca.  
 Reguilón, R.M. (1988). Tesis Doctoral. Univ. Salamanca.  
 Reguilón, R.M., Arribas, A. Y Martín-Izard, A. (1990). Bol. Soc. Esp. de Min. vol.13.  
 Rogers, J.J. Y Adams, J.A. (1969). Uranium. In Wedepohl (ed). Springer-Verlag. Berlín.

## **EL PROGRAMA DE CRISTALOGRAFÍA IMPARTIDO POR FRANCISCO QUIROGA RODRÍGUEZ (1853-1894) A LOS ALUMNOS DE NATURALES DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE MADRID (1887-1894).**

A. TORRALBA

Delegación de la Consejería de Educación y Ciencia. Cádiz

Francisco Quiroga y Rodríguez nace en 1853 en Aranjuez, donde su padre era Director de la Yeguada Militar y fallece en Madrid en 1894. Realizó los estudios de Licenciatura en Farmacia entre los años 1868- 1871, obteniendo el Grado de Doctor en Farmacia en 1874. Sus primeros años de estudios de Farmacia los simultáneo con los de Ciencias Naturales, licenciándose en 1878 y obteniendo el Doctorado en Ciencias, Sección de Naturales, por la Universidad Central, el 7 de noviembre de 1879.

El trabajo que realizó Quiroga se dividió en dos partes fundamentales. Una fue puramente pedagógica, transmitiendo a sus alumnos lo ya conocido. La otra esfera de su actividad fue la realización de trabajos de investigación en los que se ocupó, fundamentalmente, del conocimiento de la parte mineralógica del globo que habitamos.

En pedagogía recibiría la influencia de Francisco Giner de los Ríos (1839-1915) y en el aspecto científico, en Cristalografía, sus maestros fueron José Macpherson Hemas (1829-1902) y Laureano Calderón y Arana (1847-1894) que había estudiado con Groth en Estrasburgo.

Francisco Giner captó al joven Quiroga para la Institución Libre de Enseñanza (I.L.E.) que creó en 1876. En ella se le encomendaron las enseñanzas de Química y el repaso de Mineralogía. Es el encargado de las excursiones y su firma se hace habitual en el Boletín de la I.L.E. Su labor como investigador la realizó, junto a Macpherson, en la propia I.L.E. en donde realizó preparaciones microscópicas de minerales y rocas que presentó, en 1877 en al Exposición Universal de París. En 1886 fue comisionado, en su calidad de Profesor Ayudante del Museo de Ciencias Naturales y Profesor Auxiliar de la Facultad de Ciencias de la Central, para realizar la exploración científica y comercial del Sáhara occidental que trajo como consecuencia la anexión de ese territorio por España. Para premiar, de alguna manera los servicios prestados, se dotó la Cátedra de Cristalografía de la Facultad de Ciencias de la Central, la primera que se creaba en Europa, a la que opositó, obteniendo la plaza el 12 de septiembre de 1888.

### **I.- EL METODO Y DESARROLLO DEL PROGRAMA DE CRISTALOGRAFÍA**

Opinaba Quiroga que en Cristología, existían dos direcciones, desarrolladas una, por los investigadores franceses, que podría denominarse d e la Cristalografía matemática, de difícil comprensión para los mineralólogos; la otra, la escuela alemana y sus seguidores los ingleses, se habían esforzado por hacerse entender por el mayor número de personas, eliminando en sus trabajos procedimientos matemáticos complicados y sirviéndose casi exclusivamente de una Trigonometría elemental. Estos aspectos son los que presenta la *Physikalische Krystallographie* de Pablo Groth. Por el carácter sencillo y práctico de esta obra fue la elegida por Quiroga para la enseñanza de la Cristalografía a los alumnos de la

## Sección de Ciencias Naturales.

Sin embargo, Quiroga, al desarrollar el temario de la asignatura, que constaba de 59 lecciones, introdujo pequeñas variaciones y que en esencia fueron las siguientes:

1º) El Profesor Groth trataba primero la Cristalografía física y después la geométrica. Quiroga invertía el orden de la exposición de estas dos partes, porque resultan más claras las relaciones que hay entre la forma y simetría de los cristales y sus propiedades ópticas.

2º) Los temas de relaciones de forma y cohesión, magnetismo y electricidad, eran tratados por Quiroga con mayor extensión, siguiendo el *Traité de Cristallographie géométrique et physique* del profesor Mallard.

3º) Desmembraba la sección III del libro del Profesor de Munich, de la siguiente manera: A) Los goniómetros los colocaba a continuación de la Ley de la Constancia de los ángulos diedros. (L. 3º, 4º y 5º). B) La descripción de los refractómetros la realizaba después de estudiar las propiedades de los medios isótropos. (L. 41, 42, 43 y 44). C) Los microscopios petrológicos se describían después de finalizar las propiedades ópticas. (L. 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51 y 52). La preparación de las secciones de los cristales, las colocaba al final de la Cristalografía óptica, porque para hacer dichas secciones hay que tener conocimientos de lo que son los ejes ópticos y sus bisectrices.

### III.- EL PROGRAMA DEL TRABAJO DEL ALUMNO EN EL LABORATORIO

Quiroga tenía el convencimiento de la necesidad del trabajo personal del alumno y no dudaba en afirmar que se podía prescindir de la cátedra, es decir de la lección magistral del Profesor, pero en modo alguno del laboratorio.

Las líneas generales de su programa de prácticas eran las siguientes: A) Antes de meterse en trabajos goniométricos los alumnos debían poseer alguna práctica en el reconocimiento del grado y simetría característico de cada sistema cristalino. B) Después los alumnos debían adquirir el dominio práctico de los diferentes sistemas de representación gráfica de los cristales. C) Luego los alumnos realizaban pruebas con el goniómetro de aplicación y con los de Fuess y Picaut. D) En cuanto a las propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas y químicas de los cristales y las que se referían a la cohesión, se hacía algo, cuando el tiempo alcanzaba.

### Referencias

Ms.[Programa de Cristalografía] 1887 AGO s.d., Madrid [de] Francisco Quiroga y Rodríguez. Leg.16523 "Archivo General de la Administración Civil del Estado".

Calderon, S.(1894): El profesor D. Francisco Quiroga y Rodríguez. *An. Hist. Nat.* XVIII, 150-160.

Fernandez Galiano, E.(1953):D. Francisco Quiroga y Rodríguez, 1853-1894. *Bol. Soc. Esp. Hist. Farm.* IV (15) 126-128.

Macpherson, J. (1894):El trabajo del Profesor Quiroga. *Boletín de la Institución Libre de Enseñanza (B.I.L.E.)*, XVIII, 276-279.

Quiroga, F.(1886):La exploración al Sáhara Occidental. *B.I.L.E.* X, 337-342.

Quiroga, F.(1894):Los trabajos científicos de D. Laureano Calderón. *B.I.L.E.* XVIII, 185-189.

## INFLUENCIA DE ALGUNOS CATIONES MONOVALENTES ( $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ ) SOBRE LA NUCLEACION DE DIFERENTES OXIDOS DE MANGANESO (III, IV)

Y. DIAZ DE MERA; F.J. GARCIA NAVARRO y J.M. ALIA

Deptos. de Química-Física y Edafología.  
E.U.I.T.A., Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

La complejidad estructural de los óxidos de manganeso puede deberse, en parte, a la posibilidad de que la presencia de determinados cationes en el medio de crecimiento module o induzca la aparición de unas u otras fases. Esta hipótesis avanzada y desarrollada por Burns y Burns (1979) y Giovanoli (1980), representa un concepto radicalmente diferente al de *isoestructura*, donde el ion accesorio está controlado por la estructura huesped.

En orden a evaluar experimentalmente la influencia de cationes monovalentes sobre el crecimiento de óxidos de manganeso (III, IV) se ha desarrollado (Diaz de Mera et al, 1994) una metodología general de síntesis, cuyos resultados, desde el punto de vista mineralógico, se presenta aquí.

### Referencias

- Burns, R.G. Y Burns, V.M. (1979). Mineral. Soc. of America Short Course Notes, Vol. 6, pp 1-40.  
Diaz De Mera, Y., García Navarro, F.J. Y Alía, J.M. (1994), 25 Reunión Bienal de la R.S.E.Q., Libro de Resúmenes, p. 184.  
Giovanoli, R. (1980). Geology and Geochemistry of Manganese. E. Schw. Verlag Stuttgart, Vol. 1, pp 159-203.

## **PRIMERAS DATACIONES K-AR DE LAS ROCAS ÍGNEAS DEL CAP DE CREUS (PIRINEOS ORIENTALES): POSIBLE INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA.**

P. ENRIQUE(1); J. SOLÉ(2) y M. DELALOYE(3)

(1) Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica. Universitat de Barcelona.

(2) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits minerals. Universitat de Barcelona.

(3) Département de Minéralogie. Université de Genève.

### **Introducción**

La península del Cap de Creus (Pirineos Orientales) consiste en un conjunto de materiales hercinianos representados por: a) un área de metamorfismo regional progresivo con el desarrollo localizado de migmatitas; b) un conjunto de pequeños stocks de cuarzo-dioritas y granitoides asociados a las migmatitas; c) un extenso conjunto de pegmatitas peri-anatécticas; d) dos plutones sin-tectónicos granodiorítico-tonalíticos (Roses y Rodes) intruídos en la zona de menor grado metamórfico. Todo el conjunto se halla afectado por una deformación tardía que da origen a una red de bandas miloníticas concentradas fundamentalmente en las zonas de mayor grado metamórfico y en las rocas plutónicas. Finalmente cabe destacar que algunos diques básicos cortan claramente las milonitas. No existen hasta la fecha estudios geocronológicos por lo que las relaciones temporales son puramente relativas.

Con el objeto de poder precisar las edades de los diferentes procesos geológicos mencionados hemos realizado un primer estudio de K-Ar preliminar sobre cuatro muestras de rocas ígneas escogidas para poder cubrir el mayor lapso de tiempo posible. Las muestras estudiadas son las siguientes: a) bionita de una cuarzodiorita biotítico-horbléndica correspondiente a un stock del área migmatítica de los alrededores de Volt Andrau (la composición modal de dicha roca es la siguiente: cuarzo 7.6, feldespato potásico 0, plagioclasa 47.6, biotita 25.3, anfíbol 13.2, apatito 0.7, circón 0.23, ilmenita 0.6, esfena 2.41, clinozoisita 2.1, clorita 0.1.); b) anfíbol de la roca anterior; c) moscovita de una pegmatita intruída en la zona de la cordierita-andalucita y d) muestra de roca total de un dique de diabasa de grano fino (plagioclasa, augita y olivino) intrusivo en una milonita del plutón de Roses.

### **Geocronología**

El conjunto de edades obtenidas se detalla en la tabla 1. Es de destacar que no se ha obtenido ninguna edad superior a 231 Ma pese a que la cuarzodiorita y la pegmatita son indiscutiblemente de edad herciniana. En nuestra opinión los datos deben interpretarse de la siguiente manera. La edad K-Ar de la biotita de la cuarzodiorita E3-23 indicaría una pérdida total o parcial del argón radiogénico a una edad igual o inferior a 85 Ma. El análisis del anfíbol de la misma roca muestra una edad bastante superior a la biotita, 185 Ma. Esta última edad debe interpretarse como una edad mínima (no máxima como en el caso anterior), ya que el contenido en potasio del concentrado mineral (1.44%) es superior al valor máximo medido por microsonda electrónica (~0.7%) en los mismos anfíboles. Esta diferencia es debida a la existencia de inclusiones de biotita. Teniendo en cuenta los análisis de microsonda y los valores expuestos en la tabla 1 puede calcularse que el anfíbol tiene cerca de un 10% de inclusiones de biotita y por lo tanto su edad sin inclusiones debe ser mayor que el valor encontrado. El análisis de la moscovita de la pegmatita CCR-6 indicaría una pérdida parcial de argón a una edad igual o inferior a 231 Ma. Finalmente, la diabasa E4-3 tiene una edad muy imprecisa, debido a su gran contenido de argón

atmosférico, por lo que solamente puede indicarse que se trata de una roca cenozoica.

*Tabla 1. Análisis K-Ar de rocas ígneas del Cap de Creus.*

Muestra	Mineral	%K	<sup>40</sup> Ar rad. (moles/g)	%Ar rad.	Edad (Ma)
E3-23	Biotita	6.40	$9.662 \cdot 10^{-10}$	90.3	85 ± 2
E3-23	Anfíbol	1.44	$4.875 \cdot 10^{-11}$	95.4	185 ± 4
CCR-6	Moscovita	8.36	$3.572 \cdot 10^{-9}$	90.3	231 ± 5
E4-3	Roca Total	1.45	$8.7 \cdot 10^{-11}$	5	~30

### Conclusiones

De los datos obtenidos puede deducirse que las rocas hercinianas analizadas han sufrido una pérdida de argón radiogénico posterior a su edad de emplazamiento. La solución más probable, teniendo en cuenta los datos disponibles, implicaría la abertura del sistema K-Ar a una edad igual o inferior a la edad del mineral con temperatura de bloqueo de Ar más baja, en este caso la biotita. Esto significa que existe algún fenómeno térmicamente importante de edad alpina que ha afectado a esta región. Las edades superiores a 85 Ma (e inferiores a la edad de emplazamiento herciniana) se interpretarían como pérdidas parciales de Ar. En el caso concreto de la moscovita y anfíbol analizados, sus edades aparentes más altas que la biotita podrían ser debidas a su mayor temperatura de bloqueo. El hecho de que la moscovita, con una temperatura de bloqueo superior a la de la biotita, esté afectada, implica que se ha sobrepasado la temperatura de bloqueo de la biotita. En este caso la biotita podría haber perdido la totalidad de su Ar radiogénico, indicando la edad de dicho evento térmico, que supondría unas temperaturas en el área estudiada de al menos 300°C.

Este resultado sería compatible con la interpretación propuesta por Monié et al. (1994) en el granito de Millas (Pirineos orientales). Estos autores sugieren que la formación de las milonitas pudo ser simultánea al metamorfismo de alta temperatura de edad cretácea desarrollado en las cuencas mesozoicas nordpirenaicas.

La edad del dique de diabasa, que se había considerado como un punto de referencia importante para deducir la edad de las milonitas a las que corta, no puede dar ninguna información ya que es de edad cenozoica. No podemos pues descartar que las milonitas fueran originariamente de edad herciniana y hubieran sido removilizadas en el Cretácico o incluso el terciario, tal como sugieren los autores citados.

El trabajo de campo ha sido financiado por el proyecto de la DGYCIT PB 91-0477. Los análisis de Ar se han realizado en el Departamento de Mineralogía de la Universidad de Ginebra. Los análisis de K se han realizado en los "Serveis Científico-Tècnics" de la Universitat de Barcelona utilizando fluorescencia de rayos X en perlas a dilución 1:120 con patrones especialmente preparados para medir dicho elemento.

### Referencias

Monié, P., Soliva, J., Brunel, M., Maluski, H. (1994): Les cisaillements mylonitiques du granite de Millas (Pyrénées, France). Age Crétacé <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar et interprétation tectonique. Bull. Soc. géol. France, 6:559-571.

## TIPOLOGIA Y ORIGEN DEL GRANATE EN LAS ANATEXITAS DE GRANO FINO DEL DOMO DEL TORMES (SALAMANCA Y ZAMORA)

M. LOPEZ PLAZA, F.J. LOPEZ MORO y J.C. GONZALO

Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca. Plaza de los Caídos s/n. 37008 Salamanca.

Las anatexitas de grano fino constituyen un litotipo muy extendido en el Domo del Tormes (NO de Salamanca y SO de Zamora). Comprende leucogneises migmatíticos, metatexitas y leucogranitos de grano fino. Estas rocas aparecen a menudo en paso gradual de unas a otras, como consecuencia del proceso anatético. El rasgo textural más significativo de este conjunto litológico es su tamaño de grano fino, aunque es perceptible un aumento desde los gneises a los granitos relacionados (GONZALO et al, 1994).

Otro rasgo petrográfico característico es la presencia de granate, que es siempre de composición almandino-espessartina. Sus características texturales y composicionales difieren relativamente según las rocas consideradas, estableciéndose los siguientes tipos:

**Tipo I** en leucogneises con incipiente grado de migmatización. La roca contiene silimanita, como mineral metamórfico pre-anatético, y la asociación andalucita-feldespato potásico indicativa de las condiciones de baja presión del proceso anatético. El granate se presenta unas veces en cristales con carácter de pre-cinematismo con un núcleo rico en inclusiones, y otras veces en cristales xenomorfos asociados al feldespato potásico. Composicionalmente son los granates más pobres en manganeso, cuya distribución indica un leve zonado inverso, con valores en el núcleo poiquiloblástico comprendidos entre 8-9 % de espessartina, y alrededor del 10% en el borde.

**Tipo II** en leucogneises con pegmatitas y aplitas en zonas de cizalla. El granate aparece en cristales xenomorfos. Se trata del tipo con valores más altos de manganeso ( $\text{Esp}_{30}$ ) y más bajos en hierro ( $\text{Alm}_{66}$ ). Aparentemente no muestran ningún tipo de zonación.

**Tipo III** en gneises metatexiticos. El granate se presenta de dos maneras diferentes: en cristales idiomorfos o subidiomorfos dentro del leucosome rico en feldespato potásico y cuarzo (subtipo III a), o bien, en cristales subidiomorfos o xenomorfos dentro del mesosome (subtipo III b) y acompañados de biotita recristalizada. Composicionalmente muestran una zonación inversa, con un núcleo más rico en almandino ( $\text{Alm}_{80}$   $\text{Esp}_{13}$ ) y un borde enriquecido en manganeso ( $\text{Alm}_{73}$   $\text{Esp}_{22}$ ).

**Tipo IV** en leucogranitos. El granate aparece en cristales esqueléticos formando nódulos rodeados de una porción hololeucocrática (subtipo IVa). Otras veces el granate forma parte de una estructura concéntrica, en la que se sucede una banda de silimanita moscovitizada y otra granatífera, culminando el centro con una porción granítica pegmatoide (subtipo IVb). Composicionalmente no muestran zonación aparente, y sus valores permanecen constantes en torno a  $\text{Alm}_{76}$   $\text{Esp}_{20}$ .

Típicamente el zonado inverso de los granates con enriquecimiento en manganeso hacia el borde indica que se trata de cristales relictos retrogradados, como podría apoyarlo el hecho de aparecer en algunos casos un núcleo rico en inclusiones. La ausencia de zonación para algunos tipos se explica por procesos intensos de difusión que podrían darse en las condiciones anatéticas de mayor temperatura (tipo IV). También la disponibilidad de fluidos

existente en las zonas de cizalla es coherente con una intensa difusión y homogeneización del manganeso en el granate (tipo II).

No obstante, el hecho de aparecer a veces un núcleo rico en inclusiones podría indicar dos episodios de formación del granate correspondientes a los dos principales eventos metamórficos del área. La retrogradación de posibles cristales relictos de granate no sería incompatible con la formación durante el proceso anatéctico de un leucosome con nuevos cristales de granate acompañados de feldespato potásico, productos ambos de la transformación de biotita y silimanita. La termometría sobre el par granate-biotita sugiere temperaturas *subsolidus* para esta transformación, aunque superiores a 600 °C para el caso de los leucogranitos.

## Referencias

Gonzalo, J.C.; Lopez Plaza, M.; Dominguez Vadillo, A. Y Lopez Moro, F.J. (1994), Bol. Geol. y Min. Vol. 105-4. 397-411.



## **UTILIDAD DE LA MINERALOGÍA EN EL ANÁLISIS DE CUENCAS. APLICACIÓN A LA CUENCA DE LORCA (MURCIA).**

F. GUILLÉN MONDEJAR(1), R. ARANA(1), M<sup>a</sup>.T. FERNÁNDEZ(1), F. LÓPEZ AGUAYO(2) y M.A. MANCHEÑO(1).

(1) Dpto. Q<sup>a</sup> Agrícola, Geología y Edafología. Fac. de Química, Univ. de Murcia, Apdo 4.021. 30071-MURCIA.

(2) Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica y Petrología y Geoquímica. Fac. de Ciencias del Mar. Univ. de Cádiz. Apdo 40. 11510-Puerto Real (Cádiz).

En el proyecto de la DGICYT n<sup>o</sup> PB89-0350 (ya concluido) se estudió la cuenca neógena de Lorca que se encuentra dividida en cinco unidades tectosedimentarias que van desde el Burdigaliense superior al Plioceno (Guillén Mondejar, 1994). El objetivo principal de este trabajo era contrastar el análisis mineralógico aplicado al estudio de la cuenca con los más usuales y clásicos de carácter estratigráfico, tectónico y sedimentológico.

La hipótesis de partida fue suponer las unidades presentes en la cuenca relacionadas con acontecimientos aloclícos primarios (tectónicos, climáticos, etc.) y que sus límites deberían estar definidos por discontinuidades estratigráficas. En esta situación, la evolución de los minerales tanto de la arcilla como de la muestra total y de la fracción arena debía estar controlada por cambios, bien en el área de depósito durante la sedimentación o en las áreas fuente que aportan los materiales acumulados.

Los resultados obtenidos no sólo avalan esta hipótesis sino que han aportado datos complementarios al análisis tectosedimentario. Así, han permitido determinar la naturaleza y distancia del área fuente de los sedimentos, dirección de aportes, procesos sufridos durante el transporte, climatología, etc.. Asimismo, se ha podido establecer una delimitación de las provincias petrológico-sedimentarias.

La metodología del trabajo consistió en el estudio por difracción de rayos-X y microscopía óptica de más de 300 muestras seleccionadas de 17 series estratigráficas y su posterior tratamiento estadístico: análisis de componentes principales en modo-R y en modo-Q.

El estudio de la minealogía global, llevado a cabo por difracción de rayos-X y lámina delgada (Guillén Mondejar et al., 1994 y en prensa), ha permitido conocer las asociaciones mineralógicas de cada unidad, constatándose que en unas predominan los procesos siliciclásticos y en otras los químicos de naturaleza carbonatada. También se han podido identificar procesos erosivos en las unidades inferiores: la presencia de yeso y dolomita (detríticos) en la UTS-5 pone de manifiesto una erosión de la unidad salina infrayacente. Asimismo se han podido reconocer distintos ambientes sedimentarios dentro de una misma formación así como procesos de aislamiento de la cuenca como se deduce de la menor cantidad de filosilicatos en la UTS-3. Otro aspecto importante que ha resultado de este estudio es el conocimiento del origen de los minerales mayoritarios y la identificación de fenómenos de diagénesis temprana y tardía de algunos de ellos.

El análisis de la distribución de los minerales pesados de las areniscas de la cuenca, su morfología, asociaciones minerales y relaciones mutuas ha puesto de manifiesto diferencias

significativas entre las distintas UTS e incluso entre formaciones dentro de una misma unidad. Del mismo modo, ha permitido conocer las posibles áreas fuente y los procesos de transporte en cada unidad tectosedimentaria, incluso se ha podido definir la litología de zonas antiguamente emergidas ahora ocupadas por el río Guadalentín. La mayoría de los minerales son de origen metamórfico, y la presencia conjunta de minerales ultraestables y metaestables indica que han existido pocos ciclos sedimentarios en la cuenca.

Las diferencias cualitativas y sobre todo cuantitativas en la mineralogía de arcillas en las distintas UTS han hecho posible delimitar cartográficamente algunas unidades tectosedimentarias. Las relaciones entre los minerales así como el cálculo de parámetros cristalinos han dado a conocer el origen de los minerales de la arcilla. De este modo se sugiere que la mica, clorita y caolinita son heredadas, mientras que la esmectita puede ser de transformación, neoformación o incluso heredada en la UTS-1. Asimismo, la mayor cristalinidad de las micas en las UTS-1 y 4 parece indicar condiciones de rextasia mayores a las demás unidades, menor lejanía del área fuente y/o un rejuvenecimiento de los relieves adyacentes. Por otro lado, la presencia de caolinita en las UTS-2 y 3 indican la existencia durante el Tortoniense de áreas fuente con paleosuelos formados en un clima cálido y húmedo, e incluso al ser un mineral escaso se puede relacionar también con una geomorfología abrupta en las áreas continentales de aquella época que impediría el desarrollo generalizado de suelos maduros.

Como resumen de las aportaciones señaladas se puede afirmar que el estudio mineralógico ha constituido una herramienta muy valiosa en el análisis de la cuenca de Lorca, ya que ha permitido obtener resultados complementarios y confirmatorios del estudio tectosedimentario. La utilización conjunta de estos dos métodos de estudio permite, por tanto, alcanzar un conocimiento más completo de los acontecimientos acaecidos en una cuenca y una interpretación más precisa de su evolución espacio-temporal.

## Referencias

- Guillén Mondéjar, F. (1.994): *La evolución espacio-temporal de la Cuenca de Lorca (Murcia). Aspectos Geológicos y Mineralógicos*. Tesis doctoral, Univ. de Murcia, 467 p.
- Guillén Mondéjar, F., Arana, R. y López Aguayo, F. (1.994). Mineralogía de las unidades tectosedimentarias diferenciadas en la cuenca neógena de Lorca (Murcia). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 17-1: 129-130.
- Guillén Mondéjar, F.; Arana, R.; Mancheño Jiménez, M.A. y López Aguayo, F. (en prensa); Composición y génesis de los materiales representados en la Cuenca de Lorca (Murcia). *Bol. Soc. Esp. Min.*

## MINERALIZACIONES DE EPIDOTA EN ALBATERA (ALICANTE).

R. ARANA, F. GUILLÉN-MONDÉJAR, J.M. HERNÁNDEZ y A. DEL RAMO

Dpto. Q<sup>a</sup> Agrícola, Geología y Edafología. Fac. de Química, Univ. de Murcia, Apdo 4.021. 30071-MURCIA.

Las mineralizaciones de epidota se encuentran en la cantera de los Serranos dentro del Cabezo Negro de Albatera (Alicante), formado en gran parte por rocas ofíticas triásicas del Dominio Subbético. En general, se trata de antiguas doleritas o andesitas muy alteradas intercaladas en dolomías oscuras triásicas en cuyo contacto se observa un ligero metamorfismo en bandas carbonatadas de algunos centímetros. También se encuentran anfibolitas cuarcíticas con epidota y restos de ilmenita transformada en esfena (Montenat y Azema, 1975). Tanto las dolomías como las rocas eruptivas básicas aparecen englobadas en margas abigarradas con yesos (facies Keuper), que conforman un conjunto poco resistente y plástico implicado en el corrimiento de los materiales subbéticos. Al norte de este conjunto aparece una potente formación constituida por arenas, conglomerados y calizas bioclásticas del Tortonense superior. Los afloramientos de rocas eruptivas son muy abundantes y de tamaño muy variable, desde unos metros hasta más de un centenar. La cantera de los Serranos se viene explotando para áridos desde los últimos años y el arranque con explosivos pone al descubierto una gran diversidad de minerales, entre los que destaca la epidota tanto por su morfología como por su tonalidad verde amarillenta característica.

La existencia de un débil metamorfismo de contacto en las rocas encajantes es congruente con la hipótesis de Kampschuur (1972) en el sentido de que la intrusión del material ígneo se realizó en sedimentos no consolidados, lo que implica una edad triásica para las ofitas, similar a la supuesta para las rocas encajantes. La paragénesis magmática inicial corresponde a la de una diabasa con textura subofítica formada por plagioclasa cálcica, clinopiroxenos, hornblenda marrón, intercrecimientos granofídicos de cuarzo y feldespato potásico, biotita y menas metálicas, principalmente magnetita, titanomagnetita e ilmenita, según las muestras. En conjunto estas rocas eruptivas básicas presentan una acusada tectonización con desarrollo de varios sistemas de fracturas verticales o de elevado ángulo y gran continuidad, en buena parte rellenas por una asociación compleja formada en un proceso hidrotermal generalizado en estas rocas. En otros casos la mineralización aparece en pequeñas cavidades en estas rocas. La secuencia está constituida por actinolita, hornblenda actinolítica, clorita, talco, prehnita, hidrogrossularia, clorita y ceolitas. Ocasionalmente se encuentran rellenos mineralizados por hematites, piritita, calcopiritita, arsenopiritita, cobres grises y fases secundarias de alteración con un espesor centimétrico (Jaén García, 1987). En este trabajo se ofrecen los principales datos de la epidota, una de las especies más características de estas manifestaciones hidrotermales.

Se ha efectuado un estudio mineralógico de varias muestras de epidota de este afloramiento mediante DRX, FRX, microscopía de luz transmitida y análisis químico.

La epidota de la cantera de Los Serranos corresponde a una clinzoisita, con una tonalidad verde oscuro a verde amarillenta, en cristales radiales, prismáticos y fibrosos con una marcada gradación de tamaño tapizando superficies de fractura. Los principales minerales acompañantes son:

Hornblenda actinolítica, en cristales de color marrón a gris azulado con hábito prismático y dimensiones que llegan a los 3 cm de largo y 0,5 de ancho.

Prehnita de color blanco a verde claro, en concreciones arriñonadas y nodulosas con estructura fibroso-radiada y un tamaño de hasta 5 cm.

Granates de color negro a negro-rojizo, en rombododecaedros perfectos y dimensiones que oscilan entre un milímetro y varios centímetros, en general aislados unos de otros y rodeados por la roca ofítica, por prehnita o, en la superficies de las oquedades, cubiertos por una pátina de epidota. Corresponden a una hidrogrossularia.

Cuarzo incoloro de tamaño variable entre 1 cm y 5 cm, en cristales aislados o en agrupaciones paralelas sobre superficies de fractura y en general sobre la epidota.

Calcita incolora con un tamaño entre uno y seis centímetros, hábito romboédrico y exfoliación perfecta.

Calcopirita en cristales aislados formados por combinación de prisma y bipirámide, aunque también se encuentran con hábito tetraédrico, alterados en superficie y con un tamaño milimétrico a centimétrico. Aparece, normalmente junto a la epidota.

Tras una descripción de los aspectos morfológicos y cristalquímicos de la epidota se hace un estudio global de las asociaciones minerales representadas, los principales episodios mineralizantes y los diferentes procesos de transformación desarrollados, tanto en lo que afecta a las rocas básicas como a las mineralizaciones hidrotermales asociadas.

## Referencias

- Montenat, Ch. y Azema, J. (1975): *Mapa y memoria de la Hoja de Fortuna (892) del Mapa Nacional a escala 1:50.000*, IGME. Madrid. Geológico
- Jaén García, M. (1987): *Estudio de los productos de alteración de algunos afloramientos de ofíticas del sureste de España*. Tesis Fac. Ciencias Univ. Murcia, 204 pp. r o c a s
- Kampschuur, W. (1972): Geology of the Sierra de Carrascoy (SE Spain) with emphasis on polyphase deformation. *GUA Papers* 4-1, 114 pp. a l p i n e

## ALTERACIÓN DE MATERIALES EN LA COLEGIATA DE SAN PATRICIO (LORCA, MURCIA)

J.M. HERNÁNDEZ, M.A. MANCHEÑO, R. ARANA y M.T. FERNÁNDEZ

Dpto. Q<sup>a</sup> Agrícola, Geología y Edafología. Fac. de Química. Univ. de Murcia. Apdo. 4021. 30071-MURCIA

La colegiata de San Patricio es el monumento religioso más importante de la ciudad de Lorca y fue construida entre 1533 y 1704 con una mezcla admirable de elementos renacentistas y barrocos. Está formada por tres naves y una torre adosada, construida en su totalidad con obra de sillería y numerosos adornos propios de su estilo arquitectónico.

Los sillares están realizados con roca extraída de las tres canteras principales que abastecieron las construcciones de la ciudad y que se encuentran al noroeste de la misma: Angosto del Río, Los Pilones y Murviedro (Hernández et al., 1994), localizadas en la unidad de la Tercia, perteneciente a la serie miocénica de la cuenca de Lorca, que reposa sobre un sustrato bético indiferenciado (Pérez Lorente et al., 1992; Rodríguez Estrella et al., 1992; Mancheño Jiménez et al., 1992). Esta unidad comprende dos formaciones, una de calcarenitas con intercalaciones de margas con una potencia entre 15 y 100 m, rica en ostreoides, erizos, bivalvos y gasterópodos que denotan un depósito marino epicontinental. Los niveles margosos presentan microfauna planctónica con *N. humerosa* (Tortoniense). La formación superior está formada por margas amarillentas y azuladas con intercalaciones arenosas y niveles de yesos y de conglomerados. Los niveles margosos contienen *Neogloboquadrina* y formas más evolucionadas de *N. humerosa* (Tortoniense superior a Messiniense inferior).

Las rocas más empleadas en los sillares y paramentos de la colegiata son calcarenitas bioclásticas que se diferencian principalmente por su tonalidad y abundancia de restos fósiles:

Una de color beige claro (5 Y 8/2 en la tabla de colores Munsell) utilizada para la construcción de muros y contrafuertes, constituida por calcita (>80 %), cuarzo y cantidades menores de dolomita y yeso, que al microscopio aparece como una microesparita muy porosa con pequeños granos de cuarzo detrítico, cristales aciculares de moscovita y haces fibrosos de clorita. Estas rocas contienen abundante microfauna y muestran una elevada porosidad, con numerosas cavidades de tamaño variable en buena parte conectadas y cuyos bordes aparecen rellenos por depósitos tardíos de calcita. Son los materiales que a simple vista manifiestan un mayor grado de alteración, acompañada de una pérdida de compacidad.

La otra, utilizada en el atrio y basamentos corresponde a una bioesparita con intraclasto de color rojizo (2,5 YR 6/4 a 10R 5/4), constituida por calcita, cuarzo, algo de dolomita, yeso y filosilicatos (moscovita y clorita); al microscopio se observa una proporción muy superior en fósiles, sobre todo lamelibranquios y gasterópodos parcialmente rediseñados y una porosidad relativamente baja. Presenta numerosos fragmentos líticos mineralizados, sobre todo de esquistos y cuarzitas, así como una fuerte impregnación de oxihidróxidos de hierro, responsable de la coloración pardo-rojiza que muestra a simple vista. En superficie esta roca presenta una alteración evidente, con recubrimientos arcillosos y pátinas de óxidos de hierro.

Tras una caracterización microscópica y difractométrica de las rocas carbonatadas de la colegiata de San Patricio, en este trabajo se realiza un estudio de los principales procesos de alteración que afectan a estos materiales con mapas diagnósticos de daños y se aborda asimismo el análisis de los principales sistemas de fracturas y grietas que muestran diversas zonas del monumento, en buena parte relacionadas con la actividad neotectónica que se observa en este sector de la ciudad y que afecta igualmente a otros edificios próximos.

Los principales tipos de alteraciones se relacionan con la naturaleza de las rocas y entre ellas se pueden diferenciar los siguientes:

Alteración diferencial en las calcarenitas derivada de la disolución progresiva del cemento carbonatado, hecho que se favorece por las condiciones climatológicas locales.

Alteración antropogénica originada por diversas actuaciones previas en el monumento.

Bioalteraciones, producidas principalmente por la acción de plantas inferiores.

Descomposición, con formación de sulfatos hidratados y minerales de la arcilla.

Decohesión, con pérdida importante de la compacidad de la roca.

Finalmente se pueden citar otras formas diversas de alteración relacionadas con la pérdida parcial del material original, como acanaladuras, estriaciones, alveolización, picado, excavaciones y otras similares.

## Referencias

- Hernández, J.M.; Mancheño, M.A.; Fernández, M.T. y Arana, R. (1994). Estudio de las canteras de procedencia de la roca monumental de Lorca (Murcia). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 17-1, 43-44.
- Pérez Lorente, F.; Rodríguez Estrella, T.; Serrano, F.; Mancheño, M.A.; Guillén Mondéjar, F.; Arana, R.; López Aguayo, F. y Fernández Tapia, M.T. (1992). Contribución a la bioestratigrafía de la cuenca de Lorca (Murcia). *Actas III Congr. Geológ. de España*, I, 185-190.
- Rodríguez Estrella, T.; Mancheño, M.A.; Guillén Mondéjar, F.; López Aguayo, F.; Arana, R.; Fernández Tapia, M.T. y Serrano, F. (1992). Tectónica y sedimentación neógena en la cuenca de Lorca (Murcia). *Actas III Congr. Geológ. de España*, I, 201-206.

## AFLORAMIENTOS DE SÍLEX EN EL MUNICIPIO DE LORCA (MURCIA). MINERALOGÍA Y GÉNESIS.

F. GUILLÉN-MONDÉJAR(1); R. ARANA CASTILLO(1) y F. PÉREZ LORENTE(2).

(1) Dpto. de Q<sup>a</sup> Agrícola, Geología y Edafología. Fac. de Química, Univ. de Murcia, Apdo 4021. 30071-Murcia.

(2) Dpto. de Química, Univ. de la Rioja. C/ Obispo Bustamante,3. 26001-LOGROÑO.

El estudio de la Cuenca neógena de Lorca a través del proyecto PB89-0350 de la DGICYT ha permitido conocer dos afloramientos de sílex: sílex de la Serrata y sílex de Pinoso.

**Afloramiento de La Serrata:** Se encuentra a techo de la formación margosa de Carivete incluida dentro de la UTS-3 (Tortonense superior alto) de la Cuenca neógena de Lorca (Guillén Mondéjar, 1.994), dentro de la serie preevaporítica constituida por niveles de sílex, "paper shale" con diatomitas, pizarras bituminosas (*oil shale*) y calizas estromatolíticas con nódulos de azufre.

Mineralógicamente se trata de ópalo CT y la mayor intensidad en el difractograma de rayos-X del pico a 4,11 Å sugiere que se trata de fases desordenadas de interestratificados cristobalita-tridimita de baja temperatura. Se puede encontrar a lo largo de La Serrata con dos morfologías muy distintas:

1<sup>a</sup>. Formando láminas milimétricas de color gris-negruzco que dan lugar a niveles muy continuos de espesor variable pero que no superan los 10 cm. Estos niveles se han encontrado tanto en la base del cerro de La Serrata como aguas abajo de la Rambla de Lébor, en materiales similares de la Cuenca del Río Guadalentín, lo que indica una gran extensión espacial de estos depósitos en el tránsito Tortonense-Messiniense.

2<sup>a</sup>. Formando nódulos arriñonados de uno a dos centímetros de diámetro, de color blanco a gris claro en superficie y negros en el interior. Se han encontrado con esta morfología en la Cañada Hondo, al norte de la Sierra de la Tercia.

De las dos texturas presentes en los afloramientos de ópalo CT de la Serrata, la primera se supone que es primaria, ya que se dispone de una forma similar a las diatomitas que la rodean, habiendo sufrido por tanto, tan sólo una transformación de ópalo A (amorfo) a ópalo CT, mientras que la segunda se originaría posteriormente por la evolución diagenética del ópalo inicial mediante lixiviado y reprecipitación de la sílice. Debido a que estos afloramientos se dan en unas condiciones preevaporíticas, en donde la hidrólisis en los relieves béticos y subbéticos no fue importante, y al no haberse encontrado afloramientos volcánicos, ni productos degradados de la transformación diagenética de las arcillas que deberían haber liberado sílice, se piensa que la fuente de las disoluciones silíceas serían las mismas aguas del fondo marino. El sílex laminado se originó hace unos siete millones de años debido a los siguientes hechos: Al final del Tortonense la Cuenca de Lorca fue perdiendo, paulatinamente, el carácter de mar abierto para pasar a un medio de plataforma confinada, con desarrollo de *lagoons* y márgenes con edificios coralinos con entrada de abanicos deltaicos. En el medio acuoso aparecieron picnoclinas estables con cuerpos inferiores densos y concentrados, desprovistos de oxígeno donde se alcanzarían condiciones de medio euxínico (con presencia de SH<sub>2</sub>) necesarias para el depósito de las pizarras bituminosas y del complejo azufroso. La intensa actividad sulfato-reductora de origen bacteriana originó parte de los carbonatos y del azufre que pudo inhibir a su vez la sedimentación masiva de sulfato cálcico en el fondo. La presencia de diatomitas indica

aguas ricas en sílice, con aportes abundantes de nutrientes, no tóxicas y donde los aportes de terrígenos en el centro de la cuenca serían escasos. La muerte anual de diatomeas, dio lugar a la acumulación de las frústulas en el fondo, con una velocidad de sedimentación alta que facilitó la conservación de los caparzones silíceos (ricos en ópalo A) y su posterior transformación a ópalo CT.

**Afloramiento de Pinoso.** Se encuentra en los relieves que limitan a la Cuenca de Lorca por su borde noroeste en lo alto de una ladera orientada al sureste a unos 650 m de altura. Aparece en facies que pertenecen al dominio Subbético interno de la Cordilleras Béticas, concretamente dentro de la unidad de la Alquería (Kampschuur, 1.974). Se trata de una serie de 700 m de calizas con intercalaciones margosas y arenosas del Eoceno superior-Oligoceno superior, con dirección N50°E y buzamientos de 20° hacia el NE donde aparecen importantes estructuras sinsedimentarias como *slumpings* y brechas intraformacionales.

El sílex se presenta entre las calizas en nódulos esféricos y elipsoidales que alcanzan hasta 25 cm de diámetro en algunos casos, con fractura concoidea (*flint s.s.*) color marrón y en ocasiones blanco debido a procesos de alteración. Algunas de estas bolsadas de sílex han sido extraídas en tiempos prehistóricos quedando así sólo las oquedades dentro de la roca caliza. El estudio por difracción de rayos X indica que se trata de nódulos compuestos por cuarzo- $\alpha$  de baja temperatura y pequeñas cantidades de dolomita. En lámina delgada se observa una matriz de cuarzo criptocristalino con intercalaciones de agregados fibrosos de calcedonia y venas de cuarzo microcristalino. Esta matriz está muy recubierta de productos de alteración: cristales anhédricos de carbonatos, (aunque a veces se observan pequeñas formas romboédricas) y recubrimientos de óxidos de hierro. Se originó por la evolución diagenética del ópalo inicial formado en distintos procesos orgánicos y/o inorgánicos que dieron lugar a la concentración de sílice en las aguas marinas y sedimentos del Eoceno-Oligoceno, de forma que el lixiviado y reprecipitación de la misma durante la diagénesis darían lugar a los nódulos ahora presentes.

Este afloramiento tiene una gran importancia ya que, además de su pureza y tamaño de los nódulos, se trata de una cantera y mina prehistórica de sílex que abastecía a los distintos asentamientos humanos de la zona como el del Cerro de las Viñas (Ayala et al. 1.995). Desde este punto de vista, actualmente se están haciendo trabajos multidisciplinarios con arqueólogos con el fin de comparar los nódulos de sílex de este afloramiento con las distintas herramientas líticas encontradas en los poblados.

## Referencias

- Guillén Mondéjar, F. (1994): *La evolución espacio-temporal de la Cuenca de Lorca (Murcia). Aspectos Geológicos y Mineralógicos*. Tesis doctoral, Univ. de Murcia, 467 p.
- Kampschuur, W.; Langenberg, C.W.; Espejo, J.A.; Crespo, A.; Pignatelli, R.; Egeler, C.G.; Rondell, H.E.; Martínez, C.; Perconig, E. y Pan, T. (1974). *Mapa y memoria explicativa de la Hoja Lorca (952) del mapa geológico Nacional a escala 1:50.000*, IGME.
- Ayala, M.M.; Tudela, M.L.; Guillén, F.; Martínez, J.; Jiménez, S. y Martínez, C. (1995): Aportaciones del estudio del sílex en la investigación del poblado de altura del Cerro de las Viñas (Lorca, Murcia). *Comunicación al I Congr. del Neolítico de la Península Ibérica*. Gavà.



## LOS COMPONENTES SOLUBLES DEL PALACIO EPISCOPAL DE MURCIA

C. PÉREZ SIRVENT, R. ARANA y R. ORTIZ GONZÁLEZ

Dpto. de Q<sup>a</sup> Agrícola, Geología y Edafología. Fac. Química. Univ. Murcia. Apdo. 4021. 30071-MURCIA

Se ha efectuado un muestreo de los diferentes materiales utilizados en la fachada del Palacio Episcopal de Murcia y para este estudio se han seleccionado las rocas carbonatadas, con una mineralogía semejante, mientras que se han excluido las de otra naturaleza, los materiales artificiales (ladrillos, morteros y armagasas) y los que forman parte de adornos o de elementos complementarios del monumento.

Las muestras finamente molidas, se someten a una extracción con agua durante 72 horas, (0.5 g de muestra en 100 cc de agua), se filtran y se determinan los componentes solubles por medio de cromatografía iónica y espectrometría de absorción atómica. Los iones determinados son: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Los resultados correspondientes a los valores extremos y medios de los componentes determinados en 62 muestras se ofrecen en la Tabla I expresados en ppm. Los datos obtenidos reflejan las características específicas de cada una, coincidiendo los valores más bajos en elementos solubles (muestras 4, 10, 33, 39, 67, 70,72 y 87) con situaciones que implican una mayor desagregación del material pétreo (alteración avanzada con alveolización, arenización, fisuración, etc.). También existe una distribución espacial para determinados elementos, como ocurre con el catión amonio, que siempre que incrementa su valor coincide con una muestra que resalta del perfil medio de la fachada. El nitrato tiene una tendencia hacia las partes mas bajas del edificio pero no es tan claro su comportamiento. Igualmente el calcio y sulfato parecen predominar en el cuerpo del edificio que se denomina "Cárcel".

Para poder explicar mejor las distintas relaciones que pueden existir en estos datos se recurre a un análisis estadístico de correlación y de componentes principales, utilizando el paquete estadístico SYSTAT.

La matriz de correlación de Pearson nos muestra valores superiores a 0.6 para sodio con potasio, cloruro y nitrato; potasio con cloruro y nitrato; calcio con fluoruro y sulfato; magnesio con cloruro y nitrato y cloruro con nitrato.

El análisis de componentes principales permite explicar con tres factores un alto porcentaje de la varianza. El factor 1 está constituido por elementos que están muy correlacionados, posiblemente por ser elementos externos de la roca aportados por el ambiente o por influencias antrópicas, como actuaciones o reparaciones efectuadas, como son cloruro, nitrato, sodio y potasio; el factor 2 lo constituyen calcio, sulfato y fluoruro, elementos propios de la composición de la roca y por ultimo, el factor 3 representa a elementos exógenos aportados posiblemente por la actividad biógena de las palomas y otros organismos que colonizan la fachada como son el amonio y el fosfato.

TABLA I

	mínimo	máximo	medio
cloruro	80	11000	2100
fluoruro	0	200	70
nitrate	70	18300	3500
fosfato	0	1700	240
sulfato	500	70000	27000
calcio	5000	90000	30000
magnesio	80	4000	690
sodio	50	3400	1000
amonio	20	2000	560
potasio	80	4100	1090

### Referencias

Arana, R. y Pérez, C. (1994): Alteración de materiales en el Palacio Episcopal de Murcia. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 17-1, 41-42.

Pérez, C; Arana, R. y Garrido, M.M (1993): Rocas ornamentales utilizadas en la construcción de la fachada del Palacio Episcopal de Murcia. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 16-1, 8-9.

## NUEVOS AFLORAMIENTOS DE CELESTINA EN MOLINA DE SEGURA (MURCIA).

R. ARANA, F. GUILLÉN-MONDEJAR, M<sup>a</sup>.T. FERNÁNDEZ y A. DEL RAMO

Dpto. Q<sup>a</sup> Agrícola, Geología y Edafología. Fac. de Química, Univ. de Murcia, Apdo 4.021. 30071-MURCIA.

Recientemente se han localizado dos nuevos afloramientos de celestina en el noroeste de Molina de Segura (Murcia). El primero se sitúa en las estribaciones occidentales de los relieves denominados Serreta de Comalica y el segundo a ocho kilómetros al noreste del anterior y en dirección sureste, en las estribaciones meridionales de la Sierra de la Espada, en las cercanías de la pedanía del Fenazar.

Geológicamente se encuentran en una alineación de dirección NE-SO (Sierra de la Espada, Serrata de Comalica y estribaciones), constituida por calcarenitas y calizas bioclásticas marinas con intercalaciones margosas algo yesíferas, atribuibles al Tortonense (Jerez Mir *et al.*, 1974a,b). Estos materiales pertenecen a la cuenca postorogénica de Fortuna y en ellos aparecen abundantes fósiles como ostreidos, equinodermos, algas y corales del género *Tarbellastraea* y *Porites* (Santiesteban *et al.*, 1992).

Estos dos afloramientos de celestina aparecen rellenando fracturas subverticales existentes en las calcarenitas con un espesor decimétrico así como en cavidades irregulares en la roca. El contexto geológico y las características de la mineralización son las mismas en ambos casos. Los aspectos morfológicos son también muy similares aunque los cristales de mayor tamaño corresponden al yacimiento de Comalica. Se encuentran formas tabulares, generalmente estriadas con gran desarrollo del pinacoide basal, combinaciones de bipirámides y pinacoides, o de prismas y pinacoides, en general muy pobres en formas pero de un excelente desarrollo, exfoliación basal perfecta, incoloros a gris claro, algunos transparentes a translúcidos y de varios centímetros de longitud. Los cristales aparecen individualizados sobre una matriz de celestina compacta o microgranuda o bien forman agregados fibroso-radiados o paralelos sobre la arenisca. En algunas muestras se observan dos fases de crecimiento separadas por una película de óxidos.

Las características mineralógicas son muy próximas a las descritas para el yacimiento de La Hortichuela, al noroeste de Fortuna, situado en el cabalgamiento del Subbético sobre el Prebético en la Sierra de Lugas y relacionado con la actividad de las aguas termales de la zona, en las que se observa una alta concentración salina, especialmente en Sr y  $SO_4^{=}$  (López Fenoy, 1988).

Los materiales de la cuenca neógena de Mula-Archena-Fortuna presentan una fuerte anomalía geoquímica en estroncio, particularmente los niveles de calcarenitas y areniscas del Mioceno superior, en estrecha relación con los fenómenos de termalismo, que tienen su principal desarrollo en Baños de Fortuna, junto al conocido balneario, donde el agua sale a una temperatura de 44 °C con un caudal de 30 a 50 l/s. Todo ello está relacionado con la existencia de fallas profundas como la de Fortuna-Mula (Rodríguez Estrella, 1979) que afectan a materiales del Subbético y Prebético meridional. Otros hechos que denotan la dinámica cortical en esta zona son la existencia de rocas volcánicas ultrapotásicas

(fortunitas) de edad Mioceno superior-Plioceno y numerosos epicentros sísmicos.

En este trabajo se efectúa un estudio geológico regional del área comprendida entre los dos yacimientos mencionados y el de Fortuna y un análisis mineralógico por DRX y microscopía de luz transmitida de numerosas muestras recogidas. También se lleva a cabo un estudio morfológico de diversos agregados cristalinos y de algunos cristales aislados, que destacan tanto por la perfección cristalina como por el grado de transparencia. Se trata, posiblemente, de los mejores ejemplares de celestina en el contexto de las Cordilleras Béticas.

## Referencias

- Jerez Mir, L.; Jerez Mir, F. y García Monzón, G. (1974a): *Mapa y memoria de la Hoja de Cieza (891) del Mapa Geológico Nacional a escala 1:50.000*, IGME. Madrid
- Jerez Mir, L.; Jerez Mir, F. y García Monzón, G. (1974b): *Mapa y memoria de la Hoja de Mula (912) del Mapa Geológico Nacional a escala 1:50.000*, IGME. Madrid
- López Fenoy, V. (1988). Mineralizaciones de estroncio del sureste de España. Tesis Univ. Murcia, 352 pp.
- Rodríguez Estrella, T. (1979): Geología e Hidrogeología del sector Alcaraz-Liétor-Yeste (prov. de Albacete). Síntesis geológica de la zona prebética. *Mem. Inst. Geol. Min. España*, t. 97, 560 pp.
- Santesteban, C.; Taberner, C. y Zamarreño, I. (1992): El arrecife Bía (Mioceno superior de la Cuenca de Fortuna, Murcia). Bioconstrucción de *Tarbellastraea* Sp. y *Porites* Sp. compuesta de unidades menores. *Geogaceta*, 12: 109-110.

## EL CONJUNTO PLUTONICO TARDIHERCINICO DE NAVALUENGA-NAVATALGORDO (SECTOR ORIENTAL DE GREDOS, SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL)

V.M. HERREROS

Dpto. Petrología y Geoquímica, Univ.Complutense de Madrid

En el área oriental de Gredos (provincia de Avila, Sistema Central Español), en el sector delimitado por el afloramiento metamórfico de La Cañada-El Tiemblo-Cebreros al E y el Complejo Anatéctico de la Peña Negra al O, aflora un extenso conjunto de granitoides eminentemente tardicinemático con respecto a las fases deformativas principales de la orogenia hercínica. Está formado por dos plutones monzograníticos, el de Navalosa, que presenta la mayor extensión de afloramiento, y el de Navacepedilla, restringido al extremo noroccidental de la zona. Ambos son bastante similares en sus características petrográficas y químicas, diferenciándose fundamentalmente en una mayor intensidad de los efectos de la cuarta fase deformativa hercínica en el plutón de Navacepedilla.

El plutón de Navalosa constituye el granitoide regional del área. Está formado por monzogranitos biotíticos de tamaño de grano medio, con megacrystales de feldespato potásico dispersos y proporciones subordinadas de términos granodioríticos. En su zona central (Sierra de la Paramera) adopta un aspecto textural claramente porfídico, con tamaño de grano medio a grueso, definiendo una facies con entidad propia de contactos graduales con la facies común. Los componentes mineralógicos principales son cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y biotita, presentando como fases accesorias circón, apatito, minerales opacos y ocasionales monacita, allanita y titanita. La facies común muestra una textura inequigranular hipidiomorfa en la que destacan los megacrystales de feldespato potásico, de tamaños promediados en 3 x 1.5 cm y poco contrastados con respecto a la mesostasis de la roca. La facies porfídica se caracteriza por un tamaño de grano algo mayor (medio a grueso) y, sobre todo, por una mayor densidad de megacrystales de feldespato potásico que confiere un claro carácter porfídico al granitoide. Los enclaves de este plutón son de tipo microgranular oscuro, microgranular félsico, surmicáceos y metamórficos. La foliación deformativa que afecta al plutón de Navalosa, atribuible a la cuarta fase de deformación hercínica, es poco intensa y consiste en una recristalización subsolidus según orientaciones N-S y subverticales.

El plutón de Navacepedilla, cuya relación de contacto con el plutón de Navalosa es de tipo gradual, está formado por un monzogranito biotítico de grano grueso y porfídico, con una distribución espacial de megacrystales de feldespato potásico y de biotita altamente irregular, factores que permiten que le sea aplicado el calificativo de heterogéneo. Los minerales principales de este monzogranito son cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y biotita, siendo apatito, circón, minerales opacos primarios y monacita las fases accesorias. Los enclaves del plutón de Navacepedilla son microgranulares oscuros, microgranulares con índice de coloración intermedio y surmicáceos. La foliación, presente en toda la extensión del plutón, es también provocada por la cuarta fase hercínica, con orientaciones N-S y subverticales.

### **Caracterización geoquímica**

Tanto el plutón de Navacepedilla como las dos facies del plutón de Navalosa están formados por granitoides moderadamente peraluminicos, con un índice A/CNK inferior a 1.2, y en ocasiones metaaluminicos, con valores de dicho índice entre 0.7 y 1 para algunas

muestras de la facies común del plutón de Navalosa.

Las dos facies del plutón de Navalosa definen una asociación calcoalcalina ácida y alta en potasio, con un rango relativamente pequeño de variación en  $\text{SiO}_2$  (desde el 65.5% hasta el 74%), formadas por términos monzograníticos a leucograníticos. En el diagrama de minerales característicos de Debon y Le Fort (1983) muestran pautas evolutivas típicas de asociaciones alúmino-cafélicas. Al aumentar el contenido en  $\text{SiO}_2$  hay una disminución patente y prácticamente constante de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}_{\text{total}}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ , mientras que la disminución de  $\text{Na}_2\text{O}$  es ligera y el  $\text{K}_2\text{O}$  tiende a aumentar. El  $\text{MnO}$  muestra un comportamiento menos definido. En cuanto a los elementos trazas, Li y Rb presentan un ligero incremento, Sr, Ba y Zr se empobrecen hacia los términos más ácidos y Th, U e Y no muestran pautas definidas. Co y Ni disminuyen su contenido en la facies común pero aumentan ligeramente en la facies porfídica. Los valores de Sr y Ba en la facies porfídica son algo inferiores a los de la facies común, mientras que los de Th son superiores. Los espectros de tierras raras muestran patrones con una notable fraccionación de HREE respecto a LREE, con valores de  $(\text{Ce}/\text{Yb})\text{N}$  comprendidos entre 7.34 y 9.17 para la facies porfídica y entre 5.10 y 15.59 para la facies común. La anomalía negativa de Eu es más acusada en la facies porfídica (valores de  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  comprendidos entre 0.25 y 0.39) que en la facies común (0.47-0.70).

El plutón de Navacedilla muestra unos caracteres geoquímicos en continuidad con las pautas evolutivas denotadas por el plutón de Navalosa. Así, forma parte de una asociación calcoalcalina ácida y alta en potasio, con menor rango de variación en  $\text{SiO}_2$  (69.5-72%), compuesta por términos monzograníticos y graníticos. En el diagrama A-B de Debon y Le Fort (1983) se sitúa netamente en el dominio peraluminico, con una dispersión de valores para el parámetro A tal que no permite evidenciar ninguna pauta propia, aunque ocupa los sectores evolucionados de la tendencia alúmino-cafélica del plutón de Navalosa. La variación en elementos mayores hacia los términos más diferenciados es la misma que en el plutón de Navalosa (disminución de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}_{\text{total}}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  y aumento de  $\text{K}_2\text{O}$ ). Entre los elementos trazas, Rb muestra un claro incremento hacia los miembros ácidos de la serie, Sr, Ba y Co disminuyen y Li, Y, Zr, Ni, Th y U presentan un comportamiento errático. Los valores de Rb y Th son superiores a los que presenta el plutón de Navalosa, mientras que los de Sr y Ba son inferiores a los de la facies común y equiparables a la facies porfídica de dicho plutón. Los espectros de tierras raras son semejantes a los de la facies porfídica del plutón de Navalosa, aunque con valores absolutos situados algo por encima. Es patente la fraccionación en HREE respecto a LREE (valores de  $(\text{Ce}/\text{Yb})\text{N}$  entre 6.54 y 11.05) y la anomalía negativa de Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*=0.26-0.37$ ).

Los dos plutones muestran, pues, la misma tendencia evolutiva, tanto en estos diagramas como en otros (Rb-Sr, Rb-Ba,  $\text{TiO}_2$ -Zr), por lo que los magmas parentales de los que proceden debieron ser, si no el mismo, al menos muy semejantes composicionalmente. Los granitoides menos evolucionados del plutón de Navacedilla y la facies porfídica del plutón de Navalosa entroncan siempre en la línea evolutiva de la facies común del plutón de Navalosa, característica que refuerza un origen común para todos los tipos litológicos. El proceso de diferenciación responsable de su evolución parece ser la cristalización fraccionada de feldespatos fundamentalmente, estando también controlado en menor medida por biotita y circón.

## Referencias

Debon, F. & Le Fort, P. (1983): A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Trans. R. Soc. Edinburgh: Earth Sci.*, 73:135-149.

## **CARACTERIZACIÓN DE LAS ROCAS IGNEAS Y METAMÓRFICAS DEL CAP DE CREUS (PIRINEO ORIENTAL) MEDIANTE EL ESTUDIO DE LOS LANTÁNIDOS.**

**B. PAU Y P. ENRIQUE.**

Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica. Universitat de Barcelona.

### **Introducción:**

En el área metamórfica regional herciniana del Cap de Creus (Pirineo Oriental) se hallan tres conjuntos de rocas ígneas destacables: 1) grupo de pequeños stocks de dimensiones métricas a hectométricas (sintectónicos con una fase de deformación posterior a la esquistosidad regional) dispuestos generalmente en concordancia con la esquistosidad dominante. Estas rocas, de texturas granudas de grano medio a fino, cubren un amplio espectro composicional ya que abarcan desde términos gabroides hasta leucograníticos, con una predominancia de los tipos tonalíticos y cuarzodioríticos biotíticos (Druguet, 1992); 2) Numerosas intrusiones pegmatíticas de grano grueso o muy grueso emplazadas, en su gran mayoría, en el interior de la zona de la sillimanita; 3) Dos plutones (Roses y Rodes) granodiorítico-tonalíticos sintectónicos, de dimensiones kilométricas, intruidos en la zona de menor grado metamórfico (zona esquistos verdes). Un sistema de zonas de cizalla afecta a todas las rocas citadas dando origen a rocas miloníticas altamente deformadas.

El objeto de este trabajo es determinar las diferentes composiciones en tierras raras de los diferentes grupos mencionados y de las principales rocas metamórficas regionales y sus posibles relaciones entre ellos.

### **Datos obtenidos**

El estudio realizado está basado en el análisis mediante ICP-AES de los lantánidos, previa separación en columnas de intercambio iónico. La disgregación de las muestras se ha obtenido por fusión alcalina con  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Los resultados analíticos, normalizados respecto a los valores condriticos, se han representado en las figuras 1 y 2. En ellos se observa: a) Una homogeneidad composicional importante, a nivel de tierras raras, de las rocas pelítico-grauváquicas regionales independientemente del grado metamórfico o de deformación; b) Una morfología de los espectros típica de las series calcoalcalinas para el conjunto de stocks del área migmatítica y de las muestras de los plutones de Roses y Rodes. Se observa una aparente continuidad entre los distintos tipos y una moderada anomalía negativa del Eu que se incrementa hacia los términos leucograníticos; c) Una escasez extrema en lantánidos en las pegmatitas volumétricamente más representativas del área; d) Una gran semejanza, en el contenido en TTRR, entre las granodioritas-tonalitas de los plutones de Roses y Rodes, y entre éstas y las del área migmatítica; e) Una variación muy poco significativa en las concentraciones de los lantánidos de los esquistos y de sus equivalentes milonitizados.

### **Conclusiones**

De los datos precedentes se concluye lo siguiente: 1) La serie pelítico-grauváquica tiene una composición relativamente uniforme en tierras raras en toda el área metamórfica y no se halla significativamente afectada por el incremento del metamorfismo; 2) La milonitización de las rocas esquistosas no afecta de manera apreciable su contenido en TTRR; 3) Las

semejanzas composicionales observadas entre las rocas de los plutones de Roses-Rodes y las del área migmatítica sugieren un origen análogo para ambas asociaciones calcoalcalinas; 4) Existe una diferencia muy importante entre el contenido en tierras raras de los leucogranitos del área migmatítica y las pegmatitas espacialmente asociadas, no habiéndose observado ninguna transición clara entre ambos tipos de rocas. Ello nos sugiere que, si bien los leucogranitos pueden haberse formado por cristalización fraccionada de un magma de la asociación calcoalcalina (incremento progresivo de la anomalía negativa del Eu), las pegmatitas pueden proceder de una fuente distinta.

La práctica ausencia de lantánidos en dichas rocas podría deberse a una formación por fusión parcial de los niveles pelítico-grauváquicos a la temperatura mínima cotéctica con una segregación muy efectiva del líquido originado, la cual dejaría atrás, junto al material restitico, las fases accesorias portadoras de tierras raras.

El trabajo de campo ha sido financiado por el proyecto de la DGYCIT PB 91-0477. Los análisis de tierras raras se han realizado en los "Serveis Científico-Tècnics" de la Universitat de Barcelona.

### **Referencias**

Druguet, E. (1992): Petrologia del complex migmatític de l'àrea de la Punta dels Furallons (Cap de Creus). Tesi Llicenciatura. Univ. Barcelona (inéd.).



## MULLITAS NATURALES DE LA CUENCA DE OLIETE.

J. BESTEIRO(+); J. BASTIDA (1); J.M. AMIGO (1); LOPEZ BUENDIA. (1); M.T. LORES.,(1) Y F.J SERRANO (2)

+ . Dto. Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza.1 Dto. Geología.y 2 .Dto. Ingeniería Química, Universitat de València. Burjassot (Valencia)

La mullita es un nesosilicato aluminico que suele presentarse como producto de pirometamorfismo de rocas ricas en Al, así como en la composición de productos cerámicos y refractarios (Berry y Mason,1959; Deer, Howie y Zussman,1966).

Existen diversas citas de yacimientos en España (López Aguayo et al.,1974; Galán y Mirete,1979; Amigó y Bastida,1984; Alastuey et al.,1993) correspondientes a productos de transformación térmica de arcillas en relación con procesos de combustión de carbones en diferentes localidades de la Zona Minera de Teruel.

Los materiales estudiados son escorias rojizas, grises o blanco grisáceas no vitrificadas, procedentes de dos localidades de la cuenca de Oliete (Oliete y Castel de Cabra); la asociación mineralógica observada es : mullita  $\pm$ cuarzo  $\pm$ crystalita  $\pm$ tridimita  $\pm$ hematites  $\pm$ rutilo  $\pm$ pseudobroquita  $\pm$ jarosita  $\pm$ corindón.

Se efectúa un estudio microestructural por difracción de rayos X de las mullitas naturales, mediante el método de Warren y Averbach (1950) aplicado a las reflexiones 110 y 220, utilizando como patrón, mullita obtenida a 1700 °C, y sometida a un ulterior lavado ácido.

Los valores de FWHM para dichas reflexiones van de 0.15 a 0.32 ( $^{\circ}$  2 $\theta$ , Cu K $\alpha$ ). Los tamaños de cristalito según [100] están comprendidos entre 400 y 1800 Å; y las microdistensiones (RMS) entre 0.0020 y 0.0025.

Las cristalinidades de estas mullitas son muy superiores a las registradas por Alastuey et al (1993) en materiales similares del área de Calanda.

El análisis microestructural practicado , mediante comparación con datos experimentales (Serrano,1995) pone de manifiesto la existencia de diferencias entre las temperaturas máximas alcanzadas en ambos yacimientos considerados y permiten reconocer temperaturas de formación que habrían alcanzado en uno de los casos los 1300° C.

### Referencias.

- Alastuey, A; Bastida,J; Fernandez Turiel,J.L;Querol,X Y Signes,M (1993) Mineralogía de arcillas calcinadas de la base de la Formación Escucha., en el área de Foz - Calanda. Cuadernos de geología Ibérica, Nº17, 171-184.  
Amigo,J.M Y Bastida,J (1984). Nota sobre materiales mullíticos del norte de la provincia de Teruel. I Congreso de Geología de España, II, 881-890.  
Berry,L Y Mason,B (1959). Mineralogy, Freeman.  
Deer,W.A; Howie,R.A Y Zussman,J (1966). An introduction to the rock forming minerals. Longman.  
Gala,E Y Mirete,S (1979). Los minerales de España. IGME, Madrid.  
Lopez Aguayo,F; Galan, E Y Martin Vivaldi,J.L (1974). Occurrence of mullite in the sedimentary Utrillas Facies (Teruel, Spain). Bull. Gr. Franc. Arg., 26, 263-275.  
Serrano,F (1995). Análisis microestructural de mullitas por difracción de rayos X. Tesis doctoral, Universitat de Valencia (Estudi General). 376 pp.  
Warren,B.E Y Averbach,B.C (1950). The effect of cold work distortion on X- Ray patterns. J. Appl. Phys.,21, 595.

**XENOCRISTALES DE GRANATE ALMADINICO EN INTRUSIONES  
SUBVOLCANICAS (AFINIDAD CALCO-ALCALINA Y EDAD AUTUNIENSE)  
DE LA DEPRESION AXIAL DEL CAMARAS (ZARAGOZA)**

J. BESTEIRO (1,+); A. POCOVI (1); E. CARDELLACH (2); J. BASTIDA (3) y M.C. OSACAR (1).

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza. (2) Departamento de Geología, U.A.B., 08193 Barcelona; (3) Departamento de Geología, Campus de Burjassot (Valencia), 46100 Valencia. (+) Fallecida el 24-11-1994.

Las intrusiones de afinidad calco-alkalina y edad de emplazamiento en el Autuniense son muy frecuentes en la zona de la depresión axial del Río Cámaras (Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica). Los litotipos más frecuentes comprenden el rango de basaltos, andesitas piroxénicas, andesitas anfibólicas, daci-andesitas y riolitas de las que las andesitas (piroxénicas y anfibólicas) son dominantes en volumen de afloramientos.

Los xenocristales de granate almandínico (Alm.<sup>64-61</sup>) son característicos en las andesitas anfibólicas (y escasos en los términos más piroxénicos) y comprenden términos relictos de enclaves metamórficos en estas andesitas. En el sector de Loscos se reconocen relaciones de afloramiento con acumulación de xenocristales de granate almandínico por asimilación de los enclaves metamórficos en las andesitas anfibólicas.

Existe una amplia variedad de relaciones texturales manifestando diversas situaciones de reacción del xenocristal de granate en el interior de la intrusión magmática lo que aporta argumentos interesantes respecto a la controversia suscitada sobre la presencia del granate almandínico en rocas magmáticas. El estudio de variaciones composicionales (Camebax SX-50) en secciones (borde-centro-borde) de cristales diversos, comprendiendo una amplia gama de relaciones texturales, permite abordar el estudio del zonado y los procesos genéticos más destacados para la instauración del reequilibrio del granate metamórfico en las nuevas condiciones magmáticas.

Un estudio integrado sobre los tres aspectos: 1) la particular abundancia de granate en zonas con importante acumulación de enclaves metamórficos asimilados por las intrusiones de andesita anfibólica, 2) la diversidad de texturas indicadoras de las reacciones de reequilibrio mineral y 3) el estudio del zonado, con diversa amplitud en un amplio abanico de situaciones texturales, aporta nuevos argumentos sobre el origen xenocristalino del almandino en rocas magmáticas.

## LA MINERALIZACIÓN AURÍFERA DE AURENERE (PIRINEOS CENTRALES).

PALAU, J.(1); SOLER, A.(2); ARCOS, D.(2) y DELGADO-MARTÍN, J.(2)

(1) Servei Geològic de Catalunya. Institut Cartogràfic de Catalunya.

(2) Dpt. Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Univ. de Barcelona. C/Marú i Franqués s/n. 08028 Barcelona.

La mineralización aurífera de Aurenera se localiza en los Pirineos Centrales (Pallars Sobirà-Val d'Aran). El sector está constituido por metasedimentos siliciclásticos de edad comprendida entre pre-Caradociense y Silúrica y por carbonatos de edad Devónica. Sobre estos materiales se encuentran desarrolladas diversas aureolas metamórficas de contacto, la más importante de las cuales corresponde a la de metamorfismo de contacto del complejo intrusivo de Marimanya, mientras que el resto (Vinyals y Noguera) están relacionadas con cuerpos intrusivos no aflorantes (Fig 1).

El complejo intrusivo de Marimanya, al igual que otros granitos Hercínicos de los Pirineos, define una típica asociación calcoalcalina, presentando composiciones desde gabroica hasta leucogranítica. Diversos diques de composición granítica a granodiorítica se encuentran relacionados con el cuerpo intrusivo de Marimanya. La edad del plutón de Marimanya, ha sido estimada por Palau (1995) entre 290 y 315 Ma, mediante el método de Rb/Sr.

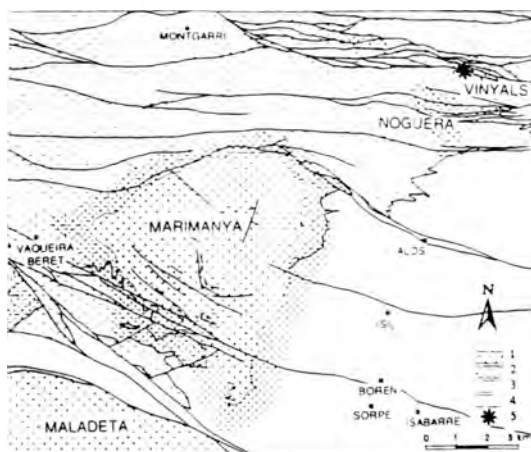


Fig. 1.- Esquema geológico del sector de Marimanya. 1.- rocas intrusivas, 2.- aureolas de metamorfismo de contacto, 3.- unidades Silúricas y Devónicas, 4.- unidades pre-Caradocienses y Ordovícicas superiores, 5.- Skarn de Aurenera.

Las aureolas de metamorfismo de contacto se caracterizan por el desarrollo de dos zonas sobre los materiales metapelíticos: una zona externa (biotita-cordierita-andalucita), representada en todas las aureolas, y una zona de sillimanita representada en la parte más interna de la aureola de contacto del complejo intrusivo de Marimanya, el cual es el único cuerpo intrusivo que aflora. Las condiciones P-T de intrusión se situarían alrededor de 650°C y 3 kbar, según el equilibrio de silicatos interpretados dentro del contexto de un sistema ideal pelítico KFMASH.

La mineralización de Aurenera se encuentra desarrollada en el contacto entre un dique granodiorítico y los mármoles Devónicos, y se desarrolla a partir de las juntas de estratificación de los carbonatos, cuando estas son secantes con el contacto intrusivo. La mineralización está caracterizada por una asociación de cuarzo + clorita + moscovita +

sulfuros. Concretamente, se han diferenciado tres estadios de mineralización: a) un estadio representado por cuarzo y moscovita con contenidos menores de scheelita, apaño, zircón y biotita; b) un segundo estadio representado principalmente por arsenopirita + pirrotina con inclusiones de oro nativo, calcopirita, esfalerita y sulfosales de Bi-Pb-Sb junto con una paragénesis silicatada de cuarzo + moscovita + clorita; y c) un tercer estadio pobremente desarrollado, representado por pequeños filones de calcopirita con contenidos menores de tetrahedrita, heydleitita, bismuto nativo, esfalerita, galena, sulfosales de Pb-Bi-Sb, telururo-seleniuros de Bi, junto a una paragénesis silicatada de cuarzo + moscovita + clorita. El análisis al azar de diferentes muestras de la mineralización, muestra que el contenido en oro oscila entre 0,6 y 32,9 g/t.

Las condiciones de formación de la mineralización se han deducido a partir del geotermómetro de la arsenopirita, junto con el equilibrio de los sulfuros paragenéticos, obteniéndose una temperatura de formación alrededor de  $510 \pm 40$  °C y una fugacidad de azufre cercana a los  $10^{-3}$  a  $10^{-5}$  bar. La geobarometría de la esfalerita no es concluyente debido a la variación presentada por la composición de la pirrotina.

La composición isotópica en  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  de los carbonatos encajantes de la mineralización, muestra un empobrecimiento en los valores tanto de  $^{13}\text{C}$  y  $^{18}\text{O}$  alrededor de la mineralización. Este empobrecimiento, no puede ser modelizado, por procesos de volatilización, ya que la composición isotópica de las calcitas se encontrarían por debajo del "límite calcosilicatado". Únicamente un proceso fundamentalmente de intercambio isotópico entre un fluido en equilibrio con el cuarzo y los mármoles encajantes, permite modelizar el empobrecimiento observado para temperaturas comprendidas entre 500 y 350°C y bajas fracciones molares de  $\text{CO}_2$ . La composición isotópica de C y O en los carbonatos encajantes de la mineralización, ha puesto de manifiesto que el fluido metasomático responsable de la mineralización circuló desde el dique granítico hacia los mármoles, a partir preferencialmente de las juntas de estratificación.

Las similitudes mineralógicas y petrológicas con las mineralizaciones auríferas en skarns del Pirineo Central - Oriental, junto con las parecidas condiciones físico-químicas de formación, y unido a la similitud del proceso isotópico acaecido, nos ha llevado a clasificar esta mineralización como un skarn, a pesar de la falta del estadio de alta temperatura típicamente calcosilicatado. Soler 1990, ya observó en la granodiorita de Andorra, el desarrollo local del skarn retrogrado directamente sobre los mármoles.

La composición isotópica de oxígeno del fluido mineralizante ( $\delta^{18}\text{O} = +10.6\text{‰}$  (SMOW), obtenida a partir del fluido en equilibrio con el cuarzo a 500°C, puede ser interpretada como un fluido de origen magmático, o bien equilibrado con un magma. Por otro lado, la composición isotópica del azufre del fluido ( $\delta^{34}\text{S} = +1\text{‰}$  (CTD), también sugiere un azufre de origen magmático o bien equilibrado con un magma.

## Referencias

- Palau, J. (1995).- El plúto de Marimanya i el seu encaixant. Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona. Inedita 437 pp.
- Soler, A. (1990).- Geologia i metal·logènia del contacte sud del granit d'Andorra (Pirineu Central). Tesi Doctoral. Universitat de Barcelona. 853 pp.

Este trabajo se ha sido realizado en el marco del proyecto de investigación CICYT nº AMB93-0326 del Ministerio de Educación y Ciencia.

## MINERALOGÍA APLICADA DE FRACCIONES DE LUTITAS DE LA ZONA MINERA DE TERUEL.

J BASTIDA (1); J. DE LA TORRE(2); V.ESTEVE (3); F.GARCÍA TOMÁS (1); M.T. LORÉS (2) y F.J. SERRANO (1)

1 Dto.. Geología,y 2 Dto. Ingeniería Química, Universitat de València, Burjassot (Valencia).3. Dto. Ciencias Experimentales Universitat Jaume I. Castellón.

En diversos trabajos se ha puesto de manifiesto la importancia de la Zona Minera de Teruel como abastecedora de materias primas arcillosas para la industria cerámica (1,2), y más en particular sobre el interés de la Fm. Escucha(3,4).El conocimiento de las características tecnológicas de los materiales de la referida formación resulta necesario para planificar con antelación su posible aprovechamiento, cuando se encuentra en yacimientos de carbón.

En el presente trabajo se analizan características composicionales de roca total y de fracciones mecánicas de 25 lutitas utilizadas o utilizables como materias primas cerámicas, y de las que existen depósitos potentes.La asociación mineral reconocida es +caolinita ± illita± clorita (± otros filosilicatos minoritarios) +cuarzo± feldespatos ±calcita ± dolomita ± siderita± yeso ± pirita Se aportan datos de composición química (FRX) , y análisis racionales por el método de (5),complementarios de los análisis semicuantitativos por DRX.

Se analizan los diferentes tipos de pastas elaborables con estos materiales, tomando en consideración los criterios mineralógicos de calidad recogidos en (6,7,8,9).

Los colores en crudo van de gris blanco o beige a rojo o negro. Los contenidos en materia orgánica van de <0.05 a 2.36 %.La presencia de contenidos elevados en M.O determinará problemas en cocción rápida (10,11). Los contenidos en fracción <50 µ se sitúan entre 65 y 85%, y los de fracción <2µ, entre 35 y 65%. Se analiza la influencia de la proporción de dichas fracciones sobre algunas características en crudo: los límites de Atterberg, aumentan al aumentar ambas fracciones, y disminuyen al aumentar la diferencia entre ambas, pudiendose explicar las anomalías en función de variaciones de composición mineralógica, no existe una influencia importante del contenido en materia orgánica sobre ellos.

Las características observadas se comparan a las de arcillas de importación suficientemente conocidas (de referencias en 12 y catálogos comerciales).

### Referencias.

1. Criado, E Y Enrique,J.E(1994) Tendencias generales de la industria cerámica y de refractarios. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 33,3, 125-135
- 2.Bastida, J; Serrano,J; Sanz,A;Signes,M ; De La Torre, J Y López Buendía, A (1993). Ceramic Clays of the Lower Cretaceous in the East Spain. Third Euroceramics, v.2., pp.959-965
- 3.Bastida, J; López Buendía, A; Serrano, J;De La Torre,J Y Signes, M. (1993) Mineralogía aplicada de arcillas constitutivas de estériles en minas de carbón de la zona minera de Teruel.Cuadernos de Geología Ibérica, Nº17.
- 4.Bastida, J; Besteiro,J; De La Torre, J Y López Buendía, A (1994) Materias primas para refractarios silicoaluminosos en la provincia de Teruel. II. Características mineralógicas y tecnológicas..Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 3,135-145
- 5.Worrall, W. (1959). Rational analysis of fireclays. Trans Jor. Brit. Ceram. Soc., 58, pag. 145-152.
- 6.Brownell,W.E (1980). Structural clay products. Springer- Verlag.
- 7.Berton Y Y Leberre, P(1983). Guide de prospection des matériaux de carrière. Manuels et méthodes, Nº5.,BRGM.
- 8.De Pretis,A; Minichelli,D & Ricciardello, F (1987) Characterization Scheme for Minerals used in the Ceramic Tile Industry. The Clay Minerals Society, Indiana.
- 9.Fabri, B (1988) Parámetros de interés en la caracterización y el estudio de las materias primas cerámicas. Cerámica Información, 144, 200-203.
- 10.Beltrán, V; Blasco,A; Negre, F & Escardino,A (1988) Formation of Black Core During the Firing of Floor and Wall Tiles. Interceram, 3, 15-21.
- 11.Biffi, G (1988) La tecnologia della monocottura porosa delle piastrelle ceramiche. Ceramurgia,3/4,123-129.
- 12.Raussell, A (1989) Ball and plastic clays; value added products for ceramic demands. Industrial Clays A Special Review. G. Clarke Editor, pp.37-47.

## CARACTERIZACION MEDIANTE ESPECTROSCPIA INFRA-ROJA DE TRES OXIDOS (CRIPTOMELANA, LITIOFORITA Y BIRNESITA) DE LOS YACIMIENTOS DE MANGANESO COBALTIFERO DEL CAMPO DE CALATRAVA (CIUDAD REAL)

A. CRESPO; Y. DIAZ DE MERA; F.J. GARCIA NAVARRO y J.M. ALIA.

Deptos. de Química-Física y Edafología.  
E.U.I.T.A., Universidad de Castilla-La Mancha. Ciudad Real.

La espectroscopía infra-roja, si bien no constituye una técnica estructural primari como lo es la difracción de Rayos X, puede aportar una interesante información en materiales desordenados y de escasa cristalinidad, como lo son los óxidos de manganeso (Potter y Rossman, 1979; Rull et al, 1993).

Los minerales estudiados (Crespo, 1992) han sido caracterizados mediante análisis químico y difracción de Rayos X. Se trata de muestras razonablemente puras, que contienen, en todo caso, pequeñas cantidades de cuarzo, material que no dificulta el análisis vibracional.

En los tres casos, la zona de números de onda medio-bajos (800-300  $\text{cm}^{-1}$ ) contienen las bandas procedentes de los modos de tensión  $\nu(\text{Mn-O})$ , y puede ser utilizada tras mejora de la resolución por descomposición de las bandas, para fines analíticos.

### Referencias

- Crespo, A. (1992) Geología, mineralogía y génesis de los yacimientos de manganeso cobaltífero del Campo de Calatrava (Ciudad Real). Tesis Doctoral, Universidad Complutense, Madrid.  
Potter, R.M. Y Rossman, G.R. (1979) The trivalent manganese oxides: identification, hydration and structural relationship by infrared spectroscopy. *Amer. Mineralogist*, 64, 1199-1218  
Rull, F.; Alia, J.M. Y Díaz De Mera, Y. (1993) Aplicaciones al análisis vibracional de minerales. *Espectroscopía IR y Raman de cristales y minerales*. Universidad de Valladolid, pp 129-153

## INDICE DE AUTORES

ACEVEDO, R.D.....	17, 29	IBÁÑEZ, J.A.....	3, 19
AGUIRRE, L.....	77	JAGOUTZ, E.....	79
ALIA, J.M.....	16, 67, 85, 111	LAGO, M.....	107
ALVAREZ, M.A.....	37	LABAUME, P.....	11, 13
AMIGO, J.M.....	106	LAPUENTE, P.....	55, 59
AÑORBE, M.....	53, 61	LEGUEY, S.....	47
ARANA, R.....	90, 92, 94, 96, 98, 100	LOPEZ-AGUAYO, F.....	5, 23, 90
ARCOS, D.....	31, 108	LOPEZ-ANDRES, S.....	39, 45
ARRIBAS MORENO, A.	81	LOPEZ BUENDIA, A.....	106
ASTILLEROS, J.M.....	39	LOPEZ-CIRIANO, A.....	35
BABKINE, J.....	25	LOPEZ-MORO, F.J.....	88
BACHILLER, N.....	80	LOPEZ-PLAZA, M.....	88
BAULUZ, B.....	63, 72	LOPEZ SANCHEZ V.....	70
BASTIDA, J.....	106, 107, 110	LOREDO, J.....	51
BESTEIRO.....	106, 107	LORES, M.T.....	106, 110
BRIQUEU, L.....	11, 13	MANCHENO M.A.....	90, 94
CABALLERO, M.A.....	5	MANGAS, J.....	21, 81
CABAÑAS, M.....	65	MARTIN RUBI, J.A.....	7, 9, 57
CADALSO, A.....	15	MARTIN, J.....	67
CALVET, F.....	11, 13	MARTIN-IZARD, A.....	27, 81
CARDELLACH, E.....	107	MARTIN-POZAS, J.M.....	43, 49, 53, 61
CASAS, J.....	7, 9, 57	MATA, M.P.....	23
CASQUET, C.....	80	MAYAYO, M.J.....	63, 72
CASTRO, A.....	65	MEDINA, J.....	67, 74
CONNOLLY, J.A.D.....	70	MEDINA, J.A.....	7, 9, 57
CRESPO, A.....	111	MORAL-CARDONA, J.....	5
CUEVAS, J.....	47	MORATA, D.....	68, 75, 77
DARBYSHIRE, F.....	80	MORENO, A.....	7, 9, 57
DE LA ROSA, J.D.....	65	MURCIEGO, A.....	25
DE LA TORRE, J.....	110	MYRIAM, M.....	43
DEL VALLE, A.....	67, 74	NAVARRETE, J.....	61
DELALOYE, M.....	76	NIETO, J.M.....	79
DELGADO, J.....	31, 41, 108	NIÑO, M.P.....	67
DEL RAMO, A.....	92, 100	ORTIZ-GONZALEZ, R.....	98
DIAZ DE MERA, Y.....	16, 85, 111	OSACAR, M.C.....	107
DOMINGUEZ-BELLA, S.	37, 68	PALAU, J.....	108
ENRIQUE, P.....	86, 102	PASCUA, M.I.....	25
ESTEVE, V.....	110	PAU, B.....	104
FENOLL HACH-ALI, P.....	17, 29	PELLITERO, E.....	25
FERNANDEZ-DIAZ, L.....	39, 45	PEREZ-BERNAL, M.E.....	49
FERNANDEZ, M.T.....	90, 94, 100	PEREZ-LORENTE, F.....	96
FERNANDEZ-NIETO, C.	33, 35, 63	PEREZ-SIRVENT, C.....	98
FERNANDEZ-TUR., J.L.	65	PEREZ-TORRADO, F.J.	21
FLORES, L.V.....	49	PESQUERA, A.....	15, 19, 27
FONTAN, F.....	27	PINA, C.M.....	39, 45
GALINDO, C.....	80	POCOVI, A.....	107
GARCIA NAVAR., F.J.....	16, 85, 111	POZO, M.....	1, 7, 9, 57
GARCIA, F.....	67	PRIETO, A.C.....	74
GARCIA-IGLESIAS, J.....	51	PUGA, E.....	77, 79
GARCIA TOMAS, F.....	110	QUINTERO, M.....	65
GARRALON, A.....	47	RAMIREZ, P.....	55, 59
GERVILLA, F.....	17, 29	RAMIREZ, S.....	47
GINER, P.....	1	REDONDO, C.....	67
GOMEZ-PUGNA, M.T.....	70	REGUILON, R.....	21, 80
GONZALEZ, J.M.....	63, 72	RODA, E.....	27
GONZALO, J.C.....	88	RUANO, R.J.....	49
GUILLEN, F.....	96, 90, 92, 100	RULL, F.....	67, 74
HERNANDEZ, J.M.....	92, 94	SAINZ DE CUETO, F.J.....	53
HERREROS, V.M.....	102	SANCHEZ BELLON, A.....	5
HIGUERAS, P.....	75	SANCHEZ, R.....	61

SANCHEZ-ANGUITA, A	17, 29
SERRANO, F.J.....	106,110
SOLE, J.....	31, 76
SOLER, A.....	11, 13, 31,108
SUAREZ, M.....	43, 49
SUBIAS, I.....	33
TOLLON, F.....	15
TORRALBA, A.....	83
TRAVE, A.....	11, 13
VEGA, J.L.....	51
VELASCO, F.....	3, 15, 19
VICENTE, M.A.....	43
YUSTA, I.....	3
YUSTE, A.....	35



## **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.

- Las referencias en el texto deberán aparecer como sigue:

(Arribas, 1978; Fontboté & Amstutz, 1981)

o

según Arribas (1978) y Fontboté & Amstutz (1981)

o, si son más de dos autores:

(Velasco et al., 1988)

Si en la lista de referencias hay varias para un mismo autor con el mismo año de publicación, deberán distinguirse entre sí añadiéndole una letra tal como se indica:

(Puga 1987a; Brindley & Robinson, 1947a y b)

Los nombres de los autores de las referencias se escriban siempre con minúsculas.

- Las figuras (independientemente de que sean gráficos o fotos) y las tablas se numerarán separadamente, usando números arábigos, así:

(Fig. 3) (Tabla 2)

- Para obtener palabras impresas :

. en *itálica*, deberán ir 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 o Word 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 potential as exploration guides for metamorphosed massive sulfide deposits. *Econ. Geol.* **81**, 1446-1463.
- \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_ (1986b): Zincian spinel and staurolite as guides to ore in the Appalachians and Scandinavian Caledonides. *Can. Mineral.* **24**, 147-163

### 9./Tablas

Todas las tablas se reproducirán reduciendo un 50% y por tanto deberán estar escritas con especial cuidado y nitidez.

Se sugiere un espaciado de uno y medio y un número limitado de líneas horizontales o verticales. Si hay demasiados espacios desaprovechados se devolverán a los autores para su reimpresión.

La anchura de las tablas será de 13,5 cm (para reducir a una columna) o de 28 cm (para reducir a dos columnas).

### 10./ Figuras

- El tamaño máximo de los originales será de 21 x 29,7 cm. En ellos deberá figurar, escrito a lápiz 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 MINERALOGÍA

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 Fluidas  ; Coleccionismo  ; Otros

Firmas de 2 socios avalistas

Fdo.: .....

Fdo.: .....

### Cuotas vigentes para el año 1995

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:

X .....

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 .....

X .....

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) .....