

Boletín de

la Sociedad Española de

Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



Volumen 19, 1996

(Julio-Diciembre)

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

Alenza, 1 - 28003 MADRID

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

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

Directora

P. Fenoll Hach-Ali (Universidad de Granada)

Comité Editorial (1996)

E. Cardellach López (Univ. Autónoma Barcelona)

C. Casquet Martín (Univ. Complutense Madrid)

E. Galán Huertos (Univ. Sevilla)

J.M. González López (Univ. Zaragoza)

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

A. López Galindo (Univ. Granada)

Suscripciones

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

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

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

Para otra información dirigirse a:

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

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Vol 19

Periodicidad semestral

ISSN 0210-6558

Volumen 19, 1996
(Julio-Diciembre)

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

Sociedad Española de Mineralogía
Alenza, 1 - 28003 Madrid

Índice

Comunicaciones

Plasticidad y características composicionales de arcillas industriales de la zona minera de Teruel 101-117 (España) / [García Tomas, F.](#) / [Bastida, J.](#) / [de la Torre, J.](#) / [Esteve, V.](#) / [Lores, M.T.](#) / [Serrano, F.J.](#)

Sobre análisis microestructural por DRX y condiciones de formación de mullitas naturales de la cuenca de Oliete (Teruel) / [Besteiro, J.](#) / [Bastida, J.](#) / [Amigó, J.M.](#) / [Lores, M.T.](#) / [López Buendía, A.](#) / [Serrano, F.J.](#)

Geoquímica del conjunto plutónico tardihercínico del sector oriental de Gredos (Sistema Central Español) / [Herreros Villanueva, V.M.](#)

Mineralogía y consideraciones sobre el origen de la wollastonita de Mérida (Badajoz) / 147-160 [Fernández Caliani, J.C.](#) / [Galán Huertos, E.](#) / [Hernández Arnedo, M.J.](#)

Caracterización de las zeolitas y minerales de la arcilla en los "Caliches" de los depósitos de nitratos y yodatos de la región de Antofagasta (Norte de Chile) / [la Iglesia, A.](#) / [Marfil, R.](#) / [Fernández Santín, S.](#) / [Chong-Díaz, G.](#)

New minerals recently approved by the Commission on New Minerals and Mineral Names 175-181 International Mineralogical Association / [Mandarino, J.A.](#) / [Grice, J.D.](#)

Mineral names applied to synthetic substances / [Nickel, E.H.](#) 183-184

Comunicaciones Cortas

In Memoriam / [Villegas Herrero, F.](#) 185-186

Cartas a la Editorial 187-190

Instrucciones a los Autores 191-193

Ficha de Inscripción a la SEM 195

Índice del volumen 19 I

Plasticidad y características composicionales de arcillas industriales de la zona minera de Teruel (España).

Fernando GARCIA TOMAS¹, Joaquín BASTIDA¹, Javier DE LA TORRE², Vicente ESTEVE³, M^a Teresa LORES² y Francisco Javier SERRANO¹.

1. Dto. Geología. Universidad de Valencia. 46100 Burjasot (Valencia) 2. Dto. Ingeniería Química. Universidad de Valencia. 46100 Burjasot (Valencia). 3. Dto. Ciencias Experimentales. Universitat Jaume I. Campus Cuadra Borriolenc, 12080 .Castellón.

Abstract: The present paper shows relevant characteristics (mineralogical, chemical and textural composition and Atterberg limits) concerning shales of the Mining District of Teruel (Spain) as well as of other ceramic clays imported from U.K and France. Three main groups have been recognised by considering mineralogical composition: a) Kaolinitic clays (% kaolinite > 85%) b) Shales with kaolinite and illite and little content of quartz and c) Shales with kaolinite and illite and moderate (> 40%) content of quartz.

Statistical analyses of the compositional characteristics (clay, silt, organic matter and kaolinite, illite - muscovite and quartz contents) have been performed in order to find the compositional factors with greater influence in the values of the Atterberg limits.

The observed organic matter contents range from 0.05 to 2.36 %, and it is usually < 0.3 % for non-black or grey shales. Concerning the values of the Atterberg limits, no significative influence of the organic matter has been observed; the influence on LL has been found to be greater for mineralogical composition than for granulometrical composition, and the contrary is valid for IP. These facts can be explained by considering the mineralogical composition of the granulometrical fractions.

Key words: Ceramic clays, shales, granulometrical fractionation, Atterberg limits.

Resumen: En el presente trabajo se reúnen datos de composición granulométrica, mineralógica, química y valores de límites de Atterberg de un conjunto de 26 muestras de arcillas industriales procedentes de diferentes explotaciones de la zona minera de Teruel (áreas de Oliete-Estercuel, Ariño-Andorra y Calanda-La Cañada de Verich) y de 4 muestras comparativas de U.K y Francia. En cuanto a composición mineralógica se diferencian tres conjuntos principales: a) lutitas predominantemente caolínificas (contenido en caolinita > 85%) b) lutitas caolínítico-illíticas con bajos contenidos en cuarzo y c) lutitas caolínítico-illíticas con moderados contenidos en cuarzo (>40%).

Se efectúa un estudio estadístico de las características composicionales más relevantes: granulométricas (% arcilla, % limo), contenido en materia orgánica, y contenidos en cuarzo, caolinita y minerales micáceos, con vistas a determinar la influencia de las características composicionales más relevantes sobre los límites de Atterberg.

Los contenidos en materia orgánica (medida como C orgánico) se sitúan entre <0.05 y 2.36%, siendo normalmente inferiores a 0.3% en materiales no grises ni negros. En el conjunto considerado, no se ha observado una influencia estadísticamente significativa del contenido en materia orgánica,

sobre los valores de los límites de Atterberg. La composición mineralógica ejerce mayor influencia que las características granulométricas, en relación a los valores de LL, y al revés, en relación a los valores de LP. Hechos que se justifican estudiando la composición mineralógica de diferentes fracciones granulométricas de las lutitas.

Palabras clave: Arcillas cerámicas, lutitas, fraccionamiento mecánico, límites de Atterberg.

Introducción y objetivo.

En el NE de España existen extensos depósitos de arcillas en formaciones del Cretácico Inferior, que suministran materias primas arcillosas a fábricas de cerámica y refractarios. El consumo de estas arcillas se localiza en factorías de cerámica pesada de Almansa-Yecla (provincias de Albacete y Murcia) y Valencia-Liria (provincia de Valencia), en fábricas de pavimentos y revestimientos cerámicos de Castellón y Barcelona, así como en fábricas de refractarios y/o sanitarios y/o lozas y porcelanas, de Castellón, Valencia, Barcelona, Teruel, Zaragoza, Bilbao y Asturias, existiendo asimismo exportación directa, principalmente a Italia y Portugal (Bastida *et al.*, 1994 a y b).

La figura 1 corresponde a la zona NE de España en que se presentan formaciones arcillosas de Cretácico Inferior, y en ella se sitúan las tres áreas más importantes en las cuales se explotan depósitos de arcillas cerámicas. Las características geológicas más relevantes de estas formaciones se han descrito en Bastida *et al.*, (1993, a y b) y Esteve (1992).

En las zonas de Almansa y Valencia se explotan principalmente arcillas de cocción roja con destino a productos de cerámica estructural y de pavimento y revestimiento cerámico, mientras que en la de Teruel, se explotan además arcillas de cocción blanca, y arcillas refractarias, con destino a fabricación de gres, gres blanco, refractarios, sanitarios, lozas y porcelanas (Bastida *et al.*, 1994 a; Criado & Enrique, 1994).

Los depósitos arcillosos de la zona de Teruel se localizan en el Cretácico Inferior Terminal y un aspecto minero importante es que se sitúan frecuentemente en yacimientos de carbón, lle-

gando a constituir estériles en las minas de carbón (Bastida *et al.*, 1993 b). La figura 2 presenta una serie de afloramientos de formaciones de Cretácico Inferior Terminal de Teruel; las áreas productoras de carbón más importantes se sitúan en las zonas Utrillas-Estercuel y Ariño-Andorra. El área La Cañada de Verich-La Cerrollera constituye una zona de afloramientos en la que tradicionalmente se han explotado arcillas refractarias (Bastida *et al.*, 1994 a).

El presente trabajo tiene por objeto principal establecer la influencia del contenido en materia orgánica de arcillas industriales de la zona minera de Teruel, sobre la plasticidad (límites de Atterberg), comparativamente a la influencia ejercida por las características granulométricas y composicionales.

Materiales.

El conjunto estudiado consta de 30 muestras y está compuesto por arcillas de diferentes procedencias: 26 muestras de arcillas industriales procedentes de varias explotaciones de la zona minera de Teruel (áreas de Oliete-Estercuel, Ariño-Andorra y Calanda-La Cañada de Verich, vease figura 2) y 4 muestras comparativas de arcillas industriales importadas de Gran Bretaña y Francia. En la tabla 1 se muestra el color y procedencia de los materiales estudiados.

Metodos.

Para la realización del trabajo se han sometido a cada una de las arcillas de la colección a

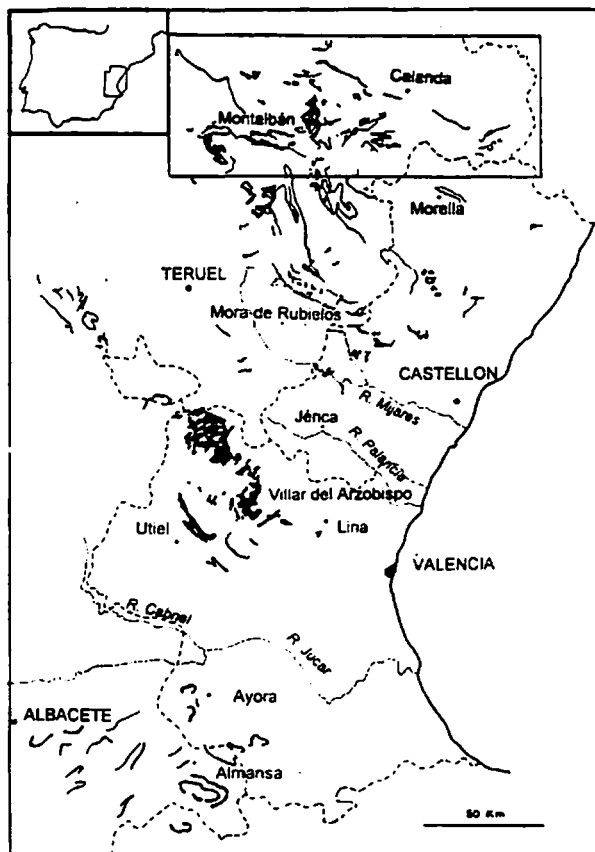


FIGURA 1. Afloramientos de formaciones arcillosas en el Cretácico Inferior del NE de España. El area septentrional enmarcada se detalla en la figura 2.



FIGURA 2. Afloramientos de formaciones arcillosas en el Cretácico Inferior Terminal, en la Zona Minera de Teruel.

Tabla 1. Color y procedencia de las lutas estudiadas.

REF	COLOR	PROCEDENCIA	REF	COLOR	PROCEDENCIA
PT-1	MARRON	TERUEL	PT-16	BEIGE	TERUEL
PT-2	GRIS	TERUEL	PT-17	ROJA	TERUEL
PT-3	GRIS	TERUEL	PT-18	SALMON	TERUEL
PT-4	GRIS	TERUEL	PT-19	GRIS	TERUEL
PT-5	GRIS	TERUEL	PT-20	SALMON	TERUEL
PT-6	GRIS	TERUEL	PT-21	ROJA	TERUEL
PT-7	GRIS	TERUEL	PT-22	MARRON	TERUEL
PT-8	MARRON	TERUEL	PT-23	MARRON	TERUEL
PT-9	GRIS	TERUEL	PT-24	BLANCA	TERUEL
PT-10	GRIS	TERUEL	PT-25	GRIS	U.K
PT-11	BLANCA	TERUEL	PT-26	BEIGE	U.K
PT-12	ROJA	TERUEL	PT-27	BEIGE	U.K
PT-13	MARRON	TERUEL	PT-28	GRIS	FRANCIA
PT-14	GRIS	TERUEL	PT-29	GRIS	TERUEL
PT-15	SALMON	TERUEL	PT-30	NEGRA	TERUEL

los ensayos siguientes: a) Granulometría y fraccionamiento mecánico, b) Difracción de rayos X, c) Límites de Atterberg, d) Tratamiento térmico y mediciones termogravimétricas, e) Análisis químico y racional.

Preparación de las muestras.

La totalidad de la muestra recibida (30 Kg de "piedra en rama" pre-homogeneizada, o eventualmente fraccionada mecánicamente y/o peletizada) fue secada en estufa- secadero de aire forzado a 110°C (12 horas), triturada con quebrantadora de mandíbulas (obteniendo muestra pasante en su totalidad por tamiz de 1 mm de luz de malla), y posteriormente una alcuota obtenida tras cuarteo fue molturada en un molino de giro excentrico de discos de wolframio durante 2 minutos (obteniendo muestra pasante en su totalidad por tamiz de 0.2 mm de luz de malla),

Granulometría y fraccionamiento mecánico. Granulometría por el método densimétrico.

La granulometría de todas las muestras se realizó por el método densimétrico (Asensio, 1947; Aza, 1965), utilizando 50 g. de la alcuota referida en 3.1, por litro de agua destilada, con adición de 10 ml de dispersante (pirofosfato sódico 1 N) efectuándose las medidas a los cinco minutos y a las cinco horas,

tras una agitación previa durante diez minutos. En caso de floculación durante el proceso, se procedió a la decantación del agua sobrenadante, ulterior lavado con agua desionizada y centrifugado hasta defloculación de la muestra.

Fraccionamiento mecánico.

Para efectuar el fraccionamiento mecánico se seleccionaron arcillas grises, que no flocularan y que presentaran variabilidad en las pérdidas de peso por tratamiento térmico. Las arcillas seleccionadas fueron PT-4, PT-6 y PT-24, tomándose muestra comercial molturada, y utilizando un tanque de agitación y fraccionamiento diseñado a tal efecto. Dicho tanque tiene una capacidad de 80 litros y está provisto de cuatro tomas a diferentes alturas, para obtener tamaños de partícula (expresados en diámetro esférico equivalente) inferiores a 44 μm , 20 μm , 6.3 μm y 2 μm (vease tabla en Galán & Espinosa, 1974).

Difracción de rayos X.

Se han obtenido difractogramas de polvo de muestra total, y de agregados orientados de fracción arcilla.

La separación de la fracción arcilla se efectuó por decantación de la suspensión acuosa utilizada para efectuar las medidas densimétricas. Otra parte de la alcuota empleada para efectuar las medidas densimétricas, se utilizó en la preparación de la muestra de polvo para análisis por difracción de rayos X, efectuándose la preparación y la disposición ulterior sobre el portamuestras, según el procedimiento de Niskanen (1964).

Con la fracción arcilla se prepararon agregados orientados por sedimentación sobre portas de vidrio, analizándose agregados: a) sin tratamiento previo; b) calentados durante 2 horas a 550°C y c) tratados con etilenglicol por contacto durante 12 horas.

Los registros se efectuaron en un equipo Siemens D 500, usando radiación $K\alpha$ Cu, filtro

de Ni (condiciones rutinarias de trabajo : 40 kV , 20 mA ; ventanas de 0.3°, 0.3°, 0.3°, 0.05° ó 1°, 1°, 0.05°; velocidad de goniómetro, 1°/min; utilizando, para el control del difractor, así como para la adquisición y evaluación de datos, diferentes programas del sistema DIFFRAC-AT, suministrado por Siemens.

Los registros de polvo se efectuaron a pasos de 0.05° (2 θ) y a 3 segundos de conteo por paso, en el intervalo 2-62° (2 θ) ; los de agregados orientados, análogamente, pero en los intervalos, 2-32, 2-22 y 2-17°, respectivamente, para los agregados normales, calentados (550°C durante 12 horas) y tratados con etilenglicol

Para la identificación se ha utilizado las opciones MATCH y TEST, del programa EVA del sistema DIFFRAC-AT, trabajando con subconjuntos adecuados de la base de datos JCPDS. En los registros de polvo, se ha utilizado cuarzo como patrón interno.

Los criterios utilizados en la identificación de filosilicatos fueron los recogidos en Warshaw & Roy (1961). Para la estimación semicuantitativa se aplicó el procedimiento descrito en Caballero & Martin Vivaldi (1975) utilizando los poderes reflectantes recopilados en Barahona (1974)

Límites de Atterberg.

Los ensayos para la determinación de los límites de Atterberg se efectuaron según norma NLT-105 y NLT-106 (NLT, 1972).

Tratamiento térmico y mediciones de pérdidas de peso.

La determinación de las pérdidas por calcinación se efectuó en materiales previamente desecados en crisoles de porcelana a 110 °C durante 12 horas, efectuándose posteriormente sendos tratamientos térmicos, a 500 °C durante 12 horas (para determinación de materia orgánica más agua estructural) y a 1050°C (para determinación de la pérdida al fuego). Se ha adoptado la calcinación a 500°C durante 12 ho-

ras en régimen estacionario, al observarse que en dichas condiciones, para las muestras de mayores contenidos en materia orgánica, se verifica una práctica coincidencia con la pérdida de peso experimentada entre 100 y 650°C en calentamiento a 5°C/min.

Análisis químico y racional.

El análisis químico se realizó mediante fluorescencia de rayos X, las medidas relativas a carbono orgánico (C org, de tabla 2) se efectuaron con un equipo LECO. Estos ensayos se encomendaron a los laboratorios X-RAL en Toronto (Canadá).

La composición mineralógica a partir de datos de composición química (análisis racional) fue obtenida por el método de Worrall (1959) .

Resultados.

La tabla 2 recoge las características granulométricas, pérdidas por calcinación y límites de Atterberg de la totalidad de la colección de arcillas. En esta tabla puede observarse que los mayores valores de contenidos en C orgánico se dan en arcilla de colores gris oscuro o negro (vease también, tabla 1).

En dicha tabla, se ha seguido el criterio de desglosar la pérdida por calcinación a 1050 °C, en tres componentes: materia orgánica, agua estructural y otros, asumiendo que la pérdida medida a 500°C, corresponde fundamentalmente a agua estructural y materia orgánica, y la diferencia entre las pérdida a 1000°C y a 500, corresponderá fundamentalmente (de acuerdo con los datos de Kissinger et al., 1956 y de Maurel, 1964) a la debida a la descomposición térmica de carbonatos y de la pirita, con un criterio similar al empleado por Worrall (1956), Worrall & Green (1953) y Holridge (1956). La diferencia entre las pérdidas a 1000 y a 500°C, que se designa como "otros", incluiría una porción del agua estructural, pues en sentido

Tabla 2. Características granulométricas, pérdidas por calcinación y límites de Atterberg.

Referencia	arcilla	limo	P500	PF	C org	H ₂ O	OTROS
PT-1	41	28	6.15	9.25	0.17	5.98	3.10
PT-2	44	35	6.66	9.15	0.32	6.34	2.49
PT-3	41	31	6.22	8.55	0.25	5.97	2.33
PT-4	51	28	8.75	12.80	0.97	7.78	4.05
PT-5	43	36	5.34	7.50	0.33	5.01	2.16
PT-6	44	34	7.00	9.45	0.49	6.51	2.45
PT-7	48.5	30.	5.83	8.70	0.36	5.47	2.87
PT-8	45.5	29	5.89	10.30	0.22	5.67	4.41
PT-9	48.	29	6.65	8.55	0.35	6.30	1.90
PT-10	28.	54	5.67	7.85	0.05	5.62	2.18
PT-11	33.	38	4.59	7.55	0.17	4.42	2.96
PT-12	49.	22	9.86	12.50	0.05	9.81	2.64
PT-13	29.	40	3.69	6.10	0.05	3.64	2.41
PT-14	49	22	11.1	14.60	0.96	10.14	3.50
PT-15	41	26	9.91	14.60	0.05	9.86	4.69
PT-16	49	20	11.32	17.00	1.18	10.14	5.68
PT-17	64	18	10.2	14.00	0.05	10.15	3.80
PT-18	44	26	8.04	10.70	0.09	7.95	2.66
PT-19	47	19	12.38	17.30	1.01	11.37	4.92
PT-20	66	16	6.38	10.50	0.07	6.31	4.12
PT-21	49	30	7.00	9.55	0.10	6.90	2.55
PT-22	41	26	6.47	10.90	0.07	6.40	4.43
PT-23	44	26	8.11	11.50	0.07	8.04	3.39
PT-24	35	40	6.25	8.60	0.16	6.09	2.35
PT-25	64	20	9.38	11.80	1.34	8.04	2.42
PT-26	71	20	6.57	8.85	0.29	6.28	2.28
PT-27	57	32	4.99	7.45	0.08	4.91	2.46
PT-28	55	24	8.34	10.90	0.40	7.94	2.56
PT-29	47	36	5.45	8.05	0.08	5.37	2.60
PT-30	45.	22	12.33	17.20	2.36	9.97	4.87

estricto la deshidroxilación de los minerales arcillosos principales (caolinita, illita) se continúa hasta 600-650°C, e incluso a temperaturas superiores en minerales micáceos, particularmente de gran tamaño de partícula (Holridge, 1956; Ross & Ker, 1931; Grim et al., 1937), y incluiría asimismo el error asociado a tomar el C orgánico como materia orgánica (la relación materia orgánica/C orgánico, sería 1.6 aproximadamente, en materiales muy parecidos a los aquí considerados, de acuerdo con Holridge, 1956).

La figura 3 corresponde al diagrama de Casagrande (valores de IP frente a LL) y mues-

tra un margen relativamente amplio de valores de LL y IP.

La tabla 3 recoge los análisis mineralógicos de las muestras estudiadas. En conjunto la asociación mineralógica reconocida es: \pm cuarzo \pm caolinita \pm illita \pm trazas de esmectitas \pm pequeñas cantidades de minerales minoritarios.

Con arreglo al procedimiento seguido, el valor de estas estimaciones semicuantitativas es orientativo, y se han introducido cifras hasta centésimas, por cuanto en minerales menos abundantes (calcita, dolomita, hematites, feldespatos, siderita, pirita, clorita y esmectita) frecuentemente se presentan valores inferiores

Tabla 3. Análisis mineralógico semicuantitativo por difracción de rayos X. Simbología. f = filosilicatos, Q = cuarzo, C = calcita, H= hematites, F= feldespatos, Si = siderita, Pi = piritita, D = Dolomita, c = clorita, I = illita, K = caolinita, s = esmectita. Las desviaciones standard de las medidas de intensidades aplicadas a la estimación semicuantitativa, expresadas en tanto por ciento de la intensidad medida y redondeadas al entero más próximo son iguales o superiores a 10 para esmectita, clorita y piritita, 8 para filosilicatos, calcita, hematites, feldespatos, siderita y dolomita, 5 para cuarzo y 3 para illita y caolinita.

REF.	% f	% Q	% C	% H	% F	% Si	% Pi	% D	% c	% I	% K	% s
PT 1	69	28	1.8	0.04	0.73	0.29	0.03	0.10	2.30	17	50	0.25
PT 2	73	24	1.5	0.01	0.85	0.49	0.01	0.10	3.60	14	55	0.04
PT 3	67	30	1.4	0.02	1.20	0.72	0.00	0.02	1.90	13	52	0.12
PT 4	94	5.4	0.64	0.00	0.17	0.25	0.01	0.01	2.00	42	50	0.51
PT 5	63	31	1.8	0.00	2.40	1.10	0.02	0.00	0.15	17	47	0.04
PT 6	75	19	2.3	0.00	2.10	0.73	0.00	1.20	2.50	20	52	0.03
PT 7	74	22	1.5	0.00	0.87	0.59	0.12	1.00	0.37	10	63	0.01
PT 8	82	16	0.83	0.24	0.63	0.99	0.12	0.02	4.30	23	54	0.03
PT 9	65	32	1.3	0.00	0.87	0.08	0.07	0.15	0.00	21	45	0.02
PT 10	69	27	1.7	0.00	2.00	0.65	0.01	0.00	0.00	18	51	0.02
PT 11	54	40	2.2	0.66	2.10	1.30	0.25	0.12	0.00	30	24	0.01
PT 12	74	22	0.67	2.60	0.06	0.05	0.01	0.01	0.40	1.3	73	0.04
PT 13	42	54	1.7	1.40	1.40	0.02	0.02	0.23	0.66	15	26	0.21
PT 14	90	9.5	0.06	0.01	0.00	0.07	0.00	0.08	0.00	3.9	86	0.17
PT 15	92	1.4	2.8	2.0	0.05	0.19	1.50	0.01	0.00	3.0	89	0.02
PT 16	88	8.2	2.2	0.93	0.00	0.01	0.02	0.41	6.00	0.3	82	0.04
PT 17	98	0.95	0.2	0.73	0.00	0.07	0.12	0.02	0.00	0.35	98	0.03
PT 18	58	38	0.25	3.1	0.00	0.09	1.10	0.00	0.00	0.28	57	0.03
PT 19	91	6.8	0.65	0.20	0.22	1.50	0.06	0.05	0.00	5.0	85	1.10
PT 20	46	48	0.11	4.70	0.38	0.19	0.81	0.08	0.00	4.2	42	0.03
PT 21	63	36	0.00	1.00	0.14	0.03	0.13	0.05	0.00	0.53	62	0.01
PT 22	57	35	5.7	0.07	1.20	0.33	0.06	0.67	0.00	7.3	49	0.01
PT 23	94	0.60	0.24	4.00	0.17	0.11	1.30	0.01	0.00	12	81	0.08
PT 24	66	32	0.19	0.04	1.10	1.00	0.02	0.05	0.00	25	41	0.01
PT 25	75	22	1.1	0.08	0.56	0.36	0.00	0.68	0.00	19	56	0.03
PT 26	68	29	1.4	0.09	0.42	0.55	0.07	0.15	0.00	22	46	0.06
PT 27	59	39	0.6	0.09	0.65	0.20	0.00	0.34	0.00	18	42	0.02
PT 28	61	38	0.01	0.07	0.21	0.04	0.01	0.04	0.00	1.0	60	0.01
PT 29	60	37	2.2	0.05	0.23	0.81	0.00	0.46	0.00	19	41	0.09
PT 30	86	14	0.11	0.08	0.34	0.08	0.00	0.06	0.00	3.5	82	0.01

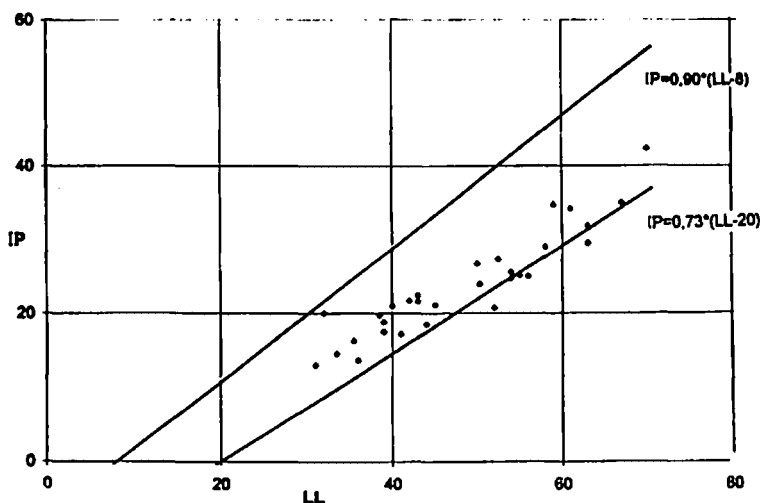


FIGURA 3. Ubicación de los materiales estudiados en el diagrama e Casagrande.

a 1. No obstante, en el presente trabajo hemos retenido estos valores para su eventual uso en la clasificación ulterior de muestras por procedimientos estadísticos, dado que si bien a tal efecto podrían utilizarse también números representativos de las intensidades medidas para las reflexiones diagnósticas, con algún tipo de normalización, ello resultaría menos indicativo para el lector. De los minerales menos abundantes únicamente se tomarán posteriormente en consideración las esmectitas, por cuanto en gran número de trabajos (por ejemplo, Casagrande, 1948; Gippini, 1969; Gippini, 1979) se señala la influencia de dichos minerales en la plasticidad.

Con arreglo a los datos de la tabla, se pueden distinguir básicamente cuatro tipos de arcillas: (a) predominantemente caoliníticas (con trazas de illita y cuarzo), (b) caolinítico illítico con bajo contenido cuarzo, (c) caolinítico illítico con moderado contenido en cuarzo y (d) de elevados contenidos en cuarzo.

La tabla 4 recoge los análisis químicos, pudiéndose constatar que las arcillas de composición mineralógica del grupo (a) se caracterizan por bajos valores de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y bajo de SiO_2 (baja relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) mientras que las (d) se caracterizan por altos valores de Al_2O_3 , correspondiendo las (b) y (c), a valores intermedios de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En las tablas 5, 6 y 7 se recogen respectivamente datos de análisis químico, racional y mineralógico semicuantitativo por difracción de rayos X de las fracciones $<44 \mu\text{m}$ (R1), $<20 \mu\text{m}$ (R2), $<6.3 \mu\text{m}$ (R3) y $<2 \mu\text{m}$ (R4) obtenidas por fraccionamiento mecánico, de las muestras PT-4, PT-6 y PT-24 en el dispositivo comentado en 3.2.b.

Las tablas 6 y 7 ponen de manifiesto el aumento de caolinita y disminución de cuarzo en fracciones progresivamente más finas así como una relativa constancia en minerales micáceos.

Los valores de índice de plasticidad frente a los de límite líquido se han representado en un diagrama de Casagrande (figura 3). Los puntos

que se sitúan por debajo de la recta 0.73(LL-20) corresponden a lutitas de elevados contenidos en materia orgánica ($\text{C orgánico} > 0.1$), coincidiendo con lo que suele observarse habitualmente (Casagrande, 1948; Gippini, 1969; Gippini, 1979)

Tratamiento de datos y discusión.

A la vista de los datos de los contenidos en minerales mayoritarios y en materia orgánica (tal como se recogen en las tablas 3, 4 y 2), todos los materiales pueden denominarse "ball clays", en el sentido de Holdrige (1956).

La figura 4 muestra la similitud granulométrica de las lutitas estudiadas: la mayoría se sitúan en un campo entre 40 y 55% de fracción arcilla; las arcillas importadas aquí estudiadas se sitúan todas en el campo de mayor contenido en fracción arcilla ($>55\%$).

Las figuras 5 y 6 representan las composiciones de las lutitas referidas a sus componentes mayoritarios, a partir de datos de estimaciones semicuantitativas por difracción de rayos X, y

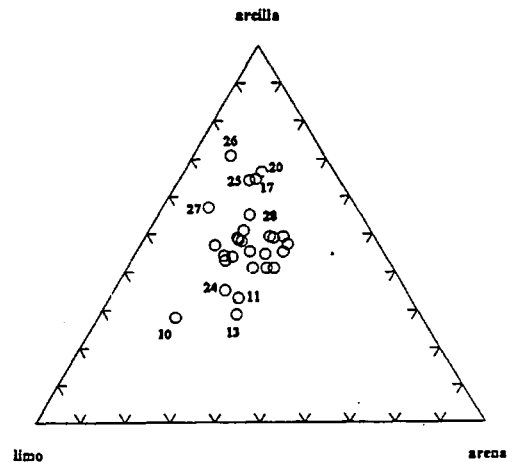


FIGURA 4. Diagrama triangular de composición granulométrica.

Referencia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	PF	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Illita	caolinita	cuarzo
PT-1	59.40	23.20	3.28	0.35	0.73	0.22	2.28	1.00	0.04	0.07	0.01	9.25	4.35	19.3	40.0	32.1
PT-2	59.10	23.40	2.07	0.58	0.68	0.11	2.54	1.04	0.03	0.05	0.01	9.15	4.29	21.5	38.4	31.5
PT-3	61.10	22.20	2.66	0.20	0.68	0.17	2.54	0.97	0.04	0.07	0.01	8.55	4.67	21.5	35.3	34.9
PT-4	48.80	27.40	4.16	0.47	1.36	0.23	3.46	0.92	0.04	0.10	0.01	12.80	3.02	29.3	40.9	16.5
PT-5	63.20	21.90	1.91	0.18	0.69	0.18	2.85	1.04	0.04	0.07	0.01	7.50	4.90	24.1	32.0	37.4
PT-6	57.10	25.20	2.13	0.29	0.73	0.24	2.78	0.98	0.03	0.09	0.01	9.45	3.85	23.5	40.9	27.4
PT-7	59.20	23.40	1.90	0.21	0.70	0.21	2.82	1.02	0.03	0.08	0.01	8.70	4.29	23.8	36.1	31.6
PT-8	54.70	25.20	4.16	0.24	0.90	0.25	2.62	1.02	0.04	0.08	0.01	10.30	3.68	22.2	42.3	25.0
PT-9	62.00	23.60	1.53	0.05	0.55	0.12	2.31	1.14	0.03	0.06	0.01	8.55	4.46	19.5	40.8	34.2
PT-10	61.90	23.70	1.30	0.02	0.50	0.15	2.27	1.20	0.03	0.06	0.01	7.85	4.43	19.2	41.3	34.0
PT-11	63.10	19.00	4.39	0.24	0.86	0.17	3.00	0.97	0.04	0.06	0.01	7.55	5.64	25.4	23.4	40.7
PT-12	48.40	29.50	5.85	0.18	0.51	0.09	0.58	1.88	0.03	0.06	0.02	12.50	2.78	4.9	69.9	13.6
PT-13	68.40	18.50	1.56	0.54	0.56	0.15	2.42	0.99	0.03	0.11	0.01	6.10	6.27	20.5	26.9	46.6
PT-14	48.10	29.30	3.36	0.38	0.61	0.06	0.80	1.88	0.03	0.06	0.01	14.60	2.79	6.8	67.6	13.6
PT-15	39.20	28.60	11.40	2.98	0.62	0.07	1.05	1.27	0.05	0.09	0.01	14.60	2.33	8.9	63.8	5.5
PT-16	40.80	27.10	7.29	3.51	0.78	0.07	0.44	1.35	0.05	0.06	0.01	17.00	2.55	3.7	65.0	8.9
PT-17	42.70	31.50	9.18	0.22	0.54	0.01	0.68	1.33	0.03	0.06	0.02	14.00	2.30	5.8	74.2	5.6
PT-18	52.70	24.40	6.64	0.34	0.43	0.02	0.45	2.36	0.04	0.07	0.02	10.70	3.67	3.8	58.1	23.9
PT-19	42.50	28.90	6.15	2.04	0.72	0.05	0.44	1.45	0.05	0.05	0.02	17.30	2.50	3.7	69.5	8.4
PT-20	52.20	23.50	8.67	0.39	0.66	0.08	1.24	1.66	0.03	0.06	0.01	10.50	3.77	10.5	49.3	24.5
PT-21	57.90	21.90	5.32	0.53	0.42	0.06	0.32	2.74	0.03	0.07	0.02	9.55	4.49	2.7	52.8	32.1
PT-22	56.10	23.90	3.23	1.00	0.61	0.12	2.07	0.84	0.03	0.26	0.01	10.90	3.98	17.5	43.5	27.9
PT-23	36.30	25.30	22.40	0.46	0.84	0.10	1.68	1.13	0.18	0.10	0.01	11.50	2.43	14.2	50.2	6.5
PT-24	58.90	20.70	4.96	0.29	0.88	0.13	2.88	0.98	0.04	0.07	0.01	8.60	4.83	24.4	28.7	34.5
PT-25	54.50	28.10	1.29	0.22	0.54	0.17	1.99	1.22	0.03	0.08	0.01	11.80	3.29	16.8	54.8	21.4
PT-26	59.40	24.70	0.99	0.06	0.54	0.32	2.29	1.55	0.03	0.09	0.01	8.85	4.08	19.4	43.7	30.3
PT-27	64.90	20.90	0.97	0.09	0.52	0.29	1.93	1.66	0.03	0.08	0.01	7.45	5.27	16.3	37.0	40.3
PT-28	59.80	24.90	1.25	0.34	0.45	0.05	0.79	1.19	0.03	0.08	0.02	10.90	4.08	6.7	56.5	30.5
PT-29	62.20	22.40	2.07	0.27	0.54	0.11	2.19	1.14	0.03	0.12	0.01	8.05	4.71	18.5	38.7	35.8
PT-30	47.20	29.30	2.18	0.39	0.65	0.08	0.85	1.48	0.03	0.06	0.02	17.20	2.73	7.2	67.2	-34.5

Tabla 4. Análisis químico y análisis racional de roca total.

Tabla 5. Análisis químico de fracciones de muestras seleccionadas. R1 (<44 µm), R2 (<20 µm), R3 (<6.3 µm) y R4 (<2 µm).

REF.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	P.F.	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
P4R1	48,40	28,00	3,85	0,56	1,27	0,90	3,54	0,94	0,01	0,84	11,80	2,93
P4R2	48,10	28,00	3,76	0,69	1,33	1,03	3,45	0,94	0,01	1,10	11,80	2,92
P4R3	46,80	28,80	3,90	0,59	1,37	1,20	3,47	0,90	0,01	1,32	11,80	2,76
P4R4	45,50	29,80	4,17	0,63	1,44	1,28	3,54	0,82	0,01	1,28	11,80	2,59
P6R1	51,90	28,00	2,38	0,37	0,71	1,37	2,92	0,93	0,01	1,41	10,10	3,15
P6R2	51,00	28,90	2,33	0,35	0,71	1,22	3,01	0,94	0,01	1,12	10,50	2,99
P6R3	47,10	30,80	2,59	0,41	0,77	1,53	2,87	0,87	0,01	1,51	11,40	2,60
P6R4	45,40	32,20	2,68	0,41	0,77	1,46	2,91	0,89	0,01	1,41	11,90	2,39
P24R1	48,30	29,60	2,95	0,34	0,92	1,48	3,25	0,83	0,01	1,56	10,70	2,77
P24R2	50,50	28,70	2,76	0,29	0,88	1,29	3,52	0,95	0,01	1,28	9,90	2,99
P24R3	46,90	30,70	3,01	0,34	0,97	1,49	3,40	0,87	0,01	1,52	10,90	2,59
P24R4	44,60	31,30	2,88	0,40	1,07	1,86	3,07	0,74	0,01	1,99	12,00	2,42

Tabla 6. Análisis racional de fracciones de muestras seleccionadas. Referencias de fracciones como en Tabla 5.

REF.	illita	caolinita	cuarzo
P4R1	29,9	41,8	15,4
P4R2	29,2	42,5	15,1
P4R3	29,3	44,4	12,9
P4R4	29,9	46,3	10,4
P6R1	24,7	46,9	18,9
P6R2	25,5	48,4	16,9
P6R3	24,3	54,4	10,8
P6R4	24,6	57,6	7,5
P24R1	27,5	48,2	13,4
P24R2	29,8	43,7	16,7
P24R3	28,8	49,8	10,7
P24R4	26,0	54,0	7,7

de análisis racionales a partir de análisis químicos.

En el empleo del triángulo de la figura 5, además de la inexactitud de las estimaciones semicuantitativas, se adopta la simplificación de incluir todos los minerales micáceos bajo la denominación illita. Esta última simplificación también se adopta en el método de análisis racional de Worrall (1959). Aún con las inexactitudes señaladas, ambos triángulos ponen de manifiesto la existencia de dos conjuntos nu-

merosos de muestras, correspondientes a contenidos en caolinita >70% y <50%, respectivamente, y de un grupo de contenido intermedio, menos numeroso; en ambos triángulos, las rectas de relaciones caolinita/cuarzo = 8/2 y illita/cuarzo = 5/5, delimitan campos de ubicación de conjuntos de muestras. Existe cierta correspondencia entre los grupos establecidos, aunque eventualmente se producen intercambios de posición como consecuencia de los errores y aproximaciones indicados.

Tabla 7. Análisis mineralógico semicuantitativo por difracción de rayos X, de fracciones de muestras seleccionadas. Referencias de fracciones como en Tabla 5. Simbología y especificación de precisión en las medidas, igual que en Tabla 3.

REF.	f	Q	F	C	D	PI	H
P4R1	93,0	3,0	0,5	1,5	1,2	0,5	0,3
P4R2	93,4	4,9	0,0	0,0	0,5	0,6	0,6
P4R3	95,2	2,7	0,8	0,6	0,4	0,3	0,0
P4R4	96,4	0,9	0,8	1,6	0,2	0,2	0,0
P6R1	83,6	9,8	1,7	1,9	1,5	0,9	0,6
P6R2	88,3	7,2	1,3	1,8	0,5	0,2	0,6
P6R3	91,3	4,5	1,3	1,3	1,0	0,4	0,3
P6R4	95,7	2,8	0,9	0,3	0,2	0,1	0,0
P24R1	84,2	10,2	2,6	1,8	0,8	0,6	0,0
P24R2	87,7	7,3	1,9	2,2	0,7	0,0	0,0
P24R3	90,1	4,6	2,1	2,5	0,0	0,5	0,2
P24R4	94,5	2,5	1,1	1,4	0,1	0,0	0,3

En la figura 6, que utiliza datos analíticamente más exactos, el grupo más numeroso de lutitas presenta sumas de porcentajes de illita y caolinita (equivalente a 100 menos el porcentaje de cuarzo), entre 30 y 55, lo cual se corresponde aproximadamente con el hecho de que el grupo más numeroso de lutitas de la figura 4, presenta contenidos en arcilla entre 40 y 50%, resultando lógico que el valor de caolinita + illita, sea superior al de fracción arcilla, al incluir minerales micáceos pertenecientes a fracciones más gruesas.

La figura 7 muestra el enriquecimiento en caolinita de las fracciones más finas, así como el enriquecimiento en cuarzo de las fracciones más gruesas, y la menor variabilidad entre fracciones del contenido en minerales micáceos.

La figura 8 permite visualizar los rangos de variabilidad y las relaciones mutuas entre los componentes de la pérdida por calcinación a 1000°C (materia orgánica, agua estructural o combinada, y otros - principalmente carbonatos-) de acuerdo con lo establecido por Worrall (1956), utilizando directamente los valores recogidos en la tabla 2. Se puede distinguir la existencia de un conjunto de muestras con elevados contenidos en "carbono orgánico" (>1%), dicho conjunto se caracteriza por contenidos en "agua" superiores al 8% y contenidos en "otros" superiores al 3%.

Es un hecho bien establecido (Gippini, 1969 y 1979; Esteve, 1992) el decrecimiento de plasticidad ocasionado al aumentar el contenido en desgrasantes, y en efecto, la figura 9 permite observar una clara tendencia a la disminución de los valores de IP y de LL con el aumento del contenido en fracción limo, no obstante el coeficiente de correlación es bajo, siendo todavía más bajo cuando se consideran los contenidos en fracción arena de las muestras estudiadas (no se incluyen las correspondientes gráficas). Si bien el diagrama de Casagrande (figura 3) pone de manifiesto un amplio rango de variación en los valores de LL y IP, las muestras presentan un relativamente estrecho margen de variación en fracciones desgrasantes

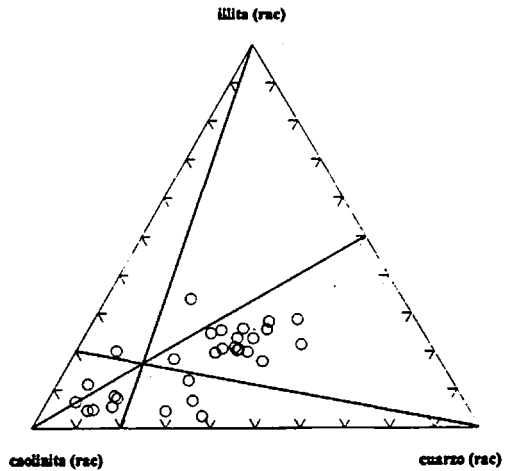


FIGURA 5. Diagrama triangular de componentes mayoritarios (datos semicuantitativos de difracción de rayos X).

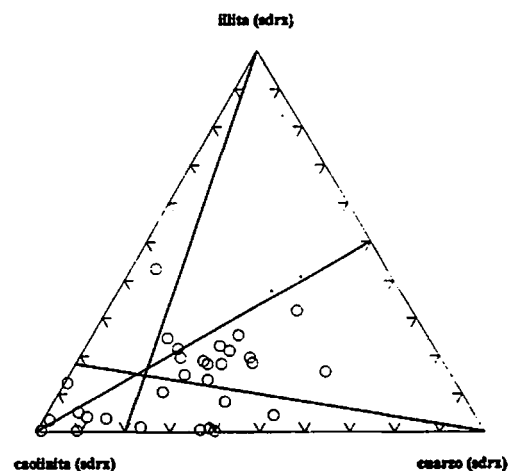


FIGURA 6. Diagrama triangular de componentes mayoritarios (datos de análisis racional).

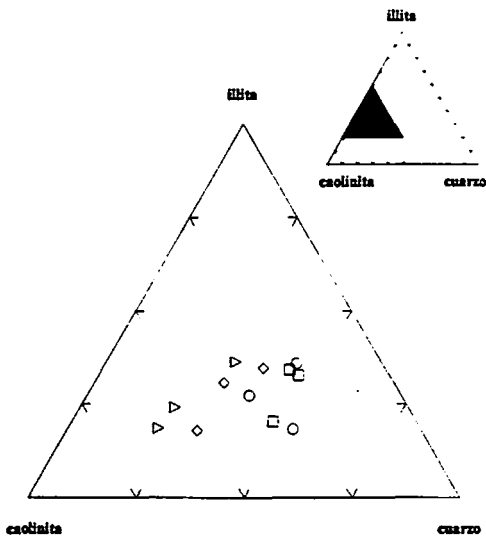


FIGURA 7. Diagrama triangular de componentes mayoritarios (datos de análisis racional) en diferentes fracciones de tres lutitas. Los círculos, cuadrados mayores, cuadrados menores, y triángulos, se refieren respectivamente a muestras correspondientes a fracciones R1, R2, R3 y R4 de las tablas 6 y 7.

(limo y arena), que justifica la escasa correlación, al ocurrir que las muestras de menor contenido en desgrasante presentan la mayor varianza en valores de LL o IP (lo cual refleja la influencia de factores adicionales a la composición granulométrica).

Es también un hecho conocido desde hace mucho tiempo (Casagrande, 1948) que muchos suelos orgánicos pueden presentar altísimos valores de LL, con valores relativamente bajos de IP, situándose en campos por debajo de la línea (0.73 LL - 20) del diagrama de Casagrande. En las muestras estudiadas, los valores de límites de Atterberg presentan muy baja correlación con los contenidos en materia orgánica (expresada como C orgánico), hecho condicionado fundamentalmente por la elevada varianza registrada para dichos límites en el conjunto de muestras de bajo contenido en C orgánico.

A la vista de lo expuesto, interesa considerar la influencia ejercida sobre los límites de Atterberg por diferentes tipos de características: texturales (porcentajes de fracciones granulométricas), contenidos en componentes minerales principales (illita, caolinita, cuarzo), así como contenidos en constituyentes accesorios susceptibles de tener gran influencia aún presentándose en escasas cuantías, como es el caso de contenidos en materia orgánica y en esmectitas (Casagrande, 1948; Debras Guedon, 1967)

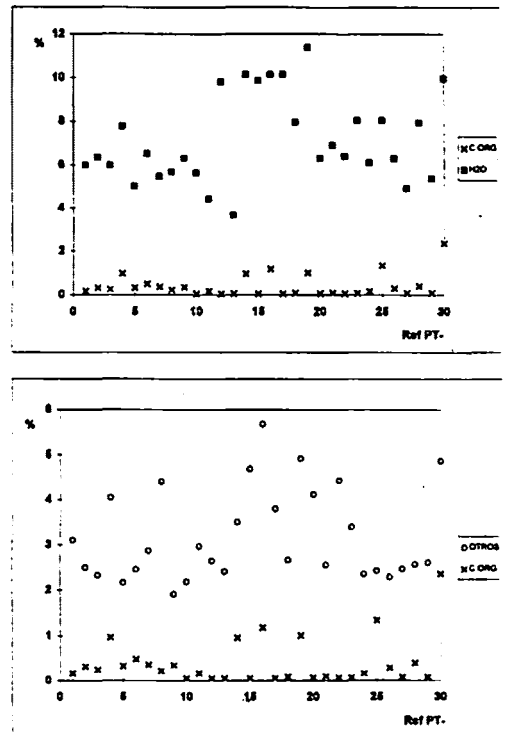


FIGURA 8. Variabilidad de los componentes mayoritarios de la pérdida por calcinación a 1000°C. En ordenadas, se indican los porcentajes de componentes mayoritarios de la pérdida por calcinación a 1000°C (C orgánico, y pérdida de agua, en el gráfico superior y C orgánico y otros, en el inferior); en abscisas se indican los números de referencia de las muestras.

Para establecer la importancia relativa de dichos diferentes factores cooperativos a la plasticidad medida según los límites de Atterberg, se efectuaron tratamientos de datos multivariantes utilizando programas del paquete estadístico Statgraphics versión 5 (STC, 1991).

En primer lugar se procedió a un análisis cluster (Sneath & Sokal, 1973) de los datos de porcentajes de fracción arcilla, fracción limo, C orgánico, pérdida de peso a 500°C, valores de LL y LP, y estimaciones porcentuales semicuantitativas por DRX de cuarzo, illita, caolinita y esmectita correspondientes a la totalidad de la muestra, obteniéndose el dendograma de la figura 10. El análisis practicado permite poner de manifiesto una notable homogeneidad composicional.

Posteriormente se procedió a efectuar un análisis de la varianza (ANOVA) de los valores LL y LP, considerando como fuentes de varia-

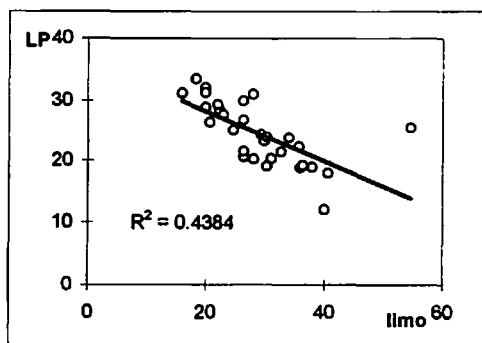
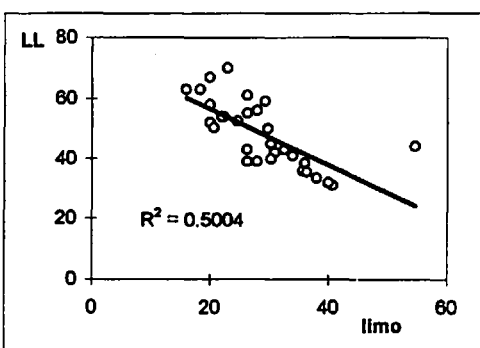


FIGURA 9. Gráficas de LL y LP frente a contenido en fracción limo.

Tabla 8. Asignación de muestras a grupos de similares características composicionales. Vease en el texto y en tabla 9, el significado de encabezamientos de columnas y letras.

REF.	I	II	III
PT-1	X	K	B
PT-2	X	K	B
PT-3	X	K	B
PT-4	W	K	A
PT-5	X	K	B
PT-6	X	K	B
PT-7	X	K	B
PT-8	X	K	B
PT-9	X	K	B
PT-10	X	H	B
PT-11	X	I	B
PT-12	Y	K	B
PT-13	Z	I	B
PT-14	Y	K	C
PT-15	Y	K	B
PT-16	Y	K	C
PT-17	Y	J	B
PT-18	X	K	B
PT-19	Y	K	C
PT-20	X	J	B
PT-21	X	K	B
PT-22	X	K	B
PT-23	Y	K	B
PT-24	X	I	B
PT-25	X	K	A
PT-26	X	J	B
PT-27	X	K	B
PT-28	X	K	B
PT-29	X	K	B
PT-30	Y	K	D

ción a evaluar (I, II y III en las tablas 8 y 9) las pertenencias a diferentes grupos composicionales obtenidos por sucesivos análisis cluster afectando a la totalidad de las muestras de: I) Datos granulométricos (porcentajes de fracción arcilla y de fracción limo). II) Datos de composición mineralógica semicuantitativa (porcentajes de cuarzo, caolinita, illita, y esmectita). III) Datos de contenido en C orgánico, y de pérdida de peso a 500°C.

Los grupos establecidos a partir de análisis cluster de datos granulométricos se designan como X, Y, Z y W; los establecidos a partir de composición mineralógica semicuantitativa, se

Tabla 9. Rangos de valores de características composicionales para distintos grupos.

I : CARACTERISTICAS COMPOSICIONALES (SEMICUANTITATIVO DRX)	
Z : CONTENIDO BAJO EN FILOSILICATOS.	
X : CONTENIDO MODERADO EN FILOSILICATOS.	
Y : VALOR ALTO EN % DE FILOSILICATOS Y BAJO EN % DE ILLITA.	
W : VALOR ALTO EN % DE FILOSILICATOS Y ALTO EN % DE ILLITA.	
II : CARACTERISTICAS GRANULOMETRICAS	
H : % FRACCION ARCILLA : 28	% FRACCION LIMO : 54
I : % FRACCION ARCILLA : 34-35	% FRACCION LIMO : 38-40
K : % FRACCION ARCILLA : 40-57	% FRACCION LIMO : 28-37
J : % FRACCION ARCILLA : 64-71	% FRACCION LIMO : 18-20
III : % C ORGANICO Y % PERDIDA A 500° C	
B : % C ORGANICO : 0.05-0.5	% PERDIDA A 500° C : 3.69-10
A : % C ORGANICO : 0.97-1.34	% PERDIDA A 500° C : 8.75-9-38
C : % C ORGANICO : 0.96-1.18	% PERDIDA A 500° C : 11.00-12.38
D : % C ORGANICO : 2	% PERDIDA A 500° C : 12

agrupan como H, I, J y K, y los establecidos por C orgánico y porcentaje de pérdida a 500° C como A, B, C y D. La asignación de muestras a los diferentes grupos se recoge en la tabla 8. En la tabla 9, se indican los rangos de valores para cada propiedad considerada en los distintos grupos.

La tabla 10 recoge los niveles de significación de las fuentes de variación evaluada, valores de dicho nivel superiores a 0.05 indican que el factor considerado no es significativo, y sí lo es cuando el nivel es inferior a 0.05 (Box *et al.*, 1978).

Conclusiones.

De lo expuesto, pueden extraerse unas cuantas conclusiones que permiten comprender mejor las características composicionales y la influencia ejercida por características granulométricas y composicionales sobre la plasticidad evaluada por los límites de Atterberg, y que a continuación se relacionan.

1.- En los materiales estudiados, los contenidos en fracción arcilla de los materiales procedentes de Teruel considerados son frecuente-

mente inferiores a los observados en los materiales importados, si bien en algún caso, son similares, y viceversa, si se consideran los contenidos en fracción limo.

2.- Sus contenidos en materia orgánica (expresados como C orgánico) se sitúan entre <0.05 % y 2.36 %, siendo normalmente < 0.3 % en materiales no grises ni negros.

3.- El análisis clúster practicado permite poner de manifiesto una gran homogeneidad composicional, pudiéndose obtener sucesivamente clusters que discriminan: a) la muestra de mayor % de illita, b) las muestras de máximos contenidos de materia orgánica, c) las muestras de máximos contenidos de fracción arcilla, d)

Tabla 10. Niveles de significación de las diferentes fuentes de variación de LL y LP (veanse en Tabla 9) evaluadas por ANOVA.

Fuente de variación	Nivel de significación LL	Nivel de significación LP
I	0,009	0,002
II	0,0114	0,0002
III	0,179	0,0576

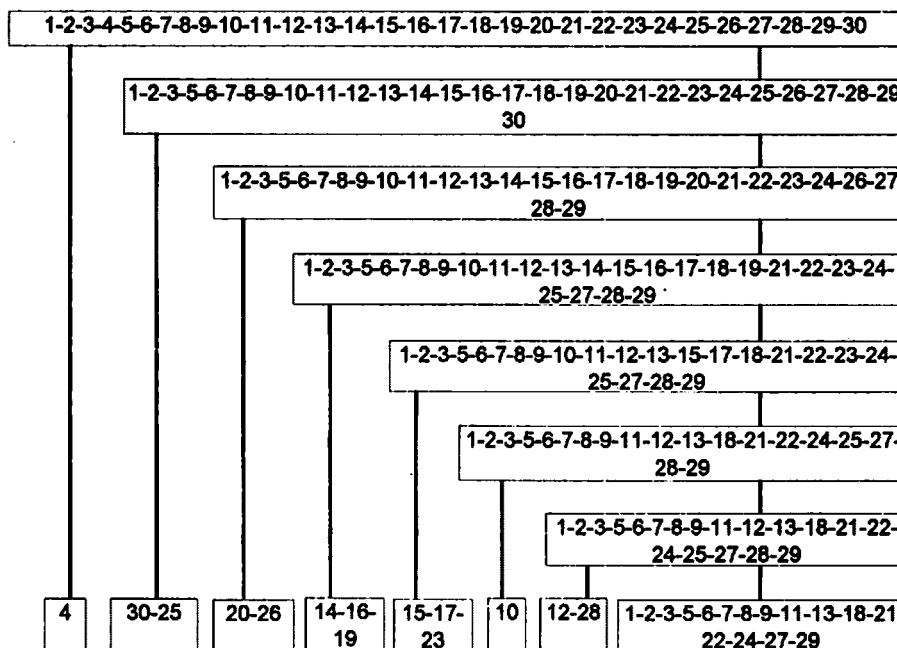


FIGURA 10. Análisis cluster. Dendrograma.

las muestras de mayor pérdida por calcinación a 500°C, e) muestras de bajos contenidos en materia orgánica y altos contenidos en filosilicatos, f) máximo contenido en fracción limo (ver dendrograma).

4.- La consideración de los niveles de significación de tres fuentes de variabilidad composicional [I] porcentajes de minerales mayoritarios, II) granulometría y III) porcentajes de C orgánico y de pérdida a 500° C] sobre los valores de LP y LL , permite observar :

4.1.- No influencia del contenido en materia orgánica sobre LL y LP.

4.2.- Influencia mayor de la composición mineralógica respecto a la distribución granulométrica sobre LL, y al revés sobre el LP.

5.- La conclusión. 4.2. se relaciona con las características composicionales de fracciones mecánicas (que se han puesto de manifiesto en algunos ejemplos) y que se resumen en: disminución de cuarzo y aumento de caolinita, con

escasa varianza de illita, en fracciones progresivamente más finas.

6.- Tomando en consideración lo expuesto en Gippini (1979), las arcillas con índices de plasticidad inferiores a 10 no resultan adecuadas para moldeo por extrusión; las arcillas situadas en el cuadro delimitado por un IP entre 10 y 30, y LL entre 40 y 60 serían óptimas para moldeo por extrusión y finalmente, las arcillas más adecuadas para uso en barbotinas de colaje serían las de LL superior a 35.

Agradecimientos.

El presente trabajo desarrolla objetivos del proyecto de referencia PT93-100 de la CICYT. Los autores agradecen a VICAR S.A, la autorización para publicar datos correspondientes a la parte del trabajo desarrollada en proyecto concertado con dicha empresa, y a los revisores

anónimos de la revista, sus valiosas sugerencias y la paciente corrección del texto.

Bibliografía.

- Asensio Amor, E. (1947). "Estudio comparativo de métodos de análisis granulométricos en suelos". *An. Inst. Edaf. y Fis. Veg.* n°6, pp. 117-128.
- Aza, S. (1965). "Análisis mecánico para la determinación granulométrica de arcillas". V Semana de Estudios Cerámicos. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, pp.30-65.
- Barahona, E. (1974). "Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada : evaluación de algunos ensayos de materias primas". Tesis doctorales de la Universidad de Granada , n°49, 395 pp.
- Caballero, M.A., & Martín Vivaldi, J.L. (1975). "Estudio mineralógico y genético de la fracción fina del Trias español". *Mem. Inst. Geol. y Min. de España*, 87, 222 pp.
- Bastida, J., López Buendía, A.M., Serrano, J., De la Torre J y Esteve V. (1993 a). "Ceramic clays of the Lower Cretaceous in the East Spain". *Third Euro-Ceramics*, V.2, 959-965.
- Bastida, J., López Buendía A.M., Serrano J., De la Torre J. & Signes M. (1993 b) "Mineralogía aplicada de arcillas constitutivas de estériles en minas de carbón de la zona minera de Teruel". *Cuad. Geol. Ibérica* , n° 17 , 153-169 .
- Bastida, J.; Besteiro, J., De la Torre J, Signes, M. & López Buendía, A.M. (1994 a). "Materias primas para refractarios silicoaluminosos en la provincia de Teruel. I. Introducción. Formaciones portadoras" *.Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vid.* 33, 2, 87-99.
- Bastida, J., Besteiro, J, De la Torre, J, Signes, M & López Buendía A.M. (1994 b). "Materias primas para refractarios silicoaluminosos en la provincia de Teruel. II. Características tecnológicas" *Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vid.*, 33,3, 135-145.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G & Hunter, J.S. (1978). "Statistics for experimenters". Wiley , Nueva York, 337 pp.
- Casagrande, A. (1948). "Classification and identification of soils". *Trans. Am. Soc. Civil Eng.*, 113, 2351, 901-930.
- Criado, E & Enrique, J.E (1994). "Tendencias generales en la industria española de cerámica y refractarios". *Bol. Soc. Esp. Cerám.y Vid.*, 33,3, 125-135.
- Debras Guedon, J. (1967). "Les matières organiques dans les argiles". *Bull. Soc. Franc. Cer.*, 75, 51-60.
- Esteve, V. (1992). "Mineralogía y geoquímica aplicada de arcillas cerámicas del Cretácico Inferior Terminal del área de Almansa". Tesis de Grado de Licenciatura. Facultad de Química, Universidad de Valencia. 85 pp.
- Gippini, E. (1969). "Contribución al conocimiento de la composición óptima de pastas cerámicas". Patronato Juan de la Cierva, CSIC, Madrid, 119 pp.
- Gippini, E. (1979). "Pastas cerámicas". Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y el Cemento. 225 pp.
- Galán, E. y Espinosa de los Monteros, F. (1974). "El caolin en España". Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. 350 pp.
- Grim, R.E., Bray, R.H. & Bradley, F.W. (1937). "The mica in argillaceous sediments". *Am. Mineral.*, 22, 813-829.
- Holridge, D.A (1956). "Ball clays and their properties". *Trans. Brit. Journ. Ceram. Soc.*, 55, 6, 369-379.
- Kissinger, H.E., Mc Murdie, H.F. & Simpson, B.S. (1956). "Thermal decomposition of manganous and ferrous carbonates". *J. Amer. Cer. Soc.*, 39, 168-172.
- Maurel, C. (1964). "Types de réactions d'oxydation observés au cours de l'analyse thermique différentielle dans l'air des minéraux sulfurés et arseniés de Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag et Pb". *Bull. Soc. Fr. Miner. Crist.* 87, 377-385.
- Niskanen, E. (1964). "Reduction of orientation

- effecs in the cuantitative X-ray diffraction analysis of kaolin minerals". *Am. Mineral.* 49, 705-714.
- NLT (1972). "Normas del Laboratorio del Transporte y Mecánica del Suelo". Instituto José Luis Escario, Madrid, 1972.
- Ross, C.S & Ker, P.F. (1931). "The kaolin minerals". *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 165E, 151-175.
- Sneath, P. H. A., & Sokal, R. R. (1973). "Numerical taxonomy. The principles and practice of numerical classification". Freeman & Co. Eds., San Francisco. 620 pp.
- STSC (1991). "Statgraphics v.5. Reference manual", STSC, Rockville, USA, 1625 pp.
- Warshaw, C. & Roy, R. (1961). "Classification and scheme for the identification of layers silicates". *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72: 1455-1492.
- Worrall, W & Green, C.V. (1953). "The organic matter in clays". *Trans. Journ. Brit Ceram. Soc.*, 52, 528-553.
- Worrall, W. (1956). "The organic matter in clays". *Trans. Journ. Brit. Ceram. Soc.*, 55, 689-705.
- Worrall, W. (1959). "Rational analysis of fire clays". *Trans. Journ. Brit. Ceram. Soc.*, 58, 145-152.

Recibido: Octubre 1995

Aceptado: Septiembre 1996

Sobre análisis microestructural por DRX y condiciones de formación de mullitas naturales de la cuenca de Oliete (Teruel).

Josefina BESTEIRO¹*, Joaquín BASTIDA², José María AMIGÓ², María Teresa LORES³, Angel LOPEZ BUENDIA¹ y Francisco Javier SERRANO²

1. Dto. Ciencias de la Tierra. Fac. Ciencias Universidad de Zaragoza. Pza San Francisco, 28008 Zaragoza (+ Falleció en 1994) 2. Dto. Geología. Universidad de Valencia. 46100 Burjasot (Valencia). 3. Dto. Ingeniería Química. Universidad de Valencia. 46100 Burjasot (Valencia).

Abstract: Several occurrences of natural mullites have been found in Spain corresponding to products of thermal transformation of clays by the action of coal burning. A microstructural X-ray diffraction analysis of mullite from two new localities in the Oliete basin (Lower Cretaceous) is presented. The 220 reflection of mullite has been studied by using the Voigt function method.

The observed crystallite size $\langle D_v \rangle$ values range from 442 to 1014 Å and the observed values for microstrains (ϵ) range from 0.0012 to 0.0025. The microstructural characteristics could be used to evaluate the formation conditions of mullite by comparison to experimental bibliographic results obtained at normal pressure and maximal temperatures and times of firing range from 995 to 1050° C, with times from 50 hours to 1000 hours, for the Castel de Cabras deposit and from 1100° C, 100 hours to 1300° C, 2 hours in the Oliete deposit, with normal pressure conditions.

The corundum + mullite association found could be originated from thermal transformation of kaolins under fluid pressure and above 575° C according to the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ system, and that enables the possibility of using experimental data from experiments at normal pressure in the interpretation of time - thermal conditions of formation in our materials.

The release of gases from the burning coal as well as from the thermally affected rocks allows to explain as hydrothermal some secondary minerals present in mullitic materials and in related mineral assemblages.

Key words: Mullite, microstructural analysis, kaolin, thermal transformation, hydrothermal, coal, Teruel, Spain

Resumen: Mullitas naturales en España, se han citado como productos de transformación térmica de arcillas en relación con combustión de carbones en diferentes localidades de la zona minera de Teruel. En el presente trabajo se efectúa un estudio microestructural por difracción de rayos X, de materiales mullíticos procedentes de dos nuevas localidades de la cuenca de Oliete (Cretácico Inferior Terminal). El método aplicado ha sido el de la función de Voigt, (De Keijser et al., 1982) aplicado a la reflexión 220 de la mullita. Los tamaños de cristalito calculados están comprendidos entre entre 442 y 1014 Å; y las microdistorsiones (ϵ), entre 0.0012 y 0.0025.

El análisis microestructural practicado, mediante comparación con datos experimentales bibliográficos relativos a cocciones a presión atmosférica, pone de manifiesto la existencia de diferencias entre las temperaturas máximas alcanzadas en los dos yacimientos considerados y permitiría reconocer

condiciones de cocción máxima intermedias entre 995 y 1050° C y tiempos comprendidos entre 50 y 1000 horas, en el yacimiento de Castel de Cabras, y entre 1100° C, 100 horas, y 1300° C, 2 horas, en el de Oliete, si se tuviera la formación de mullita a presión normal.

La asociación mullita + corindón, eventualmente observada, provendría de la transformación térmica, a elevada presión en sistema con agua, de materiales esencialmente caolíníficos; así, considerando el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, bastarían temperaturas superiores a 575° C. No se pueden utilizar con rigor los datos provenientes de cocciones cerámicas a presión atmosférica, para establecer el régimen térmico de la mullita en las asociaciones aquí consideradas.

La existencia de una fase fluida ocasionada por gases procedentes de la combustión de carbón así como de los materiales térmicamente afectados, permite asignar origen hidrotermal a parte de los minerales secundarios en materiales mullíticos y en asociaciones minerales relacionadas.

Palabras clave: Mullita, análisis microestructural, caolín, transformación térmica hidrotermal, carbón, Teruel.

Introducción. Marco geológico.

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 (Deer, Howie & Zussman, 1966) del cual, pese a su rareza, existen diversas citas de yacimientos en España (López Aguayo *et al.*, 1974; Galán & Mirete, 1979; Amigó & Bastida, 1984; Calvo *et al.*, 1988, Alastuey *et al.*, 1993; Bastida *et al.*, 1994) correspondientes a productos de pirometamorfismo de arcillas en relación con combustión de carbones en diferentes localidades, fenómeno éste, ya documentado en Estados Unidos a finales del siglo pasado (Allen, 1874).

Materiales mullíticos procedentes del yacimiento de arcillas calcinadas sito en el Barranco de Valdelapiedra (inmediaciones del embalse de Calanda) fueron inicialmente descritos por Amigó & Bastida (1984). En un trabajo ulterior Alastuey *et al.* (1993) describen diferentes litofacies relacionadas en dicho yacimiento, y discuten sus condiciones de formación, estableciéndose que para la que denominan litofacies 1 (escorias rojas - grises con aspecto de ladrillo, no vítreas) se habría llegado a temperaturas no mayores de 1050° C, y con duración superior a 100 horas.

En el presente trabajo nos referiremos a materiales de litofacies del tipo 1 (escorias rojas grises) de Alastuey *et al.* (1993), pero de

otras dos localidades diferentes. En la figura 1, se sitúan los puntos de procedencia de los materiales estudiados, en un mapa de afloramientos del conjunto Fm. Escucha- Fm. Utrillas, de la zona norte de la provincia de Teruel, correspondiente a la zona minera de lignito. La tabla 1, recoge las coordenadas UTM de los puntos de muestreo. Los materiales de referencias MN3, MN7, MN8, MN9 y MN10 forman parte de una sucesión litológica normal, en la base de la Fm. Escucha, los materiales MN1, MN2, MN4, MN5 y MN6 formaban parte de bloques grandes cuya posición "in situ" se desconoce, si bien hay que decir que la posición de los bloques no coincidía con una escombrera actual de mina de carbón.

TABLA I. Localización geográfica de las muestras estudiadas.

MUESTRA	PROCEDECENCIA		COORDENADAS UTM
	Localidad	Hoja 1:50.000	
MN1	Castel de Cabra	28-20	951200
MN2	Castel de Cabra	28-20	951200
MN3	Oliete	28-19	954377
MN4	Castel de Cabra	28-20	951200
MN5	Castel de Cabra	28-20	951200
MN6	Castel de Cabra	28-20	951200
MN7	Oliete	28-19	954377
MN8	Oliete	28-19	954377
MN9	Oliete	28-19	954377
MN10	Oliete	28-19	954377

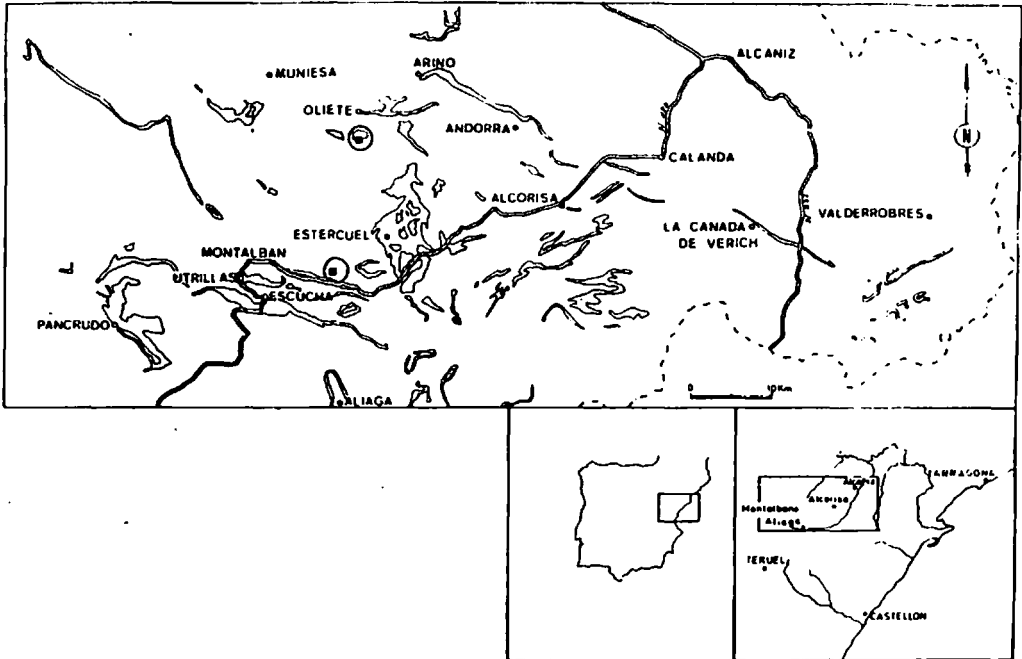


FIGURA 1. Localización de los yacimientos. Los círculos corresponden a la posición de los yacimientos (1, de Oliete y 2, de Castel de Cabra). Los afloramientos dibujados corresponden al conjunto Fm. Escucha + Fm. Utrillas.

Características estructurales de la mullita.

Bowen & Greig (1924) identificaron por primera vez la mullita como una fase diferenciada en el sistema SiO_2 - Al_2O_3 , de composición muy próxima a $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, con fusión incongruente a 1810°C dando corindón y un líquido con 55% de Al_2O_3 y 45% de SiO_2 . El interés tecnológico de dicho sistema en el campo de la cerámica y los refractarios ha hecho que haya sido objeto de discusión y estudio desde esa época.

Estructuralmente, la mullita puede considerarse (Griffen, 1992) relacionada con los polimorfos de Al_2SiO_5 (o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) presentando una composición variable entre $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ y $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Puede obtenerse por transformación térmica de cualquiera de los

tres polimorfos del Al_2SiO_5 (según $\text{Al}_2\text{SiO}_5 = \text{mullita} + \text{SiO}_2$), y su estructura puede imaginarse como derivada de la estructura de la sillimanita, con una distribución de Si y Al totalmente desordenada, con reemplazamiento aleatorio de posiciones tetraédricas de Si por Al ($2\text{Si}^{4+} + \text{O}^{2-} = 2\text{Al}^{3+} + \square$), para obtener la adecuada proporción de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, con lo cual, su fórmula estructural puede expresarse como ${}^{\text{VI}}\text{Al}_2({}^{\text{IV}}\text{Al}_{2+2x}{}^{\text{IV}}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$, donde x es el número de vacantes de oxígeno (\square) por celda unidad promedio.

La estructura de la mullita ha sido estudiada por diversos autores desde los primeros trabajos de Taylor (1928-1932), hallándose bien documentada en la bibliografía (Angel & Prewit, 1986; Burnham, 1963-1964; Cameron, 1977; Saalfeld & Gusse, 1981; Sadanaga *et al.*,

1962; Tokonami *et al.*, 1980). La estructura promedio o estadística de la mullita (dada la existencia ya señalada de un número indeterminado de vacantes de O) es rómbica (grupo espacial Pbam), con $a=7.5 \text{ \AA}$; $b=7.7 \text{ \AA}$ y $c=2.9 \text{ \AA}$ (ficha JCPDS 15-776). La figura 2 representa el hábito común de cristales de mullita, con su orientación óptica (Deer, Howie & Zussman, 1978). La figura 3 sirve para comparar las estructuras de mullita y sillimanita, utilizando ilustraciones de Angel *et al.* (1991) y Epicier *et al.* (1990).

Materiales y métodos.

Los materiales estudiados son referibles a la litofacies 1 de Alastuey *et al.* (1993), presentando aspecto de "ladrillo" con coloraciones diversas (véase tabla II). La observación microscópica, en sección pulida o en lámina del-

gada, no permite el reconocimiento de las fases minerales integrantes (se reconocen formas columnares microcristalinas aisladas $<<2 \mu\text{m}$ atribuibles a mullita, de morfología muy similar a la de la figura 2). Su composición mineralógica fue objeto de estudio mediante difracción de rayos X, en polvo obtenido por molienda ($<50 \mu\text{m}$) mediante mortero de wolframio.

Los registros para la identificación de la mullita, se obtuvieron en un equipo Siemens D500, utilizando radiación K_{α} del Cu, a 40 Kv y 20 mA, con rendijas I, II y III de 1° , y IV de 0.15° , contando pasos de 0.025° y tiempos de 4 segundos, en el intervalo angular (2θ) de 2 a 62° . La ejecución de los registros y la evaluación de los mismos se llevó a cabo utilizando diversos programas del sistema DIFFRAC AT suministrado por Siemens.

En Alastuey *et al.*, (1993) se utilizaron datos de anchura a media altura (FWHM) de las reflexiones 110 y 220 de mullita para obtener información relativa a las condiciones de formación de mullita, por comparación con datos experimentales de Serrano & Bastida (1991).

TABLA II. Composición mineralógica de los materiales estudiados. Estimación de contenido: abundante (+), presente (*). Identificación: M= mullita, Q= cuarzo, T= tridimita, Cr= cristobalita, H= hematites, R= rutilo, Pb= pseudobroquita, Cd= cordierita, J= jarosita, C= corindón.

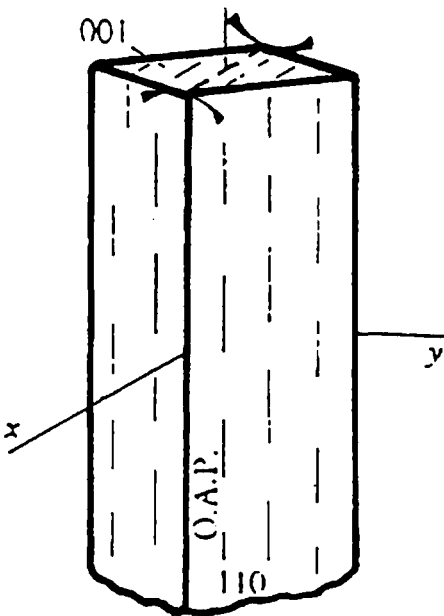


FIGURA 2. Morfología y orientación óptica de cristales de mullita.

MUESTRA	COMPOSICIÓN										COLOR
	M	Q	T	Cr	H	R	Pb	Cd	J	C	
MN1	+	+	+	+	+	+	+				gris
MN2	+	+	+	+	+	+					gris
MN3	+	+	+	+	+				*		beige
MN4	+		+			+					marroón
MN5	+	+		+	+	+		+			marroón
MN6	+		+						*		beige
MN7	+	+	+	+							gris
MN8	+	+	+						*		ocre
MN9	+	+		+	+	+					beige
MN10	+	+							*		marroón

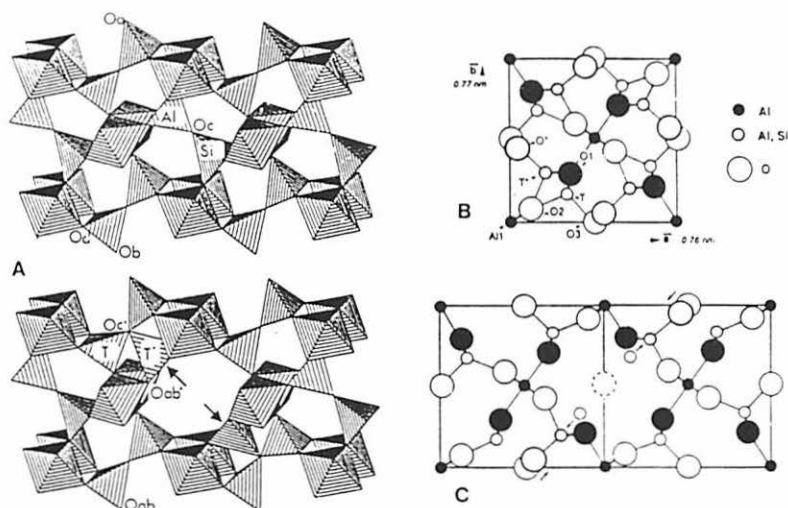


FIGURA 3. Comparación entre las estructuras de la sillimanita y la mullita

A) Estructuras proyectadas a lo largo del eje c de sillimanita (arriba) y de mullita (abajo) (Angel *et al.*, 1991). B) Proyección según $[001]$ de la estructura de la mullita y C) Modelo de desplazamientos atómicos (señalados con flechas) en torno a una vacante de oxígeno (los átomos sombreados se sitúan en $z=0$), según Epicier *et al.* (1990).

Posteriormente, Serrano (1995) ha propuesto el análisis de perfil de las reflexiones 001, 220 y 111 como procedimiento estándar para la caracterización microestructural de mullitas. Caballero *et al.*, (1995) han significado el interés microestructural de dichas reflexiones de mullita, al corresponder a planos estructurales con representación morfológica, hecho que se ha puesto de manifiesto por observación de granos en microscopía electrónica.

En el presente trabajo se trata fundamentalmente de comparar la mullitización alcanzada en los dos yacimientos considerados, por ello se ha procedido al análisis microestructural de la mullita en los materiales muestreados tomando en consideración reflexiones relativas a la dirección $[110]$. El interés de analizar dicha dirección radica en que tal como ha puesto recientemente de manifiesto Serrano (1995), $[110]$ debe ser la dirección de menor velocidad de crecimiento cristalino, pues además de co-

rresponder a los planos de mayor espaciado interplanar en la red de la mullita, dichos planos se corresponden con caras F en el sentido de Hartman & Perdok (1955), y además suelen tener gran expresión morfológica (Deer *et al.*, 1966; McConnell & Fleet, 1970; Sainz & Caballero, 1993).

Para el análisis microestructural se ha utilizado el mismo equipo con las mismas condiciones pero efectuando registros a pasos de $0,005^\circ$ y tiempos de 25 seg., afectando los intervalos angulares correspondientes a las reflexiones consideradas.

Para el análisis de los registros se ha utilizado el programa FIT suministrado por Siemens, modelando todos los perfiles experimentales mediante la función pseudo-Voigt, al efecto de evitar una dispersión indeseable en los resultados finales; por otra parte, Serrano (1995) ha comprobado que en mullita suelen obtenerse los mejores ajustes con dicha función.

El método de la función de Voigt (Langford, 1978; De Keijser et al., 1982) presenta la ventaja de permitir la obtención de parámetros microestructurales (tamaño de cristalito $\langle D_v \rangle$ y microdistorsiones, ϵ), utilizando una sola reflexión para cada dirección de medida; una descripción abreviada del método puede hallarse en Serrano *et al.* (1993). Se ha aplicado dicho método a las reflexiones 220 de la mullita, utilizando como patrón un mullita obtenida a 1700° C y sometida a un lavado ácido ulterior.

Resultados. Analisis microestructural por difracción de rayos X.

La figura 4 presenta difractogramas de las muestras analizadas; la asociación mineralógica observada es: mullita \pm cuarzo \pm cristobalita \pm tridimita \pm hematites \pm rutilo \pm pseudobrooquita \pm jarosita \pm corindón; la composición de las diferentes muestras se recoge en la tabla II.

La tabla III recoge los parámetros obtenidos en el análisis de los perfiles modelados; el

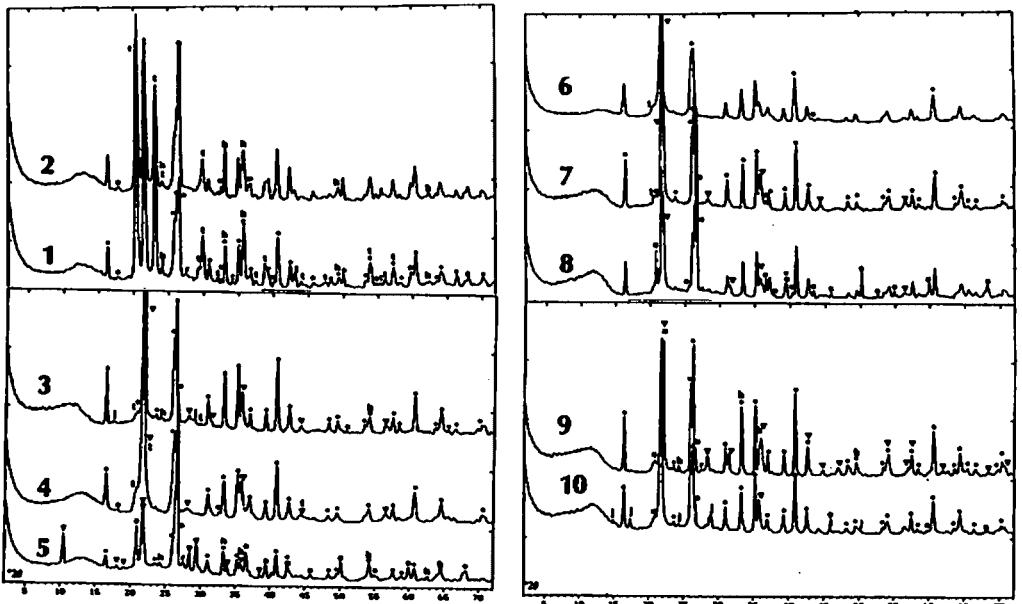


FIGURA 4. Difractogramas de las muestras.

Identificación de fases, de muestras MN1 y MN2 (1 y 2 de los difractogramas): punto = mullita, h= hematites, estrella= cuarzo, asterisco= pseudobrooquita, t= tridimita, r= rutilo.

Identificación de fases de las muestras MN3, MN4 y MN5 (3,4 y 5 de los difractogramas): punto= mullita, h= hematites, estrella= cuarzo, asterisco= pseudobrooquita, t= tridimita, r= rutilo, triángulo lleno= cristobalita, triángulo vacío= cordierita y j= jarosita.

Identificación de fases de las muestras MN6, MN7 y MN8 (6,7 y 8 de los difractogramas): punto= mullita, estrella= cuarzo, t= tridimita, triángulo lleno= cristobalita, asterisco= corindón.

Identificación de fases de las muestras MN9 y MN10 (9 y 10 de los difractogramas): punto= mullita, estrella= cuarzo, r= rutilo, triángulo lleno= cristobalita y j= jarosita.

modelado de perfiles permite obtener los parámetros correspondientes a un determinado perfil aun cuando con el pico analizado se solapen picos relativamente próximos, siempre y cuando se pueda discernir la posición del pico solapante. La figura 5 recoge un ejemplo de ajuste de perfil, en un intervalo angular que comprende dos picos de mullita y otros tres de fases acompañantes (cuarzo, hematites y tridimita), el parámetro R_{pr} (profile fitting reliability) da una medida de la bondad del ajuste (mejor para valores menores).

En la tabla IV se dan los parámetros microestructurales obtenidos a partir de los parámetros de perfil de la tabla precedente. Los valores de $\langle D_v \rangle$ y de microdistorsiones (ϵ) se han obtenido para la reflexión 220 correspondiente a la dirección [110].

Los tamaños de cristallito calculados $\langle D_v \rangle$ están comprendidos entre 383 y 1335 Å, entre 442 y 1014 Å y las microdistorsiones (ϵ) entre 0.0012 y 0.0025.

Consideraciones genéticas.

Los materiales estudiados son asimilables a los de litofacies I de Alastuey *et al.* (1993), pudiendo asimilarse la asociación mineral presente a la asociación I' de dichos autores, esto

es: mullita + cristobalita \pm tridimita \pm cuarzo \pm hematites \pm espinela con la eventual presencia de jarosita, que es uno de los componentes de la asociación 4, que caracteriza materiales de litofacies 4 (arcillas, escorias blandas, nódulos y productos de alteración) de dicho trabajo. En los yacimientos aquí estudiados se ha detectado asimismo cordierita, que en el yacimiento de Valdelapiedra, estudiado por los referidos autores, únicamente se había señalado para materiales de litofacies 2 (escorias amarillas de aspecto vítreo y textura alveolar).

A partir de los resultados del análisis microestructural por difracción de rayos X practicado, puede efectuarse una comparación del grado de mullitización alcanzado en los dos yacimientos aquí estudiados; dada la inexistencia de fases cálcicas, es posible la formación de los materiales mullíticos correspondientes por transformación térmica de arcillas fundamentalmente caoliníticas y/o caolinítico-illíticas, prácticamente sin carbonatos (ver por ejemplo, Bastida, 1980), de características similares a las recogidas en las tablas 1 y 3 de Bastida *et al.* (1994), provenientes de las formaciones Escucha y Utrillas de las áreas de La Cañada de Verich, Oliete, Castellote, Santolea y Montalbán.

TABLA IV. Parametros microestructurales deducidos para la reflexión 220 por el método de la función de Voigt.

Muestra	$\langle D_v \rangle$	$\epsilon \cdot 10^2$
MN1	517	0.214
MN2	707	0.254
MN3	855	0.170
MN4	616	0.161
MN5	442	0.255
MN6	554	0.192
MN7	900	0.159
MN8	905	0.156
MN9	1014	0.120
MN10	686	0.226

TABLA III. Parametros de los perfiles modelados para la reflexión 220.

Los valores de 2θ , β_n y $FWHM_n$ se expresan en grados 2θ ($K\alpha$ Cu).

Muestra	hkl	R_{pr} (%)	$2\theta_{obs}$	β_n	$FWHM_n$
MN1	220	5.04[6]	33.152	0.3586	0.2597
MN2	220	6.83[2]	33.107	0.3427	0.2597
MN3	220	4.96	33.220	0.2779	0.2046
MN4	220	4.10[4]	33.179	0.3077	0.2197
MN5	220	5.12[5]	33.157	0.4004	0.2960
MN6	220	2.87[3]	33.198	0.3376	0.2432
MN7	220	5.40	33.232	0.2678	0.1966
MN8	220	4.35	33.261	0.2660	0.1951
MN9	220	3.68	33.281	0.2391	0.1727
MN10	220	3.68[2]	33.205	0.3302	0.2465
Patrón	220	3.59	33.224	0.1302	0.0971

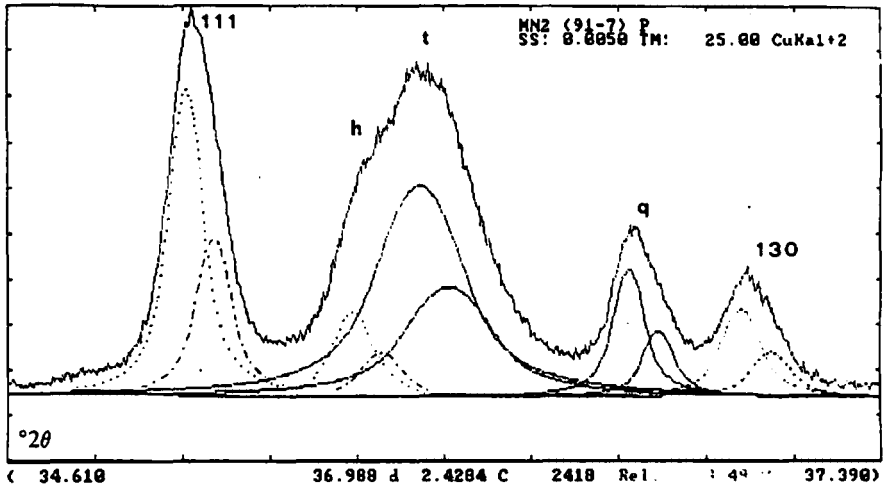


FIGURA 5. Ejemplo de ajuste de perfil conjunto a 5 picos en la muestra MN2, considerando las reflexiones 111 y 130 de la mullita (h:hematites; t: tridimita, q: cuarzo)

Con un criterio semejante, argumentaron Alastuey *et al.*, (1993) para establecer el grado de mullitización alcanzado como consecuencia de las transformaciones pirometamórficas ligadas a las diferentes temperaturas alcanzadas y/o a las diferentes duraciones del proceso de transformación térmica. A tal efecto, en diversos trabajos (Serrano & Bastida, 1991; Alastuey *et al.*, 1993; Serrano *et al.*, 1993; Serrano, 1995) se ha puesto de manifiesto la conveniencia del estudio de la evolución del tamaño de cristalito en la dirección [110] para analizar las condiciones de crecimiento de mullita en procesos de cocción cerámica. En las muestras estudiadas, los valores de dichos tamaños son mayores para el caso del yacimiento de Castel de Cabras (con una única excepción, la muestra 2 de Oliete, que presenta un valor superior al de la 10 de Castel de Cabras), lo que significaría una cocción más avanzada (mayor temperatura y/o más duración) en el yacimiento de Castel de Cabras. Si la cocción hubiera tenido lugar a presión ordinaria por comparación con datos de Serrano (1995), habría que pensar en condiciones de cocción máxima intermedias entre 995 y 1050° C y

tiempos comprendidos entre 50 y 1000 horas, en el yacimiento de Castel de Cabras, y entre 1100° C, 100 horas, y 1300° C, 2 horas, en el de Oliete.

Para comparar las condiciones térmicas, utilizando datos experimentales provenientes de cocciones cerámicas, como se hace por ejemplo en Alastuey *et al.*, (1993), Kunhel *et al.* (1993), deberá verificarse previamente que las asociaciones minerales observadas permiten referirse a las condiciones experimentales consideradas. En el último trabajo citado, se pone de manifiesto que en el pirometamorfismo de materiales arcillosos en relación con gasificación subterránea de carbón, pueden darse condiciones hidrotermales tanto en la fase de inyección de aire y vapor, como en la liberación de vapor desde las rocas de caja del carbón, como en el periodo final de enfriamiento en el que sobreviene la interacción de rocas calientes del gasificador con flujos de agua subterránea, lo cual da lugar a asociaciones minerales más complejas que las observadas en cocciones cerámicas, teniéndose por ejemplo, la formación de minerales secundarios típicamente

hidrotermales. Ejemplos abundantes de estas mineralizaciones secundarias, se recogen en Limacher (1963) y Lapham *et al.* (1980).

En el caso que nos ocupa, debe llamarse la atención sobre la naturaleza de las asociaciones minerales observadas, con eventual presencia de corindón, hecho que también se había significado en otros trabajos (Alastuey *et al.*, 1993; Amigó & Bastida, 1984; Bastida *et al.*, 1994). Entendemos que la asociación mullita + corindón provendría de la transformación térmica, en presencia de fase fluida a presión, de materiales esencialmente caoliniticos, ya que de acuerdo con las curvas univariantes, entre 60 y 1680 at., del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ según Roy & Osborn (1954), bastarían temperaturas superiores a 575°, a las cuales deja de ser estable la pirofilita.

En el trabajo de Alastuey *et al.* (1993), se habían distinguido 4 tipos de asociaciones minerales correspondientes a diferentes tipos de litofacies, de las cuales tres correspondían a productos directamente relacionados con el pirometamorfismo ocasionado por la combustión de capas de carbón, y la cuarta (\pm anhidrita \pm alunita \pm halloysita \pm illita \pm jarosita), era discutida particularmente en relación con la presencia de nódulos de halloysita y se consideraba posible que correspondiera a materiales no afectados térmicamente o bien a materiales de alteración más o menos posteriores a la ignición.

En el presente trabajo, no se analizan asociaciones del tipo 4 de Alastuey *et al.* (1993), pero sí puede deducirse que para las otras asociaciones parecen plausibles condiciones de ignición subterránea, que posibilitasen que la formación de fases de alta temperatura tuviera lugar ante una fase fluida (constituída en parte, por vapor de agua) a presión y por ello a temperaturas sensiblemente más bajas que las necesarias a presión normal. Estas condiciones de ignición subterránea son frecuentemente observadas en zonas de minería de lignitos, y han sido documentadas en diferentes localidades (por ejemplo, en Rattigan, 1967 y Greene *et al.*, 1969).

En relación con una capa de carbón en ignición, pueden considerarse: los materiales de la capa misma de carbón, sedimentos inmediatos por cambio lateral de facies, y capas subyacentes o sobreyacentes, más o menos próximas. Las máximas temperaturas alcanzarían a materiales del propio cuerpo en ignición, o íntimamente mezclados con materia carbonosa en combustión; en algunos casos registrados en la zona minera de Teruel, los datos de campo (Bastida & Amigó, 1984, y Alastuey *et al.*, 1993) muestran espesores afectados relativamente importantes. La velocidad de transferencia de calor aumenta sensiblemente cuando al mecanismo conducción se añade el de convección, fenómeno plausible en presencia de fase fluida, y que posibilitaría que en cuerpos rocosos relativamente alejados de la capa en ignición se dieran condiciones hidrotermales, particularmente durante la liberación de vapores desde las rocas térmicamente afectadas, así como a lo largo del proceso de enfriamiento (Kunhel *et al.*, 1993) y a tal origen podrían referirse en parte materiales con la referida asociación 4 de Alastuey *et al.*, 1993, y, en concreto, la jarosita, identificada en dos de los materiales analizados (MN3 y MN10, que son compactos, poco porosos -absorción de agua inferior al 5%- y algo permeables por fisuración) y que dadas las características termodinámicas de dicho mineral (Stroffregen, 1993), podría haberse producido en condiciones hidrotermales (veanse diversos ejemplos de jarosita hidrotermal en Rye *et al.*, 1992), y que si bien podría hallarse inicialmente en las arcillas (Fernández *et al.*, 1982), su deshidroxilación, en condiciones de presión ordinaria, tendría lugar a 400°C (Arana *et al.*, 1985; Kulp & Adler, 1950).

Bibliografía

- Alastuey, A., Bastida, J., Fernández Turiel, J.L., Querol, X. & Signes, M. (1993). "Mineralogía de las arcillas calcinadas de

- la base de la Fm. Escucha en el área de Foz-Calanda". *Cuadernos de Geología Ibérica*, 17, 171-184.
- Allen, J.A. (1874). "Metamorphism produced by the burning of lignite beds in Dakota and Montana territories. *Amer. J. of. Sci.*, 3, 8, 141-142.
- Amigó, J.M. & Bastida, J. (1984). "Nota sobre materiales mullíticos del norte de la provincia de Teruel". I Congreso Geológico de España, II, 881-890.
- Angel, R.J., McMullan, R.K. & Prewitt, C.T. (1991). "Substructure and superstructure of mullite by neutron diffraction". *Amer. Mineral.*, 76, 332-342.
- Angel, R.J., & Prewitt, C.T. (1986). "Crystal structure of mullite: A re-examination of the average structure". *Amer. Mineral.*, 71 1476-1482.
- Arana, R., Gálvez, J., López Roca, M.F y Palazón, J. (1985). "Estudios térmicos sobre minerales de interés metalúrgico. VI. Determinación de parámetros cinéticos de la descomposición térmica de jarosita, natrojarosita, amoniojarosita y argentojarosita". *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 8, 1985, 117-123.
- Bastida, J. (1980). "Petrografía y mineralogía de arcillas en relación con procesos de coacción rápida". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 21, 1, pp.15-22.
- Bastida, J., Besteiro, J., Signes, M., De La Torre, J. & López, A.M. (1994). "Materias primas para refractarios silicoaluminosos en la provincia de Teruel. II. Características mineralógicas y tecnológicas". *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 33, (3) 135-143.
- Bowen, N.L. & Greig, J.W. (1924). "The system Al_2O_3 - SiO_2 ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 7, (4) 238-54.
- Burnham, C.W. (1963). "Crystal structure of mullite". *Carnegie Institute of Washington, Year Book* 62, 158-65.
- Burnham, C.W. (1964). "Crystal structure of mullite". *Carnegie Institute of Washington, Year Book* 63, 223-27.
- Caballero, A., Sainz, M.A., Bastida, J. & Serrano, F.J. (1997). "Microstructural evolution and growth of crystallite size of mullite during thermal transformation of kyanite". Admitido para publicación en *J. Am. Ceram. Soc.* 80.
- Calvo, M., Besteiro, J., Sevillano, E. y Pocovi, A (1988) "Minerales de Aragón", Mira Editores, Zaragoza, 142 pp.
- Cameron, W.E. (1977). "Composition and cell dimensions of mullite". *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 56, (11) 1003-11.
- De Keijser, Th.H., Langford, J.I., Mittemeijer, E.J. & Vogels, A.B.P. (1982). "Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening". *J. Appl. Cryst.*, 5, 308-14.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. (1978). "An introduction to the rock-forming minerals". Ed. Longman, London.
- Epicier, T.O'Keefe, M.A. & Thomas, G. (1990). "Atomic imaging of 3:2 mullite". *Acta Cryst.*, A46, 948-962.
- Fernández, C., Cervera, A., Gonzalez, J.M. y Pardo, G. (1982) "Presencia de sulfatos aluminicos hidratados en la formación Escucha". *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 5, 65-75.
- Galán, E. & Mirete, S. (1979). "Introducción a los minerales de España". IGME. Madrid, 416 pp.
- Greene, G.W., Moxham, R.M. & Harvey, A.H. (1969). "Aerial infrared surveys and borehole temperature measurements of coal mine fires in Pennsylvania." 6th Internat. Symposium on Remote Sensing of Environment, Ann. Arbor, Michigan, Proc. V, pp.517-525.
- Griffen, D.T. (1992). "Silicate Crystal Chemistry". Ed. Oxford University Press. New York.
- Hartman, P. & Perdok, W.G. (1955). *Acta Cryst.*, 8, 49, 521. en: J. Garrido (1973), *Forma y estructura de los cristales*. Alhambra, Madrid.
- Kuhnel, R.A., Schmidt, C.R., Eyland, K.E. &

- Mc Carthy, G.J. (1993). "Comparison of the pyrometamorphism of clayey rocks during UCG and the firing of structural ceramics." *Applied Clay Science*, 8, 129-146.
- Kulp, J.L., & Adler, H.H. (1950) "Thermal study of jarosite." *Amer. J. Sci.*, 248, 475-487.
- Langford, J.I. (1978). "A rapid method for analysing breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function". *J. Appl. Cryst.*, 11, 10-14.
- Lapham, D.M, Barnes, J.H, Downey, W.F & Finkelman, R.B (1980) "Mineralogy associated with burning anthracite deposits of Eastern Pennsylvania." Mineral Resource Report 78. Harrisburg, Pennsylvania, USA.
- Limacher, D (1963) "A propos de la formation de minéraux secondaires lors de la combustion des charbons." *Annales de la Société Géologique du Nord.*, 83, 4, 287-288.
- López-Aguayo, F., Galán, E. & Martín-Vivaldi, J.L. (1974). "Occurrence of mullite in the sedimentary Utrillas facies (Teruel, Spain)". *Bull. Grou. Fran. Arg.*, 26, 263-275.
- McConnell, J.D.C. & Fleet, S.G. (1970). "Electron optical study of the thermal decomposition of kaolinite". *Clay Minerals*, 8, 279-290.
- Rattigan, J.H. (1967). "Phenomena about Burning Mountain, Winge, New South Wales." *Austral. Journ. Sci.*, 30, 5, 183-184.
- Roy, R & Osborn, E.F (1954) "The $H_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system." *Amer. Mineral.*, 39, 140-143.
- Rye, R.O, Bethke, P.M & Wasserman, M.D. (1992) "The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration". *Econ. Geol.*, 87, 2, 225-262.
- Saalfeld, H. & Guse, W. (1981). "Structure refinement of 3:2 mullite ($3Al_2O_3 \cdot 12SiO_2$)". *Neues Jahrb. Mineral Monatsh.*, 4, 145-150.
- Sadanaga, R., Tokonami, M. & Takéuchi, Y. (1962). "The structure of mullite, $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ and its relationship with the structures of sillimanite and andalusite". *Acta Cryst.*, 15, 65-68.
- Sainz, M.A. & Caballero, A. (1993). "Microstructural evolution of mullite during thermal transformation of kyanite". Proc. Third European Ceramic Soc. Conf., (Edited by P. Durán and J.F. Fernández), V. 1, pp. 857-862.
- Serrano, F.J. & Bastida, J. (1991). "Análisis de tamaño de cristalito en premullita de pastas de gres". III Seminario del Grupo Especializado de Cristalografía. Sant Feliu de Guixols, 9 pp.
- Serrano, F.J., Bastida, J., Amigo, J.M., Sanz, A. & Caballero, A. (1993). "Crystallite size of mullite in the range 975-1150°C", Proc. Third European Ceramic Soc. Conf., (Edited by P. Durán and J.F. Fernández), V. 1, pp. 161-168.
- Serrano, F.J. (1995). "Análisis microestructural de mullitas por difracción de rayos X". Tesis doctoral, Universitat de Valencia (Estudi General). 375 pp.
- Stroffregen, R.E (1993). "Stability relation of jarosite and natrojarosite at 150-250°C." *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 11, 2417-2429.
- Taylor, W.H. (1928). "The structure of sillimanite and mullite". *Z. Krist.*, 68, 503-521.
- Taylor, W.H. (1932). "Structure of sillimanite and related materials". *J. Soc. Glass. Technol.*, 16, (62) 111-120.
- Tokonami, M., Nakajima, & Morimoto, N. (1980). "The diffraction aspect and a structural model of mullite." *Acta Cryst.*, A36, 270-276.

Recibido: Octubre 1995

Aceptado: Septiembre 1995

Geoquímica del conjunto plutónico tardihercínico del sector oriental de Gredos (Sistema Central Español)

Víctor Manuel HERREROS VILLANUEVA

Dpto. Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid. Avda. Complutense, s./n. 28040 - MADRID

Abstract: The aim of this paper is the geochemical characterization of the late-hercynian granitoids outcropping in eastern Gredos (Navacedilla and Navalosa plutonic complexes). They are the main lithological group of this area, and show common aspects at all levels (lithology, petrography, major-element, minor-element and trace-element geochemistry). The only observed differences between the two plutons are small changes in both the degree of petrogenetic evolution and the intensity of the effects of the 4th. hercynian phase. These granitoids belong to the same high-K calc-alkalic association, with alumino-cafemic affinities, affected by a fractional crystallization process controlled by feldspars, biotite and zircon, and responsible for the minimum compositional variation that this group exhibits.

Keywords: Late-hercynian granitoids, major-element geochemistry, trace-element geochemistry, Gredos.

Resumen: El objetivo de este trabajo es la caracterización geoquímica de los granitoides tardihercínicos aflorantes en el sector oriental de Gredos (complejos plutónicos de Navalosa y Navacedilla). Constituyen el grupo litológico predominante del área, y presentan aspectos comunes a todos los niveles (litología, petrografía, geoquímica de elementos mayores, menores y trazas), diferenciándose tan sólo por la intensidad con que están afectados por la 4ª fase de deformación hercínica y por pequeñas variaciones en el grado de evolución petrogenética que han experimentado. Forman parte de una única asociación calco-alcalina alta en potasio, de afinidad alúmino-cafémica, sobre la cual ha actuado un proceso de cristalización fraccionada controlado por feldespatos, biotita y circón y que es el responsable de la escasa diversidad composicional existente en el conjunto.

Palabras clave: Granitoides tardihercínicos, geoquímica de elementos mayores, geoquímica de elementos traza, Gredos.

Introducción

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 anatóctico de la Peña Negra al O, aflora un extenso conjunto de granitoides adyacentes a la

Sierra de Gredos y del cual son escasos los estudios petrológicos realizados hasta la fecha (Bea, 1985; Bea & Moreno-Ventas, 1985 a y b; Moreno-Ventas, 1991). Este conjunto es eminentemente tardicinemático con respecto a las fases deformativas principales de la orogenia hercínica (Fig. 1) y está formado por dos complejos plutónicos 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. Estos dos complejos monzograníticos intruyen en áreas plutono-metamórficas previas (migmatitas de la Peña Negra, granodioritas de Hoyos del Espino y granitoides heterogéneos asociados) o metamórficas (La Cañada-El Tiemblo-Cebreros) y son, a su vez, intruidos por una serie de granitoides más tardíos (plutones de Garganta del Villar, Navadijos, El Boquerón,

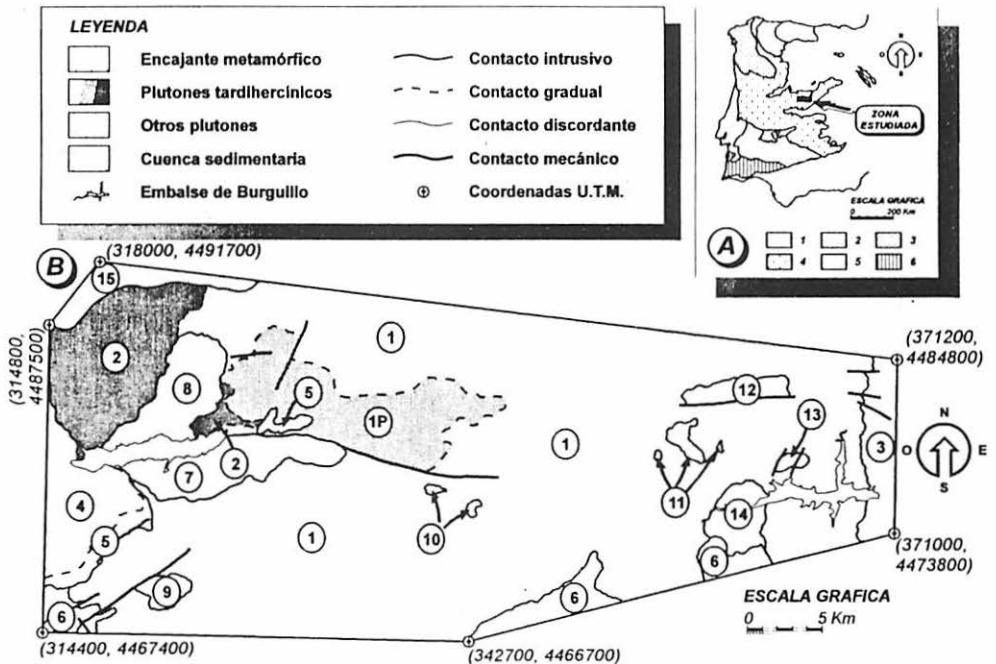


Figura 1: 1A) Localización de la zona estudiada en el mapa del hercínico ibérico modificado de Julivert et al. (1972) por Arenas et al. (1988). 1: Zona Cantábrica; 2: Zona Astur occidental-Leonesa; 3: Zona de Galicia-Tras-Os-Montes; 4: Zona Centro-Ibérica; 5: Zona de Ossa-Morena; 6: Zona Sur Portuguesa. 1B) Esquema geológico del sector, según cartografía propia. Códigos de plutones: 1: Navalosa (facies común); 1P: Navalosa (facies porfídica); 2: Navacepedilla; 3: Afloramiento metamórfico de La Cañada-El Tiemblo-Cebreros; 4: Complejo anatóctico de la Peña Negra; 5: Barajas; 6: Hoyos del Espino e inhomogéneos asociados; 7: Navadijos; 8: Garganta del Villar; 9: El Boquerón; 10: Majadillas; 11: El Salobral; 12: El Barraco; 13: Cuervo; 14: Venero Claro; 15: Conjunto de Villatoro-Vadillo. Las litologías 1 y 2 son tardihercínicas, 3-6 son el encajante de aquéllas y 7-15 son cuerpos intrusivos posteriores.

Majadillas, El Salobral, El Barraco, Cuervo y Venero Claro).

Para llevar a cabo este estudio se ha realizado un total de 55 nuevos análisis sobre otras tantas muestras, 51 en el Centro de Laboratorios y Ensayos del ITGE en Tres Cantos, Madrid (mayores, Zr, Y y Ba por fluorescencia de rayos X y Na₂O, Li, Rb y Sr por absorción atómica) y 4 en el Servicio de Análisis del CNRS en Nancy, Francia (mayores por ICP-AES y trazas y REE mediante ICP-MS). Las REE de las 51 muestras analizadas en el ITGE fueron determinadas en la Universidad de Granada mediante ICP-MS.

Características litológicas

El complejo plutónico de Navalosa incluye el granitoide típico del área y muestra una geometría irregular como consecuencia de la intrusión de una serie de granitoides postcinemáticos. Está formado por monzogranitos y proporciones subordinadas de términos granodioríticos y graníticos s.s. con distribución espacial aleatoria y sin representación cartográfica. Texturalmente pueden distinguirse dos facies, la facies común y la facies porfídica.

La facies común, ampliamente representada, consiste mayoritariamente en monzogranitos biotíticos de tamaño de grano medio (con carácter ocasional pueden encontrarse bolsadas leucograníticas decimétricas en tránsito gradual con aquéllos). Sus componentes mineralógicos principales son cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y biotita, presentando como fases accesorias apatito, circón, ilmenita y ocasionales monacita, allanita y turmalina. Muestra una textura inequigranular hipidiomorfa de tamaño de grano medio, y destaca la presencia de megacristales de feldespato potásico dispersos y de hábitos subtabulares. Las bolsadas leucograníticas se diferencian del monzogranito por su menor tamaño de grano (tamaño fino), por contener

menor cantidad de biotita y por la ausencia de agregados policristalinos de esta fase mineral, que son característicos del monzogranito común (como se verá más adelante).

El cuarzo forma agregados policristalinos de tamaños entre 0.5 y 15 mm, con geometrías subredondeadas en los superiores a 8 mm. Presenta una acusada extinción ondulante direccional, reflejo de la deformación tardihercínica experimentada por estos granitoides.

Los megacristales de feldespato potásico tienen tamaños inferiores a 8 x 3 cm, promediables en 3 x 1.5 cm. Sus bordes están ligeramente indentados con los demás minerales de la mesostasis.

La plagioclasa, alotriomorfa o subidiomorfa, oscila entre 2 y 5 mm. Su zonado es continuo, oscilatorio difuso o en parches.

La biotita presenta un acusado pleocroísmo, que varía entre pardo amarillento claro y castaño rojizo intenso. Forma en su mayoría agregados de geometría irregular y tamaños entre 1 y 4 mm. Estos agregados proceden de la simple coalescencia de cristales de biotita junto con ilmenita o bien de la poligonización de cristales previos de biotita. Contiene inclusiones de apatito, circón e ilmenita. En proporciones minoritarias, también incluye monacita. La alteración más frecuente de la biotita es la cloritización, acompañada de neoformación de epidota, prehnita, ilmenita y titanita. Otro tipo de transformación usual es el reemplazamiento por moscovita en los bordes del cristal o a favor de los planos de exfoliación, casi siempre acompañado de evolución de ilmenita de carácter secundario que queda englobada en la moscovita neoformada. La biotita es la fase mineral que más intensamente muestra los efectos de la deformación que afecta a estos granitoides. Son frecuentes las flexiones en los planos de exfoliación, produciéndose en los casos más extremos una poligonización del individuo que tiene como consecuencia la generación de un agregado biotítico por fragmentación del cristal original. A pesar de ello, y debido al carácter espa-

cial discreto de la F_4 , que a escala regional parece concentrarse en amplias bandas, también es posible encontrar cristales de biotita sin apenas deformación intracristalina.

Los enclaves contenidos en la facies común son mayoritariamente de tipo microgranular oscuro, aunque también están representados tipos microgranulares félsicos, surmicáceos y metamórficos.

En la zona central del complejo (Sierra de la Paramera), el monzogranito de Navalosa adopta un aspecto textural claramente porfídico, con tamaño de grano grueso, definiendo una facies con entidad propia cuyos contactos con la facies común son graduales. Esta **facies porfídica** se caracteriza por presentar abundantes megacristales de feldespato potásico, de hábitos menos alargados que los de la facies común. Muestra textura inequigranular hipidiomorfa y sus componentes minerales son los mismos que los de la facies común, salvo por la inexistencia de turmalina y la presencia de titanita entre las fases accesorias. Los caracteres petrográficos son similares a los de la facies común, diferenciándose fundamentalmente por un mayor tamaño de grano para determinados minerales, como la plagioclasa (3-7 mm) y los agregados biotíticos (2-8 mm).

Los enclaves de la facies porfídica son de tipo microgranular y, en menor porcentaje, de tipo surmicáceo.

La orientación debida a flujo magmático que muestra el plutón de Navalosa en sus dos facies no es muy evidente. Se manifiesta por una alineación de megacristales de feldespato potásico y de enclaves según direcciones que quedan comprendidas entre $N290^\circ E$ y $N40^\circ E$, con buzamientos elevados (entre $70^\circ E$ y 90°).

La foliación deformativa, atribuible a la F_4 hercínica, es también poco intensa. Consiste en una recristalización direccional de biotita, reorientación de enclaves microgranulares y ligero estiramiento de megacristales de feldespato potásico y de agregados de cuarzo. La orientación media se sitúa en torno a N-S, con buzamientos subverticales.

El **plutón de Navacedilla** está formado por un monzogranito biotítico con una distribución espacial heterogénea de megacristales de feldespato potásico y de biotita. La relación con el complejo plutónico de Navalosa es de tipo gradual, mostrando el granitoide aflorante en la zona de contacto aspectos texturales intermedios entre ambos monzogranitos, como es la existencia de dos poblaciones de megacristales de feldespato potásico, una con morfologías aproximadamente equidimensionales (típica de la facies porfídica de Navalosa) y otra más tabular (propia del monzogranito de Navacedilla). Ello sugiere un mínimo desfase temporal en cuanto al momento de emplazamiento para dichos granitoides (el plutón de Navacedilla es ligeramente más antiguo que el de Navalosa, pues la cuarta fase de deformación hercínica se manifiesta con mayor intensidad en aquél). No obstante, la mayor parte del contacto está borrada por la intrusión posterior del plutón de Garganta del Villar, que consiste en un granito biotítico moscovítico con cordierita de tamaño de grano medio a grueso.

El monzogranito biotítico de Navacedilla es porfídico, de tamaño de grano grueso y ocasionalmente medio. Los megacristales de feldespato potásico tienen una distribución muy heterogénea; son frecuentes las acumulaciones en zonas irregulares decimétricas, donde los megacristales están prácticamente en contacto unos con otros.

Otro aspecto a resaltar de este monzogranito es que, localmente, las biotitas se acumulan en bandas difusas, de potencias centimétricas, que en ocasiones corresponden a estructuras *layering* pero que en la mayoría de los casos son *schlieren*, relacionados con la cercanía a mesoenclaves tonalíticos o cuarzodioríticos parcialmente asimilados por el granitoide.

El único mineral característico de este granitoide es la biotita. Con carácter accesorio están presentes apatito, circón, ilmenita y monacita, mientras que faltan otras fases que aparecen en el complejo de Navalosa (allanita, titanita y turmalina). La textura es inequigranular

hipidiomorfa, de tamaño de grano medio a grueso.

El cuarzo forma agregados policristalinos de tamaños entre 4 y 7 mm y geometrías desde irregulares hasta subredondeadas.

El feldespato potásico forma, además de megacrístales, cristales intersticiales alotriomorfos, con maclas en enrejado muy abundantes.

La plagioclasa es subidiomorfa o alotriomorfa, con un rango continuo de tamaños desde 0.5 hasta 6 mm. Su zonado es continuo u oscilatorio difuso. Frente a feldespato potásico desarrolla bordes albíticos alotriomorfos con intercrecimientos mirmeoquíticos de cuarzo.

La biotita presenta un pleocroísmo que varía desde pardo amarillento hasta castaño rojizo intenso. Constituye cristales individualizados alotriomorfos o subidiomorfos inferiores a 3 mm, o bien forma parte de agregados biotíticos de geometría irregular menores de 5 mm. Incluye apatito, circón, ilmenita y monacita. Está frecuentemente cloritizada, proceso acompañado de neoformación de ilmenita, rutilo saenítico, ortosa o clinozoisita-epidota. También, y con mayor intensidad en las rocas más deformadas, está recristalizada en los bordes de grano a un agregado de moscovita más ilmenita.

Los minerales accesorios (apatito, circón, opacos, monacita) están en su mayoría incluidos en biotita, y en menor proporción se encuentran dentro de cristales de plagioclasa.

Los enclaves que contiene el plutón de Navacedilla son fundamentalmente de tipo microgranular oscuro, en ocasiones porfídicos, encontrándose con mucha menor frecuencia enclaves microgranulares con índice de coloración intermedio y, en escasos afloramientos, enclaves surmicáceos.

La orientación de flujo magmático que presenta el monzogranito de Navacedilla se manifiesta en forma de alineación de megacrístales de feldespato potásico y, ocasionalmente, de enclaves microgranulos. Oscila entre N320 ° E y N30 ° E, con buzamientos

subverticales salvo en el sector centro-occidental del plutón, cerca del contacto con las migmatitas, donde adquiere orientaciones N-S con buzamientos tendidos (entre 10 ° y 20 °) hacia el O. Ello sugiere la posibilidad de que el plutón de Navacedilla haya tenido como techo en su emplazamiento al sector oriental del complejo anatético de la Peña Negra (ver Figura 1).

En la mayoría de los afloramientos, la orientación de flujo magmático está parcialmente enmascarada por una foliación de carácter deformativo generalmente penetrativa y marcada por la disposición paralela de megacrístales de feldespato potásico, enclaves, biotitas recristalizadas y agregados policristalinos de cuarzo. Adopta direcciones norteadas con elevados buzamientos (mayores de 70 °, generalmente entre 80 ° y 90 °) tanto al E como al O.

Caracterización geoquímica

Los plutones de Navalosa y Navacedilla están formados en su práctica totalidad por granitoides moderadamente peraluminícos. La tendencia general es hacia una disminución del índice de peraluminicidad (A/CNK) de oeste hacia este, con valores entre 1.03 y 1.19 para el plutón de Navacedilla, entre 1.06 y 1.09 para la facies porfídica del complejo plutónico de Navalosa y entre 0.97 y 1.08 para su facies común, algunos de cuyos términos son metaluminícos (Tabla 1).

Las tres litologías estudiadas definen una asociación calco-alcalina alta en potasio (ver diagrama de variación SiO₂ vs. K₂O, Fig. 3), con un rango de variación en SiO₂ desde 65% hasta 74%. Se clasifican en el diagrama Q-P como monzogranitos y proporciones menores de granitos s.s. (Fig. 2A), aunque petrográficamente no hay una distinción clara entre ambos términos. En el diagrama de minerales característicos de Debon y Le Fort (1983) (Fig. 2B), todas las muestras del plutón de Navacedilla y la mayoría de la facies porfídica del complejo

Tabla 1: Valores medios, mínimos y máximos de los análisis químicos de los granitoides de Navalosa y Navacepedilla. En cada caso se indica el número de muestras empleadas (n).

	NAVALOSA								NAVACEPEDILLA			
	Facies común				Facies porfídica				Media	Mín.	Máx.	n
	Media	Min.	Máx.	n	Media	Min.	Máx.	n				
SiO₂	68.31	65.13	73.79	43	70.49	69.64	71.83	5	70.52	69.55	71.66	7
TiO₂	0.53	0.04	0.77	43	0.44	0.34	0.51	5	0.42	0.34	0.50	7
Al₂O₃	15.09	13.48	16.12	43	14.60	13.66	15.56	5	14.61	14.21	15.11	7
FeO_{tot}	3.38	0.84	4.50	43	2.65	2.16	3.05	5	2.68	2.25	3.18	7
MnO	0.11	0.00	2.16	43	0.06	0.05	0.06	5	0.05	0.03	0.07	7
MgO	1.11	0.06	1.55	43	0.72	0.59	0.81	5	0.70	0.47	0.83	7
CaO	2.35	0.52	3.47	43	1.81	1.62	2.07	5	1.59	0.96	1.89	7
Na₂O	3.55	2.81	4.23	43	3.23	3.05	3.39	5	3.27	2.85	3.77	7
K₂O	4.17	0.16	6.46	43	4.65	4.03	5.36	5	4.80	4.53	5.13	7
P₂O₅	0.21	0.15	0.60	43	0.17	0.14	0.19	5	0.17	0.15	0.19	7
P.P.C.	0.63	0.00	1.09	43	0.50	0.37	0.65	5	0.82	0.36	1.37	7
TOTAL	99.65	98.76	100.08	43	99.30	98.80	99.80	5	99.86	99.19	100.28	7
Li	78.65	29.00	124.78	40	52.33	36.00	67.00	5	75.20	48.00	109.00	5
Rb	179.82	139.00	221.00	42	200.83	179.00	221.80	5	256.71	219.00	330.00	7
Sr	139.59	71.50	188.00	42	97.57	74.80	156.00	5	92.73	70.10	110.00	7
Ba	530.56	338.94	776.00	42	330.00	239.00	601.00	5	395.00	311.00	489.00	7
Y	28.55	17.10	38.00	42	20.18	10.80	30.00	5	34.06	20.70	45.30	7
Zr	160.12	92.00	276.00	42	141.83	112.00	190.00	5	171.00	109.00	250.00	7
Th	16.20	8.49	22.33	18	26.02	18.90	34.30	5	29.40	23.20	34.00	4
U	4.24	2.62	7.42	17	5.22	3.50	7.30	5	3.35	2.70	4.00	2
Ni	13.90	4.21	64.20	12	3.28	2.00	4.70	5	2.21	1.30	3.39	4
Co	7.67	2.11	10.90	9	4.70	3.70	5.70	5	4.74	3.59	5.30	4
A/CNK	1.03	0.97	1.08	43	1.07	1.06	1.09	5	1.09	1.03	1.19	7
K/Rb	199.09	163.96	252.45	42	189.19	150.83	224.92	5	157.74	127.79	188.74	7
Th/U	4.12	2.68	6.39	17	5.29	3.71	7.62	5	7.85	7.10	8.59	2
La	33.09	15.39	52.31	18	25.70	16.51	34.71	5	39.33	32.41	49.70	4
Ce	72.31	32.46	107.60	18	64.46	47.27	84.56	5	89.19	75.10	109.70	4
Pr	8.60	3.85	12.51	18	8.30	5.76	11.00	5	10.88	9.10	13.52	4
Nd	32.32	15.57	47.48	18	32.15	22.69	42.60	5	41.24	34.99	51.65	4
Sm	6.61	3.32	9.68	18	6.61	4.68	8.63	5	8.92	7.21	10.72	4
Eu	1.15	0.64	1.53	18	0.62	0.53	0.74	5	0.78	0.66	0.94	4
Gd	5.29	2.96	8.06	18	4.88	3.41	6.52	5	6.86	5.55	8.40	4
Tb	0.82	0.48	1.14	18	0.79	0.56	1.02	5	1.01	0.78	1.20	4
Dy	4.52	3.00	6.21	18	4.21	2.90	5.41	5	5.51	3.95	7.20	4
Ho	0.91	0.65	1.34	18	0.85	0.58	1.11	5	1.20	0.79	1.60	4
Er	2.22	1.60	3.13	18	2.31	1.62	2.95	5	3.01	2.04	3.97	4
Tm	0.36	0.25	0.47	18	0.38	0.27	0.50	5	0.50	0.32	0.66	4
Yb	2.14	1.30	3.02	18	2.21	1.57	2.90	5	3.12	1.89	4.28	4
Lu	0.30	0.19	0.42	18	0.33	0.23	0.42	5	0.44	0.28	0.59	4
ΣT.R.	166.11	82.30	254.84	18	154.25	108.58	202.96	5	211.75	175.20	264.13	4
Ce_n/Yb_w	9.58	5.10	15.07	18	8.10	7.34	9.17	5	8.41	6.54	11.05	4
Eu/Eu*	0.60	0.51	0.72	18	0.35	0.26	0.41	5	0.31	0.27	0.38	4

plutónico de Navalosa pertenecen al dominio peraluminico (parámetro A mayor que 0), al igual que la mayoría de las muestras de la facies común de Navalosa. No obstante, algunas de éstas pertenecen al dominio metaluminico, pero se sitúan en continuidad con las rocas peraluminicas del mismo plutón.

El complejo plutónico de Navalosa queda encuadrado en el campo de granitoides exclusivamente biotíticos (Fig. 2B), salvo algunas muestras que se solapan a campos metaluminicos y otras que quedan representadas en el sector de granitoides biotíticos con algo de moscovita. Ello es, a grandes rasgos, concor-

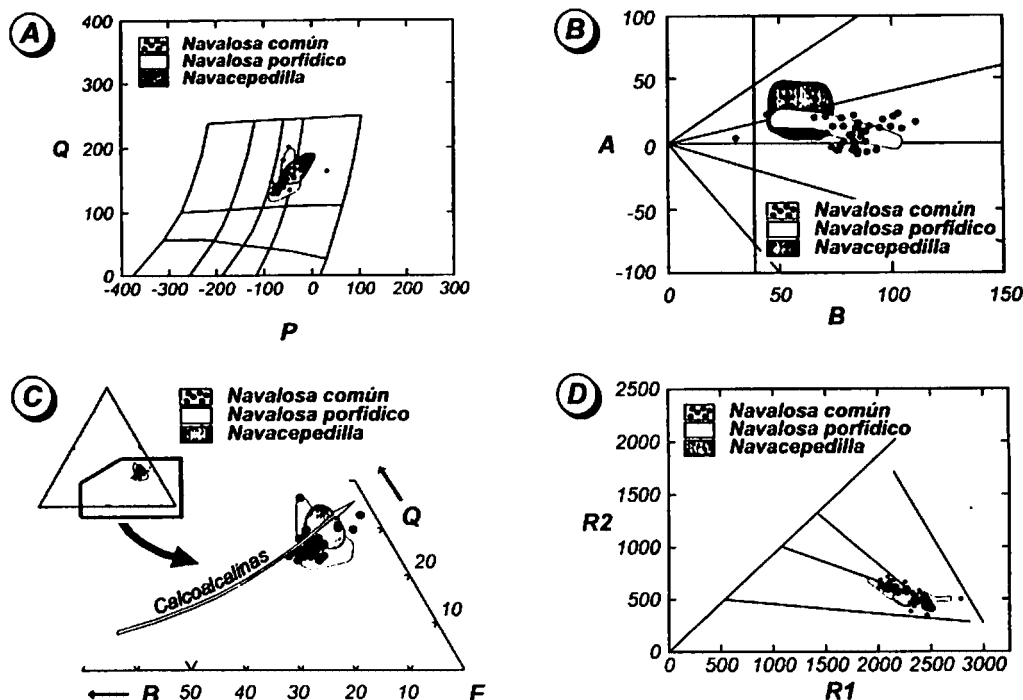


Figura 2: Representación de los granitoides del sector en diversos diagramas. 2A) Diagrama Q-P de Debon & Lefort (1983). 2B) Diagrama A-B de Debon & Le Fort (op. cit.). 2C) Diagrama triangular Q-B-F de Debon & Le Fort (op. cit.). 2D) Diagrama R1-R2 de De La Roche et al. (1980) modificado por Batchelor & Bowden (1985).

dante con la petrografía observada en este plutón, en el que el mineral característico dominante es la biotita, acompañado en ocasiones por moscovita o por titanita de origen secundario. Tan sólo una de las muestras de la facies común puede ser considerada de carácter leucocrático, con un valor del parámetro B menor que 38.8 (se trata de una de las bolsas leucograníticas diferenciadas a partir de dicha facies).

El plutón de Navacepedilla, netamente peraluminico, cubre parte de los sectores de granitoides exclusivamente biotíticos y de granitoides biotíticos con algo de moscovita. No se ha observado en él moscovita de origen primario, por lo que la dispersión en el parámetro A es interpretada como consecuencia de trans-

formaciones deutéricas, presentes en el plutón y a las cuales dicho índice es muy sensible.

Las dos facies del complejo plutónico de Navalosa definen una asociación alúmino-cafémica, siguiendo pautas en el diagrama A-B de Debon & Le Fort (op. cit.) (Fig. 2B) con pendiente ligeramente negativa y con sus miembros menos evolucionados enraizados en el límite entre los dominios metalumínico y peraluminico. El plutón de Navacepedilla no muestra una pauta definida, por su mayor variabilidad en el carácter aluminico (parámetro A). No obstante, y a grandes rasgos, se sitúa hacia el extremo más evolucionado de la tendencia alúmino-cafémica de los granitoides de Navalosa.

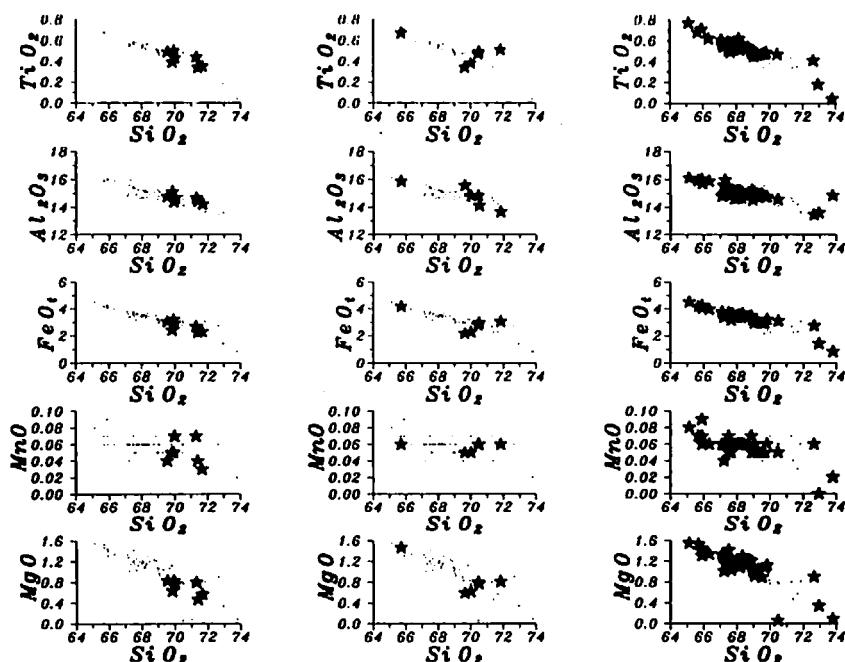
En el diagrama Q-B-F de Debon & Le Fort (*op. cit.*) (Fig. 2C), debido al estrecho rango composicional de estos granitoides, tan sólo uno de ellos (facies común del complejo plutónico de Navalosa) sugiere una pauta propia de asociaciones calco-alcalinas, con un incremento regular en los contenidos de cuarzo y feldespatos (parámetros Q y F) al disminuir la cantidad de minerales máficos (parámetro B). En todo caso, las tres litologías se sitúan en los extremos evolucionados de las asociaciones calcoalcalinas, no pudiendo asegurarse su pertenencia a otro tipo de asociaciones.

En el diagrama RI-R2 de De La Roche *et al.* (1980) modificado por Batchelor & Bowden (1985) (Fig. 2D), los términos más diferenciados de los plutones se sitúan en el campo de los granitoides anatécicos, zona en la que inevitablemente confluyen las pautas evolutivas del resto de granitoides. No obstante, el conjunto de las muestras define trayectorias típicas de magmatismo postcolisional (facies común del complejo plutónico de Navalosa) y

tardiorogénico (facies porfídica y plutón de Navacedilla), representando la evolución temporal de un único evento magmático a lo largo de las etapas finales del ciclo orogénico.

Los dos plutones muestran en conjunto una disminución prácticamente constante en sus contenidos en TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{FeO}_{\text{total}}$, MgO , CaO y P_2O_5 a medida que aumenta el grado de evolución, mientras que el Na_2O desciende ligeramente y el K_2O tiende a aumentar también ligeramente (Fig. 3). El MnO muestra un comportamiento menos definido, aunque también parece disminuir hacia los términos más ácidos. Teniendo en cuenta cada facies por separado, las únicas contradicciones a la norma general son un ligero descenso en K_2O en la facies porfídica de Navalosa y un claro incremento en Na_2O en los miembros más diferenciados de la facies común de Navalosa.

Respecto a los elementos traza, Li, Y, Zr, Th, U y la suma de TR presentan gran variabilidad sin ninguna pauta concreta, Rb aumenta ligeramente con el contenido en SiO_2 , de acuer-



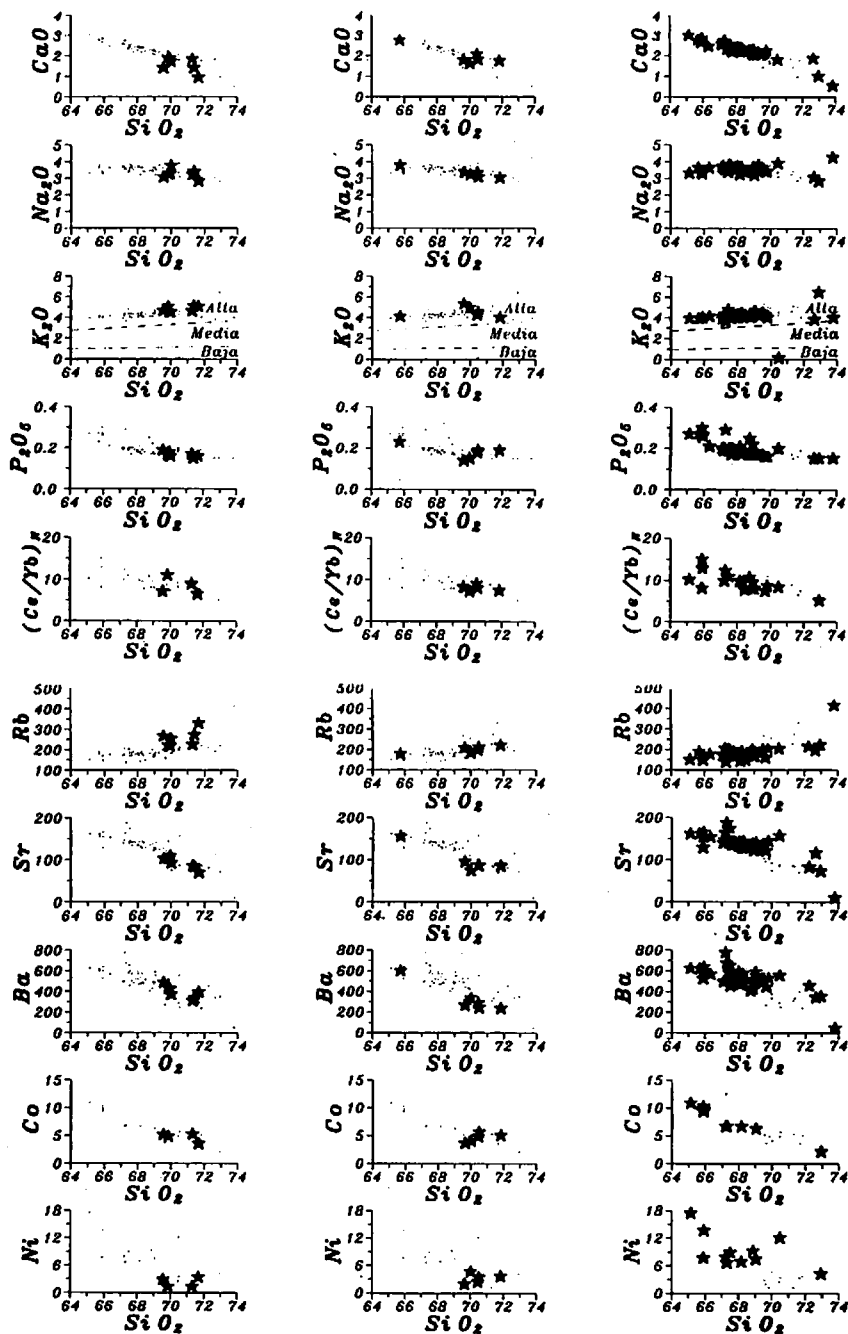


Figura 3: Diagramas de variación de SiO_2 frente a diversos elementos mayores, menores y trazas. La primera columna de gráficos corresponde al plutón de Navacedilla, la central a la facies porfídica del complejo de Navalosa y la columna de la derecha a su facies común. En cada gráfico se representan con estrellas los valores correspondientes al plutón en cuestión y con puntos los demás valores. Los campos del diagrama SiO_2 vs. K_2O han sido obtenidos de Le Maitre et al. (1989).

do con su carácter higromagmatófilo, y Sr, Ba, Co y Ni disminuyen claramente. El contenido en Sr está ligado al contenido en CaO de las rocas: los granitos más empobrecidos en Sr son los que presentan los menores contenidos en CaO. La clara disminución en el contenido en Ba al aumentar el porcentaje de SiO₂ es coherente, habida cuenta de la preferencia del Ba por entrar en la estructura de biotitas y feldespato potásico (los coeficientes de reparto de Sr en biotita y feldespato potásico para magmas ácidos son netamente superiores a los del resto de fases minerales; ver, p. ej., Rollinson, 1993, pp. 110-111). Los valores obtenidos para Co y Ni son muy bajos en el plutón de Navacedilla y en la facies porfídica del complejo plutónico de Navalosa, siendo la facies común de éste la que presenta los mayores contenidos en estos dos elementos de transición. Ambos se comportan como elementos compatibles, con pendientes negativas. En contradicción con esta tendencia general se sitúan los incrementos en Li, Co y Ni en la facies porfídica del complejo de Navalosa. En cuanto a las relaciones interelementales, K/Rb y Th/U muestran una gran dispersión de valores, mientras que el empobrecimiento en TR (Ce_N/Yb_N) es menor hacia los términos más diferenciados.

Los puntos representativos de las muestras de estos plutones en los diagramas de variación definen en conjunto un tipo evolutivo continuo sin rupturas respecto a SiO₂, aunque en detalle existen ciertas discontinuidades, en concreto entre 66% y 69.5% en la facies porfídica del complejo plutónico de Navalosa y entre 70.5% y 72% en la facies común. En esta facies pueden distinguirse dos poblaciones, una con granitoides cuyos contenidos en SiO₂ varían entre 65 y 70.5% y otra con contenidos comprendidos en el intervalo 72-74%, siendo ocupado el vacío composicional intermedio por las muestras correspondientes a la facies porfídica. No obstante, la tendencia evolutiva general es la misma en los dos subgrupos, aunque algo más acentuada en el subgrupo ácido.

La ausencia de valores entre 66 y 69.5% de

SiO₂ en la facies porfídica puede deberse a una falta de muestreo, pero éste no es el caso para la facies común. La discontinuidad en valores de SiO₂ de esta facies es interpretable considerando a la facies porfídica como un miembro intermedio en la evolución general del complejo plutónico de Navalosa. Así, en unos primeros estadios se generarían los monzogranitos pertenecientes a la facies común, posteriormente la serie daría lugar a variedades porfídicas (acumuladas preferentemente en la Sierra de la Paramera pero presentes en diversos puntos del complejo) y, por último, los volúmenes residuales del proceso magmático se emplazarían en forma de granitos y leucogranitos (subgrupo ácido de la facies común).

En conclusión, el solapamiento entre los contenidos de los diferentes elementos no permite una separación neta entre los tres granitoides estudiados, aunque parece existir una tendencia gradual desde la facies común de Navalosa hacia la facies porfídica y hacia el plutón de Navacedilla en el sentido de un incremento en SiO₂ y K₂O y una disminución en TiO₂, Al₂O₃, FeO_{total}, MgO, CaO, Na₂O y P₂O₅, mientras que MnO no muestra una variación notable.

Con el objeto de evaluar cuáles han podido ser los procesos petrogenéticos responsables de la evolución de estos granitoides, se han utilizado diagramas que enfrentan elementos compatibles (Sr, Ba) y elementos incompatibles (Rb), siguiendo el procedimiento propuesto por Robb (1983). En el diagrama Rb vs. Sr (Fig. 4) las rocas se ajustan a una recta de pendiente negativa, aumentando groseramente el contenido en Rb y disminuyendo el de Sr al pasar de la facies común de Navalosa a la facies porfídica y al plutón de Navacedilla. La pauta general se ajusta a un proceso de cristalización fraccionada fuertemente controlado por la fraccionación de feldespatos. En el diagrama Ba vs. Sr (Fig. 4) de nuevo se pone de manifiesto el control ejercido por los vectores representativos de la cristalización de feldespato potásico y de plagioclasa. En cuanto a los minerales máficos,

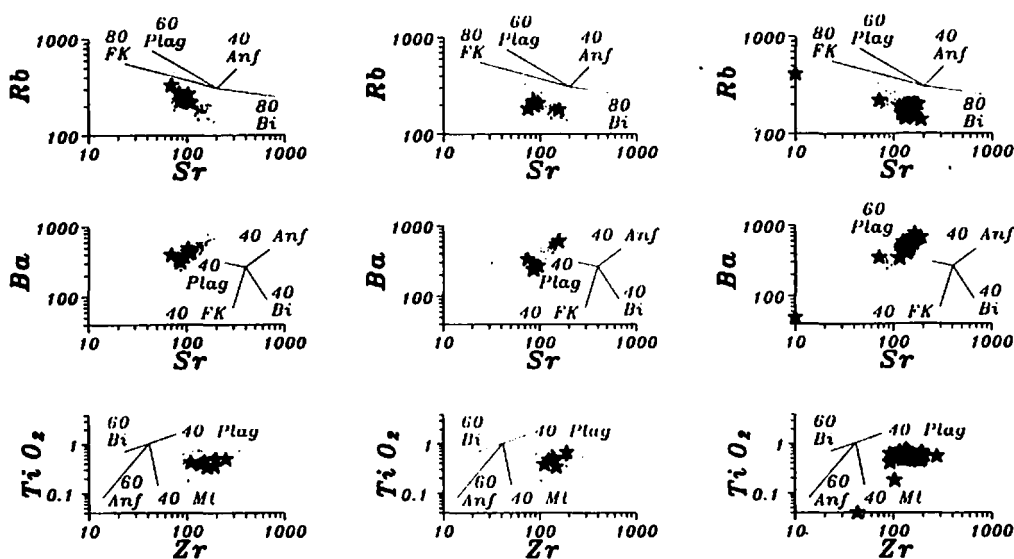


Figura 4: Diagramas Rb-Sr, Ba-Sr y TiO_2 -Zr. Los datos han sido representados del mismo modo que en la Fig. 3. Las líneas marcadas con FK, Plag, Anf, Bi o Mt representan vectores de fraccionación cristalina, siendo su origen el punto común de todos ellos y su extremo el punto más cercano al nombre del mineral. Además, se indica en cada caso el porcentaje de mineral fraccionado. Estos vectores han sido calculados por Cuesta (1991) a partir de datos procedentes de Marmottans (1976) para los diagramas Rb-Sr y Ba-Sr y de Pearce & Norry (1979) para los diagramas TiO_2 -Zr.

en el diagrama TiO_2 vs. Zr (Fig. 4) puede observarse cómo la biotita también ha ejercido un papel de cierta relevancia como fase fraccionante.

Tanto la facies porfídica como el plutón de Navacedilla podrían haberse originado por cristalización fraccionada de feldspatos y biotita a partir de los miembros menos diferenciados de la facies común del complejo plutónico de Navalosa. Lo único cierto es que, a la vista de las pautas evolutivas comunes que todos ellos presentan, los magmas parentales de los que proceden debieron ser, si no el mismo, al menos muy semejantes composicionalmente.

En el diagrama triangular Rb-Sr-Ba (Fig. 5) se denota una evolución dominada por la variación en los contenidos en Ba y Rb, con una menor variabilidad relativa de Sr.

La característica común a estos últimos

diagramas es que ninguno de ellos permite una distinción clara de las tres litologías representadas. Los dos plutones, al igual que en los diagramas de variación, muestran la misma tendencia evolutiva. Esta pauta se ve espectacularmente acentuada en los términos más evolucionados de la serie, en los que se alcanzan los contenidos máximos en Rb y mínimos en Ba, Sr, TiO_2 y Zr.

Las tres litologías también muestran patrones de tierras raras similares (Fig. 6), con una notable fraccionación de HREE respecto a LREE, (valores de $(Ce/Yb)_N$ comprendidos entre 5.10 y 15.07 para la facies común del complejo plutónico de Navalosa, entre 7.34 y 9.17 para la facies porfídica y entre 6.54 y 11.05 para el plutón de Navacedilla) y una marcada anomalía negativa de Eu (valores de Eu/Eu^* comprendidos entre 0.51-0.72 para la facies común

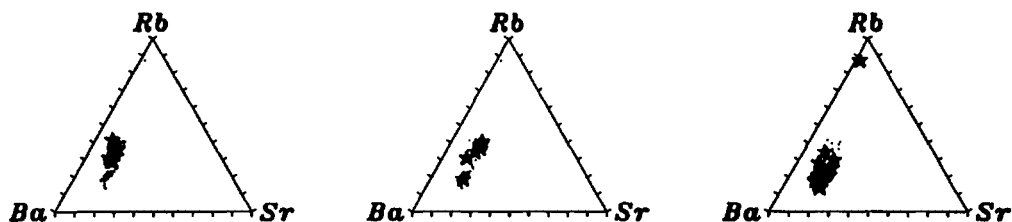


Figura 5: Representación de los granitoides de Gredos oriental en el diagrama triangular Rb-Sr-Ba, con la misma simbología que en la Fig. 3.

de Navalosa, entre 0.26 y 0.41 en la facies porfídica y entre 0.27-0.38 para el plutón de Navacedilla). La patente anomalía negativa de Eu es una evidencia de la relevancia del papel jugado por la fraccionación de plagioclasa en la evolución de estos dos plutones. Este proceso actúa de un modo más intenso en los granitoides más diferenciados (plutón de Navacedilla y facies porfídica del complejo de Navalosa). En cuanto a los contenidos absolutos en TR, los valores más altos corresponden al plutón de Navacedilla, acorde con su mayor grado de diferenciación. La facies porfídica del complejo de Navalosa muestra contenidos generalmente menores a los de aquél, con una pequeña banda de solapamiento. La facies común presenta valores tan altos como el plutón de Navacedilla en LREE y como la facies porfídica en HREE.

De cara al estudio del comportamiento de las tierras raras en estos granitoides, es necesario tener en cuenta la presencia de minerales accesorios con altos coeficientes de reparto para dichos elementos. De ellos, apatito, circón y monacita están presentes en ambos plutones, mientras que allanita y titanita sólo se encuentran en los granitoides de Navalosa. Este hecho está relacionado con el menor contenido en TR presente en las muestras evolucionadas del plutón de Navalosa, tanto en su facies común como en su facies porfídica, pues la fraccionación de un mayor número de fases

minerales portadoras de TR empobrece en mayor medida a los líquidos residuales. Por otro lado, la fraccionación de HREE respecto a LREE favorece la hipótesis de que es el circón el mineral predominante en el control de las pautas, y descarta a titanita y apatito, que causarían un enriquecimiento en MREE respecto a LREE y HREE, y a monacita y allanita, que serían responsables de un empobrecimiento en LREE.

Conclusiones

Los complejos plutónicos tardihercínicos de Navalosa y Navacedilla, cuya superficie de afloramiento ocupa la mayor parte del sector oriental de Gredos, constituyen una asociación calco-alcalina alta en potasio con un estrecho rango de variación composicional si los comparamos con series de igual afinidad pertenecientes a otros sectores orogénicos (p.e. los plutones de Quérigut (Leterrier, 1972), Cauterets oriental y Panticosa (Debon, 1975 y 1980) en Pirineos o la supersuite Jindabyne (Chappell *et al.*, 1991) del Lachlan fold belt Australiano). Están formados por monzogranitos biotíticos con densidad variable de megacrístales de feldespato potásico y representan los términos más evolucionados de asociaciones alúmino-cafélicas.

Las pautas de diferenciación de estos granitoides en diversos diagramas son muy semejantes, tanto a nivel de elementos mayores

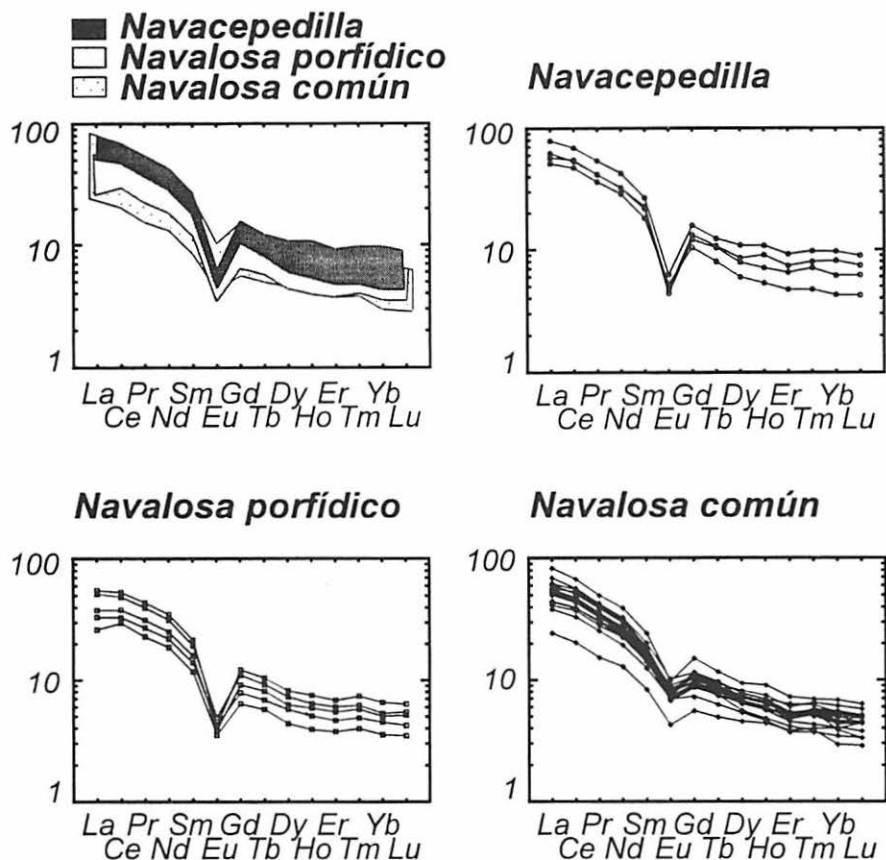


Figura 6: Diagramas de tierras raras de las tres litologías analizadas. El primer diagrama incorpora a los tres restantes, con el objeto de resaltar la similitud entre los tres granitoides. Los factores de normalización son los valores del manto primitivo obtenidos del programa informático NEWPET (Newpet (c) (1987-1994), Memorial University of Newfoundland, Department of Earth Sciences, Centre for Earth Resources Research).

como de menores y trazas, lo cual impide realizar una separación neta entre ellos sin invocar otras características como son aspectos litológicos y tectónicos.

La similitud en la impronta geoquímica de ambos y la naturaleza de ésta ponen de manifiesto la importancia del mecanismo de cristalización fraccionada, controlado por feldespatos y, en menor medida, por biotita y circón, como principal responsable de la evolución de estos granitoides.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias a la revisión crítica y a la aportación de ideas de los Doctores Félix Bellido Mulas y José Luis Brändle Matesanz. También quiero expresar mi gratitud al Doctor Carlos Villaseca González, por sus comentarios y sugerencias al respecto, así como a un revisor anónimo por brindarme su punto de vista desde un enfoque plenamente constructivo. Se encuadra dentro de los objeti-

vos del proyecto de la DGCYT PB93-0295-CO2.

Referencias

- Arenas, R., Gil Ibarguchi, J.I., González Lodeiro, F., Klein, E., Martínez Catalán, J.R., Ortega, E., De Pablo, J.G., Peinado, M. (1988): Tectonostratigraphic units in the complexes with mafic and related rocks of the NW of the Iberian Massif. *Hercynica* II (2), 87-110.
- Batchelor, R.A., Bowden, P. (1985): Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters. *Chem. Geol.* 48, 43-55.
- Bea, F. (1985): Los granitoides hercínicos de la mitad occidental del batolito de Avila (sector de Gredos). Aproximación mediante el concepto de superficies. *Rev. Real Acad. C. Exac., Fís. y Nat.* 79 (4), 549-572.
- Bea, F., Moreno-Ventas, I. (1985 a): Diferentes series de rocas con afinidades granodioríticas en la Sierra de Gredos (batolito de Avila, Sistema Central Español). Criterios para su identificación. *Stvd. Geol. Salmant.* 20, 175-203.
- Bea, F., Moreno-Ventas, I. (1985 b): Estudio petrológico de los granitoides del área centro-norte de la Sierra de Gredos (batolito de Avila; Sistema Central Español). *Stvd. Geol. Salmant.* 20, 137-174.
- Chappell, B.W., White, A.J.R., Williams, I.S. (1991): Second Hutton Symposium on granites and related rocks, Canberra, 1991. Excursion guide: A transverse section through granites of the Lachlan fold belt. *Bur. Miner. Resour., Geol. and Geoph.* 1991/22.
- Cuesta, A. (1991): Petrología granítica del plutón de Caldas de Reis (Pontevedra, España). Estructura, mineralogía, geoquímica y petrogénesis. Tesis Doctoral, Univ. Oviedo, España, 417 p. *Ediciós Do Castro, Serie Nova Terra* 5, 306-312.
- De La Roche, H., Leterrier, J., Grande Claude, P., Marchal, M. (1980): A classification of volcanic and plutonic rocks using R1-R2 diagrams and major element analyses - its relationships and current nomenclature. *Chem. Geol.* 29, 183-210.
- Debon, F. (1975): Les massifs granitoïdes à structure concentrique de Cauterets-Panticosa (Pyrénées occidentales) et leurs enclaves. Une étude pétrographique et géochimique. *Mem. Sci. de la Terre* 33.
- Debon, F. (1980): Genesis of the three concentrically-zoned granitoid plutons of Cauterets-Panticosa (French and Spanish western Pyrenees). *Geol. Rundsch.* 69, 107-130.
- 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.
- Julivert, M., Fontboté, J.M., Ribeiro, A., Navais, L.E. (1972): Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares, E. 1:100000, Memoria explicativa. *I.G.M.E.*, 113 p.
- Le Maitre, R.W., Bateman, P., Dudek, A., Keller, J., Lameyre, J., Le Bas, M.J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sorensen, H., Streckeisen, A., Woolley, A.R., Zanettin, B. (1989): A classification of igneous rocks and glossary of terms. Ed. Blackwell, 193 p.
- Leterrier, J. (1972): Etude pétrographique et géochimique du massif granitique de Quérigut (Ariège). *Mem. Sci. de la Terre* 23.
- Marmottans, M. (1976): Contribution à la connaissance des granitoïdes corsosardes. Li, Rb, Sr, Ba dans les massifs granitiques de Budduso et de Concas (Sardaigne nord-orientale) et dans leur enclaves. Implications pétrogénétiques. *Thèse 3^{ème}, Univ. Saint Jérôme, France*, 56 p.
- Moreno-Ventas, I. (1991): Petrología de los granitoides y rocas básicas asociadas de la Sierra de Gredos (Sistema Central Español). *Tesis Doctoral Univ. Sevilla*, 223 p.
- Pearce, J.A., Norry, M.J. (1979): Petrogenetic

implications of Ti, Zr, Y and Nb variations in volcanic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **69**, 33-47.

Robb, L.J. (1983): Trace element trends in granites and the distinction between partial melting and crystal fractionation processes: Case studies from two granites in southern Africa. En «The significance of trace elements in solving petrogenetic problems

and controversies», ed. Augustithics, 279-295.

Rollinson, H.R. (1993): Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation. Ed. John Wiley & Sons Inc., 352 p.

Recibido: Octubre 1995

Aceptado: Septiembre 1996

Mineralogía y consideraciones sobre el origen de la wollastonita de Mérida (Badajoz)

Juan Carlos FERNANDEZ CALIANI ⁽¹⁾, Emilio GALAN HUERTOS ⁽²⁾ y María Jesús HERNANDEZ ARNEDO ⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva Campus de La Rábida s/n, 21819-PALOS DE LA FRONTERA (HUELVA)

⁽²⁾ Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola Facultad de Química, Universidad de Sevilla C/. Prof. García González s/n, 41071-SEVILLA

Abstract: The Mérida wollastonite mineralizations are located in the inner part of a contact-metamorphic aureole developed on impure limestone by a late Hercynian granite. The masses are largely monomineralic, and consist of fibrous and bladed crystals of wollastonite-Tc, which are generally close to pure CaSiO_3 in chemical composition, indicating the lack of metasomatic additions of Fe and Mn. According to available data, the wollastonite was formed from chert layers embedded in limestone, by local exchange between CaO and SiO_2 , resulting in a reaction skarn.

Key words. Wollastonite, Bidiffusional metasomatism, Reaction skarn, Mérida, Spain.

Resumen: Las mineralizaciones de wollastonita del área de Mérida se localizan en la aureola interna de un plutón granítico tardihercínico. Las masas wollastoníticas son prácticamente monominerálicas, y, en general, están constituidas por agregados fibrosos o columnares de wollastonita-Tc, con una composición química muy próxima a la teórica o ideal, que sugiere una falta de aportes metasomáticos de elementos externos, tales como Fe y Mn. La wollastonita se ha originado por un intercambio local de CaO y SiO_2 entre calizas y niveles de chert, dando lugar a un skarn típicamente reaccional.

Palabras clave. Wollastonita, Metasomatismo bidifusional, Skarn reaccional, Mérida.

1. Introducción y antecedentes

La wollastonita (CaSiO_3) es un piroxenoide relativamente frecuente en algunos depósitos de skarn, que hasta mediados del presente siglo sólo tenía interés petrológico, como un componente accesorio más de las rocas metamórficas.

Sin embargo, en los últimos tiempos se ha convertido en un mineral estratégico de interés económico (Fattah, 1994), con una producción creciente para satisfacer la demanda de la industria moderna y la protección del medio ambiente, en cuanto a su empleo como material sustitutivo de los asbestos y como agente de

carga de elevadas prestaciones, sin renunciar a sus aplicaciones cerámicas tradicionales.

Esta excepcional coyuntura ha estimulado la exploración minera en nuestro país (Anónimo, 1992), y, consecuentemente, se han ejecutado diversos programas de prospección aún disponiendo de un conocimiento sesgado y muy limitado de las características mineralógicas, físico-químicas y texturales del mineral, y, a veces, partiendo de una infraestructura geológica deficiente para localizar yacimientos explotables e interpretar su génesis con cierto rigor.

En efecto, hasta el presente la wollastonita es un mineral que ha recibido muy poca atención por parte de los investigadores españoles, a pesar de la reconocida existencia de algunos yacimientos importantes en los Pirineos, en el Sistema Central y en varios puntos del suroeste peninsular. En general, los mineralogistas y petrólogos que trabajaron en los depósitos de skarn y aureolas de contacto de estas regiones ofrecen algunas descripciones petrográficas y análisis químicos de la wollastonita, pero en ningún caso este mineral constituye un objetivo concreto de la investigación. Excepcionalmente, Soler et al. (1991) presentaron una comunicación específica sobre los skarns de wollastonita del Pirineo Central.

El objetivo fundamental de este trabajo es la caracterización mineralógica, textural y química de la wollastonita de un yacimiento potencialmente explotable, localizado en las proximidades de Mérida, e interpretar los resultados obtenidos en relación con el proceso mineralogénico.

Las referencias más antiguas que hacen alusión a la wollastonita de Mérida fueron recogidas por Calderón (1910) en su tratado sobre *Los Minerales de España*, donde cita a Piquet (1872) y Kenngot (1873) como los primeros autores que la describen e identifican, respectivamente. La noticia de este yacimiento induce a Ferrer et al. (1955) a investigar las posibilidades de emplear wollastonita de dicha procedencia en la industria cerámica, y concretamente a

estudiar su influencia sobre las propiedades mecánicas y eléctricas de las porcelanas. Estos autores destacan la calidad del mineral analizado y, a tenor de sus resultados, invitan a continuar las investigaciones en este campo.

El profesor Sos Baynat (1962) localizó con mayor precisión geográfica y geológica los afloramientos de wollastonita, a lo largo del contacto entre unas calizas marmóreas y una intrusión granítica. Las labores de campo efectuadas por este geólogo le permitieron vislumbrar un yacimiento singular de gran interés mineralógico.

Más tarde, Liso y Guixá (1980) presentaron los primeros datos mineralógicos de la wollastonita, y estimaron unos recursos posibles de 25.000 Tm aproximadamente, que, de acuerdo con el informe Roskill (1987) sobre los recursos potenciales de wollastonita en el mundo, entonces representaba el único de importancia existente en España y en los países de la Comunidad Europea.

Teniendo en cuenta estos antecedentes y la posición competitiva de la wollastonita en el sector minero-industrial, la Junta de Extremadura reconoció la necesidad de verificar las posibilidades del área de Mérida en cuanto a la riqueza y aprovechamiento de este mineral, otorgando un Proyecto de Investigación a nuestro equipo de trabajo (Galán et al. 1991), en el marco del cual se ha realizado la Tesis Doctoral de Fernández Caliani (1995), sobre la geología y génesis de las mineralizaciones de wollastonita, y el presente trabajo.

2. Localización geográfica y aspectos geológicos

Las principales mineralizaciones de wollastonita se encuentran en la ladera septentrional del cerro Carija, a menos de 5 Km al NO del núcleo urbano de Mérida (Fig. 1). Se puede acceder por la carretera local que enlaza dicha población con el embalse romano de Proserpina.

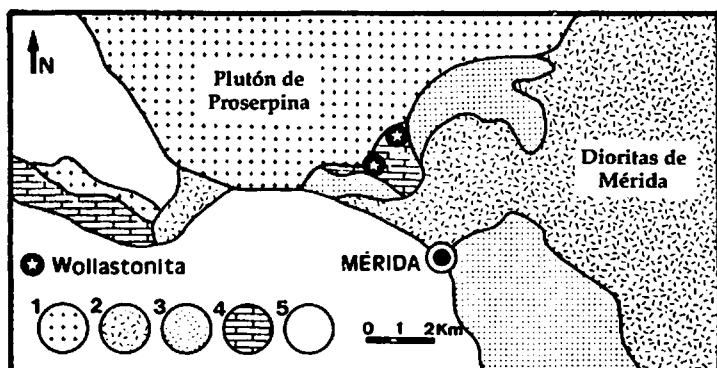


Figura 1.- Localización geográfica y geológica de las mineralizaciones de wollastonita del área de Mérida (modificado de Gonzalo, 1987).

Leyenda: 1) Granitos porfídicos; 2) Dioritas anfibólicas; 3) Serie Anfibolítica (Precámbrico); 4) Serie Carbonatada (Cámbrico); 5) Cobertera sedimentaria.

Desde el punto de vista geológico, las mineralizaciones se localizan en la zona más interna de la aureola de contacto de un plutón granítico tardihercínico (*Plutón de Proserpina*, cf. Gonzalo, 1987), en relación espacial y genética con los niveles y nódulos de chert intercalados en unas calizas carbonosas (Galán et al. 1993), atribuidas al Cámbrico inferior. Según Fernández Caliani (1995), la wollastonita se ha originado en un sistema metamórfico abierto, a partir de la reacción de las calizas con los niveles y nódulos silíceos, en presencia de un fluido acuoso hipersalino, y de derivación magmática, que fue infiltrado en la aureola a favor de los contactos litológicos y las fracturas, en una etapa subsiguiente al metamorfismo de contacto isoquímico.

Las mineralizaciones presentan morfologías bandeadas y nodulares heredadas de los niveles silíceos reemplazados, y por consiguiente se disponen según las direcciones de estratificación (N120-140° E). La wollastonita se concentra preferentemente en las zonas de charnela de los pliegues, donde el engrosamiento de las capas de chert era superior, razón por la cual las principales áreas mineralizadas

se ubican en los cierres periclinares de antiforres adyacentes al plutón granítico.

Por lo general, la wollastonita se presenta en agregados de cristales prismáticos alargados, entrelazados, o bien orientados perpendicularmente al borde de los niveles y nódulos de chert, alcanzando en algunos casos un tamaño de cristal superior a 5 cm de longitud. También son comunes los haces de fibras radiadas englobados en las calizas marmóreas. Los cristales son de color blanco lechoso, aunque las superficies expuestas a la meteorización suelen presentar una coloración crema.

3. Metodología

Para la caracterización de la wollastonita se han empleado los siguientes métodos de estudio: microscopía óptica de luz transmitida, microscopía electrónica de barrido, análisis químico puntual, difracción de rayos-X (DRX), y espectroscopía de infrarrojos (IR).

El estudio petrográfico y microestructural de las muestras se ha realizado sobre 42 láminas delgadas, por microscopía óptica de luz trans-

mitida. Algunas muestras seleccionadas fueron examinadas también en un microscopio electrónico de barrido Jeol JSM-5400, con el objeto de efectuar un estudio cristalométrico y morfoscópico de detalle.

El análisis químico de la wollastonita se ha efectuado sobre 12 secciones pulidas en una microsonda electrónica *Jeol Superprobe 773*, empleando un haz de 5 μm de diámetro, una intensidad de corriente de 25 nA y un potencial de aceleración de 15 kV. En total, se analizaron 42 cristales de wollastonita. En algunas muestras también se efectuaron barridos y análisis puntuales cualitativos, mediante un microanalizador *Link* de fluorescencia de rayos-X con dispersión de energías (EDX). Los datos químicos fueron tratados estadísticamente con el programa *Systat*, mediante análisis multivariante de componentes principales.

El estudio cristalográfico de la wollastonita se ha llevado a cabo por DRX (método de polvo) en un difractómetro *Philips PW1130/90* con microprocesador *PW1710*, provisto de rendija automática y usando radiación $K\alpha$ del Cu. Los parámetros de celdilla de la wollastonita han sido refinados mediante la aplicación del programa informático *AFFMA*, basado en el cálculo por mínimos cuadrados. Como datos de entrada se han utilizado los ángulos 2θ correspondientes a las primeras 25 reflexiones, y como parámetros reticulares de referencia se han empleado los que aparecen en la ficha JCPDS n° 27-1064, aceptándose como hipótesis una estructura de simetría triclinica para la wollastonita.

Por otra parte, se ha realizado un estudio comparativo de las principales reflexiones de la wollastonita, con el propósito de conocer la posible influencia que ejerce el tiempo de molidura de las muestras sobre el patrón de difracción. La experiencia ha consistido en recoger cada 1, 15 y 30 minutos una muestra de wollastonita sometida a una molienda en un molino de bolas de ágata, para su posterior análisis difractométrico. Asimismo, varias preparaciones de una misma muestra de

wollastonita fueron sometidas a un calentamiento de 500 y 1.000° C, durante una hora, con el fin de analizar el comportamiento térmico de las principales reflexiones.

La caracterización vibracional por infrarrojos se ha realizado con la finalidad de interpretar el comportamiento espectroscópico de la wollastonita en función de su estructura y composición química. Los espectros de absorción IR fueron registrados en un espectrofotómetro *Perkin Elmer FT-IR*, utilizando el método convencional de la pastilla prensada con el mineral molido y mezclado con KBr al 2%. El barrido se ha efectuado en un rango de frecuencias comprendido entre 400 y 4.000 cm^{-1} .

4. Caracterización

4.1. Microscopía óptica de luz transmitida

Los cristales de wollastonita son incoloros al observarlos con luz polarizada plana y, generalmente, presentan un aspecto limpio y brillante, si bien, en detalle, se reconocen impurezas de calcita y clinopiroxenos diopsídicos, y eventualmente vesubianita y granates. Algunas muestras de wollastonita con tonalidades grisáceas contienen finas diseminaciones de materia carbonosa grafitizada. Asimismo, es importante señalar la presencia de abundantes inclusiones fluidas en la wollastonita, tanto de origen primario como secundario, que ya fueron descritas por Fernández Caliani et al. (1994).

Las secciones paralelas a la dirección de máximo alargamiento de los cristales (eje cristalográfico *b*), polarizan en colores de interferencia de primer orden, y muestran numerosas líneas de exfoliación netas y regulares, así como abundantes maclas polisintéticas. Estas secciones prismáticas alargadas presentan una extinción oblicua, si bien el ángulo de extinción $\gamma^{\wedge}b$ es muy bajo (oscila entre 3 y 5° en todas las mediciones efectuadas). Por otra parte, las secciones transversales (010) de los prismas, co-

respondientes a las secciones de máxima birrefringencia (naranja-rojo de primer orden), presentan dos sistemas de planos de exfoliación {100} y {001} subortogonales ($\approx 85^\circ$), que recuerdan a las secciones basales de los piroxenos.

Según las propiedades ópticas determinadas, y de acuerdo con la nomenclatura recomendada por la *International Mineralogical Association*, se trata específicamente de **wollastonita-Tc**, es decir la forma triclinica del silicato cálcico de baja temperatura ($\text{CaSiO}_3\text{-}\alpha$). En ningún caso se ha detectado la presencia de la forma monoclinica (wollastonita-2M), cuya identificación desde el punto de vista cristalóptico se basa en su extinción completamente recta ($\gamma^b = 0^\circ$).

La textura general de las muestras estudiadas es típicamente cristaloblástica, aunque se han reconocido diferentes tipos texturales en función de las características morfológicas y de las relaciones intergranulares de los agregados cristalinos (Fig. 2).

En las grandes masas de wollastonita - wollastonititas- son frecuentes las texturas decusadas, consistentes en un entramado de cristales prismáticos, subidioblásticos y entrelazados, formando agregados de grano grueso, donde los monocristales pueden alcanzar varios centímetros de longitud. A menudo, los cristales de wollastonita contienen numerosas inclusiones de diópsido, dando lugar a verdaderas texturas poiquiloblásticas; en este caso, el clinopiroxeno se presenta en pequeños gránulos de contorno redondeado, en equilibrio textural con la wollastonita. En los mármoles wollastoníticos, el mineral presenta una morfología más fibrosa o acicular, y los cristales se disponen en agregados fasciculares.

Las muestras que contienen wollastonita entre el carbonato y los restos de cuarzo proterógeno, sin transformar, se han utilizado para realizar una descripción minuciosa de la textura reaccional. Así, el análisis microestructural de estos niveles y nódulos wollastoníticos que conservan relictos de cuar-

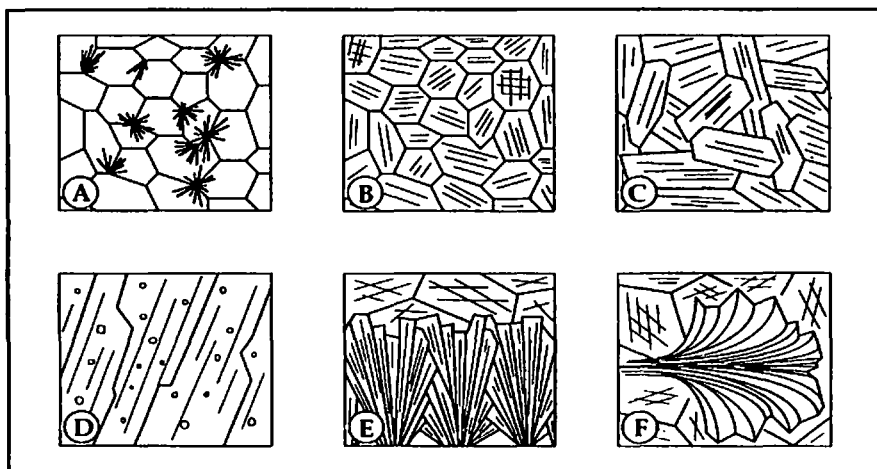


Figura 2.- Esquemas texturales de las rocas wollastoníticas. A) Nucleación preferencial de wollastonita esferulítica en los puntos triples de un agregado de cuarzo; B) Textura granoblástica; C) Textura decusada; D) Textura poiquiloblástica; E) Crecimientos radiados de wollastonita sobre una superficie de nucleación calcita-cuarzo; F) Agregados fasciculares de wollastonita en mármol.

zo en su interior ha permitido diferenciar dos dominios texturales, uno en el núcleo y otro en el borde, que parecen haber evolucionado independientemente (Fig. 3).

En el núcleo de los niveles y nódulos calcosilicatados se observan crecimientos esferulíticos y fibroso-radiados de wollastonita, reemplazando parcialmente al cuarzo. En este dominio interno, la nucleación de la wollastonita ha tenido lugar preferentemente en los bordes de los granos de cuarzo, sobre todo en los

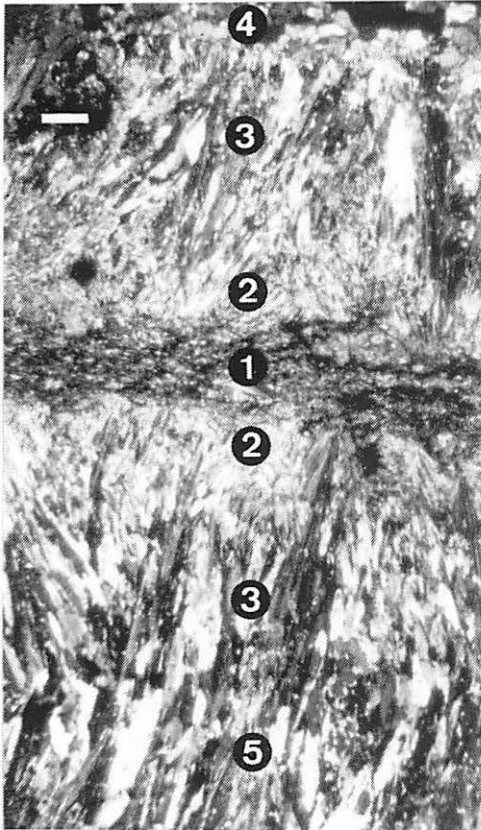


Figura 3.- Diferenciación en dominios texturales de un nivel wollastonítico. 1) textura granoblástica; 2) agregados radiados; 3) crecimiento paralelo; 4) mármol encajante; 5) nivel wollastonítico adyacente. Barra: 1 mm.

puntos triples, y el reemplazamiento ha sido progresivamente más intenso desde el núcleo hacia el exterior. En algunas muestras el cuarzo ha sido totalmente transformado, y sólo se observa una masa de wollastonita fibrosa de grano muy fino, de la que sobresalen algunos agregados fibroso-radiados o rosetas de mayor tamaño. A veces, en lugar de un núcleo fibroso, las bandas calcosilicatadas presentan un mosaico granoblástico de wollastonita, compuesto por cristales xenomorfos de tamaño uniforme e inferior a 25 μm . Este dominio es más rico en grafito, y los cristales de wollastonita no contienen inclusiones fluidas significativas.

En el borde, la wollastonita se presenta en grandes cristales prismáticos alargados, maclados, y de aspecto columnar, orientados perpendicularmente al contacto entre el mármol y el nivel cuarcítico. En su primera etapa de desarrollo, los cristales están agrupados en haces radiados en forma de abanico, que convergen en centros específicos de la superficie que separa este dominio textural del dominio interno. El crecimiento posterior de la wollastonita se produce por sustitución de la calcita, preferentemente en la dirección normal a dicha superficie, debido a las dificultades que plantea la interferencia lateral de los agregados radiados. Asimismo, el crecimiento perpendicular de la wollastonita está limitado por la yuxtaposición de niveles calcosilicatados adyacentes. En efecto, el agotamiento de la calcita ha provocado una «colisión» entre los cristales de wollastonita de dos niveles contiguos, resultando una textura de tipo *impingement*. En este dominio los cristales de wollastonita contienen abundantes inclusiones fluidas, y están prácticamente exentos de grafito.

4.2. Microscopía electrónica de barrido

El aspecto morfológico general de las muestras analizadas consiste en un apilamiento de cristales prismáticos alargados, en forma de tablillas, bien acoplados mutuamente, dando lugar a bloques o paquetes multicristalinos con

un marcado crecimiento paralelo o ligeramente divergente (en forma de abanico). En la superficie de los cristales se observan las trazas de los planos de una exfoliación perfecta, y ocasionalmente se pueden encontrar impurezas de diópsido (Fig. 4) y microcavidades correspondientes a inclusiones fluidas abiertas.

La mayor parte de los cristales son de fibra media o corta, y más concretamente predominan los cristales con una relación longitud/anchura comprendida entre 5:1 y 10:1. En cambio, los cristales de elevada fibrosidad (>16:1) representan menos del 10% del total de las muestras.

En las muestras que presentan texturas granoblásticas, la wollastonita tiene un aspecto granular, con morfologías irregulares, sin mostrar caras cristalinas bien desarrolladas. En este caso, los granos son relativamente isométricos, con un diámetro medio variable entre 10 y 20 μm .

Por otra parte, es importante señalar el hallazgo de algunos cristales de wollastonita parcialmente cubiertos por calcita y abundantes esferulitos de naturaleza opalina, cuyo tamaño no suele exceder de 1 μm de diámetro medio.

4.3. Análisis químico

Los espectros EDX ponen de manifiesto, en los barridos efectuados sobre los cristales de wollastonita, la presencia constante y generalizada de los picos correspondientes a Si, Ca y O. Eventualmente, se ha detectado Mg en menores proporciones, debido a las inclusiones de diópsido.

La composición química cuantitativa de algunos cristales representativos analizados con la microsonda electrónica (Tabla 1) se aproxima a la composición teórica o ideal de la wollastonita (CaSiO_3). En efecto, la pureza química del mineral es muy elevada, pues en la

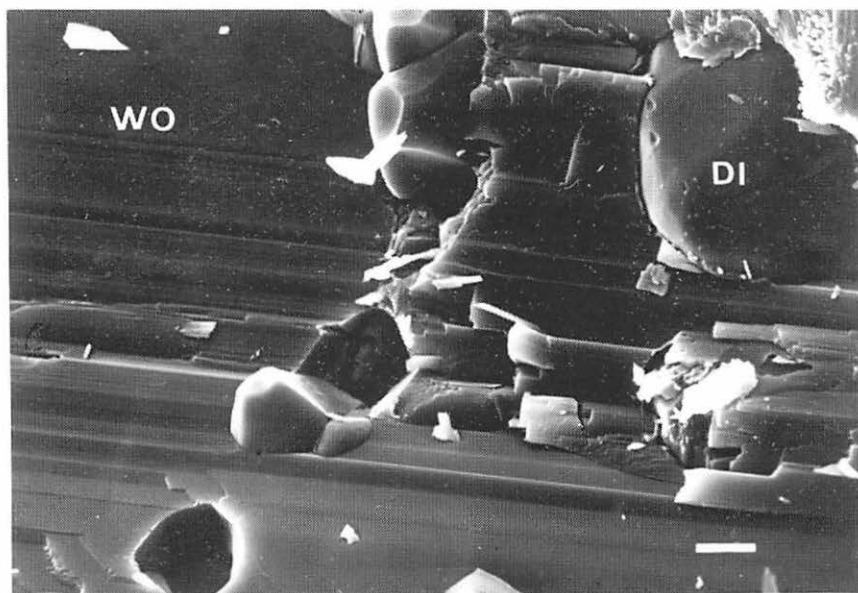


Figura 4.- Fotomicrografía SEM ilustrando el aspecto morfológico de un cristal de wollastonita con impurezas de diópsido. Barra: 1 μm .

Tabla 1.- Composición química (% en peso) y fórmula estructural (calculada en base a 6 oxígenos) de algunas wollastonitas representativas.

Oxidos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	50,91	50,75	51,04	50,92	51,81	51,81	51,14	51,18	50,77	50,73	51,19	51,62
TiO ₂	0,01	-	-	0,01	-	-	0,03	-	0,01	0,01	-	0,04
Al ₂ O ₃	-	-	0,01	0,02	-	0,01	0,01	0,01	-	0,01	-	0,01
Cr ₂ O ₃	0,03	0,1	-	-	-	0,01	0,05	-	0,04	0,03	0,06	0,03
FeO (t)	0,48	-	0,04	0,03	0,02	0,05	0,03	0,09	-	0,02	0,01	-
MnO	0,56	-	-	-	-	0,02	0,01	0,02	0,01	0,03	0,02	0,02
MgO	0,06	0,04	0,09	0,08	0,06	0,06	0,06	0,04	0,02	0,04	0,02	0,02
CaO	46,53	48,1	48,08	48,03	48,08	47,97	48,55	48,45	48,12	48,96	48,48	48,37
Na ₂ O	0,03	0,02	0,03	-	0,03	0,03	0,01	0,03	-	0,03	0,01	-
K ₂ O	-	0,02	-	0,01	0,01	-	0,02	0,01	-	0,01	0,02	-
TOTAL	98,61	99,03	99,29	99,10	100,01	99,96	99,91	99,83	98,97	98,87	99,81	100,11
Si	2,00	1,987	1,991	1,99	2,002	2,002	1,986	1,988	1,989	1,975	1,988	1,996
Ti	-	-	-	-	-	-	0,001	-	-	-	-	0,001
Al	-	-	-	0,001	-	-	0,001	0,001	-	0,001	-	0,001
Cr	0,001	0,003	-	-	-	-	0,002	-	0,001	0,001	0,002	0,001
Fe	0,016	-	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	0,003	-	0,001	-	-
Mn	0,019	-	-	-	-	0,001	-	0,001	-	0,001	0,001	0,001
Mg	0,004	0,002	0,005	0,004	0,003	0,003	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001
Ca	1,959	2,018	2,01	2,012	1,991	1,987	2,019	2,016	2,019	2,042	2,017	2,004
Na	0,002	0,001	0,002	-	0,002	0,002	0,001	0,002	-	0,002	0,001	-
K	-	-	-	-	0,001	-	0,001	0,001	-	0,001	0,001	-

mayoría de las muestras los óxidos de los elementos que aparecen como impurezas representan menos del 0,1% del peso total, a pesar de que la estructura de la wollastonita teóricamente tiene capacidad para acomodar hasta 12% mol. de Fe y 25% mol. de Mn (Rutstein, 1971). Excepcionalmente, en una muestra la wollastonita contiene Fe y Mn en proporciones algo más significativas, que se desvían por encima de los valores medios, si bien los óxidos de ambos elementos conjuntamente sólo alcanzan 1% en peso.

Las variaciones composicionales observadas entre diferentes cristales de la misma muestra son discretas y, aunque no se ha podido comprobar de un modo sistemático, podrían ser

la consecuencia de una zonación composicional, dado que los valores más ricos de Fe y Mn se obtienen generalmente en los bordes de los cristales.

De acuerdo con la matriz de Pearson (tabla 2) obtenida a partir de 42 análisis de wollastonitas, existe una buena correlación lineal ($r=0,86$) entre Fe y Mn, y, al mismo tiempo, ambos elementos se correlacionan negativamente con el Ca, lo que sugiere una cierta sustitución parcial de Ca por Fe y Mn en las posiciones octaédricas de la estructura triclinica de la wollastonita. En efecto, mediante la representación gráfica vectorial de las cargas factoriales de las variables (Fig. 5), el primer factor principal pone de manifiesto la sustitución

ción isomórfica de Fe y Mn por Ca en la red de la wollastonita, mientras que el segundo factor discrimina claramente el Mg del resto de los componentes químicos de la wollastonita.

4.4. Difracción de rayos-X

El estudio difractométrico ha tenido como principales objetivos identificar con más certeza el politipo de la wollastonita, y analizar la

Tabla 2.- Matriz de correlación de Pearson para los principales componentes químicos de la wollastonita, tomando como base los resultados de 42 análisis obtenidos por Fernández Caliani (1995).

	SiO ₂	FeO(t)	MnO	MgO	CaO
SiO ₂	1				
FeO(t)	-0,34	1			
MnO	-0,14	0,86	1		
MgO	-0,24	0,19	0,07	1	
CaO	0,14	-0,59	-0,47	-0,22	1

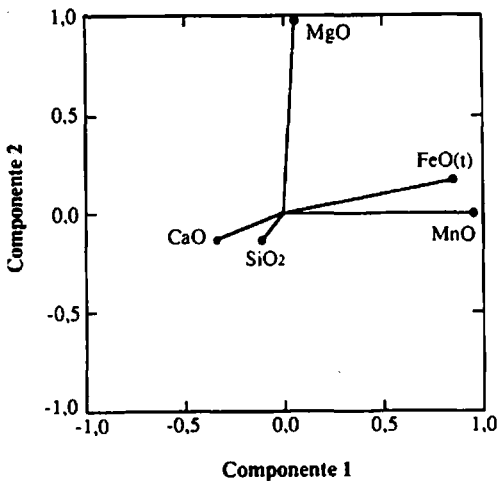


Figura 5.- Diagrama de cargas de los dos primeros componentes principales.

respuesta de sus constantes reticulares ante los cambios composicionales.

Los patrones de difracción de la wollastonita-Tc y la wollastonita-2M son muy parecidos, pero existen unas reflexiones características que permiten diferenciar ambos politipos (Heller y Taylor, 1956), aunque su intensidad sea relativamente baja. Los picos diagnósticos de la forma monoclinica (a 4,37 y 3,73 Å) no aparecen en ninguno de los difractogramas estudiados, por lo que todas las muestras probablemente corresponden a wollastonita-Tc, como ya se había indicado a partir de sus propiedades ópticas.

Por otra parte, la caracterización mineralógica por DRX refleja, una vez más, la elevada pureza de las muestras wollastoníticas. Aparte de las reflexiones de la wollastonita, sólo se ha detectado la presencia de calcita, si bien no se descartan algunas impurezas de piroxenos en menores proporciones.

Las diferencias más notables que se observan entre los difractogramas de distintas muestras, e incluso entre distintas preparaciones de la misma muestra, radican en las variaciones de intensidad relativa de los picos. El efecto de difracción más intenso puede corresponder a 4 espaciados diferentes (a 3.83, 3.31, 3.089 y 2.979 Å), probablemente debido a la orientación preferencial de los cristales, que unas veces favorece más las reflexiones de determinados planos.

En cuanto a los espaciados interplanares, también se han encontrado algunas diferencias. En efecto, considerando las impurezas de calcita como estándar interno, se han detectado ligeros desplazamientos de ciertos picos de la wollastonita, que podrían atribuirse a los cambios composicionales detectados con la microsonda. Así, para cuantificar la posible influencia de la composición química en la variación del espaciado interplanar, se ha determinado la posición de la reflexión (600) de la wollastonita con respecto a la (104) de la calcita utilizada como estándar interno, y la distancia medida se ha enfrentado con el contenido de Fe

y Mn en un diagrama bilogarítmico (Fig. 6). De acuerdo con los resultados obtenidos, parece existir una cierta correlación entre los espaciados y la entrada de Fe y Mn en la red de la wollastonita. No obstante, para proponer un método determinativo de Fe y Mn en wollastonitas, mediante DRX, se requiere un número mayor de muestras y una variabilidad composicional más amplia.

En cualquier caso, las variaciones observadas entre los parámetros reticulares de las distintas muestras son muy pequeñas (Tabla 3), del orden de la centésima de Å, y, por consiguiente, se puede considerar que el refinamiento de los parámetros está bien ajustado para todas las muestras.

Finalmente, cabe señalar que las intensidades de las reflexiones, en general, no se ven afectadas por la molienda, si bien se ha observado un ligero incremento del área de los picos con el tiempo de molidura, debido a la pérdida de cristalinidad del mineral. Con respecto al tratamiento térmico, la wollastonita también presenta un comportamiento difractométrico relativamente estable, del que no se pueden extraer conclusiones importantes, aunque algu-

nos autores (e.g. Ibáñez, 1993) consideran que el calentamiento de la wollastonita natural origina un progresivo reajuste de las intensidades en el difractograma, que evoluciona lentamente hacia el espectro de la wollastonita sintética. Sin embargo, en este estudio no se ha observado dicho comportamiento.

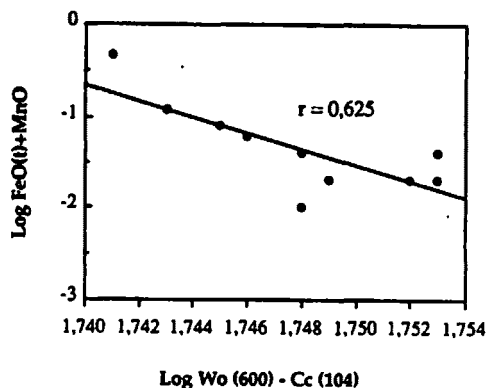


Figura 6.- Diagrama de variación del espaciado interplanar de la wollastonita en función de su contenido en hierro y manganeso.

Tabla 3.- Parámetros cristalográficos refinados (en Å), volumen de celdilla (en Å³), y contenido medio de FeO+MnO de algunas wollastonitas.

Muestras	CONSTANTES RETICULARES						Volumen celdilla	FeO(t) + MnO
	a	b	c	α	β	γ		
Estándar*	7,934	7,334	7,075	89,95	95,26	103,45	398,61	0,97
M-4	7,905	7,328	7,055	89,68	95,49	103,28	395,89	0,02
M-16	7,906	7,340	7,060	89,75	95,29	103,60	396,45	0,08
M-26	7,917	7,328	7,062	89,71	95,42	103,14	397,11	0,49
M-131	7,901	7,345	7,060	89,85	95,29	103,43	396,76	0,02
M-152	7,912	7,345	7,059	89,89	95,30	103,62	396,87	0,07
M-158	7,914	7,345	7,059	89,88	95,24	103,54	397,19	0,12
M-157	7,909	7,346	7,060	89,88	95,24	103,49	397,11	0,01
M-184	7,897	7,333	7,058	89,96	95,20	103,41	395,84	---

* Ficha JCPDS n° 27-1064

4.5. Espectroscopía de infrarrojos

El espectro IR de la wollastonita se caracteriza, como el de todos los silicatos, por la existencia de 2 grupos de bandas bien diferenciados en la región de alta frecuencia (1.100-850 cm^{-1}), cada uno compuesto por 3 bandas de absorción relativamente intensas. Estos picos de mayor energía se atribuyen a las vibraciones de los enlaces Si-O en los tetraedros de $[\text{SiO}_4]$.

Asimismo, en la región del espectro comprendida entre 500 y 750 cm^{-1} se observan 3 bandas de absorción importantes, que se pueden asignar a vibraciones de cationes octaédricos $[\text{CaO}_6]$, e indican el número de tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ que contiene la unidad de repetición de las cadenas silicatadas de los piroxenoides (Rutstein y White, 1971). A este respecto, conviene recordar que la wollastonita contiene 3 tetraedros por celda unidad en la dirección del eje *b*.

El estudio comparativo de los espectros IR (Fig. 7) revela que todas las wollastonitas presentan la misma dinámica vibracional. Efectivamente, no se observan diferencias significativas entre las bandas de absorción, en cuanto a frecuencia de vibración e intensidad. Sólo se aprecian ligeros desplazamientos de algunos picos, que podrían obedecer simplemente al método analítico, más que a diferencias cristalquímicas o estructurales. Las variaciones composicionales de las wollastonitas analizadas son muy limitadas, y por lo tanto no tienen una influencia aparente en los espectros de absorción.

En cambio, los espectros IR ponen de manifiesto la existencia de impurezas en algunas muestras. Así, en el espectro de la figura 7B aparecen las frecuencias de absorción del anión carbonato (a 1.400 y 690 cm^{-1}), debido a la presencia de calcita; y en la figura 7C se detectan 2 bandas de absorción (a 3.510 y 1.700 cm^{-1}), características de los minerales que contienen grupos hidroxilos (OH^-), que en este caso podría tratarse de vesuvianita, de acuerdo con los antecedentes petrográficos.

5. Aspectos mineralogénicos: Discusión y conclusiones

El estudio textural y microestructural de las muestras sugiere que la génesis de la wollastonita tuvo lugar, según la reacción $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$, mediante un mecanismo de transferencia de materia entre las calizas y los niveles de chert, por metasomatismo bidifusional en el sentido clásico de Korzhinskii (1970).

La nucleación y el crecimiento orientado de los cristales prismáticos de wollastonita,

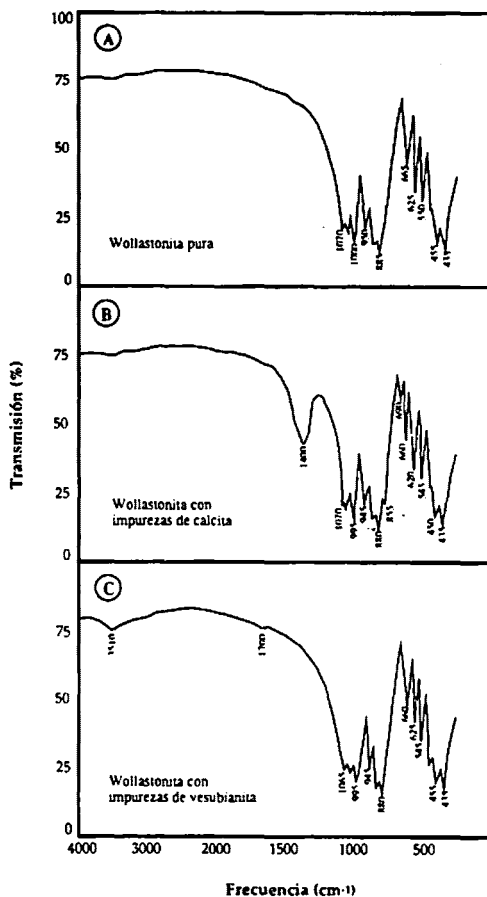


Figura 7.- Espectros IR de algunas muestras wollastoníticas.

dispuestos con la dirección de máxima elongación perpendicular al contacto entre el mármol y el metachert, es indicativo de un gradiente de potencial químico normal a la superficie de equilibrio, motivado por el contraste composicional existente entre ambas litologías (cf. Joesten y Fisher, 1988). El gradiente de potencial químico promovió la difusión y redistribución de CaO y SiO_2 en sentidos opuestos, a través de la banda de reacción, dando origen a un skarn típicamente bimetasmático.

La composición química de la wollastonita refleja, por una parte, la ausencia relativa de impurezas de Fe y Mn en las calizas y el chert que actuaron como materiales reactantes para desarrollar las mineralizaciones, y, por otro lado, evidencia una falta de aportes metasomáticos de origen externo, que pudieran introducir tales elementos. El Mg también está prácticamente ausente en la composición de la wollastonita, aún cuando las rocas carbonatadas originariamente contenían dicho elemento en bajas proporciones (Fernández Caliani et al., en prensa). En este caso, el Mg se ha incorporado preferentemente a la estructura de los cristales de dióxido, que siempre acompañan a la wollastonita en forma de inclusiones, dado que, virtualmente, no existe solución sólida entre ambas fases minerales.

Así, pues, la bidifusión de CaO y SiO_2 se produjo asistida por un fluido que actuó como agente catalizador de la reacción de formación de la wollastonita, en lugar de vehículo de transporte de componentes químicos móviles, externos al sistema $\text{CaO-SiO}_2-(\text{H}_2\text{O-CO}_2)$, como se deduce de la elevada pureza química del mineral. En consecuencia, parece razonable admitir que la formación de wollastonita es el resultado final de un reajuste composicional y termodinámico, encaminado a eliminar el gradiente de potencial establecido entre dos sistemas en desequilibrio.

La diferenciación de dominios texturales observada en algunos niveles wollastoníticos se puede interpretar de acuerdo con la compo-

sición de la fase fluida equilibrada con la wollastonita, tomando como base los datos experimentales de Kridelbaugh (1973) y Tanner et al. (1985) sobre la cinética de la reacción de formación de la wollastonita. Así, las observaciones texturales de las bandas de reacción y la abundancia de inclusiones fluidas acuosas sugieren que los grandes cristales aciculares de wollastonita se desarrollaron esencialmente a expensas de la calcita, en presencia de una fase fluida rica en H_2O que favoreció la actividad y difusión de SiO_2 hacia las calizas (Fig. 8). La interfase original calcita-cuarzo actuó como sustrato de nucleación para la wollastonita. Por su parte, la wollastonita granoblástica que aparece en el núcleo de algunas bandas se generó posteriormente, por reemplazamiento del cuarzo en presencia de una discreta fase fluida intergranular, más rica en CO_2 , debido al agota-

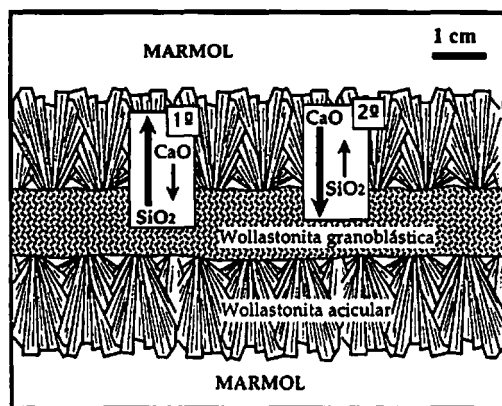


Figura 8.- Modelo esquemático propuesto para explicar el crecimiento de la wollastonita por metasomatismo bidifusional de CaO y SiO_2 , de acuerdo con las observaciones texturales y los datos cinéticos experimentales. La longitud de las flechas indica la magnitud relativa de los coeficientes de difusión.

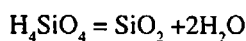
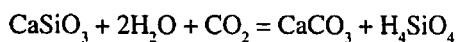
1º) Crecimiento de wollastonita acicular a expensas de la calcita.

2º) Formación de wollastonita granoblástica por reemplazamiento del cuarzo.

miento del fluido acuoso percolante, derivado de la intrusión granítica. En este dominio más interno, la difusión de CaO prevaleció sobre la difusión de SiO₂ a través de la banda de reacción. En conclusión, los mecanismos de nucleación y crecimiento de la wollastonita por metasomatismo bidifusional estuvieron rígidamente controlados por la naturaleza de la fase fluida y por la cinética de la difusión.

Por otra parte, la alteración retrógrada de las mineralizaciones de wollastonita es volumétricamente insignificante (Fernández Caliani, 1995), sin embargo al microscopio electrónico de barrido se han hallado indicios de una alteración incipiente. En concreto, se trata del recubrimiento superficial observado en algunos cristales de wollastonita, por una pátina de calcita con crecimientos esferulíticos de sílice, probablemente opalina, que sugiere el efecto de un proceso local de carbonatación.

Tanner et al. (1985) han estudiado experimentalmente los mecanismos de carbonatación de la wollastonita, bajo condiciones geológicas, llegando a la conclusión de que este proceso se produce por las siguientes reacciones:



Según esto, la carbonatación de la wollastonita es un fenómeno que consume ciertas cantidades de H₂O y CO₂, y probablemente está relacionado con la meteorización química inducida por las aguas carbonatadas, de origen meteórico, que discurren superficialmente por el macizo calcáreo que alberga las mineralizaciones de wollastonita.

Agradecimientos

Los análisis químicos fueron realizados con la microsonda electrónica de la Universidad de Lisboa, gracias a las gestiones realizadas por el Dr. Silverio Prates y la asistencia desin-

teresada del Dr. José Munhá. El estudio por microscopía electrónica de barrido se efectuó con los equipos del Instituto de Ciencias de Materiales (CSIC) de Sevilla y de la Universidad Complutense de Madrid. El análisis por espectroscopía infrarroja se llevó a cabo en la Universidad de Extremadura, con la colaboración de la Dra. M^a Jesús Liso.

Referencias

- Anónimo (1992): Spain: Wollastonite interest continues. *Industr. Min.* **302**, p.19
- Calderón, S. (1910): Los Minerales de España. Junta Ampl. Est. Inv. Cient. Madrid, 2 vols.
- Fattah, H. (1994): Wollastonite. New aspects promise growth. *Industr. Min.* **326**, 21-43.
- Fernández Caliani, J.C. (1995): Geología, mineralogía y génesis de las mineralizaciones de wollastonita de Mérida (Extremadura). Tesis Doctoral (inédita), Univ. Sevilla, 348 p.
- Fernández Caliani, J.C., Galán, E. & Liso, M.J. (en prensa): Mineralogía, geoquímica y evolución diagenética de los materiales carbonatados del área de Mérida (Badajoz). *Estudios Geol.*
- Fernández Caliani, J.C., Casquet, C. & Galán, E. (1994): Complex multiphase fluid inclusions in wollastonite from the Mérida (Spain) contact metamorphic deposit. Evidence for fluid mixing. *16th General Meeting IMA, Pisa-Italy. Book of Abstracts*, p.116.
- Ferrer, L., Costell, F. & Fernández Alonso, J.I. (1955): La wollastonita y su aplicación en porcelanas dieléctricas. *Rev. Ciencia Aplicada (CSIC)* **9**, 225-230.
- Galán, E., Liso, M.J., Hernández, M.J. & Fernández Caliani, J.C. (1991): Exploración de wollastonita en la zona de Mérida (Badajoz). Estudio geológico preliminar. Cons. Agricultura, Industria y Comercio, Junta de Extremadura, 38 p. Inédito.
- Galán, E., Liso, M.J., Hernández, M.J. & Fernández Caliani, J.C. (1993): El contexto

- geológico de las mineralizaciones de wollastonita de Mérida (Extremadura). *Bol. Soc. Esp. Min.* **16-1**, 51-52.
- Gonzalo, J.C. (1987): El plutonismo hercínico en el área de Mérida (Extremadura Central, España). In: «Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico». Ed. Rueda, Madrid, 345-355.
- Heller, L. & Taylor, H.F.W. (1956): Crystallographic data for the calcium silicates. London (H.M.S.O.).
- Ibáñez, A. (1993): Síntesis de wollastonita a partir de diatomitas españolas y estudio de su aplicación en revestimientos cerámicos porosos procesados por cocción rápida. Tesis Doctoral (inérita), Univ. Autónoma Madrid, 245 p.
- Joesten, R. & Fisher, G. (1988): Kinetics of diffusion-controlled mineral growth in the Christmas Mountains (Texas) contact aureole. *Geol. Soc. Amer. Bull.* **100**, 714-732.
- Korzhinskii, D.S. (1970): Theory of Metasomatic Zoning. Clarendo Press, Oxford, 162 p.
- Kridelbaugh, S.J. (1973): The kinetics of the reaction: calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.* **273**, 757-777.
- Liso, M.J. & Guixá, J. (1980): Estudio geológico y mineralógico de la wollastonita de Mérida (Badajoz). *Bol. Soc. Esp. Min.* **2**, 35-42.
- Osborn, E.F. & Schairer, J.F. (1941): The ternary system pseudowollastonite-ackermanite-gehlenite. *Amer. J. Sci.* **239**, 715-763.
- Roskill (1987): The economics of the Wollastonite' 1987. Roskill Inf. Serv. Ltd. London, 141 p.
- Rutstein, M.S. (1971): Re-examination of the wollastonite-hedenbergite (CaSiO_3 - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) equilibria. *Amer. Min.* **56**, 2040-2052.
- Rutstein, M.S. & White, W.B. (1971): Vibrational spectra of high-calcium pyroxenes and pyroxenoids. *Amer. Min.* **56**, 877-887.
- Soler, A., Ayora, C. & Delgado, J. (1991): Los skarns de wollastonita de la Cerdanya (Pirineo Central). *Bol. Soc. Esp. Min.* **14-1**, 79.
- Sos Baynat, V. (1962): Mineralogía de Extremadura. *Bol. Geol. Min.* **73**, 190 p.
- Tanner, S.B., Kerrick, D.M. & Lasaga, A.C. (1985): Experimental kinetics study of the reaction: calcite + quartz = wollastonite + carbon dioxide, from 1 to 3 Kb and 500 to 850° C. *Amer. J. Sci.* **285**, 577-620.

Recibido: Diciembre 1995

Aceptado: Agosto 1996

Caracterización de las zeolitas y minerales de la arcilla en los «Caliches» de los depósitos de nitratos y yodatos de la región de Antofagasta (Norte de Chile).

Angel LA IGLESIA*, Rafaela MARFIL**, Soledad FERNÁNDEZ SANTÍN** & Guillermo CHONG-DÍAZ***

* Instº. de Geología Económica (C.S.I.C.), Facultad CC. Geológicas, U.C.M., 28040 Madrid.

** Dpto. de Petrología y Geoquímica, Facultad CC. Geológicas, U.C.M., 28040 Madrid.

*** Dpto. de Geología, Universidad Católica del Norte, Antofagasta (Chile).

Abstract: The aim of this paper is to know the silicate-mineralogical composition of the «caliches» related to the Chilean nitrate deposits in the Antofagasta Region in northern Chile, between the María Elena and Pedro Valdivia district. Petrographic and X-ray diffraction analysis, scanning and transmission electron microscopy and about one hundred spot analyses of elemental particles have provided evidence of an important and heterogeneous presence of authigenic silicated phases, such as opal CT, cristobalite, potassium feldspar, albite, zeolites (clinoptilolite, heulandite, laumontite, mordenite and natrolite) and clay minerals (smectite, palygorskite, chlorite, sepiolite and illite).

This mineralogical association, considering its textural relationship with the nitrates and the other salts present, turn out to be the product of diagenetic and hydrothermal reactions of the volcanic detritus with the thermal fluids. In these reactions the temperature occasionally reaches up to 100°C and they occur preceding the sulphate, chlorure, nitrate and yodate precipitation.

There is broad evidence that the general paragenesis is due to the chemical difference in the thermal fluids as well as the chemical fluctuation of the meteoric waters, these can substantiate the heterogeneity in the spatial distribution of the authigenic silicates.

Key Words: Zeolites, Clays, Neof ormation, Chilean nitrate deposit, Antofagasta, Chile

Resumen: Se ha estudiado la composición mineralógica silicatada de los «caliches» (menas de nitratos), relacionados con los yacimientos de nitratos y yodatos de la Región de Antofagasta en el Norte de Chile, entre las oficinas de María Elena y Pedro Valdivia.

Mediante técnicas de microscopía óptica, electrónica (de transmisión y barrido), y difracción de rayos X, se han caracterizado los principales minerales autigénicos silicatados. La asociación está formada por: ópalo CT, cristobalita, feldespato potásico, albita, zeolitas (clinoptilolita, heulandita, laumontita, mordenita y natrolita) y minerales de la arcilla (esmeclita, palygorskita, clorita, sepiolita e illita). Esta asociación silicatada, teniendo en cuenta sus relaciones texturales con los nitratos y otras sales presentes, indica que es el producto de reacciones diagenéticas e hidrotermales de los componentes volcánicos con los fluidos termales, donde puntualmente se alcanzaron temperaturas próximas a 100°C, precediendo temporalmente a la precipitación de sulfatos, cloruros, nitratos y yodatos.

Los datos obtenidos indican que la paragénesis mineral dominante es debida tanto a la diferencia

en la química de los fluidos termales como a la fluctuación del quimismo de las aguas superficiales, lo que justifica la falta de homogeneidad en su distribución espacial.

Palabras clave: Zeolitas, Arcillas, Neoformación, Depósitos nitratos, Antofagasta, Chile

Introducción

Este trabajo forma parte de un Proyecto de Investigación (Proyecto Fondecyt 90/105) entre las Universidades de Antofagasta (Chile), Barcelona, Madrid y Birmingham (U.K.) sobre la mineralogía y génesis de los depósitos de nitratos, boratos y yodatos en la parte septentrional de Chile (regiones de Tarapacá, Antofagasta y Atacama). Los yacimientos se encuentran en una franja NNW entre 18°00' y 27°00' de latitud sur, existiendo una estrecha relación entre su emplazamiento y un arco de rocas volcánicas del Terciario Inferior (Paleoceno-Eoceno). Este arco volcánico está constituido por potentes secuencias de rocas de composición ácida e intermedia con predominio de riolitas y dacitas sobre andesitas y algunos escasos basaltos de olivino. Corresponden a coladas de lavas, flujos piroclásticos y horizontes vítreos con obsidiana y perlitas. Se distribuyen como restos de sistemas volcánicos profundamente erosionados asociándose a intrusivos subvolcánicos de la misma composición que afloran como diques, «ring-diques», filones, apófisis de «stocks» y «plugs» silíceos. Los afloramientos se encuentran casi exclusivamente en la Depresión Central. Este sistema magmático aparece atravesando el basamento que, por su composición, correspondería a una verdadera barrera química capaz de aportar una gran cantidad y variedad de elementos (Chong-Díaz, 1991).

En este contexto geológico, los yacimientos de nitratos están constituidos por una gran complejidad de minerales salinos y otros minerales detríticos y autigénicos-hidrotermales, producto de alteración de las rocas volcánicas, así como otros minerales de rara presencia en la naturaleza (Chong-Díaz, 1991). Sus menas son

nitratos de sodio y potasio, y los subproductos son yodo y sulfato sódico. En ocasiones, se han intentado recuperar yodatos (Chong-Díaz, 1991). El producto elaborado es el salitre y la mena el «caliche».

El objetivo de este trabajo es el estudio de los minerales silicatados que componen los caliches con el fin de contribuir a su determinación mineralógica. Asimismo, se pretende establecer la sucesión de procesos que tienen lugar entre la etapa de enfriamiento y alteración de las rocas volcánicas y los depósitos de los nitratos y sales asociadas, que se forman reemplazando y recubriendo a los detritos o regolitos volcánicos.

La descripción de estos depósitos salinos puede encontrarse en los trabajos de Ericksen y Mrose (1972), Ericksen (1981, 1983), Chong-Díaz, 1991 y, la mineralogía de las sales que componen los caliches en Chong-Díaz y Pueyo (1992), aunque hasta la actualidad no se había realizado un estudio de las asociaciones diagenéticas-hidrotermales silicatadas que aparecen en relación con los depósitos salinos.

Materiales y métodos

En la región de Antofagasta y entre las oficinas (minas de industria salitrera) María Elena y Pedro Valdivia (Fig. 1) se han recogido 40 muestras pertenecientes a variedades de caliche. Estas muestras consisten en un regolito cementado por sales, correspondiendo a las rocas volcánicas, generalmente piroclásticas, aunque también se reconocen lavas de la misma composición atacadas por las sales («bed rock caliche» o yacimientos en roca). En otros casos, son rocas sedimentarias siliciclásticas o volcanoclásticas erosionales en las que los ni-

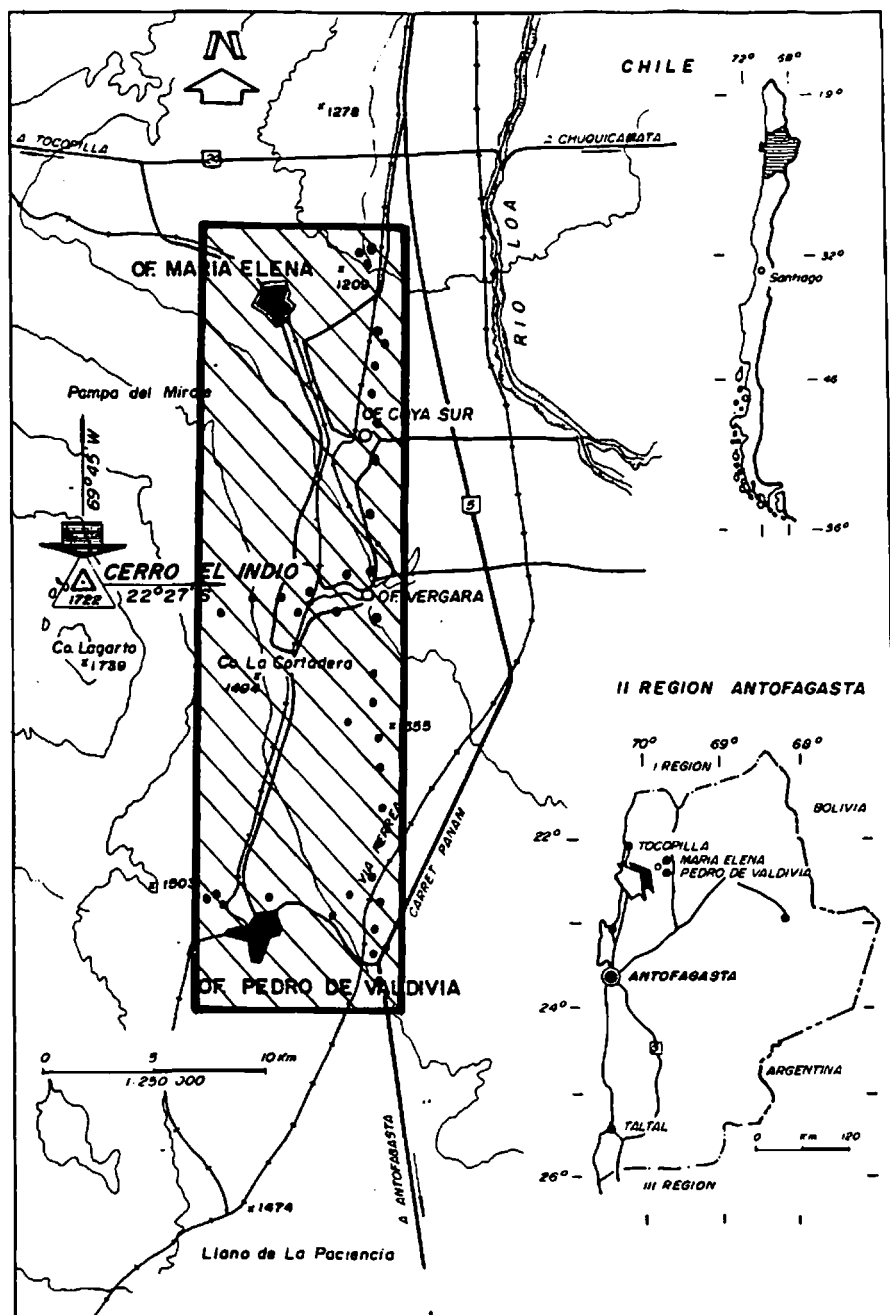


Fig.1.- Localización de la zona donde se han recogido los «caliches» estudiados. Los puntos donde se han colectado las muestras están situados dentro del rectángulo marcado entre las oficinas M^a Elena y Pedro Valdivia.

tratos se encuentran como cemento, rellenando los micro y macroporos. Esta porosidad es predominantemente de fractura («alluvial caliche» o yacimientos sedimentarios).

Las muestras recogidas se estudiaron de acuerdo con el siguiente esquema:

1) Muestra total.

1a)- Estudio por microscopía óptica. Se realizaron las láminas delgadas por impregnación en resina epoxídica y usando en el pulido aceite mineral para impedir la disolución de las sales.

1b)- Estudio por microscopía electrónica de barrido (MEB).

1c)- Estudio por difracción de rayos X (polvo total).

2) Residuo insoluble en agua.

(eliminación previa de sales solubles por repetidos lavados en agua desionizada).

2a)- Estudio por difracción de rayos X del residuo molido (polvo total) y agregado orientado (AO) de la fracción <10 µm.

2b)- Estudio por microscopía electrónica de transmisión (MET) de la fracción <10 µm.

En el estudio por difracción de rayos X de las muestras se empleó un difractor Philips

PW 1840, usando radiación Cu K α . Para la observación de las muestras se empleó un microscopio electrónico de barrido Jeol 6400 y un microscopio electrónico de transmisión Jeol 2000 provistos ambos de espectrómetros de energías dispersivas (EDAX).

Composición mineralógica

a) *Determinaciones por difracción de rayos X.*

Los análisis de difracción de rayos X de la muestra total pusieron de manifiesto el dominio de la siguiente asociación salina: nitratos (nitratina y darapskita), cloruros (halita y silvita), sulfatos (thenardita, bloedita, yeso, anhidrita, epsomita, basanita, kieserita, glauberita, polihalita) y boratos (probertita y ulexita), acompañados mayoritariamente por cuarzo, cristobalita-tridimita, feldespato potásico y plagioclasa.

En el residuo insoluble en agua se han reconocido las siguientes fases: anhidrita, calcita, clinoptilolita, cristobalita, cuarzo,

Tabla 1.

Composición mineralógica de las muestras estudiadas (eliminadas sales solubles).

MUESTRAS	Cuarzo	Crist/Trid	Feld. K	Plag.	Filosilicatos	Yeso	Anh.	Carbonatos	Clinoptilolita
1-26-11-88	5	15	-	25	20	-	-	25	10
2-08-03-89	10	15	-	30	35	-	5	5	-
2-18-10-84	30	10	-	20	30	<5	-	-	10
3-21-11-88	15	10	-	45	25	5	-	-	-
4-07-03-89	10	10	-	30	45	-	5	-	-
4-20-11-88	5	10	5	10	50	-	-	-	20
5-26-11-88	<5	-	<5	-	35	-	5	55	-
10-26-11-88	-	-	5	15	30	-	10	10	20; 10L
13-26-11-88	15	10	-	20	50	-	5	-	-
14-07-03-89	10	10	-	30	45	-	5	-	-
15-07-03-89	5	30	-	25	35	-	-	5	-
18-26-11-88	5	-	-	10	35	-	35	-	15

esmectita, feldespato potásico, laumontita, ilita, paligorskita, plagioclasa, sepiolita y yeso. Usando los poderes reflectantes siguientes: recopilados por Dominguez (1994): cuarzo (1'45), cristobalita y tridimita (0'60), feldespato potásico, plagioclasa y calcita (1'00), filosilicatos (0'10), yeso (1'50), anhídrita (1'40) y clinoptilolita (0'80), se han calculado las composiciones mineralógicas de las muestras que aparecen en la Tabla 1. Para este cálculo se ha utilizado como poder reflectante de laumontita a 9'4 Å, el mismo valor que el admitido para clinoptilolita a 8'8 Å, es decir, 0'8. En los diagramas de agregado orientado de la fracción <10 µm, se han reconocido las zeolitas clinoptilolita, laumontita y natrolita (trazas), y los filosilicatos esmectita, ilita, clorita, sepiolita y paligorskita. No se ha podido cuantificar la composición mineralógica de esta fracción al no existir datos sobre poderes reflectantes en A.O. de algunos de estos minerales. En la Tabla 2 se presenta una estimación semicuantitativa del contenido de estas fases en las muestras estudiadas.

Es difícil diferenciar, mediante difracción de rayos X, heulandita y clinoptilolita ya que

sus diagramas son muy parecidos. Gottardi y Galli (1985), basándose en el distinto comportamiento térmico de ambas fases, proponen el siguiente procedimiento de diferenciación: al mantener durante 8 ó 10 horas a 450°C una muestra de heulandita, se consigue la destrucción de su estructura, mientras que en las mismas condiciones no se altera la de clinoptilolita. Realizando este procedimiento en las muestras 10-26-11-88 y 13-21-11-88, no se ha observado cambios en los difractogramas confirmando, por tanto, que la fase mayoritaria es clinoptilolita en ambas muestras (Fig.2).

En la Fig.3 se muestran algunas morfologías de las zeolitas mayoritarias y en la Fig.4 los aspectos texturales de los filosilicatos analizados.

b) Determinaciones por microscopía óptica y MEB.

En las observaciones mediante el microscopio petrográfico y MEB se pudieron diferenciar los dos tipos de «caliches». En el «bed rock caliche» se reconocen bien los fragmentos de roca volcánica aunque está cementada e invadi-

Tabla 2.
Composición mineralógica de la fracción <10µm de las muestras estudiadas. (A.O.)

MUESTRAS	Clinop.	Laum.	Natro.	Esmec.	Ilita	Clorita	Paligors.
1-26-11-88	++	-	-	++	+	-	+++
2-08-03-89	++	-	+	+++	+	-	-
2-18-10-84	+++	-	-	-	+	+++	-
3-21-11-88	-	-	+	+++	++	++	-
4-07-03-89	++	-	-	++	-	-	-
4-20-11-88	+++	-	-	+++	-	-	-
5-26-11-88	-	-	-	-	-	-	+++
10-26-11-88	+++	++	+	+++	-	-	+
13-26-11-88	+++	-	-	+++	-	-	-
14-07-03-89	+	-	+	-	+	+	-
15-07-03-89	+	-	-	+++	+	++	-
18-26-11-88	++	-	-	+++	-	-	+

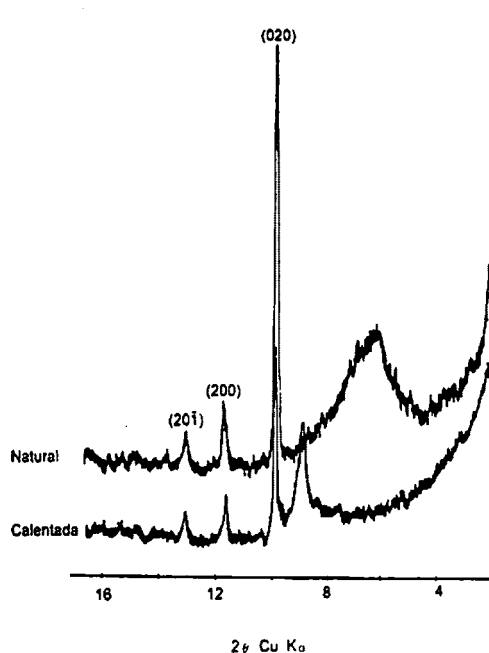


Fig. 2.- Diagrama de difracción de rayos X de una muestra (13-21-11-88) natural y calentada a 450° durante 10 horas. Puede observarse como las reflexiones 020, 200 y 201 de la clinoptilolita permanecen después del calentamiento, mientras que la banda de 15 Å de la esmectita colapsa a 10 Å.

da por nitratos y otras sales. En los «alluvial caliche» el esqueleto de la roca lo forma una mezcla de nitratos, yodatos más yeso, anhidrita, thenardita, polihalita, glauberita y calcita, con escasos relictos de componentes siliciclásticos.

En el primer tipo de «caliches» las transformaciones diagenéticas-hidrotermales que se observan y que han sido confirmadas mediante estudio por MEB y EDAX son:

Plagioclasa _ paligorskita y albita

Fragmentos roca volcánica _ paligorskita, sepiolita, clorita (Fig. 4D) zeolitas fibrosas (Fig. 3D) y ópalo-CT

Vidrio volcánico → ópalo CT

Vidrio volcánico → palagonita → zeolitas y esmectita (Fig. 4C)

En vacuolas y poros se forma → ópalo CT, zeolitas prismáticas (Fig. 3B) y fibrosas subordinadas.

Todas estas transformaciones están parcialmente oscurecidas por la invasión posterior de una «colada» salina que destruye la roca original (Fig. 3B). Entre las sales también se observa que anhidrita, thenardita, polihalita y glauberita preceden a los nitratos y yodatos.

Los «alluvial caliche» presentan una textura de mosaicos mesocristalinos (2-0'5 mm de diámetro) algo redondeados, o en puzzle, de nitratina plagada de inclusiones de otras sales. Intercreciendo con estos mosaicos, aparecen cristales de halita, parches de anhidrita poiquilotópica y mosaicos mesocristalinos de thenardita. Englobados en la halita y anhidrita se reconocen cristales con hábito acicular de posible polihalita.

En bandas alternantes, de color algo más rosa e incluso rojizo, la roca se hace más rica en fragmentos piroclásticos que al igual que en el «bed rock» caliche, se alteran a paligorskita, clorita (Fig. 4D), ópalo CT, óxidos de Fe y otros opacos. La plagioclasa también es reemplazada por paligorskita y zeolitas fibrosas, las vacuolas aparecen rellenas de ópalo-CT y zeolitas prismáticas (Fig. 3B y 3C). En estos caliches halita, anhidrita y thenardita, reemplazan a los clastos volcánicos y cristales de plagioclasa alterados, siendo, a su vez, estas sales invadidas por la «colada» de nitratos.

Composición química de zeolitas y filosilicatos

Mediante microscopio electrónico de transmisión provisto de EDAX, se han realizado análisis químicos puntuales en partículas de zeolitas con tamaño próximo a 1 μm, utilizando los siguientes factores de proporcionalidad referidos al silicio: Al (1.155), Ca (0.929), Fe (0.952), Na (1.944) y Mg (1.358). A partir de estos resultados se han calculado las fórmulas estructurales de clinoptilolita, heulandita, laumontita y mordenita que aparecen en la Tabla 3. Para el cálculo de estas fórmulas se han

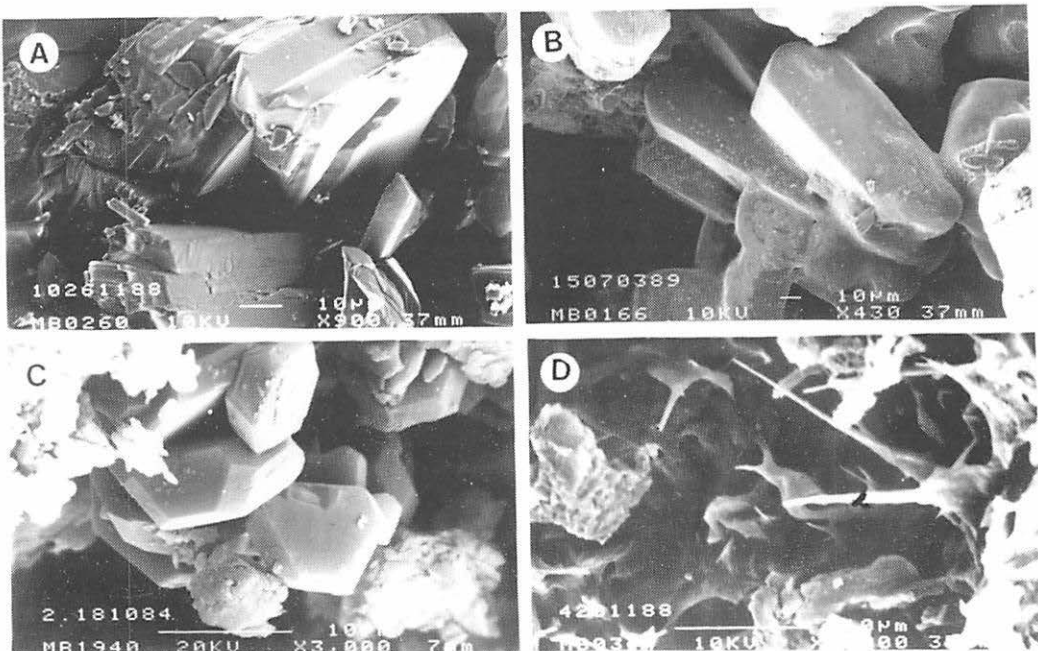


Fig.3.- Fotografías al MEB de: A) Cristales de laumontita recubiertos por una película de sal; B) Cristales de clinoptilolita recubiertos también por una película salina; C) Cristales de heulandita-clinoptilolita creciendo en un poro de un «caliche aluvial»; D) Zeolita fibrosa, posiblemente mordenita creciendo en un vidrio volcánico.

admitido las siguientes simplificaciones: 1) el contenido total de hierro se encuentra en la estructura como Fe^{3+} , y 2) para el contenido en agua de las zeolitas estudiadas se han empleado los valores de Gottardi y Galli (1985). Hay que indicar que se ha encontrado un pequeño número de partículas cuya composición química corresponde a heulandita; la escasa proporción de estos cristales justificaría su no detección en DRX. Como se indica en la Tabla 3, los análisis químicos de laumontita y heulandita presentan relaciones Na/Ca mucho más altas que las que aparecen en la bibliografía.

Se han representado las composiciones de las zeolitas estudiadas en el diagrama triangular de Coombs et al. (1959). Mordenita y clinoptilolita aparecen en el campo de las paragénesis estables con rocas sobresaturadas, en tanto que heulandita y laumontita se proyec-

tan en el de las paragénesis estables con rocas saturadas. Los análisis de clinoptilolita y heulandita se han representado en el diagrama de Boles, 1972 (en Gottardi y Galli, 1985). Las distintas composiciones calculadas para clinoptilolita se agrupan en la región central del campo delimitado por dicho autor. Sin embargo, las composiciones de la heulandita quedan más dispersas y en la zona de más bajo contenido en sílice (Fig. 5).

Conjuntamente con los análisis de zeolitas se han realizado también los de esmectita, paligorskita y sepiolita, los resultados se presentan en la Tabla 4. Las fórmulas estructurales se han calculado en base a 20 oxígenos y 4 grupos OH para esmectita, 20 oxígenos y 2 grupos OH para paligorskita y 30 oxígenos y 4 grupos OH para sepiolita. En la tabla 4 aparecen las fórmulas estructurales calculadas para estos

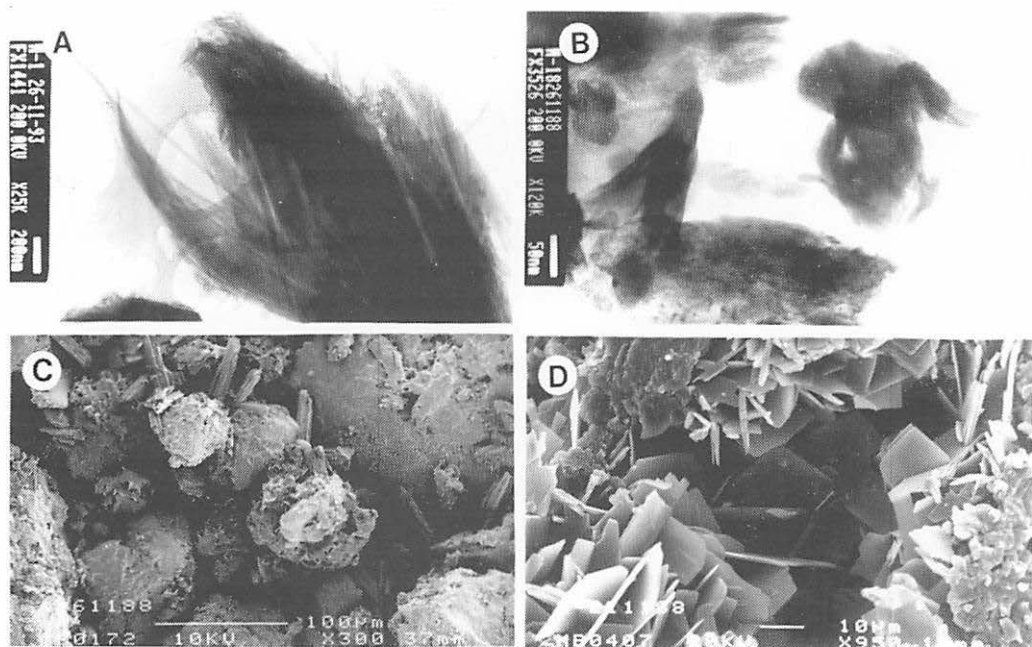


Fig.4.- Fotografías al microscopio electrónico: A) Aspecto al MET de masas fibrosas de paligorskita; B) Aspecto al MET de agregados de esmectita; C) Aspecto al MEB de agregados concrecionales, muy abundantes en todos los «caliches», de esmectita y cristales esqueléticos de sal; D) Aspecto al MEB de cristales de clorita autigénica, tapizando un poro de un fragmento de roca volcánica.

minerales a partir del promedio de análisis realizados en distintas partículas. La fórmula de la esmectita corresponde a un mineral de alta carga interlaminar, 1'21, un 35% de este valor se debe a la carga de la capa tetraédrica. A partir de estos datos y de su composición química se puede clasificar a este mineral, de acuerdo con Newman y Brown (1987), como una montmorillonita tipo Wyoming, con alto contenido en magnesio.

La fórmula de la paligorskita confirma la inexistencia de sustituciones en la capa tetraédrica y una relación M^{3+}/M^{2+} en la capa octaédrica próxima a 5/3, típica de la paligorskita. Sin embargo, la fórmula de la sepiolita se aleja de la norma, debido al excesivo contenido en sílice y el déficit de cationes octaédricos.

Con objeto de comparar la composición química de la capa octaédrica de los tres filosilicatos, siguiendo a Paquet et al. (1987), se ha calculado la composición de una hipotética capa octaédrica común en base al número de Al^{3+} , Fe^{3+} y Mg^{++} por 6 cargas positivas (por media celda unidad), lo que permite compararlos a pesar de sus diferencias estructurales. En el gráfico de la Fig.6 se presentan los valores de $(Al^{3+} + Fe^{3+})^{VI}$ frente a $(Mg^{++})^{VI}$ para los 15 análisis considerados. En el mismo se han trazado, con líneas de puntos, los límites entre minerales dioctaédricos y trioctaédricos. Según Weaver y Pollard (1973) para esmectitas dioctaédricas el número total de cationes trivalentes debe exceder de 1'3 por media celda unidad. Según Foster (1960) el total de cationes divalentes debe exceder de 1'83 en una esmectita

Tabla 3
Análisis químicos de las zeolitas.

	Heulan.	Clinop.	Morden.	Laumon.	
	Prom. (3)	Prom. (5)	Prom. (1)	Prom. (4)	
SiO ₂	55.37	66.77	62.63	50.56	SiO ₂
Al ₂ O ₃	17.29	10.62	12.80	20.66	Al ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃	1.41	-	-	0.59	Fe ₂ O ₃
CaO	5.24	0.57	3.72	2.74	CaO
Na ₂ O	1.52	3.92	3.99	6.97	Na ₂ O
K ₂ O	0.72	2.28	0.54	0.42	K ₂ O
H ₂ O cal.	18.45	15.66	16.31	18.06	H ₂ O cal.
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	Total
Si	26.496	30.310	38.517	16.368	Si
Al	9.757	5.684	9.278	7.884	Al
Fe ³⁺	0.507	-	-	0.143	Fe ³⁺
Ca	2.686	0.277	2.454	0.949	Ca
Na	1.412	3.448	4.761	4.374	Na
K	0.440	1.319	0.427	0.175	K
O	72	72	96	48	O
H ₂ O	24	20	28	16	H ₂ O

trioctaédrica. Como indica la figura, la composición de las partículas de esmectita pertenecen al dominio dioctaédrico, las de sepiolita al trioctaédrico. Las de paligorskita, como cabía esperar, de acuerdo con Martín Vivaldi y Cano Ruiz (1955), y Weaver y Pollard (1973), en la zona intermedia.

Discusión y conclusiones

La formación de evaporitas en los Andes Centrales ha implicado la concurrencia de varios factores entre los que destacan la tectónica, el vulcanismo, el termalismo, el endorreísmo y el clima (Alonso, 1991).

Los componentes químicos que originaron las sales solubles y silicatos relacionados procederían, por un lado, de los productos volcánicos y, por otro, del retrabajamiento de depósitos evaporíticos preexistentes, intercalados con eventos volcánicos. Los iones cloruro, sulfato,

Tabla 4.
Análisis químicos de los filosilicatos.

	Esmect.	Paligors.	Sepiolit.
	Prom. (7)	Prom. (6)	Prom. (2)
SiO ₂	58.70	57.98	62.70
Al ₂ O ₃	19.12	12.03	3.75
Fe ₂ O ₃	7.69	1.57	1.18
MgO	4.32	8.45	18.98
CaO	3.99	0.31	2.14
K ₂ O	1.23	-	1.96
H ₂ O cal.	4.95	19.54	9.29
Total	100.00	100.00	100.00
Si	7.535	8.008	12.146
^{IV} Al	0.465	-	-
^{VI} Al	2.428	1.959	0.857
Fe ³⁺	0.742	0.163	0.172
Mg	0.827	1.739	5.480
Ca	0.549	0.046	0.444
K	0.202	-	0.484
OH	4	2	4
O	20	20	30
H ₂ O	-	4	4

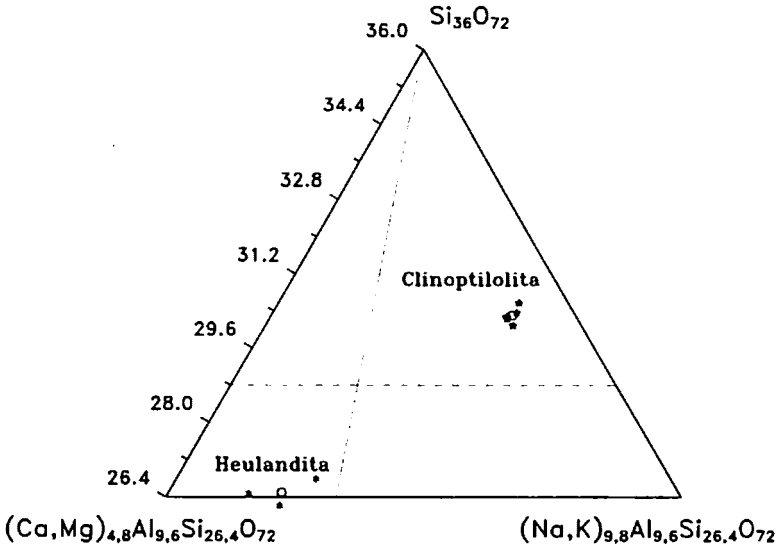


Fig.5.- Representación de la composición química de heulandita y clinoptilolita en el diagrama de Boles (1972). Asteriscos: análisis realizados; Círculos abiertos: promedio.

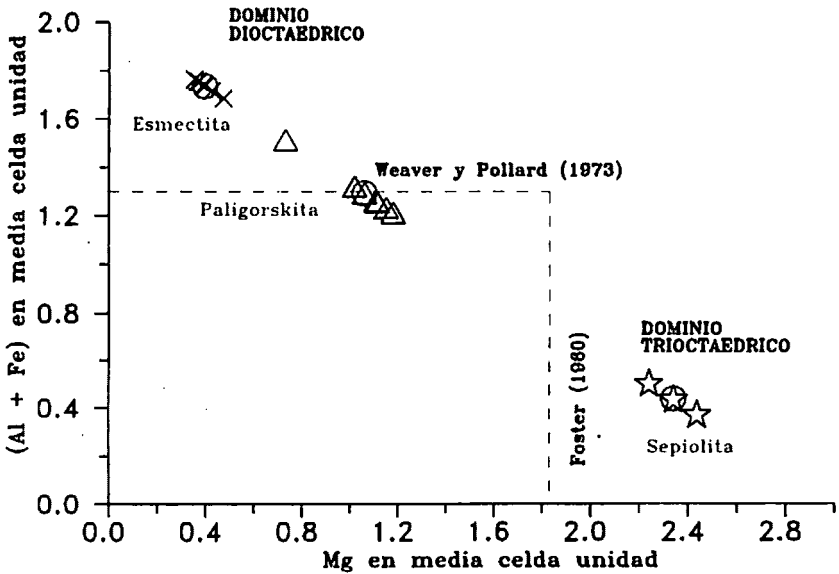


Fig.6.- Diagrama del contenido en $(Al^{+3}+Fe^{+3})$ frente a Mg^{+2} de la capa octaédrica de los filosilicatos analizados. Espas: Esmeclitas; Triangulos : paligorskitas; Estrellas: sepiolitas; círculos: promedios en cada grupo.

nitrate, calcio, sodio y potasio procederían de las tobas riolíticas (Ericksen, 1961); otros elementos menos móviles como magnesio, hierro y aluminio procederían de las alteraciones de rocas volcánicas intermedias (dacitas-andesitas) e incluso basaltos. Asimismo, para Chong-Díaz (1991) los iones nitrato provendrían de las grandes erupciones ignimbríticas, donde quedarían atrapados en vacuolas durante el enfriamiento de las tobas, para posteriormente formar distintos compuestos con los elementos metálicos.

La asociación paligorskita-clinoptilolita, dominante en el «bed rock» caliche es muy frecuente en sedimentos cretácicos como alteración de productos volcánicos (Couture, 1977, Sebastian *et al.*, 1984 y López Galindo, 1986). La presencia de varios polimorfos de la sílice (cristobalita y ópalo C-T) en los caliches estudiados indica que se alcanzó en el medio una alta actividad de sílice (debido a la solubilización de los vídrios riolíticos) o como es interpretada por Ericksen (1981) procedería de la erosión de vetas de sílice producto de la actividad termal derivada del enfriamiento de ignimbritas. Esta alta actividad de sílice favoreció la formación de silicatos ricos en este componente, como clinoptilolita, paligorskita y sepiolita.

Thiele *et al.* (1991), estudiando la alteración de rocas volcánicas silíceas miocenas en la zona central de Chile, encuentran que el vídrio volcánico se altera a una asociación compleja formada por clinoptilolita con cantidades menores de esmectita, cristobalita y mordenita. La zona más profundamente alterada incluye cuarzo, calcita, feldespato potásico autigénico, albita, clorita e interestratificados. Esta paragénesis es muy similar a la del área aquí estudiada salvo por la ausencia de laumontita. La presencia de laumontita en nuestro caso sugiere, en principio, una diagénesis de alta temperatura de los materiales volcánicos, condiciones universalmente admitidas para la formación de esta zeolita (Coombs, 1971; Boles y Coombs, 1977). Sin embargo, según McCulloch *et al.* (1981) este mineral también puede proceder de la transfor-

mación a temperaturas inferiores a 100°C de otras zeolitas más silíceas, tales como clinoptilolita y heulandita. Este podría ser también el origen de la laumontita que aparece en algunos «bed rock» caliches.

Se ha indicado anteriormente el excesivo contenido en sodio y potasio, junto con una disminución en el porcentaje de calcio, de las zeolitas laumontita y heulandita encontradas en el «bed rock» caliche. Puede justificarse esta anómala composición considerando en primer lugar la elevada capacidad de cambio catiónico de ambas especies y en segundo, la alta actividad en Na⁺ que introducen las sales sódicas. Por tanto, estas zeolitas pudieron formarse originalmente con mayores contenidos en calcio para alcalinizarse posteriormente por cambio catiónico, con los iones Na⁺ de la «colada» salina de cloruros y nitratos.

La clorita aparece generalmente asociada a los caliches aluviales, por lo que su formación debe relacionarse con el ambiente sedimentario evaporítico, aunque no se descarta su génesis a partir de la alteración de los materiales volcánicos. (Bish y Aronson, 1993; Thiele *et al.*, 1991; Turner y Fishman, 1991; Vitali *et al.*, 1995)

En resumen y de acuerdo con Ratterman y Surdam (1991) y los demás autores anteriormente citados, la variación de la mineralogía de las zeolitas y filosilicatos autigénicos de los caliches estudiados es debida a la variación en la química de los fluidos termales o de los flujos de las aguas superficiales. En un ambiente sometido a grandes fluctuaciones climáticas y tectónicas no se puede excluir la posibilidad de surgencias puntuales que localmente producirían anomalías en las paragénesis silicatada y salina.

De lo anteriormente expuesto, se puede concluir:

- La asociación autigénica/hidrotermal silicatada en los caliches estudiados, está formada por ópalo CT, cristobalita, feldespato potásico y albita, zeolitas (clinoptilolita-heulandita, laumontita y esporádicamente natrolita y mordenita), y minerales de arcilla

(esmectita, paligorskita, clorita y en menor proporción illita y sepiolita).

- No se observa una clara diferenciación mineralógica entre los dos tipos de caliche definidos en campo. Sin embargo, los «bed rock» caliches son más ricos en clinoptilolita y paligorskita y los «alluvial» caliches, en clorita. La laumontita sólo está presente en los «bed rock» caliches.

- Las observaciones al MEB y MET demuestran que la paligorskita procede en todos los casos de la transformación directa de los componentes de la roca volcánica sin precursor de esmectita. Asimismo, la esmectita procede directamente de la transformación de vidrios volcánicos con precursor, en ocasiones, de palagonita.

- Las observaciones de microscopio petrográfico y la paragénesis mineral encontrada no indican que se produjera un proceso de metamorfismo de bajo grado regional aunque puntualmente pudieran alcanzarse temperaturas próximas a 100°C.

- La variación de la mineralogía de las zeolitas y filosilicatos autigénicos es debida tanto a la diferencia en la química de los fluidos termales como a la fluctuación del quimismo de las aguas superficiales lo que justifica la falta de homogeneidad en su distribución espacial.

Bibliografía

- Alonso, R. (1991). Evaporitas neógenas de los Andes Centrales. En: *Génesis de Formaciones evaporíticas, modelos Andinos e Ibéricos*. Universitat de Barcelona publicacions: 267-329.
- Bish, D.L. & Arouson, J.L. (1993) Paleogeothermal and paleohydrologic conditions in silicic tuff from Yucca Mountain, Nevada. *Clays and Clay Min.*, 41: 148-161.
- Boles, J.R. (1972). Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites. *Am. Mineral.*, 57: 1463-1493.
- Boles, J.R. & Coombs, D.S. (1977). Zeolite facies alteration of sandstones of the Southland Syncline, New Zealand. *Amer. J. Sci.*, 277: 982-1012.
- Chong-Díaz, G. (1991). Geología de los yacimientos de nitratos de Chile. Antecedentes para establecer una teoría sobre su génesis. En: *Génesis de Formaciones evaporíticas, modelos Andinos e Ibéricos*. Universitat de Barcelona publicacions: 377-417.
- Chong-Díaz, G. & Pueyo, J.J. (1992). Mineralización y tipos de yacimientos de nitratos y yodo. Norte de Chile. *III Congreso Geológico de España y VIII Congreso Latinoamericano de Geología*. Salamanca. Actas, tomo 4: 173-178.
- Coombs, D.S. (1971). Present status of the zeolite facies: Molecular Sieve Zeolites - I. *Adv. Chem. Series 101, Amer. Chem. Soc. Washington D.C.*, 317-327.
- Coombs, D.S., Ellis, A.D., Fyfe, W.S. & Taylor, A.M. (1959). The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 17: 53-107.
- Couture, R.A. (1977). Composition and origin of paligorskite-rich and montmorillonite-rich zeolite-containing sediments from the Pacific Ocean. *Chem. Geol.*, 19: 113-130.
- Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. (1966). *An introduction to the Rock-Forming Minerals*, vol. 4. Framework silicates. Longman Group Ltd., London, 528 pp.
- Dominguez Díaz, M. C., (1994). Mineralogía y Sedimentología del Neogeno del Sector Centro Occidental de la Cuenca del Tajo. Tesis Doctoral. Universidad Complutense Madrid.
- Ericksen, G.E. (1981). Geology and origin of the Chilean Nitrate deposits. *U.S. Geological Survey Prof. Paper*, 1188: 1-37.
- Ericksen, G.E. (1983). The Chilean nitrate deposits. *Amer. Sci.*, 71: 366-374.
- Ericksen, G.E. & Mrose, M.E. (1972). High-

- purity veins of soda-niter NaNO_3 and associated saline minerals in the Chilean Nitrate deposits. *U.S. Geological Survey Prof. Paper*, 800-B: 43-49.
- Foster, M. (1960). Interpretation of the composition of trioctahedral micas. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 354-B: 11-50.
- Gottardi, G. & Galli, E. (1985). *Natural zeolites*. Springer-Verlag, Berlin, 409 pp.
- Iijima, A. (1978). Geological occurrence of zeolites in marine environments. In: Sand, L.B., Mumpton, F.A. Eds. *Natural zeolites: occurrence, properties, use*. Pergamon, Oxford: 175-198.
- López Galindo, A. (1987). Paligorskita en materiales cretácicos de la zona sub-bética. Origen. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 10-2: 131-139.
- McCulloh, T.H., Frizzell, V.A. Jr, Stewart, R.J. & Barnes, I. (1981). Precipitation of laumontite with quartz, thenardite and gypsum at Sespe Hot Springs, Western Transverse Ranges, California. *Clays and Clay Min.*, 29: 353-364.
- Martín Vivaldi, J.L. & Cano Ruiz, J. (1955). Contribution to the study of sepiolite: some considerations regarding the mineralogical formula. In: *Clays and Clay Minerals*, Proc. 4th Natl. Conf., University Park, Pennsylvania, 1955, Ada Swineford, ed., Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council. Publ., 456, Washington D.C., 173-176.
- Newman, A.C.D. & Brown, G. (1987). The chemical constitution of Clays. In: *Chemistry of Clays and Clay Minerals*. Ed. by A.C.D. Newman. Mineral. Soc. Monograph No6. Longmans Scientific and Technical.
- Paquet, H., Duplay, J., Valleron-Blanc, M.M. & Millot, G. (1987). Octahedral compositions of individual particles in Smectite-Palygorskite and Smectite-Sepiolite Assemblages. Proceedings of the International Clay Conference. Denver, 1985 (Schultz, L.G., Van Olphen, H. and Mumpton, eds., The Clay Minerals Society. Bloomington, Indiana, 73-77).
- Ratterman, N.G. & Surdam, R.C. (1981). Zeolite mineral reactions in a tuff in the Laney member of the Green River Formation, Wyoming. *Clays and Clay Minerals*, 29: 365-377.
- Sebastián, E., López Aguayo, F., Huertas, F. & Linares, J. (1984). Las bentonitas sedimentarias de la Formación Fardes, Granada, España. *Clay Minerals*, 19: 645-652.
- Thiele, R., Beccar, I., Levi, B., Nyström, J.O. & Vergara, M. (1991). Tertiary Andean Volcanism in a caldera-graben setting. *Geologische Rundschau*, 80: 179-186.
- Turner, C.E. & Fishman, N.S. (1991). Jurassic Lake T'oo'dichi': A large alkaline, saline lake, Morrison Formation, eastern Colorado Plateau: *Geological Society of America Bulletin*, 103:538-558
- Vitali, F; Blanc, G. & Larqué, P.(1995). Zeolite distribution in volcanoclastic deep-sea sediments from the Tonga Trench margin (SW Pacific). *Clays and Clay Min.* 43: 92-104
- Weaver, C.E. & Pollard, L.D. (1973). *The Chemistry of Clay-Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 213 pp.

Recibido: Noviembre 1994

Aceptado: Septiembre 1996

**NEW MINERALS RECENTLY APPROVED BY THE
COMMISSION ON NEW MINERALS AND MINERAL NAMES
INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION**

The information given here is provided by the Commission on New Minerals and Mineral Names, I. M. A. for comparative purposes and as a service to mineralogists working on new species.

Each mineral is described in the following format:

IMA No. (any relationship to other minerals)

Chemical Formula

Crystal system, space group

unit cell parameters

Colour, lustre; diaphaneity.

Optical properties.

Strongest lines in the X-ray powder diffraction pattern.

The names of these approved species are considered confidential information until the authors have published their descriptions or released information themselves.

NO OTHER INFORMATION WILL BE RELEASED BY THE COMMISSION.

J. A. Mandarino, Chairman Emeritus and J. D. Grice, Chairman

Commission on New Minerals and Mineral Names

International Mineralogical Association

1995 PROPOSALS

IMA No. 95-001 A member of the crandallite group.
 $\text{SrFe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6$
 Hexagonal (trigonal): R3m
 a 7.28 c 16.85 Å
 Yellow, brown; vitreous to resinous; transparent to translucent.
 Uniaxial (-), ω 1.872, ϵ 1.862
 5.88 (10), 3.65 (6), 3.06 (9), 2.96 (5), 2.81 (5), 2.53 (5), 2.25 (6), 1.969 (5), 1.820 (5).

IMA No. 95-002 The Mn^{2+} and (O,F) analogue of palkerrite.
 $(\text{H}_2\text{O},\text{K})_2\text{Ti}(\text{Mn}^{2+},\text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+},\text{Ti}^{4+})_2(\text{PO}_4)_4(\text{O},\text{F})_2 \times 14\text{H}_2\text{O}$
 Orthorhombic: Pbca
 a 10.561 b 20.858 c 12.516 Å
 Greenish-yellow, sometimes light brown; vitreous; transparent.
 Biaxial (+), α 1.612, β 1.621, γ 1.649,
 2V(calc.) 59.9°.
 10.40 (90), 7.50 (80), 6.28 (100), 5.22 (40), 3.97 (40), 3.77 (50), 3.13 (100), 2.88 (40).

IMA No. 95-003
 $\text{Cu}(\text{Pt},\text{Ir})_2\text{S}_4$
 Cubic: Fd3m
 a 9.940 Å
 Steel grey, metallic; opaque.
 In reflected light: white with greenish tint, isotropic, no bireflectance or pleochroism.
 R: (37.3 %)470nm, (37.7%)546nm, (38.1 %)589nm, (38.6 %)650nm.
 5.72 (4), 2.98 (6), 2.48 (5), 1.90 (7), 1.75 (10), 1.29 (5), 1.014 (5).

IMA No. 95-005 The strontium end-member of the cryptomelane group.
 $(\text{Sr},\text{Ba},\text{K})\text{Mn}_6\text{O}_{16}$
 Monoclinic: P2₁/n
 a 10.00 b 5.758 c 9.88 Å
 β 90.64°
 Black; submetallic; opaque.
 In reflected light: grey, strong anisotropism, grey-blue to white bireflectance, pleochroism strong.
 R_{max} & R_{min}: (34.2, 26.0 %) 470nm, (31.7, 24.4 %) 546nm, (30.6, 23.4 %) 589nm, (27.9, 22.3 %) 650nm.
 3.15 (100), 3.13 (80), 2.409 (80), 2.229 (40), 2.170 (60), 2.170 (60), 1.556 (50).

IMA No. 95-006 The silver analogue of roquesite in the chalcopyrite group.

AgInS₂

Tetragonal: $I\bar{4}2d$

a 5.880 c 11.21 Å

Havana brown; metallic; opaque.

In reflected light: brownish grey, abundant red internal reflections; strong anisotropism in oil from red brick with orange tint to bluish-grey and purplish; pleochroism weak, brown to clear brown-grey in oil. R_{\max} & R_{\min} : (29.3, 27.8 %) 460nm, (27.5, 25.9 %) 540nm, (27.65, 25.6 %) 580nm, (27.4, 27.5 %) 660nm. 3.351 (100), 2.941 (80), 2.082 (75), 2.030 (75), 3.352 1.767 (80), 1.188 (40).

IMA No. 95-007 Probably belongs to the marcasite group.

CoSbAs

Orthorhombic: space group unknown

a 3.304 b 6.092 c 10.26 Å

White; metallic; opaque. In reflected light: silver-white, weak to distinct anisotropism, weak bireflectance, nonpleochroic. R_2 & R_1 : (58.2, 55.5 %) 470nm, (56.8, 55.6 %) 546nm, (55.8, 55.5 %) 589nm, (55.0, 55.5 %) 650nm. 2.63 (10), 2.53 (8), 1.942 (10), 1.730 (4), 1.640 (4), 1.3963 (4), 1.1182 (8).

IMA No. 95-009 The natural analogue of synthetic PtSe₂.

PtSe₂

Hexagonal (trigonal): $P\bar{3}m1$

a 3.730 c 5.024 Å

Silvery lead grey; metallic; opaque.

In reflected light: white; anisotropism moderate to strong with tints from pinkish-yellow to dark-grey-lilac; strong bireflectance; pleochroism: R_{\max} light-yellow, R_{\min} light-lilac. R_{\max} & R_{\min} : (48.4, 35.1 %) 470nm, (48.3, 35.0 %) 546nm, (49.1, 35.3 %) 589nm, (50.8, 36.5 %) 650nm. 5.04 (3), 2.72 (10), 1.983 (5), 1.859 (5), 1.747 (3), 1.360 (4).

IMA No. 95-011

Cu(Mg,Cu,Fe,Zn)₂Te⁶⁺O₆·6H₂O

Hexagonal (trigonal): P3

a 5.305 c 9.693 Å

Pale yellow to pale orange-yellow; vitreous; transparent to somewhat translucent.

Uniaxial (-), ω 1.803, ϵ 1.581 (calc.).

9.70 (100), 4.834 (80), 4.604 (60), 2.655 (60), 2.556 (70), 2.326 (70), 1.789 (40).

IMA No. 95-012

Cu[AsO₃OH]·2H₂O

Triclinic: P1

a 6.020 b 7.632 c 11.168 Å

α 74.43° β 89.32° γ 86.55°

Turquoise blue; vitreous; transparent.

Biaxial (-), α 1.615, β 1.660, γ 1.700,

2V(meas.) 82°, 2V(calc.) 84°.

7.35 (100), 5.239 (50), 4.440 (60), 3.936 (60), 3.302 (40), 3.008 (50), 2.840 (35).

IMA No. 95-013 The zinc analogue of arsenbrackebuschite.

Pb_x(Zn,Fe)_{1-x}(As,S)₄·H₂O

Monoclinic: P2₁ or P2₁/m

a 8.973 b 5.955 c 7.766 Å

β 112.20°

Pale olive green with streaks of white; adamantine; transparent.

In reflected light: pale brownish grey, abundant colourless to very pale yellow internal reflections; anisotropism not detectable by eye; bireflectance measurable but not noticeable by the eye; nonpleochroic. R_{\min} & R_{\max} : (11.2, 11.5 %) 470nm, (10.8, 10.9 %) 546nm, (10.7, 10.8 %) 589nm, (10.7, 10.8 %) 650nm. 4.85 (50), 3.659 (30), 3.246 (100), 2.988 (60), 2.769 (60), 2.293 (30), 2.107 (50), 1.889 (30).

IMA No. 95-014

Ca₂FeCl[B₉O₁₃(OH)₆]·4H₂O

Monoclinic: P2₁

a 11.64 b 9.38 c 8.735 Å

β 98.40°

Pale yellow; vitreous; transparent.

Biaxial (+), α 1.550, β 1.554, γ 1.592,

2V(meas.) 36.6°, 2V(calc.) 32.6°.

8.65 (3), 7.29 (10), 5.32 (2), 4.50 (2), 2.958 (3), 2.744 (2), 2.113 (3).

IMA No. 95-015

Ca₂(SiO₄)₂SO₄

Orthorhombic: Pnma

a 6.863 b 15.387 c 10.181 Å

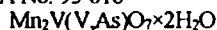
Bright blue; vitreous; transparent.

Biaxial (-), α 1.630, β 1.637, γ 1.640,

2V(meas.) 63.3°, 2V(calc.) 66.2°.

3.198 (27), 3.042 (32), 2.853 (40), 2.830 (100), 2.617 (32), 2.565 (57), 1.9612 (26), 1.8924 (27).

IMA No. 95-016

Monoclinic: P2₁/n

a 7.809 b 14.554 c 6.705 Å

 β 93.25°

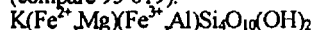
Orange-red; vitreous; transparent.

Biaxial mean n 1.82, 2V small.

5.32 (80), 3.436 (50), 3.260 (50), 3.039 (100),
2.723 (60), 2.573 (50b), 2.441 (50), 1.592 (60).IMA No. 95-017 The natural analogue of
synthetic FeNb₃S₆.FeNb₃S₆Hexagonal: P6₃22

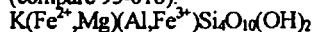
a 5.771 c 12.190 Å

Dark grey to black; metallic; opaque.

In reflected light: grey, distinct to strong
anisotropism from blue-grey to dark-brown;
distinct bireflectance; pleochroism, light grey to
grey. R_{max} & R_{min} : (36.3, 29.5 %) 470nm,
(36.6, 29.4 %) 546nm, (36.1, 28.9 %) 589nm,
(34.7, 28.1 %) 650nm.6.11 (8), 3.04 (6), 2.88 (5), 2.606 (8), 2.096 (10),
1.665 (8), 1.524 (6).IMA No. 95-018 A member of the mica group
(compare 95-019).

Monoclinic: C2/m

a 5.270 b 9.106 c 10.125 Å

 β 100.27°Blue green; earthy, translucent in thin section.
Complete optical data could not be measured,
mean n 1.640.3.65 (52), 3.358 (86), 3.321 (100), 3.090 (60),
2.584 (50).IMA No. 95-019 A member of the mica group
(compare 95-018).

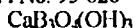
Monoclinic: C2/m

a 5.270 b 9.106 c 10.125 Å

 β 100.27°Blue green; earthy, translucent in thin section.
Complete optical data could not be measured,
mean n 1.625.3.65 (52), 3.358 (86), 3.321 (100), 3.090 (60),
2.584 (50).

NOTE: The minerals represented by 95-018 and 95-019 occur intimately mixed, have the same unit cell parameters, and give the same X-ray powder diffraction data. They differ in chemical composition.

IMA No. 95-020



Monoclinic: Pc

a 7.234 b 8.130 c 8.378 Å

 β 98.22°Colourless to white; vitreous; transparent to
translucent.Biaxial (-), α 1.580, β 1.605, γ 1.623,
2V(meas.) 63°, 2V(calc.) 80°.
4.30 (64), 3.379 (100), 3.169 (25), 3.122 (31),
2.151 (20), 1.919 (20), 1.846 (45).IMA No. 95-021 The natural analogue of
synthetic PbSb₇O₆.

Hexagonal (trigonal): P31m

a 5.295 c 5.372 Å

Colourless to pale yellow, resinous; transparent.

Uniaxial (-), ω 2.092, ϵ 1.920
3.49 (VS), 2.648 (M), 2.110 (W), 1.887 (W),
1.651 (W), 1.531 (W).

IMA No. 95-022

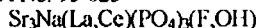


Monoclinic: C2, Cm or C2/m

a 29.52 b 5.249 c 18.56 Å

 β 109.27°Yellowish brown, pale yellow, cream to white;
vitreous to silky; translucent.Biaxial (+), α 1.780, β 1.785, γ 1.800,
2V(calc.) 60°.
9.41 (60), 4.84 (90), 4.32 (70), 4.25 (50),
3.470 (60), 3.216 (100), 3.116 (80).

IMA No. 95-023



Hexagonal (trigonal): P3

a 9.647(1) c 7.170(1) Å

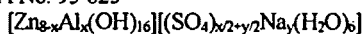
Bright yellow to greenish-yellow; vitreous;
transparent.Uniaxial (-), ω 1.653, ϵ 1.635.
3.59 (87), 3.30 (65), 3.17 (32), 2.897 (100),
2.884 (100), 2.790 (54), 1.910 (36), 1.796 (36).IMA No. 95-024 The cubic polymorph of lueshite
and natroniobite.Cubic: Pm $\bar{3}$ or P23

a 3.911 Å

Brownish-black; adamantine; opaque.

In reflected light: bluish; reddish-brown internal
reflections; isotropic; nonpleochroic.R: (15.75 %) 480nm, (15.00 %) 540nm,
(14.70 %) 580nm, (14.35 %) 660nm.
3.915 (35), 2.765 (100), 1.953 (53), 1.747 (8),
1.594 (30), 1.380 (22), 1.234 (7).

IMA No. 95-025

Hexagonal (trigonal) : $P\bar{3}$

a 3.082 c 11.116 Å

Pale blue; vitreous to waxy, translucent.

Uniaxial (sign unknown), ω 1.532, ϵ unknown.

11.12 (100), 5.549 (24), 3.704 (15), 2.595 (6),

2.408 (6), 2.167 (4), 1.926 (4).

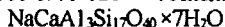
(36.1, 23.9 %)546nm, (36.9, 24.9 %)589nm,
(35.6, 25.7 %)650nm.

4.46 (40), 3.69 (90), 3.23 (70), 3.05 (40), 2.90

(80), 2.65 (100), 2.18 (40), 1.906 (40),

1.813 (50).

IMA No. 95-026 A member of the zeolite group.



Orthorhombic: Cmcn

a 9.747 b 23.880 c 20.068 Å

Colourless; vitreous; transparent.

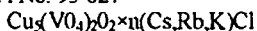
Biaxial (+), α 1.476, β 1.478, γ 1.483,

2V(meas.) 65°, 2V(calc.) 65°.

11.94 (40), 9.04 (33), 8.23 (29), 7.69 (29), 3.79

(100), 3.61 (40).

IMA No. 95-027

Hexagonal (trigonal) : $P\bar{3}$

a 6.375 c 8.399 Å

Black; resinous-metallic; opaque.

Reflectance measurements could not be made
because the material is too fine grained.

3.43 (7), 2.810 (4), 2.315 (10), 2.131 (3),

1.598 (4).

IMA No. 95-028 An hexagonal polymorph of
alabandite.

MnS

Hexagonal: $P6_3mc$

a 3.9817 c 6.4447 Å

Dark brown to black; resinous; opaque.

In reflected light: steel-grey, brown-red internal

reflections; anisotropism, 2.62 to 2.77;

bireflectance, 0.15; nonpleochroic. R_{max} & R_{min} :

(24.5, 22.1 %)470nm, (22.6, 20.5 %)546nm,

(22.1, 20.0 %)589nm, (21.6, 19.6 %)650nm.

3.445 (89), 3.217 (72), 3.036 (66), 1.988 (82),

1.820 (100), 1.691 (63).

IMA No. 95-029 The Mn-analogue of berthierite.

MnSb₂S₄

Orthorhombic: Pnam

a 11.47 b 14.36 c 3.81 Å

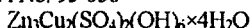
Black; submetallic; opaque.

In reflected light: light grey, distinct

anisotropism; faint bireflectance; nonpleochroic.

 R_{max} & R_{min} : (35.0, 24.0 %)470nm,

IMA No. 95-030

Triclinic: $P\bar{1}$

a 5.415 b 6.338 c 10.475 Å

 α 94.38° β 90.08° γ 90.24°

Greenish blue; vitreous; transparent.

Biaxial (+), α 1.629, β 1.630, γ 1.637,

2V(meas.) 60°, 2V(calc.) 42°.

10.459 (61), 5.230 (74), 3.486 (40), 3.157 (6),

2.728 (6), 2.493 (7), 2.355 (7), 1.743 (9).

IMA No. 95-031



Monoclinic: Cm

a 14.692 b 14.164 c 7.859 Å

 β 117.87°

White; vitreous; translucent.

Biaxial (+), α 1.649, β 1.655, γ 1.759,

2V(meas.) 20°, 2V(calc.) 28°.

7.10 (9), 4.98 (6), 3.262 (10), 3.151 (8b), 2.956

(6), 2.549 (4), 1.723 (4), 1.591 (4b), 1.451 (4b).

IMA No. 95-032

(Fe,Os,Ru,Ir)

Hexagonal: $P6_3/mmc$

a 2.591 c 4.168 Å

Megascopic colour unknown; metallic; opaque.

In reflected light: white; weak anisotropism.

R: (57.4 %)470nm, (53.4 %)546nm,

(53.3 %)589nm, (54.4 %)650nm.

2.246 (5), 2.087 (6), 1.976 (10), 1.297 (6b),

1.180 (6b), 1.100 (5b).

IMA No. 95-033

Monoclinic: $I2/m$

a 13.033 b 18.717 c 12.264 Å

 β 99.62°

Yellow, pinkish-yellow or pink; vitreous to

greasy; translucent to transparent.

Biaxial (-), α 1.536, β 1.545, γ 1.553,

2V(meas.) 87°, 2V(calc.) 86°.

10.56 (100), 6.38 (50), 5.55 (45), 4.78 (40),

4.253 (40), 3.196 (80), 2.608 (50).

IMA No. 95-034

$\text{Na}_3(\text{Y,Dy,Gd})(\text{Ti,Nb})\text{Si}_6\text{O}_{18} \times 6\text{H}_2\text{O}$
Hexagonal (trigonal): R32
a 10.696 c 15.728 Å
Colourless; vitreous; transparent or cloudy.
Uniaxial (-), ω 1.612, ϵ 1.607.
5.99 (60), 3.21 (100), 3.093 (40), 2.990 (85),
2.61 (40), 1.998 (55), 1.481 (44b).

IMA No. 95-035

$(\text{Nb,Ta})\text{C}$
Cubic: Fm $\bar{3}$ m
a 4.45 Å
Bronze-yellow; metallic; opaque.
In reflected light: yellowish- to rose-cream; no
anisotropism, bireflectance or pleochroism.
R: (33.9 %)480nm, (38.5 %)540nm,
(45.1 %)580nm, (52.8 %)660nm.
2.56 (10), 2.22 (9), 1.574 (8), 1.343 (8),
1.289 (7), 1.115 (3).

IMA No. 95-036 The calcium-dominant analogue
of belovite-(Ce).

$\text{Na}(\text{Ca,Sr})_2\text{Ce}(\text{PO}_4)_2\text{F}$
Hexagonal (trigonal): P3
a 9.51 c 7.01 Å
Bright yellow; vitreous; transparent.
Uniaxial (-), ω 1.682, ϵ 1.660.
3.51 (30), 3.12 (40), 2.84 (100b), 2.753 (40),
1.967 (30), 1.870 (30).

IMA No. 95-037 The natural analogue of
synthetic Fe_3^+PO_7 .

Fe_3^+PO_7
Hexagonal (trigonal): R3m
a 7.994 c 6.855 Å
Brown to red brown; greasy; non-translucent.
Optical data could not be obtained because of the
small size of the domains.
4.86 (10), 3.09 (100), 2.446 (16), 2.078 (20),
1.997 (13), 1.845 (11), 1.623 (23), 1.545 (12),
1.440 (16).

IMA No. 95-038 The natural analogue of
synthetic $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$.

$\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$
Hexagonal (trigonal): P3 $\bar{1}$ 21
a 5.048 c 11.215 Å
Brown to red-brown; greasy; non-translucent.
Optical data could not be obtained because of the
small size of the domains.
4.360 (19), 3.445 (100), 2.518 (7), 2.362 (14),
2.298 (7), 2.180 (10), 1.8846 (12), 1.5814 (8),
1.4214 (10).

IMA No. 95-039

$\text{Cu}_2\text{Zn}_3(\text{Te}^{6+}\text{O}_4)_4(\text{OH})_8 \times 7\text{H}_2\text{O}$
Triclinic: P1 or P1
a 8.794 b 9.996 c 5.660 Å
 α 104.10° β 90.07° γ 96.34°
Pale blue to deeper blue-green; vitreous to
pearly; transparent to translucent.
In reflected light: very pale light brown; light
emerald green internal reflections; anisotropism
unknown; slight bireflectance. R values could
not be measured with certainty.
9.638 (100), 8.736 (50), 4.841 (100), 2.747 (60),
2.600 (45).

IMA No. 95-040

$\text{Ba}_2\text{Ce}(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Monoclinic: P2 $\bar{1}$ /m or P2 $\bar{1}$
a 13.396 b 5.067 c 6.701 Å
 β 106.58°
Yellow; vitreous; transparent.
Biaxial (-), α 1.584, β 1.724, γ 1.728,
2V(meas.) 16°, 2V(calc.) 18°.
4.000 (10), 3.269 (100), 2.535 (20), 2.140 (40),
2.003 (40), 1.635 (10), 1.373 (10).

IMA No. 95-041

In_2Pt
Cubic: Fm $\bar{3}$ m, F4 $\bar{3}$ 2 or F4 $\bar{3}$ m
a 6.364 Å
Bright white; metallic; opaque.
In reflected light: bright white with yellowish
tint; no anisotropism, bireflectance or
pleochroism. R: (49.3 %)470nm,
(60.6 %)550nm, (68.5 %)590nm,
(80.1 %)650nm.
2.25 (100), 1.92 (60), 1.59 (60), 1.299 (80),
1.125 (60), 1.076 (60), 1.006 (60).

IMA No. 95-042

InPt_3
Cubic: Pm $\bar{3}$ m
a 3.988 Å
Bright white; metallic; opaque.
In reflected light: bright white with yellowish
tint; no anisotropism, bireflectance or
pleochroism. R: (56.1 %)470nm,
(62.5 %)550nm, (65.7 %)590nm,
(71.3 %)650nm.
2.30 (100), 1.99 (60), 1.411 (40), 1.203 (80),
1.151 (40), 0.997 (20).

IMA No. 95-043

Fe_x(Ta,Nb)Hexagonal: P6₃/mmc, P6₃mc or P6̄2c

a 4.87 c 7.76 Å

Greyish-yellow, metallic; opaque.

In reflected light: greyish white; no anisotropism,

bireflectance or pleochroism. R: (55.4 %)

460nm, (60.8 %)540nm, (65.7 %)590nm,

(71.3 %)660nm.

2.84 (7), 2.46 (6), 2.22 (9), 2.00 (3), 1.92 (4),

1.41 (3), 1.34 (8).

IMA No. 95-044 The natural analogue of synthetic Bi₁₀CrO₂₇.Bi₁₀CrO₂₇

Tetragonal: I4, I4̄ or I4/m

a 8.649 c 17.24 Å

Orange-brown; adamantine; translucent.

Uniaxial (+), ω 2.50, ε 2.55.

In reflected light: greyish white to light orange;

orange internal reflections; weak anisotropism;

weak bireflectance; very weak pleochroism.

R_{Ez} & R_{Oz}: (21.46, 19.40 %)470nm, (27.46,

25.22 %)546nm, (29.80, 26.22 %)589nm,

(29.98, 25.96 %)650nm.

3.19 (100), 2.730 (40), 1.980 (40), 1.715 (30),

1.655 (55), 1.124 (25), 1.054 (25).

IMA No. 95-045 A member of the amphibole group.

Li_x(Mg,Fe²⁺)₃Fe₂³⁺SigO₂₂(OH)₂

Monoclinic: C2/m

a 9.474 b 17.858 c 5.268 Å

β 101.88°

Black; vitreous; translucent.

Biaxial (+), α 1.699, β 1.703, γ 1.708,

2V(meas.) 72°, 2V(calc.) 84°.

8.222 (61), 4.458 (19), 3.044 (100), 2.741 (53),

2.712 (14), 2.341 (14), 1.433 (46), 1.392 (14).

IMA No. 95-046

Na₂(Sr,Ba)₄Na₂Al₁₂F₆(F,OH)₄

Monoclinic: C2/m

a 16.046 b 10.971 c 7.281 Å

β 101.734°

Colourless to white; vitreous; translucent.

Biaxial (-), α 1.436, β 1.442, γ 1.442,

2V(meas.) 0-5°, 2V(calc.) 0°.

7.844 (8), 3.643 (9), 3.453 (10), 3.193 (10),

3.112 (9), 2.989 (9), 2.220 (8), 2.173 (9),

2.001 (8).

IMA No. 95-047

IrBiS

Cubic: P2₁3

a 6.164 Å

Steel black; metallic; opaque.

In reflected light: bright white with yellowish

tint, isotropic.

R: (46.2 %)470nm, (47.2 %)550nm, (47.6

%)590nm, (47.4 %)650nm.

2.75 (70), 2.51 (60), 1.860 (100), 1.090 (50),

1.090 (50).

IMA No. 95-048 A polymorph of geminite.

Cu²⁺(AsO₃OH)×H₂O

Triclinic: P1 or P1̄

a 6.435 b 11.257 c 18.662 Å

α 79.40° β 86.48° γ 83.59°

Very light green to colourless; vitreous;

transparent.

Biaxial (+), α 1.602, β 1.642, γ 1.725,

2V(meas.) 70°, 2V(calc.) 73°.

18.3 (25), 11.00 (100), 3.171 (30), 2.952 (50),

2.920 (60), 2.816 (50), 2.492 (25).

IMA No. 95-049 The Pt-dominant analogue of taimyrite.

(Pt,Pd,Cu)₃Cu₃Sn₄

Orthorhombic: Pmmm, Pmm2 or P222

a 7.89 b 4.07 c 7.73 Å

Pinkish lilac; metallic; opaque.

In reflected light: pinkish lilac, distinct to

moderate anisotropism, weak to distinct

bireflectance, pleochroic from brownish pink to

pinkish lilac.

R_{max} & R_{min}: (44.1,42.8 %)470nm,

(50.0, 49.5 %)546nm, (54.6, 51.8 %)589nm,

(56.8, 55.6 %)650nm.

2.283 (10), 2.163 (4), 2.030 (2), 1.369 (3),

1.218 (2), 1.143 (2).

IMA No. 95-050 The vanadium analogue of atelestite.

Bi₂O(OH)VO₄Monoclinic: P2₁/c

a 6.973 b 7.539 c 10.881 Å

β 107.00°

Light brown; adamantine; transparent to

translucent.

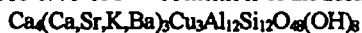
Biaxial (+), α 2.26, β 2.27, γ 2.30,

2V(meas.) 65°, 2V(calc.) 61°.

6.667 (23), 6.102 (22), 4.279 (38), 3.267 (100+),

3.150 (62), 2.734 (36), 2.549 (21), 1.889 (21).

IMA No. 95-051 A member of the zeolite group.



Cubic: Fm3m

a 31.62 Å

Light blue; vitreous; transparent.

Isotropic: n 1.505.

18.34 (100), 15.82 (50), 9.69 (5), 4.43 (5),

3.87 (5), 3.47 (5).

IMA No. 95-052 A member of the mica group;
the Cr-dominant analogue of muscovite.



Monoclinic: C2/c

a 5.32

b 9.07

c 20.20 Å

β 95.6°

Emerald green; vitreous; transparent.

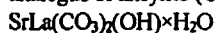
Biaxial (-), α 1.619, β 1.669, γ 1.673,

2V(meas.) 31°, 2V(calc.) 31°.

9.94 (6), 4.52 (8), 2.60 (10), 2.40 (6), 2.15 (6),

1.519 (10).

IMA No. 95-053 The lanthanum-dominant
analogue of ancylite-(Ce).



Orthorhombic: Pmcn

a 5.072

b 8.589

c 7.276 Å

Light yellow to yellowish brown; vitreous;
transparent.

Biaxial (+), α 1.640, β 1.668 (calc.), γ 1.731,

2V(meas.) 70°.

(92), 3.738 (88), 3.705 (90), 2.955 (100), 2.664

(89), 2.358 (87), 2.092 (80).

Mineral names applied to synthetic substances

ERNEST H. NICKEL

Division of Exploration and Mining, CSIRO, Wembley, WA 6014, Australia
(Vice-chairman, IMA Commission on New Minerals & Mineral Names)

Abstract: In order to avoid confusion between a mineral and the artificial substance corresponding to this mineral, the I.M.A. Commission on New Minerals and Mineral Names (CNMMN) presents recommendations for the designation of the artificial substance.

Introduction

Guidelines on mineral nomenclature published by the Commission on New Minerals and Mineral Names (CNMMN) of the International Mineralogical Association (Nickel & Mandarino, 1987) include the following statement: "If an artificial substance has been given a name, and a mineral corresponding to that substance is subsequently discovered, the name given to the artificial substance does not necessarily have to be applied to the mineral". However, when the artificial substance corresponds to an existing mineral, it is commonly referred to by the name of its mineralogical analogue. Ideally, mineral names should be given only to naturally-occurring substances formed by geological processes, yet it is recognized that a mineral name is a convenient short-hand way of referring to a synthetic substance that corresponds to a particular mineral. Following requests from editors of several major mineralogical journals for guidance in the editorial treatment of manuscripts containing such names, members of the CNMMN have discussed this question with a view to making recommendations acceptable to the mineralogical community. The recommendations are as follows:

Recommendations

- 1) Unmodified mineral names are not to be used for synthetic substances corresponding to existing minerals, chemical analogues of existing minerals, or hypothetical minerals
- 2) If the synthetic substance has a simple formula, then preference should be given to the use of a chemical formula instead of a mineral name.
- 3) Synthetic substances that correspond to existing minerals with long or complex chemical formulae may be given mineral names suitably modified to clearly indicate their synthetic origin. Thus, for example, a synthetic topaz can be referred to as **synthetic topaz**, **synth-topaz** or **topaz (synth)**.
- 4) Synthetic substances that are chemical analogues of existing minerals with long or complex chemical formulae may also be given mineral names suitably modified to clearly indicate their synthetic origin. Thus, for example, a synthetic hydroxyl analogue of topaz can be referred to as **synthetic OH-topaz**, **synth-OH-topaz** or **topaz-(OH)-synth**.
- 5) If modified mineral names are used as indicated above, then this usage should extend

throughout the published paper, including title, text, figure captions, and table captions.

6) In languages other than English, the translated equivalents of "synthetic" and "synth" may be used in modified mineral names.

7) Abstractors and compilers should faithfully copy the modified mineral names in their abstracts and/or compilations, and not refer to synthetic products by unmodified mineral names.

and Mineral Names, and guidelines on mineral nomenclature. *Bull. Minéral.*, **110**, 717-741.

(Publication of this paper has been authorized by the Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association)

Reference

Nickel, E. H. & Mandarino, J. A. (1987): Procedures involving the IMA Commission on New Minerals

Received October 1995

In Memoriam



Emilio del Valle Menéndez (1924–1994)

El pasado 25 de Noviembre de 1996 se cumplió el segundo aniversario del fallecimiento de Emilio del Valle, Presidente Honorario que fue de la Sociedad Española de Mineralogía.

Había nacido en Reinosa (Cantabria) en abril de 1924. Cursó sus estudios de bachillerato en León. Posteriormente se trasladaría a Madrid donde realizó los estudios de Ingeniería de Minas. El grado de Doctor lo alcanzó en 1962.

Recién finalizada su carrera (1953) se incorporó como Ingeniero de Minas a la S.A. Hullera Vasco-Leonesa, segunda empresa minera más importante de la región Castellano-Leonesa. Su dedicación a la Sociedad fue tal que prácticamente no se interrumpiría en cuarenta largos años de su vida, periodo en que ocupó los puestos de Director, Consejero Delegado y Vicepresidente. Cargos de la misma relevancia llegó a desempeñar en otras compañías mineras vinculadas al sector del carbón. También fue Presidente del centro de Investigación y Desarrollo, S.A. (CIDSA).

Sin embargo, con ser destacada su labor como ingeniero de minas, gestor, propulsor, hábil negociador y poseedor de un excelente talante dialogante, fue mucho más importante su figura humana, y la firmeza en su carácter, que no era intolerancia sino la consecuencia lógica de quien posee convicciones íntimas bien cimentadas y es consecuente con ellas.

Su tenacidad, su paciencia, su persuasión le llevaron a conseguir las metas que se proponía por arduas que parecieran. Su respeto y cariño hacia sus colaboradores (yo lo fui durante mucho tiempo) te hacían sentir lo mismo hacia él.

Fue Presidente de la SEM durante el decenio 1979–1989. Durante este periodo impulsó a esta Sociedad para integrarla en la European Mineralogical Union, máxima institución europea, integrada por catorce países y dedicada al estudio de la mineralogía, petrología, geoquímica y aplicaciones. La SEM llegó a agrupar entre sus miembros, durante dicha época, a dos colectivos bien diferenciados: los “científicos” (así los llamaba) y los coleccionistas, y todo ello gracias a su modo y voluntad firme de hacer las cosas.

Tremendamente escrupuloso en su trabajo, le obsesionaba la exactitud de sus determinaciones. Tal vez por ello tenía todos sus minerales cuidadosamente descritos y debidamente ordenados; sus fichas contienen hasta el más mínimo detalle. Poseía una de las colecciones de minerales más completas de España. Su método de clasificación se basaba únicamente en la observación de los caracteres externos de los minerales, su aspecto, estado de agregación y forma. Es decir, todas aquellas propiedades sensibles que pueden ser utilizadas para distinguir un mineral de otro. Para él los minerales podían ser analizados sólo mediante el uso de nuestros sentidos, y por tanto ser determinado por simple inspección.

Apasionado por su búsqueda, que en alguna ocasión compartimos, tanto por campo (era un gran amante de la naturaleza), como en incursiones mineras, se descubría en él al hombre infatigable con una entrega y un entusiasmo total a su gran afición.

Quien esto escribe tuvo la ocasión de probar la veracidad de sus indicaciones, cuando se trataba de acudir a lugares de interés mineralógico. Ciertamente, desconozco el procedimiento, pero las directrices que te marcaba desde su despacho te conducía indefectiblemente al hallazgo. Parte de su colección de minerales se obtuvo de esta manera.

Los que tuvimos la suerte de conocerle y trabajar con él, compartimos el dolor de su pérdida, pero al mismo tiempo sabemos que su recuerdo y la estela del bien que siempre hizo es la mejor herencia que pudo dejarnos.

Fernando Villegas Herrero
Miembro de la SEM

Carta a la Dirección de Edición

Nota aclaratoria sobre «Caracterización química y mineralógica...» de M. Vendrell Sax y T. Pradell Cara en Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 15, pp. 31-40) (1992).

En el número 15 (1992), pp.31-40 del Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, se publicó el artículo de Mario Vendrell Sax y Trinitat Pradell Cara "Caracterización química y mineralógica de la cerámica sigillata tardía producida en Clunia (s.IV al VII). Creemos, sin duda alguna, que la buena fe y generosidad de la dirección del Boletín fueron burladas por los autores, amparándose en el desconocimiento, absolutamente justificable en la dirección de una revista de mineralogía, de ciertos aspectos relacionados con el conocimiento arqueológico de las cerámicas romanas. En nuestro caso, a la burla, debe añadirse una utilización de nuestros nombres que daña irreparablemente nuestro prestigio profesional como arqueólogos e historiadores y pone en peligro, al hacernos cómplices de lo que se dice y de lo que se omite en el artículo, nuestras relaciones con la DGICYT. Además, aunque aparecemos en el texto como arqueólogos colaboradores en el trabajo y se nos vuelve a citar en los agradecimientos del artículo, hemos de destacar que hemos sabido de la publicación del mismo al consultar el Boletín y no por comunicación de los autores.

Como se puede comprobar, los autores nos agradecen «... su colaboración en la selección de las muestras estudiadas y sus indicaciones de índole histórica» (pág. 39) y, en otro lugar, el que «la mayoría de éstas fueron interpretadas tipológicamente como importaciones (F. Tuset comunicación personal)» (pág. 35). De estos tres comentarios, cualquier lector con conocimientos elementales sobre cerámica romana hispánica, nos imputará a nosotros los errores en el planteamiento de los objetivos, en la metodología del trabajo, y en las manifestaciones históricas. Por todo ello quisiéramos aclarar algunas cuestiones que creemos, que de haber sido conocidas en el momento que se presentó el artículo a la dirección del Boletín para su publicación, habrían supuesto la no publicación del mismo.

1. M.Vendrell y T. Pradell formaban parte, junto a otros investigadores entre los que nos encontrábamos, de un equipo interdisciplinar que trabajaba en un proyecto de investigación financiado por la CICYT (PB85-0086), sobre caracterización arqueométrica de cerámica sigillata hispánica, cuyo Investigador Principal era J.M. Gurt i Esparraguera. Nosotros no colaboramos en la selección de las muestras. Las seleccionamos -con lo que esto implica en cuanto a criterios y objetivos-, ya que era parte de nuestra responsabilidad como arqueólogos.

2. A pesar de nuestros múltiples requerimientos, los únicos resultados de los análisis que se pusieron en nuestro conocimiento, se limitaron a tres fotocopias que contenían una información absolutamente insuficiente de algunas de las muestras que les fueron entregadas. Nos gustaría saber si, realmente, otros lectores más afortunados que nosotros mismos, han podido conseguirlos, haciendo verdad que «los autores suministrarán estos datos a los investigadores que lo soliciten» (pág. 33). Por nuestra parte, nos comprometemos igualmente a suministrar estas fotocopias a los investigadores que lo soliciten.

3. En ningún momento, los autores, comunicaron a los demás miembros del equipo de investigación su intención de publicar resultados del proyecto. Además, no señalaron, como es preceptivo, que estos análisis se habían realizado dentro de un proyecto de investigación financiado por la CICYT. Tampoco señalaron que los análisis se realizaron en los Serveis Científico-Técnicos de la Universitat de Barcelona, incumpliendo asimismo con la norma de esta universidad.

4. En la Introducción a su artículo, M. Vendrell y T. Pradell dicen lo que nunca un arqueólogo

diría con lo que se sabe en la actualidad, que la Terra Sigillata Hispánica (TSH) se fabrica «...hasta por lo menos el siglo VII» (pág. 31). Tras una afirmación tan categórica, nunca, una persona consecuente diría, apenas unas líneas más adelante, «...la cerámica sigillata hispánica tardía, cuya producción se inicia en el siglo IV y de la que se desconoce con precisión su momento final...» (pág. 32). Refiriéndose al caso concreto de Clunia, señalan que «... sin embargo se conoce una amplia producción local que se inicia con seguridad en el s. IV tras una época de crisis y que probablemente perdura hasta entrado el s. VII: esta producción cerámica corresponde al grupo que hemos citado más arriba como sigillata hispánica tardía y se caracteriza por: a) barnices rojos delgados con mala adherencia a la pasta y b) barnices amarillos dorados de tonos poco uniformes aplicados por lo general a formas relativamente abiertas (Palol 1959 y 1984).» (pág. 32). Los dos primeros pasajes del artículo de M. Vendrell y T. Pradell, que hemos sacado a colación, los autores los incluyen dentro de un párrafo que finaliza con una cita a un trabajo de M. Roca Roumens de 1984: en este trabajo la autora nunca da una cronología final para la TSHT en el siglo VII. El tercer pasaje, los autores lo incluyen dentro de un párrafo referido a Clunia que finaliza con dos citas de trabajos de P. de Palol, excavador del yacimiento: en el primer trabajo citado (1959), P. de Palol se limita a comentar que en Clunia aparecen sigillatas; en el segundo (1984), no hace la más mínima referencia a la Terra Sigillata de Clunia. Además, lo que nunca ha hecho P. de Palol es considerar como sigillata hispánica tardía la Cerámica Dorada Cluniense (CDC), por él individualizada y a la que sin duda se refieren los autores en su apartado «b» antes citado.

Concluyendo la Terra Sigillata Hispánica Tardía (TSHT), como su propio nombre indica, es la producción tardía de la TSH; su producción esta atestiguada ya a finales del siglo III y a lo largo de los siglos IV y V, desconociéndose el momento en que cesa su producción, aunque existen dudas más que razonables sobre su pervivencia en el siglo VI. Hablar de TSH sin más precisiones significa hablar de todas sus distintas producciones, incluida la TSHT, y, como es lógico, hablar de TSHT en Clunia, en Mérida, en Tarragona o donde queramos, significa hablar de TSH. De todo ello debe concluirse que el fin de la producción de la TSHT significa el fin de la producción de la TSH.

5. En el último párrafo de su introducción, M. Vendrell y T. Pradell dicen: «Esta producción cluniense [la TSHT] fue ampliamente distribuida, particularmente en el norte de la meseta, juntamente con cerámicas procedentes de otros posibles centros de producción» (pág. 32). Esta es una afirmación falsa, dado que no existe ningún estudio científico que lo confirme. Se trata de una mera suposición amparada en estudios arqueológicos de base cronológica, tipológica y estilística que no permiten jamás, dadas las circunstancias históricas y las características de la TSHT, estudios de difusión fiables sobre los que sustentar afirmaciones como la antes citada. Uno de los objetivos del proyecto de investigación era, precisamente, sentar las bases para poder iniciar trabajos de estudio de difusión. Pero antes era preciso confirmar y caracterizar arqueométricamente la producción de TSHT en Clunia, de la que sólo se tenían indicios arqueológicos.

6. En el apartado dedicado a la metodología y en su primer párrafo se hacen una serie de manifestaciones absolutamente falsas.

a) De las 77 muestras entregadas por nosotros a M. Vendrell y T. Pradell, «...todas ellas correspondientes a sigillata tardía...» (pág. 33), 19 pertenecían a 19 individuos de la que en Clunia se conoce como Cerámica Dorada Cluniense (CDC) que en el caso de Clunia, no guarda con la TSHT ningún tipo de relación cronológica, tipológica, estilística o funcional. El interés de su análisis residía en intentar conocer si eran producciones clunienses o importaciones y, de producirse la primera posibilidad, ampliar el conocimiento de las producciones clunienses de época alto imperial (cerámicas pintadas de tradición indígena) como precedentes locales de la posible producción de TSH. Además, entre las restantes estaban representadas las producciones de

TSH de época alto imperial, de TSHA (Terra Sigillata Hispánica Avanzada) y de TSHT.

b) Siguen los autores «...aunque, desde el punto de vista tipológico, se sospecha que algunas de ellas no eran producción cluniense sino que correspondían importaciones procedentes de otros centros.» (pág. 33). Como arqueólogos y contando únicamente con criterios tipológicos «sospechábamos» de todas ellas.

c) Prosiguen los autores «Las muestras atribuidas arqueológicamente a Clunia correspondían a dos niveles distintos, lo que hace que su asignación cronológica se atribuya a dos épocas también distintas.» (pág. 33). Como arqueólogos y contando únicamente con criterios arqueológicos, es decir, sin estudios arqueométricos, cuando hablamos de atribución de procedencias de TSH, tenemos por costumbre no atribuir absolutamente nada. Intentando entender el sentido de nivel y época para los autores, debemos señalar que las muestras a ellos entregadas correspondían a individuos de producciones muy concretas a las que corresponden cronologías bastante precisas. A épocas distintas pertenecen la CDC y la TSH alto imperial (siglos I-II), la TSH-TSHA (segunda mitad del siglo II), la TSHA (del siglo III) y la TSHT (de los siglos IV-V).

7. Abundando en el sentido de lo dicho hasta aquí, F. Tuset y tampoco J.M. Gurt nunca «interpretan» a partir de las tipologías el lugar de producción de una cerámica. Si fuera así no habríamos tenido la necesidad de querer caracterizar arqueométricamente las cerámicas y con ello nos habríamos evitado la pérdida de tiempo, de materiales arqueológicos y de dinero público que ha representado el intentar trabajar con M. Vendrell y T. Pradell.

De todo este embrollo histórico-arqueológico, mérito exclusivo de M. Vendrell y T. Pradell, los objetivos y la justificación del trabajo, en los términos por ellos expuestos, resultan absurdos e injustificables, la metodología fuera de lugar y los resultados experimentales imposibles de utilizar para cualquier tipo de conclusión. Sin duda alguna, al no querer compartir y discutir los resultados de los análisis con los arqueólogos del proyecto, perdieron la posibilidad de contrastarlos correctamente. Además, la información arqueológica de que disponían desde el inicio del proyecto fue, a juzgar por el artículo, utilizada de cualquier manera, empleando nuestros nombres para dar credibilidad al uso que de ella hicieron.

F. Tuset i Bertran

J.M. Gurt i Esparraguera

(ERAUB, Dept. de Prehistòria, Història Antiga i Arqueologia de la Universitat de Barcelona, C/ de Baldiri i Reixac, s/n, 08028 Barcelona)

Réplica

Los abajo firmantes, autores del artículo «Caracterización química y mineralógica de la cerámica sigillata tardía producida en Clunia», aparecido en este Boletín vol 15 (1992) desean hacer constar:

a) su agradecimiento al comité editorial del Boletín por brindarles la oportunidad de responder a los comentarios vertidos sobre el citado artículo.

b) que el contenido del mismo responde a la información disponible en el momento de su redacción (1991) y lamentan los errores de carácter histórico o arqueológico que, a la luz de los comentarios, parece fueron vertidos en el texto. Dichos errores deben ser atribuidos parcialmente a los autores, cuyo conocimiento en 1991 de esta problemática arqueológica era ciertamente limitada (y quizás mal comprendida).

c) que los comentarios de referencia se califican por si solos y el lector puede, a la vista de su contenido, juzgar la su oportunidad, motivación y razones que los inspiran.

Barcelona, 28 de diciembre de 1995.

Màrius Vendrell y Trinitat Pradell
Dept. Crystallografia y Mineralogía
Universidad de Barcelona

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Instrucciones a los Autores para la publicación 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 sera publicado.

2./ Título

Deberá ser conciso, preciso y con palabras que reflejen el contenido del trabajo

3./ Título abreviado

No contendrá más de 60 caracteres, con objeto de poderlo imprimir en la parte superior de cada página impar del Boletín.

4./ Nombre(s) de autor(es)

Deberá incluirse el primer nombre **completo** y la inicial del segundo (si es compuesto) y los apellidos de cada autor, así como la dirección(es) **completa(s)** del Centro de trabajo de cada uno. Cualquier correspondencia se dirigirá al primer autor si no existen indicaciones en contra.

5./ Resumen - Abstract

Ambos deberán presentar los resultados principales del trabajo, con datos cuantitativos. Extensión máxima de 150-200 palabras.

6./ Palabras clave - Key Words

A continuación del Resumen y del Abstract se añadirán ocho palabras, como máximo, que caractericen el contenido, las técnicas y los resultados. Siempre que sea posible se elegirán de las contenidas en el Index publicado en cooperación con las Sociedades Mineralógicas Europeas o en el "Multilingual Thesaurus of Geosciences". Ed. Pergamon.

7./ Texto

Deberá ser claro y conciso, con una extensión total que no exceda de las 15 páginas mecanografiadas a doble espacio en tamaño DIN A4, incluyendo referencias, tablas y figuras, con objeto de que el total de páginas impresas no exceda de 10.

Las referencias en el texto deberán aparecer como sigue:

(Arribas, 1978; Fontboté & Amstutz, 1981)

o

según Arribas (1978) y Fontboté & Amstutz (1981)

o, si son más de dos autores:

(Velasco *et al.*, 1988)

Si en la lista de referencias hay varias para un mismo autor con el mismo año de publicación, deberán distinguirse entre sí añadiéndole una letra tal como se indica:

(Puga 1987a; Brindley & Robinson, 1947a y b)

Los nombres de los autores de las referencias se 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 5.1 para compatibles PC.

8./ Referencias

Las referencias deberán presentarse en un listado final ordenado alfabéticamente tal como sigue:

- Bliss, N.W. & MacLean, W.H. (1975): The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 973-990
- Frenzel, G., Ottemann, J., Kurtze, W. (1973): Über Cu-haltigen Bleiglanz und Pb-haltigen Covellin von Boarezzo (Varese) und ihre Sulfidparagenese. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **53**, 217-229.
- Guinier, A. (1956): *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod ed., Paris, 736 p.
- McLaren, A.C. (1974): Transmission electron microscopy of the feldspars. in "The Feldspars", W.S. MacKenzie and J. Zussman, eds. Manchester University Press, 379-423.
- Spry, P.G. (1978): The geochemistry of garnet-rich lithologies associated with the Broken Hill Orebody, N.S.W., Australia. M.S. Thesis, Univ. Adelaide, Adelaide, Australia.
- _____ & Scott, S.D. (1986a): The stability of zincian spinels in sulfide systems and their

potencial as exploration guides for metamorphosed massive sulfide deposits. *Econ. Geol.* **81**, 1446-1463.

____ & ____ (1986b): Zincian spinel and staurolite as guides to ore in the Appalachians and Scandinavian Caledonides. *Can. Mineral.* **24**, 147-163

9./Tablas

Todas las tablas se reproducirán tal cual (o reducidas) y por tanto deberán estar escritas con especial cuidado y nitidez.

Se sugiere tamaño de números de 8p, un espaciado interlinea de uno y un número limitado de líneas horizontales o verticales. Si hay demasiados espacios desaprovechados se devolverán a los autores para su reimpresión.

La anchura máxima de las tablas será de 13,5 cm (para reproducir a doble columna) o de 6,5 cm (para reproducir a una columna). La altura máxima de ambos tipos de tablas será de 19 cm (incluida cabecera de la tabla, y pie de tabla si lo hubiera)

10./ Figuras

El tamaño máximo de los originales será de 21 x 29,7 cm. En ellos deberá figurar, escrito a 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.

NOTA IMPORTANTE: Los gastos de edición del exceso de fotos y páginas impresas, así como las fotografías en color se cargarán a los autores una vez evaluado su coste.

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

NombreApellidos.....

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

Cuotas vigentes para el año 1997			
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	

Fdo.:

Fdo.:

La cuota del año de ingreso debe abonarse en metálico, mediante cheque a nombre de la Sociedad Española de Mineralogía o autorización de cargo a tarjeta de crédito VISA. Las cuotas de años sucesivos se efectuarán por domiciliación bancaria, con cargo a tarjeta Visa o cuenta 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

TARJETA VISA Nº: (doce dígitos),.....Fecha de Caducidad.....

o a la cuenta que poseo en la siguiente 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 Tarjeta VISA o cuenta que poseo en esa entidad.

Atentamente, Firma

Firmado: Sr. D.

Domicilio:

Nº Tarjeta VISA (doce dígitos).....Nº Cuenta completo (20 dígitos).....

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA
Volumen 19 (1996)

INDICE

	Pag
E. MAKOVICKY y P. FENOLL HACH-ALI: Mirador de Lindaraja: Islamic ornamental patterns based on quasi-periodic octagonal lattices in Alhambra, Granada, and Alcazar, Sevilla, Spain. (El mirador de Lindaraja: dibujos islámicos ornamentales de La Alhambra de Granada y del Alcázar de Sevilla (España), basados en redes octogonales cuasi-peródicas	1
D. MORATA y P. HIGUERAS: Analcimas en lavas alcalinas del Sinclinal de Almadén. ¿Origen primario o secundario?. Implicaciones petrogenéticas	27
M.A. ALVAREZ y S. DOMINGUEZ-BELLA: Estudio mineralógico y contenido de T.R.L. en allanitas y epidotas de la mina Nueva Vizcaya, Burguillos del Cerro (Badajoz)	39
S. RAMIREZ MARTIN, A. GARRALON LAFUENTE, J. CUEVAS RODRIGUEZ, J.A. MARTIN RUBI, J. CASAS RUIZ, A. ALVAREZ BERENGUER y S. LEGUEY JIMENEZ: Características químicas y propiedades de superficie en secuencias-tipo de materiales esmectíticos en el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Madrid)	53
M. POZO, A. MORENO, J. CASAS y J.A. MARTIN RUBI: Estudio geoquímico de litofacies con arcillas magnésicas en depósitos lacustres-palustres de la Cuenca de Madrid	71
M. POZO, J. CASAS, A. MORENO, J.A. MARTIN RUBI y J.A. MEDINA: Estudio mineralógico, textural y químico de restos de cerámica Halaf en el valle del río Balih (Norte de Siria)	85
F. GARCIA TOMAS, J. BASTIDA, J.DE LA TORRE, V. ESTEVE, M.T. LORES y F.J. SERRANO: Plasticidad y características composicionales de arcillas industriales de la zona minera de Teruel (España)	101
J. BESTEIRO, J. BASTIDA, J.M. AMIGO, M.T. LORES, A. LOPEZ BUENDIA y F.J. SERRANO: Sobre análisis microestructural por DRX y condiciones de formación de mullitas naturales de la cuenca de Oliete (Teruel)	119
V.M. HERREROS VILLANUEVA: Geoquímica del conjunto plutónico tardihercínico del sector oriental de Gredos (Sistema Central Español)	131
J.C. FERNANDEZ CALIANI, E. GALAN HUERTOS y M.J. HERNANDEZ ARNEDO: Mineralogía y consideraciones sobre el origen de la wollastonita de Mérida (Badajoz)	147
A. LA IGLESIA, R. MARFIL, S. FERNANDEZ SANTIN y G. CHONG-DIAZ: Caracterización de las zeolitas y minerales de la arcilla en los "Caliches" de los depósitos de nitratos y yodatos de la región de Antofagasta (Norte de Chile)	161
J.A. MANDARINO and J.D. GRICE: (1995) New minerals recently approved by the Commission on New Minerals and Mineral Names, International Mineralogical Association	175
E.H. NICKEL : Mineral names applied to synthetic substances	183
<i>Comunicaciones cortas</i>	
In Memoriam	185
Cartas a la Editorial	187
Instrucciones a los Autores	191
Ficha de Inscripción a la SEM	195