

Boletín de

ISSN 0210-6558

la Sociedad Española de

Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alf



Volumen 21-A, 1998

Resúmenes de Comunicaciones del
Congreso de Mineralogía y Petrología SEM98 y
XVIII Reunión de la SEM
Bilbao, 3-6 Octubre 1998

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía con la colaboración del
Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco
y del Ministerio de Educación y Cultura.

Sociedad Española de Mineralogía. Alenza 1, E-28003 Madrid

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Vol 21-A

Periódicidad anual

I.S.S.N. 0210-6558

Directora de la revista: P. Fenoll Hach-Alf

**Resúmenes de Comunicaciones del
Congreso de Mineralogía y Petrología SEM98 y
XVIII Reunión de la SEM
Bilbao, 3-6 Octubre 1998**

Editores de este volumen: F. Velasco y J. M. Herrero

Volumen 21-A, 1998

**Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía con la colaboración del
Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco
y del Ministerio de Educación y Cultura.**

Sociedad Española de Mineralogía. Alenza 1, E-28003 Madrid

Sociedad Española de Mineralogía. Alenza 1, E-28003 Madrid

www.ehu.es/sem

**CONGRESO DE MINERALOGÍA Y PETROLOGÍA SEM98
XVIII REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA
Bilbao, 3-6 Octubre 1998**

Convoca

Sociedad Española de Mineralogía

Organiza

Departamento de Mineralogía y Petrología de la
Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea

COMITE ORGANIZADOR (UPV/EHU)

José Miguel Herrero Rubio, Presidente y Tesorero
Francisco Velasco Roldán, Presidente Comité Científico
Pedro Pablo Gil Crespo, Secretario Organización
José Antonio Ibáñez Gómez, Responsable Medios Informáticos
Responsables excursiones científicas: Alfonso Pesquera Pérez, Manuel Carracedo Sánchez,
Patxi Larrea Bilbao (UPV/EHU) y Fernando Olmedo Rojas (MAGNA)

VOCALOS COMITÉ CIENTÍFICO

José Ignacio Gil Iburguchi (UPV/EHU), Purificación Fenoll Hach-Ali (Univ. Granada),
César Casquet Martín (Univ. Complutense Madrid), Castro Dorado (Univ. Huelva)
y Francois Fontan (Univ. Toulouse, Francia)

COLABORADORES DEL COMITÉ ORGANIZADOR (UPV/EHU):

Javier Arostegui, María Isabel Arriortua, María Jesús Irabien, Idoia Landea,
Miren Mendia, Marina Menéndez, Luis Angel Ortega, Encarnación Roda,
Javier Sánchez, Javier Sangüesa, Aitor Yanguas, Iñaki Yusta, María Cruz Zuluaga

ENTIDADES Y ORGANISMOS PATROCINADORES Y COLABORADORES

Universidad del País Vasco/
Euskal Herriko Unibertsitatea
Departamento de Educación, Universidades
e Investigación del Gobierno Vasco
Dirección General de Enseñanza Superior del
Ministerio de Educación y Cultura
Ayuntamiento de Bilbao/Bilboko Udala

Bilbao Bizkaia Kutxa
Técnicas Médicas MAB
Ente Vasco de la Energía
Philips Ibérica
Eusebio Echave, S.A
Viajes Marsans
Iberia

Depósito Legal: GR-491-1990

I.S.S.N. 0210-6558

Composición: José Antonio Ibáñez

Imprime: Grafinorte S.A. Camino Ibarsusi 1, E-48004 Bilbao

Índice

Conferencias

Metamorphism of crustal root zones and consequences for geodynamics of continent collision zones / Austheim, H.	1-3
El problema granítico, Gaia y la aportación de la petrología experimental / Castro, A.	4-12
El papel del arsénico como colector de elementos del grupo del platino en los yacimientos de Ni-Cu / Gervilla, F.	13-17
Tourmalines, tourmalinites, and hydrothermal ore deposits: metal associations, génesis, and exploration significance / Slack, J.	18-21

Introducción a la excursión

El magmatismo del Cretácico Superior en la Cuenca Vasco-Cantábrica / Carracedo, M. / Larrea, F.J.	22-26
---	-------

Comunicaciones

El granito Bertrab (Antártida Occidental): un cuerpo eruptivo de mil millones de años / Acevedo, R.D. / Linares, E. / Valín-Alberdi, M.L. / Ostera, H.A. / Martin-Izard, A.	28-29
Mineralogía de arcillas y estratigrafía secuencial en series detríticas carbonatadas. Ejemplo del Oligo-Aquitaniense de la Alta Cadena (Zonas externas, Cordillera Bética) / Alcalá-García, F.J. / Martínez-Gallego, J. / López-Galindo, A. / Martín-Martín, M.	30-31
Composición isotópica del azufre de los depósitos de tipo Sedex de edad silúrica de las montañas de Prades (So Cataluña) / Alfonso, P. / Canet, C. / Melgarejo, J.C. / Fallick, A.E.	32-33
Estudio de los sulfuros sedimentarios en los materiales lutíticos de la cuenca de Cameros: características y génesis / Alonso-Azcárate, J. / Rodas, M. / Mas, J.R.	34-35
Caracterización de las biotitas y moscovitas de los granitoides del Plutón Mora-Gálvez (Toledo) / Andonaegui, P.	36-37
Predicción y representación de la sobresaturación en sistemas solución sólida-solución acuosa mediante diagramas tridimensionales $\text{LOG}\Sigma\text{P-X}_{\text{CA}}\text{-X}_{\text{C,AQ}}$ / Astilleros, J.M. / Fernández-Díaz, L.	38-39
Granitoides sin-orogénicos en el sector oriental del complejo anatético de Toledo (zona Central del Hercínico Ibérico) / Barbero, L.	40-41
Post-Variscan evolution of the Montes de Toledo area: A preliminary apatite fission track study / Barbero, L. / Carter, A. / Hurford, A.	42-43
Aparición de jarlita y sulfatos secundarios en el Valle del Cura, Argentina / Bengochea, L. / Mas, G.	44-45
Cristalización de cloruros en materiales cerámicos. I Características morfológicas / Benjouali, M. / López-Acevedo, V. / López Andrés, S.	46-47
Crystallinity, b_0 parameter and polytype study of phyllosilicates in a low-grade metasedimentary sequence from Sierra de Pocho, Eastern Sierras Pampeanas (Córdoba, Argentina) / Bertolino, S.R. / Baldo, E.G.	48-49
Las vertientes salinas de la provincia de Tucumán, Argentina: estudio preliminar / Bortolotti, P. / López, J.P.	50-51

Geoquímica del encajante carbonatado del yacimiento Pb-Zn-Ba-(Hg) de Merodio, Picos de Europa, Asturias (España) / Bravo, J.I. / Fernández, C.J.	52-53
Litho geochemistry of the paleozoic sequence in the vicinity of the pierrefitte-carboire Zn-Pb ore deposits, (Central Pyrenees, France) / Cadarsó, A. / Yusta, I. / Velasco, F. / Tollon, F.	54-55
Composición isotópica del azufre de los sulfuros de depósitos carboníferos tipo sedex del Priorato (SO Cataluña) / Canet, C. / Alfonso, P. / Melgarejo, J.C. / Fallick, A.E.	56-57
Caracterización geoquímica del macizo de Almendral (zona de Ossa Morena) / Carracedo, M. / Egüiluz, L. / Sánchez Carretero, R. / Alonso Olazabal, A.	58-59
Fenómenos de interacción magma-sedimento (peperitización) en el sistema volcánico submarino de la formación Errigoiti (Albiense-Santoniense de Bizkaia) / Castañares, L.M. / Gimeno, D. / Robles, S.	60-61
Estudio isotópico del azufre del depósito volcanogénico El Cobre, Cuba / Cazañas, X. / Alfonso, P. / Melgarejo, J.C. / Fallick, A.E.	62-63
El depósito El Cobre (Cuba): estructura, mineralogía e inclusiones fluidas / Cazañas, X. / Luna, A. / Barrabí, H. / Melgarejo, J.C.	64-65
Estudio detallado de la mineralogía y microestructura de una bentonita compactada sometida a procesos de calentamiento e hidratación / Cobeña, J.C. / Martín, M. / Ramírez, S. / Vigil de la Villa, R. / Cuevas, J. / Leguey, S.	66-67
Modelo de convección y oxidación para la génesis de los depósitos de tipo Mississippi Valley / Corbella, M. / Barnes, H.L.	68-69
Caracterización geoquímica del magmatismo tardío en la Cordillera Cantábrica / Cuesta, A. / Suárez, O. / Gallastegui, G.	70-71
Utilidad de la clasificación textural para la interpretación crítica de las determinaciones microtermométricas: filones epitermales (Au-Ag) del área volcánica de Cabo de Gata, Almería / Demoustier, A. / Castroviejo, R.	72-73
Desarrollo de una metodología de análisis de vidrios volcánicos ácidos, y sus equivalentes desvitricados, por microsonda electrónica / Díaz, N. / García-Veigas, J. / Gimeno, D.	74-75
Productos de desvitrificación en las pillow lavas del ciclo volcánico Roque Nublo (Gran Canaria, España): caracterización petrográfica y mineralógica / Díaz Peñalver, N. / Serra Leon, J. / Valenzuela García, S.	76-77
Caracterización física del magmatismo en el Complejo Vulcano-Sedimentario de la Faja Pirítica Ibérica / Donaire, T. / Sáez, R. / Pascual, E. / Almodóvar, G.R.	78-79
Degradation of antigorite under dry grinding / Drief, A. / Nieto, F.	80-81
Estudio de las fases $Cu_{3-x}Ni_x(PO_4)_2$ ($x=1,2$) relacionadas con el mineral stranskiíta / Escobal, J. / Pizarro, J.L. / Mesa, J.L. / Goñi, A. / Arriortua, M.I. / Rojo, T.	82-83
Mineralogía de la fracción pesada de la arena fina en suelos con horizonte cálcico o gípsico de la Sierra de Carrascoy (Murcia) / Faz Cano, A. / Fernández Tapia, M.T. / Ortiz Silla, R.	84-85
Control químico y mineralógico del proceso de síntesis de cordierita para la preparación de soportes catalíticos / Ferret Poza, R. / Ibáñez, J.A. / Yusta, I. / González Velasco, J.R. / Gutiérrez Ortiz, M.A.	86-87
Fosfatos de Fe-Mn de los macizos de Arize, Aston y Trois Seigneurs (Pirineo de l'Ariege, Francia): paragénesis y composición / Fontan, F. / Roda Robles, E. / Pesquera Pérez, A. / Monchoux, P.	88-89
Análisis del proceso de limpieza mediante tecnología láser de yeserías ornamentales de la iglesia de "Las Francesas" de Valladolid / García, C. / Prieto, A.C. / Leal, L. / Pérez, B.	90-91

Limpieza de soportes pétreos de valor artístico. I. Actuación con tecnología láser sobre la fachada de la Iglesia de "Las Francesas" de Valladolid / García, C. / Prieto, A.C. / Leal, L. / Pérez, B.	92-93
Limpieza de soportes pétreos de valor artístico. II. Estudios comparativos de diversas técnicas de limpieza aplicadas a la fachada de la Iglesia de "Las Francesas" de Valladolid / García, C. / Prieto, A.C. / Leal, L. / Pérez, B.	94-95
Determinación de parámetros mineralógicos para el control de la reacción árido-álcali (RAA) en el hormigón / García del Amo, D. / Castroviejo Bolibar, R.	96-97
Altération des matières argileuses cuites: application aux monuments de la ville de Toulouse (France) / Gargiulo, M. / Tollon, F. / Fontan, F. / Fortuné, J.P.	98-99
Distribución de Li-Cs-Rb-Sn en metasedimentos del área de Valdeflores (Cáceres, España) / Gil Crespo, P.P. / Torres-Ruiz, J. / Pesquera, A. / Casas, J. / Velilla, N.	100-101
Caracterización de muestras de "lapislázuli" del yacimiento Flor de los Andes (Chile) / González, I. / de Fuente, C. / Jordán, M.M. / Sanfeliu, T.	102-103
Dumortierita de Horcón de Piedra (Chile): roca ornamental y refractaria / González, I. / de Fuente, C. / Jordán, M.M. / Sanfeliu, T.	104-105
Variación a escala regional de las condiciones de formación de las mineralizaciones MVT de la cuenca del Penyalgosa (Castellón-Teruel) / Grandia, F. / Cardellach, E. / Canals, A.	106-107
Influencia del proceso de percolación magmática en la distribución de metales nobles en los dominios tectonometamórficos del macizo Iherzolítico de Ronda (Málaga) / Gutiérrez-Narbona, R. / Lorand, J.P. / Gervilla, F. / Fenoll Hach-Ali, P.	108-109
Nuevos datos sobre la edad de los procesos relacionados con la génesis de las mineralizaciones de mercurio del distrito de Almadén / Higueras, P. / Munhá, J. / Oyarzun, R. / Morata, D.	110-111
Historia metalogenética de las mineralizaciones de Pb-Zn-Cu en la Sierra de la Demanda (Burgos-La Rioja) / Ibáñez, J.A. / Velasco, F. / Pesquera, A.	112-113
Aspectos mineralógicos y geoquímicos de escorias vertidas en el río Oka (reserva natural de la biosfera de Urdaibai, Vizcaya) / Irabien, M.J.	114-115
La fluorescencia de rayos X aplicada al análisis de muestras geológicas: últimos avances tecnológicos / Jiménez, C.	116-117
Influencia de la temperatura en el fraccionamiento isotópico en carbonatos. Simultaneidad de equilibrio químico e isotópico durante la precipitación / Jiménez, C. / Caballero, E. / Huertas, F.J.	118-119
Dinámica mineral de cocción de materias primas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas / Jordán, M.M. / Sanfeliu, T. / Boix, A. / de la Fuente, C. / González, I.	120-121
Estudio petrológico y geoquímico de cerámica romana en el Valle medio del Ebro / Lapuente, M.P. / Aguarod, C.	122-123
Caracterización isotópica de los mármoles clásicos de canteras galo-hispánicas / Lapuente, M.P. / Turi, B.	124-125
Criterios de diferenciación para los mármoles de la provincia de Málaga / Lapuente, M.P. / Turi, B. / Blanc, Ph.	126-127
Reequilibrio isotópico entre enclaves básicos y el granitoide huésped de Santa Elena (Jaén, España) / Larrea, F.J. / Carracedo, M. / Menéndez, M. / Ortega, L.A.	128-129
Edad del evento deformativo paleozoico del borde occidental del Gondwana, en el noroeste argentino / López, J.P. / Sales, A.M.	130-131

Estudio de la evolución del metamorfismo de grado muy bajo en areniscas y limolitas del Cámbrico de Zafra (Badajoz) mediante HRTEM/AEM / López-Munguira, A. / Nieto García, F.	132-133
Aproximación a la geocronología de las pegmatitas del Plutón de la Cabrera (Sierra del Guadarrama, Sistema Central español) / Lozano, R.P. / Galindo, C. / Casquet, C.	134-135
Desarrollo de minerales de neoformación en un pavimento deteriorado por la reacción alcali-sílice / Maiza, P.J. / Marfil, S.A. / Milanesi, C.A.	136-137
Caracterización multidisciplinar de los fluidos con Ca-Li de los filones de cuarzo estéril (Sierra de Guadarrama) / Martín Crespo, T. / Fabre, C. / López, J.A. / Vindel, E. / Boiron, M.C.	138-139
Sorción de Cr (VI) sobre cristales de celestita / Martín-Díaz, R. / Fernández-González, A. / Prieto, M.	140-141
Weathering and abrasión of Fe-Ti oxide minerals under subaerial and subaqueous conditions from fresh rock to sediment / Martínez, E.	142-143
Inclusiones fluidas en las miarolitas del Co. Blanco, (provincia de Córdoba, Argentina) / Mas, G.R. / Peral, H.R.	144-145
Procesos de hibridación mantélico-corticales en el granitoide sincinemático de Guitiriz (NO del Macizo Ibérico). Aportación de la geoquímica isotópica del Sr / Menéndez, M. / Ortega, L.A.	146-147
Significado petrogenético de la epidota magmática: el macizo granítico de Guitiriz (NO del Macizo Ibérico) / Menéndez, M. / Ortega, L.A. / Gil Ibaguchi, J.I.	148-149
Residencia de elementos traza en rocas máficas de alta presión: un estudio de eclogitas y anfibolitas del Complejo Nevadofilábride por LA-ICP-MS / Molina, J.F. / Montero, P.	150-151
Análisis topológico de las transiciones de facies entre eclogitas, anfibolitas y esquistos azules: equilibrios singulares en asociaciones con paragonita / Molina, J.F. / Poli, S.	152-153
Relaciones de fase en sistemas máficos con carbonato: un estudio experimental en sistemas máficos con fluidos binarios CO ₂ -H ₂ O / Molina, J.F. / Poli, S.	154-155
Alofana en la zona de alteración supergénica de las vetas silúricas fosfatadas de Santa Creu d'Olorda (Barcelona, España) / Moro, M.C. / Cembranos, M.L. / Fernández, A.	156-157
Mineralogía y geoquímica de los cherts silúrico-devónicos del sinforme de Alcañices (Zamora, España) / Moro, M.C. / Fernández, A. / Cembranos, M.L.	158-159
Barquillite, Cu ₂ (Cd,Fe)GeS ₄ , a new mineral from the barquilla deposit, Salamanca, Spain / Murciego, A. / Pascua, M.I. / Babkine, J. / Dusausoy, Y. / Medenbach, O. / Bernhardt, H.J.	160-161
Geoquímica de las rocas ígneas precámbricas de Cudillero, Asturias / Nieto, F.J. / Cuesta, A. / Suárez, O.	162-163
Reinterpreting U/Pb multi-grain zircon ages by cathodoluminescence based ion-microprobe (SHRIMP) data. Some examples from the Iberian Massif / Ordoñez Casado, B. / Gebauer, D.	164-165
La micromorfología y composición geoquímica de granos de oro detríticos en la Cordillera de la Costa de Chile aplicadas a su exploración minera / Orellana, R. / de Parseval, P. / Herail, G. / Palacios, C.	166-167
Desarrollo de un método para la determinación de elementos mayores, traza y tierras raras mediante ICP de emisión atómica / Ortega, L.A. / Menéndez, M.	168-169
Análisis isotópico de alta precisión mediante técnicas de evaporación total. Posibilidades analíticas del Finnigan MAT262 equipado con 8 cajas de Faraday / Ortega, L.A. / Menéndez, M. / Gil Ibaguchi, J.I.	170-171

Mecanismos de crecimiento cristalino a escala molecular en barita / Pina, C.M. / Becker, U. / Risthaus, P. / Bosbach, D. / Putnis, A.	172-173
Naturaleza química de los criomagmas del satélite Europa / Prieto, O. / Kargel, J.S. / Quílez, E.	174-175
Estudio de la solución sólida $\text{Li}_{1-3x}\text{Fe}_x\text{CoPO}_4$ ($X=0-0.10$) relacionada con la serie trifilita-litiofilita / Pujana, A. / Pizarro, J.L. / Goñi, A. / Rojo, T. / Arriortua, M.I.	176-177
Mineralogical and organic parameters used as lithostratigraphical markers in sequences of the South Portuguese Zone (Portugal) / Rocha, F. / Fernandes, J.P. / Gomes, C. / Oliveira, J.T. / Lemos de Sousa, M.J.	178-179
Estudio y caracterización preliminar de dos silicatos asociados a las rocas agpaíticas del complejo peralcalino de Ilímaussaq (Sur de Groenlandia) / Roda Robles, E. / Fontan, F. / Monchoux, P. / Sorensen, H.	180-181
Tipología y caracterización de las mineralizaciones de grafito asociadas a terrenos metamórficos en facies granulitas de la Sierra de Aracena (Huelva) / Rodas, M. / Luque, F.J. / Barrenechea, J.F. / Fernández-Caliani, J.C. / Miras, A. / Fernández, C.	182-183
Aplicación de análisis de isótopos de U-Th-Pb mediante LAM-ICP-MS en el estudio de herencias de circones de granitoides del Macizo Ibérico / de la Rosa, J.D. / Jenner, G. / Castro, A. / Valverde, P. / Tubbrett, M.	184-185
Control estructural de las mineralizaciones del grupo La Ratera-Masegoso, Faja Pirítica Ibérica / Sáez, R. / Alonso-Chaves, F.	186-187
Distribución y origen de los minerales de la arcilla en el Cretácico Inferior del Bloque Alavés (Cuenca Vasco-Cantábrica) / Sangüesa, F.J. / Arostegui, J. / Suárez-Ruiz, I.	188-189
La composición isotópica del S y del Sr en las aguas del río Llobregat: caracterización de fuentes naturales y antropogénicas / Soler, A. / Canals, A. / Goldstein, S.L. / Vitoria, L.	190-191
Aplicación de la geoquímica isotópica del azufre a la determinación del origen de los olores del río Besós (Barcelona) / Soler, A. / Ginebreda, A. / Cardellach, E. / Piniella, J.F.	192-193
Los isótopos de azufre como trazadores del origen natural o antrópico de la salinización de ríos y acuíferos en la cuenca potásica catalana / Soler, A. / Otero, N. / Bertran, J. / Godé, Ll.	194-195
Caracterización de materiales antiguos de construcción (tapial y adobe) en las iglesias de Cisneros, Villada y Boada (Palencia) / Suárez-Barrios, M. / Sánchez-Hernández, R. / Martín-Pozas, J.M.	196-197
Horizontes mineralizados en la franja cuprífera surpirenaica (provincias de Huesca y Zaragoza) / Subías, I. / Fanlo, I. / García Veigas, J.	198-199
Indicios de circulación a larga distancia de sílex en el Pleistoceno Superior. Datos petrográficos y geoquímicos de materiales arqueológicos de Antoliñako Koba / Tarriño, A. / Yusta, I. / Aguirre, M.	200-201
Caractérisation des différentes générations d'apatites du massif alcalin carbonatitique de Catalão I (Goiás, Brasil) / de Toledo, M.C.M. / de Parseval, Ph. / Fontan, F. / Leroy, G. / Ribeiro, C.C.	202-203
La génesis de los sulfuros masivos en la Faja Pirítica Ibérica: procesos exhalativos vs inhalativos / Tornos, F.	204-205
La geoquímica isotópica del plomo en las mineralizaciones de la zona de Ossa Morena (ZOM): implicaciones metalogenéticas y geotectónicas / Tornos, F./ Chiaradia, M. / Fontboté, L.	206-207
Servidor web de minerales de Castilla y León / del Valle, A. / Ruiz, M ^a L. / Vicente, M ^a E. / Llorente, L. / de la Fuente, P. / González, M.A.	208-209

Microanálisis (EPMA) de los granitoides de la región noroccidental del estado de Hidalgo, México / [Vaquer, R.](#) / [Flores, K.](#) / [Piñeiro, F.](#) / [Valenzuela, S.](#) / [Serra, J.](#) 210-211

La rectorita, una fase estable en las areniscas de la formación de Gordexola / [Zuluaga, M.C.](#) / [Arostegui, J.](#) / [García-Garmilla, F.](#) 212-213

METAMORPHISM OF CRUSTAL ROOT ZONES AND CONSEQUENCES FOR GEODYNAMICS OF CONTINENT COLLISION ZONES

Håkon Austrheim

Geological Museum, Sarsgt. 1, N-0562 Oslo, Norway

Under active continental collision zones the crust mantle-boundary deepens to 55 km under the Alps and in excess of 70 km under the Himalayas. The extra crustal thickness of up to 30 km is referred to as crustal root zones. Rocks buried in crustal root zones are exposed to changing pressures, temperatures, stresses and fluid regimes that may cause eclogitization. Mineralogical changes lead to drastic changes in petrophysical properties and influences the geophysical signature (seismic velocity, reflectivity, gravimetric anomalies) of the lithosphere. In the basaltic system, plagioclase feldspar is completely replaced through reaction with olivine and pyroxenes by a denser assemblage of omphacite, zoisite, garnet, kyanite and white mica.

Density changes may be greater than those at most lithological boundaries including the Moho. During heating of a thickened crust or exhumation, eclogites may enter granulite- and amphibolite facies P-T conditions. If eclogites reequilibrate mineralogically their density will be reduced through the production of feldspar. Metamorphic reactions influence the rheology of the crust instantaneously through reaction-enhanced ductility and more permanently through new mineral parageneses. These changes in petrophysical properties related to metamorphism, and eclogitization in particular, must also affect the geodynamics of a collision or subduction zone. The density contrast between basalt and eclogite is at least three time greater than the density contrast resulting from cooling of the basalt drifting away from the midoceanic ridge. This latter effect dictates whether a subduction zone becomes arrested (Cloos, 1993). Many eclogites have densities higher than the mantle values of 3.3 g/cm^3 and, if present in large amounts, may sink back into the mantle. Whether crustal root zones undergo metamorphism should therefore have a profound influence on the geodynamics of collision zones.

Whether a metamorphic reaction takes place is not only a question of mineral stability but also of reaction kinetics. A survey of exposed high and ultra-high P terrains shows the deep crust, when dry, may be highly metastable (overstepping of reaction boundaries with 10 kbar at temperature as high as 700°C). This apply to both basaltic and granitic systems and suggest that the crust may double its thickness without reacting. Such thickening without changes in geophysical properties is known to take place under the Himalayas (Zhao *et al.* 1993). In accordance with this Ahrens and Schubert (1975) used diffusion rates in minerals to calculate that the gabbro-eclogite transition is only possible within geological time if temperature exceeds $600\text{-}800^\circ\text{C}$ or if a fluid phase is present to promote element mobility.

Importance of fluid during eclogitization and retrogression

The importance of fluid during eclogitization is illustrated in many high and ultra high pressure terrains. In the Bergen Arcs of W-Norway Precambrian granulites, formed at 800°C and less than 10 kbar, underwent partial eclogitization at 670°C and more than 15 kbar during the Caledonian continent collision. Eclogites are found over an area of 200 km² and occur in four structural settings: 1. In areas with a low degree of eclogitization the eclogites form as metasomatic veins along fractures; 2. Commonly eclogites form in 1cm to 100 m thick shear zones; 3. Eclogite breccias, where angular blocks of granulite "float" in a matrix of eclogites and 4. As eclogite facies pseudotachylytes. Because the granulites are composed of anhydrous minerals and the eclogites contain abundant hydrous phases like clinozoisite, white micas and amphibole, it is inferred that fluid was necessary to allow eclogitization.

Retrograde metamorphism of eclogites to granulites and amphibolites is also dependent on availability of fluid (Heinrich 1982). The partial retrogression of kyanite-eclogites on Hareidland, Western Gneiss Region of Norway, took place during isothermal uplift from a depth of more than 70 km. The best estimates for the granulite-facies reactions is ca 700-800°C at 8-12 kbar, corresponding to depth of 25-40 km. Straume and Austrheim (submitted) observed that the deep to-intermediate continental crust may fracture and that intra- and intergranular microfractures rather than grain boundaries are the locus for mass transfer necessary for retrograde metamorphism of eclogites. We observed that reaction between quartz and garnet to form orthopyroxene and plagioclase and between kyanite and garnet to form plagioclase and sapphirine are confined to grain boundaries that are followed by extensional cracks.

Petrophysical changes during eclogitization

In addition to the well known increases in density and seismic velocity related to eclogitization, it is also found that fluid-induced eclogitization of the crust leads to reduced shear strength. The eclogites of the Bergen Arcs deform by ductile flow while the granulites form rigid blocks in the eclogite breccias. These blocks may deform by fracturing and pseudotachylyte formation. In Sunnfjord, Western Gneiss Region a similar reduction in strength took place as the granulite facies protolith develops into a melange-like rock during eclogitization. Whereas the eclogitisation in the Sunnfjord area took place at 500-550°C, the temperature of eclogitization in the Bergen Arcs was around 670°C. Because both protoliths were granulites, it is inferred that the eclogitization has a greater influence on the strength than a temperature rise of at least 100°C.

Eclogitization as a dynamic process

Pseudotachylytes are interpreted as frictional melts formed during seismic faulting. The syn-eclogite-facies pseudotachylytes of the Bergen Arcs suggests that earthquakes may be an integrated part of the eclogitization process (Austrheim and Boundy, 1994). Austrheim *et al.* (1997) envisage an eclogitization process where dry crust remains metastable until fluid infiltration begins. When the overstepping of reactions is large, the reaction will proceed rapidly

and lead to a volume reduction of 10-15 %. The hydrated and eclogitized crust will deform by ductile flow. The granulites adjust by fracturing and pseudotachylite formation. During this faulting the granulite facies minerals fracture. This fracturing of the wall rock will promote further fluid infiltration enhancing reaction and by consequence further density increase of the deep crust. The eclogitization process is thus viewed as a forceful process induced by fluid. The possible link between metamorphism and earthquakes opens for a new way of constraining processes and condition in the present lower crust.

Metamorphism and geodynamics.

Recent geodynamic models have highlighted the importance of eclogite formation and retrogression or granulite facies metamorphism in the evolution of continental collision zones. Most of these models assume a temperature-controlled reaction kinetics or they do not consider reaction kinetics. Acknowledging that eclogite formation, its back-reaction to granulites and amphibolites, and ultimately the changes in rheology of the root zone are kinetic processes controlled by fluid, gives alternative ways of explaining many puzzling features of collision orogens such as uplift, exhumation of deep crust, orogenic collapse and basin subsidence. A major question relates to the source and timing of the fluid. If the fluid is derived from the subducted crust, the development of the collision zone will be a function of the subducted material and its thermal evolution. If the fluid source is external to the subducted material, metamorphism of the subducted crust may be disconnected from its thermal evolution. In the latter case, eclogitization and retrogression might start at various temperatures and be related to deeper processes in the mantle. It is also suggested that collision zones will evolve differently depending on the fluid budget.

References

- Ahrens, T.J. and Schubert, G. 1975. Gabbro – eclogite transition and its geophysical significance. *Rev. Geophys. Space. Phys.* 13, 383-399.
- Austrheim, H., Erambert, M. and Engvik, A. 1997. Processing of crust in the root of the Caledonian continental collision zone: the role of eclogitization. *Tectonophys.* 273, 129-153.
- Austrheim, H. and Boundy, T.M. 1994. Pseudotachylites generated during seismic faulting and eclogitization of the deep crust. *Science*, 265, 82-83.
- Cloos, M. 1993. Lithospheric buoyancy and collisional orogenesis: subduction of oceanic plateaus, continental margins, island arcs, spreading ridges and seamounts. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 105, 715-737.
- Heinrich, C.A. 1982. Kyanite-eclogite to amphibolite facies evolution of hydrous mafic and pelitic rocks, Adula Nappe, Central Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.* 81, 30-38.
- Zhao, W., Nelson, K.D. and Project INDEPTH team, 1993. Deep seismic reflection evidence for continental underthrusting beneath southern Tibet. *Nature*, 366, 557-559.
- Straume, Å.K. and Austrheim, H. (submitted). Importance of fracturing during retro-metamorphism of eclogites. Submitted to *J. Metamorphic Geol.*

EL PROBLEMA GRANÍTICO, GAIA Y LA APORTACIÓN DE LA PETROLOGÍA EXPERIMENTAL

Antonio Castro.

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, Campus de La Rábida, 21819 Huelva.

*This question of the origin of granites
is perhaps the most lively of geological
topics today - but we should remember that
it always has been.*

*H.H.Read, 1948, The Granite Controversy.
Thus, once again laboratory studies point to the
close genetic relationship between magmatism
and metamorphism, and those who propose to separate
these processes must be prepared to ignore the
experimental studies*

*O.F.Tuttle y N.L.Bowen, 1958, Origin of Granites in the Light
of Experimental Studies*

El problema granítico

Las rocas graníticas s.l. son un constituyente esencial de la corteza continental de La Tierra. Su origen está, por tanto, estrechamente ligado al origen y evolución de las masas continentales. Si, como parece ser, la actividad biológica en el Arcaico ha sido posiblemente el motor para la generación de la corteza continental y ésta ha servido, a su vez, de plataforma para la propia diversificación biológica (cf. Tylor and McLennan 1985), es claro que el origen de las rocas graníticas se convierte en un problema geológico de orden principal. Estos aspectos sobre la dimensión del problema granítico eran ya intuídos por el gran maestro de la Geología en el siglo XVIII, el médico y naturalista escocés James Hutton. Fue precisamente Hutton el impulsor de un especial interés por el origen de las rocas graníticas. Hutton sugirió por primera vez, en 1785, que los granitos se habían originado por cristalización en un "medio fluido" (un magma?). Al mismo tiempo, Hutton defendió una visión de La Tierra como un superorganismo. Es decir, Hutton no sólo fue el padre de la Geología, fue también el padre de la Hipótesis Gaia recientemente formulada por James Lovelock y Lynn Margulis. Lo que posiblemente Hutton no podía sospechar, o quizás sí lo hiciera, es el papel que los granitos juegan en este superorganismo que es La Tierra. Los granitos necesitaron de la vida para generarse y a la vez sirvieron de plataforma emergida, los continentes, para que la vida se diversificara. Una visión holística del problema granítico no tiene por que ser necesariamente fantástica.

A la pregunta de "¿Por qué son un problema los granitos?" es seguro que muchos le encontrarían respuestas muy diversas. En mi opinión, la razón es bien simple: las observaciones naturales pueden ser interpretadas en más de un sentido. Esta fue la principal causa de la controversia internacional sobre el origen de los granitos que alentó, difundió y liquidó H.H. Read entre los años 30 y 50. Una magnífica recopilación de esta controversia fue publicada en 1958 por Read en una obra titulada *The Granite Controversy* (Read, 1958). El tono apasionado de las conferencias de Read junto con su intención de provocar y sus cualidades de gran orador,

hacen que esta obra sea todavía un importante estímulo para adentrarse en las complejidades del problema granítico. Read hablaba de la transformación de rocas metamórficas en granitos, frente al origen puramente magmático defendido por Bowen y sus seguidores. Finalmente, Read reconoció que el problema granítico era cíclico y que resurgía cada veinte años con nuevos enfoques, con nuevas controversias, y que por tanto era posible que la solución no fuese única, que debía haber “granitos y granitos” aceptando la posibilidad de que hubiese más de un origen para las rocas graníticas.

Ahora sabemos positivamente que hay más de un tipo de granitos y, por tanto, más de un tipo de procesos generadores de magmas graníticos, pero no dudamos del origen magmático de todos ellos, si bien, mantenemos discrepancias importantes sobre el origen de los magmas graníticos y sobre las causas de la diversidad de tipos graníticos, un problema que constituirá el eje central de esta charla. Muchos colegas, granitólogos, coinciden en que la controversia finalizó con la publicación del trabajo experimental de Tuttle y Bowen (1958) sobre el sistema granítico. Yo, sin embargo, no estoy totalmente de acuerdo con esta afirmación. El trabajo de Tuttle y Bowen fue crucial pero no puso más que un punto y seguido en la controversia, no un punto y final.

El trabajo experimental de Tuttle y Bowen y la nueva controversia

Los experimentos en el sistema granítico (cuarzo - albita - ortosa - agua) publicados por Tuttle y Bowen en 1958 demostraron con claridad que los líquidos graníticos podían existir en la corteza continental a “*profundidades de 12 a 21 km en áreas geosinclinales donde el gradiente inicial es del orden de 30 °C / km*”. En estas condiciones la fusión completa podía tener lugar si un porcentaje de agua libre en torno al 10% estaba disponible. Las relaciones de fases en el sistema granítico fueron determinadas por primera vez con precisión en este trabajo experimental se identificó la existencia de solución sólida entre los feldespatos alcalinos a alta temperatura, la posición del mínimo del sistema a distintas presiones, etc., pero no se solucionó el problema fundamental: el origen de los magmas (o líquidos) graníticos. Los requisitos para generar granitos en la corteza postulados por Tuttle y Bowen parecen poco probables: la composición de la zona a fundir debe tener composición granítica y debe haber abundante agua libre. Hoy sabemos que estas condiciones no se dan mas que en situaciones muy restringidas, pero no de forma generalizada afectando a grandes áreas de la corteza. Además, ¿Cómo se originó el primer granito que dio lugar a otros granitos? Esta pregunta fue planteada por el propio Bowen (1948, pág. 87):

“Whence came the first granite that suffered refusion to granitic magma?” and again, since salic sediments can be produced only by erosion of a salic terrain, “Whence came the first salic sediments that suffered refusion to granitic magma?”

La única respuesta satisfactoria que él mismo planteaba era aceptar que al menos los primeros granitos fuesen producidos por diferenciación de un magma basáltico.

Con esto quiero subrayar que el trabajo experimental de Tuttle y Bowen no puso fin a la controversia sobre el origen de los granitos, mas bien animó una controversia nueva, más sutil que la anterior, en la que se planteaba la posibilidad de la existencia o no de agua libre en la fuente y se discutía la composición de los protolitos corticales capaz de generar magmas graníticos.

Desde la invención de los aparatos experimentales de alta presión en medio sólido (*piston-cylinder*) por Boyd y England en 1960, se han realizado multitud de estudios experimentales sobre el sistema granítico, de manera que actualmente se tiene un buen conocimiento de las relaciones de fases en sistemas tanto naturales como sintéticos en el espacio P-T-XH₂O, pero sigue sin resolverse la cuestión sobre el origen de los magmas graníticos. Hubo que esperar más de veinte años, un ciclo del problema granítico como pronosticaba Read, para que se realizasen experimentos sobre sistemas pelíticos, no sobre sistemas cuarzo-feldespáticos, y se produjesen nuevos avances en la solución del problema granítico. Surge así la idea de la fusión seca, proceso en el que no existe agua libre en la fuente sino que ésta está coordinada en las redes de silicatos hidratados, micas y anfíboles.

La fusión seca y el origen de los granitos

La existencia de un mínimo en torno a 650 °C y 4 kbar en el sistema granítico, en exceso de agua, era un dato enormemente atractivo ya que se trata de condiciones fácilmente alcanzables en la corteza continental. Sin embargo, las observaciones de campo en áreas plutonometamórficas entraban en serio conflicto con los resultados experimentales, pues las rocas de las que aparentemente se generaban los magmas graníticos no eran de composición cuarzo-feldespática sino gneisses pelíticos ricos en micas y en cuarzo. Parecía claro que los protolitos precursores de los magmas graníticos eran rocas metamórficas. Curiosamente, la vieja idea de la transformación de sedimentos en rocas graníticas reaparece de nuevo en medio del problema granítico. Lo que Read no pudo imaginar es que una roca rica en micas podía dar lugar a un fundido de composición granítica en equilibrio con un residuo sólido neoformado. Este proceso, conocido como fusión incongruente de las micas o de los anfíboles, parece satisfacer las principales observaciones geológicas y es por tanto considerado en experimentos de fusión.

Los primeros experimentos de fusión seca se realizan en los años 70 y los resultados son altamente positivos: la fusión incongruente de micas y/o anfíboles puede producir grandes cantidades de fundido (hasta el 40% vol.) de composición granítica si se trata de micas y trondhjemítica si se trata de anfíboles. Se han desarrollado multitud de experimentos de fusión seca sobre composiciones pelíticas y anfíbolíticas usando tanto sistemas sintéticos como rocas naturales. Estos resultados suponen un gran avance en la solución del problema granítico pero ni mucho menos constituyen una solución definitiva. Existen granitos cuya composición no es reproducida en experimentos de fusión seca usando composiciones de protolitos existentes en la corteza continental. Los estudios de campo y petrológicos de áreas graníticas en todo el mundo, tanto en dominios orogénicos diversos como anorogénicos, han puesto de manifiesto hacia los

años 60 y 70 la existencia de más de un tipo de granitos. (e.g. Chappell y White 1971; Capdevila 1969; Capdevila *et al.* 1973). El establecimiento de tipos graníticos correlacionables de unos continentes a otros y relacionados con diferentes ambientes tectónicos fue la principal aportación de W.S. Pitcher al problema granítico a principios de los 80 (e.g. Pitcher, 1982).

Tipos graníticos: ¿un problema adicional?

Con el reconocimiento de la existencia de tipos graníticos en un reducido número de 3 ó 4 se abre una ventana a la esperanza. El problema granítico cobra ahora connotaciones tectónicas pues, como parece ser, los diferentes tipos graníticos aparecen ligados a etapas bien definidas de los ciclos orogénicos. Todo el mundo coincide en la existencia de cierta correlación entre tipos graníticos y etapas orogénicas. La ausencia de una explicación a esta correlación hace que se aplique de forma abusiva dando resultados en muchos casos contradictorios. Si se desconocen las causas de la diversidad de tipos, difícilmente se puede aventurar una hipótesis que explique la correlación con los procesos orogénicos. De todos los tipos graníticos reconocidos por el Prof. Pitcher, es decir: tipo S (origen por fusión de rocas sedimentarias); tipo I (origen por fusión de rocas ígneas); tipo M (fraccionados mantélicos) y tipo A (granitos anorogénicos), son los tipos S e I los que han dado lugar a mayor controversia durante los años 80 y posteriores. Ambos aparecen estrechamente asociados en ambientes orogénicos y son por tanto los tipos que mayor interés presentan. Ahora podemos afirmar con bastantes argumentos que la clasificación S-I con sus implicaciones genéticas propuesta por los granitólogos australianos Bruce Chappell y Alan White (Chappell y White 1974) fue en cierto modo desafortunada. Sin embargo, la controversia internacional, la tercera sobre el problema granítico, ha servido de incentivo para la realización de gran cantidad de trabajos sobre petrogénesis de granitoides. Ahora sabemos que el término "I" y su mecanismo genético, fusión de rocas ígneas, son inapropiados, pero hemos necesitado un modelo para debatir y falsar y así construir nuevas hipótesis. No obstante, a muchos nos queda la duda de si no se ha perdido demasiado tiempo en esta controversia. La fusión seca puede explicar el origen de los granitos llamados "S" pero no puede de ninguna forma explicar la generación de los llamados granitos "I". La petrología experimental ha jugado en este sentido un papel esencial.

La clasificación de los australianos sólo tenía una ventaja, era muy fácil de aplicar, al menos en un principio. Con el tiempo se encontraron serias dificultades de aplicación e incluso los mismos autores proponen en años posteriores modificaciones al significado de los términos S e I, asignando "S" para supracrustal e "I" para infracrustal. Aun se sigue usando esta simple y desafortunada clasificación, pero más para criticarla que para aplicarla. Las implicaciones genéticas que posee y la existencia de términos transicionales entre los tipos S e I son los principales obstáculos. El modelo genético australiano no permite la existencia de transiciones posibles.

Ramón Capdevila hizo su Tesis Doctoral en Galicia en 1969, cinco años antes de la publicación de la clasificación de Chappell y White. El trabajo de Capdevila ha sido el principal

precursor de las ideas más actuales sobre la génesis de los granitoides Hercínicos Europeos y el precursor de una clasificación de tipos o series graníticas que aun se usa. En 1973, junto con Guillermo Corretgé y Peter Floor (Capdevila *et al.*, 1973) publica un interesante artículo exponiendo las características de las series graníticas y un posible modelo genético. Este trabajo ha sido clave para comprender muchos aspectos de la geología granítica. Capdevila, Corretgé y Floor hablaban de dos series principales de granitoides, una la llamaban serie palingenética o anatética, constituida por leucogranitos peraluminicos y granitos de dos micas, la otra fue denominada serie híbrida y la forman granodioritas biotíticas fundamentalmente. Ambas clasificaciones coinciden en la distinción de dos series graníticas correlacionables: S = palingenéticos e I = serie híbrida. La diferencia es que el modelo genético de la clasificación europea implica la existencia de transiciones, incluso de tipos transicionales y el modelo australiano no las permite. El modelo europeo se fundamenta en relaciones de campo y geoquímicas, el australiano no tiene en cuenta las relaciones de campo. El trabajo de Capdevila, Corretgé y Floor fue escrito en 1972 en un hotel de París, el de Chappell y White fue escrito en 1973 en un hotel de Santiago de Chile, ambos fueron escritos de forma independiente y pretendían similares objetivos. Ahora sabemos que los granitos de tipo I, según la clasificación australiana, son híbridos, es decir, tienen componentes mantélicos jóvenes incorporados durante su génesis en la corteza continental.

El origen híbrido de las granodioritas biotíticas (tipo-I, serie híbrida) parece tener apoyo en relaciones de campo, geoquímica isotópica y, recientemente, en resultados experimentales, como mostraré más adelante. Sin embargo, el proceso geológico por el cual se consigue una composición híbrida ha sido una materia de debate y de controversia, la cuarta controversia sobre el problema granítico en mi cuenta particular. La existencia de relaciones de mezcla de magmas que se observan en afloramientos de granodioritas biotíticas en todo el mundo, sugería que este proceso podía ser el responsable del carácter híbrido de las granodioritas. La controversia surge entre detractores y defensores de la mezcla de magmas como proceso que pueda operar a gran escala en la corteza continental. Los detractores son atraídos por el modelo restítico de Chappell y White y la cosa se complica enormemente. Al final, como ocurrió en otras controversias sobre el problema granítico, la solución está en buscar hipótesis alternativas y salir de un bucle cerrado que no produce ningún resultado positivo. El fin de esta nueva controversia viene de la mano, como en casos anteriores, de la experimentación. El Prof. Patiño-Douce de la Universidad de Georgia realiza una serie de experimentos (Patiño-Douce, 1995) reproduciendo una vieja idea de Bowen publicada en un artículo de 1922. Se trata de la asimilación de corteza por magmas basálticos. Bowen (1922) pronostica que este proceso puede dar lugar a grandes masas de granitos. En 1995 se publican los resultados de Patiño-Douce sobre la idea de la asimilación de Bowen. Parece increíble que hayan tenido que transcurrir más de 70 años para que el proceso de asimilación haya sido comprobado experimentalmente. La necesidad de estos experimentos de

asimilación surge de la imposibilidad de producir líquidos de composición granodiorítica usando protolitos corticales pelíticos o anfibolíticos.

Hibridación por asimilación (Bowen, 1922)

Resulta cuanto menos extraño que Bowen no utilizase los argumentos sobre la asimilación en la controversia inicial con Read. Lo que Bowen publicó en 1922 sobre asimilación no difiere mucho de los que Read promulgaba al principio sobre el reemplazamiento de corteza por granitos. Parece claro que la visión del problema granítico en esa época era muy diferente de la visión que se tiene actualmente. Bowen en su trabajo de 1922 viene a decir, aunque en otros términos, que si un magma basáltico asimila (o reacciona con) una roca cuya composición (félsica) coincide con la composición que el magma basáltico alcanzaría por fraccionación, el proceso de reacción incrementaría considerablemente la cantidad de líquido félsico fraccionado. Bowen pronosticaba que el proceso de asimilación por reacción entre un basalto y una pelita daría lugar a los grandes batolitos de composición granítica. La idea de la asimilación de rocas pelíticas por basaltos se basaba principalmente en observaciones de campo de la relaciones entre unas rocas gabroicas con una composición norítica y esquistos pelíticos de la región de Cortlandt en Nueva York. De acuerdo con Bowen, las noritas (cortlandtitas) serían el producto sólido de la reacción de asimilación:

$\text{Basalto} + \text{Pelita} = \text{Líquido granítico} + \text{residuo norítico}$

La reacción es demostrada experimentalmente por Patiño-Douce (1995) con resultados asombrosos: la cantidad de líquido producido por la reacción está en torno al 50% vol. de todos los componentes implicados y la composición de dicho líquido es la de una granodiorita peraluminica. Es obvio que esta hipótesis ha de ser considerada en la interpretación de los granitoides de la serie híbrida, particularmente abundantes en el Hercínico Europeo.

Origen de los granitoides peraluminicos del Macizo Ibérico.

Los datos isotópicos disponibles de granitoides del Macizo Ibérico parecen confirmar las hipótesis petrogenéticas inicialmente formuladas por Capdevila *et al.* (1973): palingénesis de rocas metasedimentarias para el caso de los leucogranitos peraluminicos y granitos de dos micas e hibridación para el caso de las granodioritas y rocas relacionadas. Para detallar aun más estas hipótesis y comprobarlas definitivamente se han realizado ensayos experimentales de fusión y asimilación utilizando protolitos potenciales identificados mediante estudios comparativos isotópicos y geoquímicos. Este ensayo experimental, desarrollado íntegramente en la Universidad de Huelva, se realiza por primera vez en el Macizo Ibérico usando un amplio espectro de composiciones de materiales de partida (gneises pelíticos y cuarzo-feldespáticos, grauvacas, etc.) así como de condiciones PT. Los experimentos de fusión fueron realizados a presiones de 300, 600, 1000 y 1500 MPa y a temperaturas desde 900 °C hasta el solidus a intervalos de 50 °C para la mayoría de los materiales. Para los experimentos de asimilación se ha utilizado una proporción de basalto a pelita de 1:1, ya que estas son las proporciones que

satisfacen los requisitos térmicos para que el proceso sea viable en la naturaleza (Patiño Douce, 1995). La intención de estos experimentos es reproducir la composición de las granodioritas híbridas aflorantes en el Macizo Ibérico. Para cubrir el rango completo de profundidades a las que el proceso de asimilación puede producirse en la corteza se han realizado experimentos a 400, 700 y 1000 MPa y a T de 1000 °C.

Origen de los leucogranitos peraluminicos

Las composiciones de los fundidos obtenidos en diferentes experimentos a diferentes condiciones de P y T y sobre distintos materiales de partida, tienen en común que son leucogranitos peraluminicos con bajos contenidos en Fe y Mg, similares a los leucogranitos hercínicos y los leucosomes de las migmatitas. Esta correspondencia entre experimentos y naturaleza tiene las siguientes implicaciones genéticas:

1) Las grauvacas y los gneises pelíticos producen fundidos similares en composición para condiciones similares de P y T. Es decir, no hay una única fuente cortical capaz de producir granitos peraluminicos en el Macizo Ibérico. Esta es posiblemente la explicación de las relaciones isotópicas tan variables (Sr y Nd) observadas en estos granitoides.

2) Los leucogranitos peraluminicos representan fundidos puros (casi 100% líquido) extraídos de una fuente cortical pelítica en condiciones de ausencia de agua libre y dejando un residuo sólido con Grt o Crd dependiendo de la P. Sólo algunos leucogranitos autóctonos o para-autóctonos pueden contener material residual.

3) La escasez de material restítico en estos leucogranitos implica que prácticamente todo el Fe y Mg estaban disueltos en el líquido produciendo durante la cristalización Crd en unos casos y Bt ± Ms en otros, dependiendo posiblemente del contenido en agua del líquido.

Origen de las granodioritas por asimilación completa

Una vez que se ha identificado un importante componente mantélico "fresco" en las granodioritas biotíticas y rocas asociadas (e.g. monzogranitos), y una vez que la mezcla de magmas puede ser descartada como mecanismo capaz de producir las composiciones híbridas a gran escala, la única posibilidad para explicar las relaciones composicionales observadas es la asimilación completa. Las zonas de mezcla de magmas representan estadios tardíos de un proceso que se inició previamente con la invasión de una zona cortical de composición pelítica por magmas basálticos. Esta secuencia de fenómenos está basada en el hecho de que en las zonas de mezcla de magmas el polo más félsico es una granodiorita híbrida.

Otro argumento importante en favor de la asimilación completa es la presencia habitual en el Macizo Ibérico (Galicia y Sistema Central) de rocas gabroicas de clara afinidad cortlandítica: serían los residuos noríticos del proceso de asimilación. En resumen, los resultados experimentales indican: (1) El desarrollo de una alta proporción de fundido (en torno al 50% en volumen) con independencia de la presión. (2) La producción de un residuo norítico neoformado

compuesto de Pl + Opx. (3) La composición peraluminica del fundido granodiorítico, con contenido creciente en Al con la presión. Sin embargo, cuando se comparan con las granodioritas objeto de este estudio, los líquidos experimentales son más pobres en Fe y Mg que las rocas granodioríticas. La única posibilidad para explicar la discrepancia observada es que parte del material residual (Opx + Pl) se incorpore a los fundidos granodioríticos durante el proceso de extracción y segregación. Parte de la Crd de las granodioritas puede proceder de la reacción de desestabilización de Opx al descender la P. En el mismo sentido hay que subrayar la presencia de núcleos con zonados complejos que caracterizan a las plagioclasas de estas rocas granodioríticas híbridas y que podrían proceder de las plagioclasas formadas durante el proceso de asimilación.

Crecimiento cortical y Gaia

Finalmente, la gran abundancia de granodioritas híbridas con componentes mantélicos en el Macizo Ibérico indica que durante el ciclo orogénico Hercínico hubo un importante incremento de crecimiento de corteza continental asociado al reciclaje de protolitos corticales más antiguos. Este crecimiento cortical se hizo a expensas de material fresco mantélico que es incorporado en parte a los fundidos graníticos y, en parte, a residuos noríticos que se añaden a la corteza continental en forma de complejos granulíticos máficos. Estas granulitas máficas constituyen una parte importante de la corteza continental, como se ha puesto de manifiesto en la geotransversal europea (Wedepohl, 1995). El incremento de corteza puede ser comparable al desarrollado en el período 1,2 - 0,9 Ga (Taylor y McLennan, 1985). En ambos casos la etapa de crecimiento cortical coincide con períodos orogénicos, confirmando la hipótesis de Stein y Hofmann (1994) sobre los mecanismos de crecimiento de la corteza continental.

Dos consecuencias importantes en relación con el superorganismo Tierra (Gaia) se desprenden de estos resultados. La primera es que no es necesario suponer una primera generación de granitos que sirvan de fuente para originar nuevos granitos, como planteaba Bowen. Sólo hace falta que existan pelitas en la corteza. Estas rocas pelíticas sólo pueden producirse por alteración superficial de rocas silicatadas (e.g. basaltos) en una atmósfera oxidante. Las pelitas están enriquecidas en Fe, Al, K y Si, los constituyentes esenciales de las micas y de los granitos producidos por fusión incongruente de las mismas. La segunda consecuencia importante es que el crecimiento de la corteza es favorecido por el proceso de asimilación de pelitas por magmas basálticos, pues las granodioritas predominan en los cinturones orogénicos. En ambos casos son necesarias las pelitas. Las condiciones oxidantes de la atmósfera, necesarias para la formación de las rocas pelíticas y por tanto de los granitos, son el resultado de la actividad biológica en el Arcaico. En definitiva, los continentes podrían ser bien el resultado de dicha actividad biológica, como una parte importante del superorganismo Gaia.

Referencias

- Bowen NL (1922) *J Geol* 30: 513-570.
- Bowen NL (1948) In J Gilluly (Ed) *Origin of Granite*. *Geol Soc Am Mem* 28, 79-90.
- Boyd and England (1960) *J Geophys Res* 65, 741-748.
- Capdevila R (1969) These d'etat. Universite de Montpellier.
- Capdevila R, Corretgé G, Floor P (1973) *Bull Soc Géol France* XV-3-4: 209-228.
- Chappell BW, White AJR (1974) *Pacific Geology* 8, 173-174.
- Patiño Douce AE (1995) *J Geophys Res* 100: 15623-15639.
- Pitcher WS (1982) in Hsu K (Ed) *Mountain Building Processes*. Kluwer Academic Press. London. 19-40.
- Read HH (1958) *The Granite Controversy*. Thomas Murby & Co. London.
- Taylor SR, McLennan SM (1985) *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publications. Oxford. 312 p.
- Tuttle OF, Bowen NL (1958) Origin of granite in the light of experimental studies in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. *Geol Soc Am Mem* 74, 153 pp.

EL PAPEL DEL ARSÉNICO COMO COLECTOR DE ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO EN LOS YACIMIENTOS DE Ni-Cu

Fernando Gervilla

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

Los yacimientos de Ni-Cu asociados a intrusiones máficas-ultramáficas, junto a los reefs de los complejos estratificados, son las principales fuentes naturales de elementos del grupo del platino (EGP): Os, Ir, Ru, Rh, Pt y Pd. Se acepta generalmente (aunque existe un cierto grado de controversia) que estos depósitos se generan durante la fraccionación de un magma sulfurado, segregado por inmiscibilidad del fundido silicatado, una vez que éste se satura en azufre. Durante este proceso, los EGP tienden a concentrarse en el magma sulfurado de acuerdo con el elevado valor del coeficiente de reparto de estos elementos entre el magma sulfurado y el silicatado: $D_{EGP}^{sul/sil} \approx 100.000$ según Naldrett y Barnes (1986). No obstante, si el fundido silicatado contiene una cantidad significativa de As, este puede saturarse en As antes que en S, provocando, por ejemplo, la precipitación de fase arseniuradas de EGP (Merkle, 1992) y, como consecuencia, el empobrecimiento relativo de estos metales nobles en el magma silicatado. El magma sulfurado concentra también otros elementos afines al S como el Sb, Se, Te y Bi. Se considera que los $D_{Pd}^{sul/sil}$, $D_{Pt}^{sul/sil}$ y $D_{Rh}^{sul/sil}$ son mayores que los $D_{Os}^{sul/sil}$, $D_{Ir}^{sul/sil}$ y $D_{Ru}^{sul/sil}$, tal como sugieren los resultados experimentales de Amosse *et al.* (1990), quienes muestran que, mientras la solubilidad del Ir en un fundido basáltico no se modifica con el aumento en la fugacidad de S, la del Pt se incrementa bruscamente por encima de $fS_2 > 10^{-3}$ bares. Este hecho justificaría la fuerte pendiente positiva que presentan los patrones de EGP normalizados a condritas en todos los yacimientos de Ni-Cu.

La cristalización fraccionada del magma sulfurado acentúa la fraccionación de los EGP ya que el Os, el Ir y el Ru muestran un carácter altamente compatible, concentrándose en la solución sólida monosulfurada (mss), mientras que el Pt y el Pd son incompatibles y, por tanto, tienden a concentrarse en el líquido sulfurado residual rico en Cu. El comportamiento de estos EGP es independiente del grado de saturación del magma en S y de la temperatura (Li *et al.*, 1996). Sin embargo el Rh muestra un carácter incompatible en magmas sulfurados subsaturados en S, y aumenta su $D_{Rh}^{mss/liq}$ conforme aumenta el contenido en S en el magma y/o desciende la temperatura (Li *et al.* 1996). El comportamiento del Sb, el Se, el Te y el Bi es altamente incompatible (Fleet *et al.*, 1993) y, puesto que su concentración suele ser extremadamente baja, intervienen de forma limitada en los procesos de concentración y fraccionación de EGP, salvo en las etapas más tardías de la cristalización del magma sulfurado y durante los procesos posteriores de removilización. Por el contrario, los contenidos de arsénico si puede ser localmente importantes y pueden modificar, tanto el comportamiento del Ni como el de los EGP.

Fraccionación de los EGP en condiciones de sobresaturación en S: Ejemplo del yacimiento de Noril'sk-Talnakh.

Los yacimientos de Ni-Cu de Noril'sk y Talnakh, en Siberia (Rusia), se presentan asociados a sendas intrusiones máficas (las intrusiones de Noril'sk y Kharaelakhsky) de ≈ 250 Ma de edad (tránsito pérmico-triásico) localizadas entre la base de potentes coladas de basaltos de plataforma y hacia el techo de formaciones sedimentarias de edad paleozoica (Czamanske *et al.*, 1992). La mineralización está generalmente compuesta por una zona basal de mineralización masiva de 10-20 m de espesor y una zona irregular de mineralización diseminada de hasta 40-50 m de espesor. La mineralización masiva suele estar zonada, sobre todo en la parte más occidental de la intrusión Kharaelakhsky (mina Oktyabr'sky), donde muestra una zona central con minerales del grupo de la calcopirita (mooihoekite y talnakhite principalmente), cubanita, pentlandita, troilita y magnetita, rodeada de zonas concéntricas en las que disminuye la proporción de sulfuros ricos en Cu, hasta la zona más externa en la que predomina la asociación pirrotita+pentlandita+(cubanita) (Distler y Kunilov, 1994). En la mineralización diseminada, la asociación mineral depende de la composición de la roca encajante, variando desde las gabrodoleritas picríticas a los gabros taxíticos. En general esta asociación consiste en proporciones variables de troilita, cubanita, calcopirita, talnakhita y pentlandita y, en determinadas zonas (Corta de Medvezhy), la mineralización diseminada está constituida por agregados con forma de gota compuestos por pirrotita hexagonal, pentlandita y calcopirita, y por venas de 1 a 20 mm de espesor y zonas de brecha compuestas principalmente por pirrotita, calcopirita, pentlandita y, en menores proporciones, millerita y piritita.

La distribución de EGP en estas mineralizaciones está de acuerdo con el comportamiento descrito anteriormente (Distler y Kunilov, 1994). Más del 90% del Os, Ir, Ru y Rh se encuentran en solución sólida en la pirrotita y la pentlandita tanto en la mineralización masiva como en la diseminada, descendiendo su contenido conforme aumenta la proporción de sulfuros de Cu en la asociación. Los contenidos de Pt están controlados por la distribución de sperrylita ($PtAs_2$) y el porcentaje en Cu. En la mineralización masiva pobre en Cu, el Pt es muy escaso; por el contrario, en las ricas en Cu el Pt forma abundante sperrylita y otros minerales con Sn, Sb, Te y Bi. En la mineralización diseminada, el 90-95% del Pt se encuentra en forma de sperrylita. La mayor parte del Pd, en las mineralizaciones masivas ricas en pirrotita y pentlandita así como en la mineralización diseminada, se encuentra en solución sólida en la pentlandita y, en menor medida, en forma de arseniuros, o en combinación con As, Sb y Sn. Sin embargo, en las mineralizaciones ricas en Cu forma una gran variedad de minerales en combinación con Sn, Pb, As, Sb, Te, Bi, tales como stannopaladinita, rustenburgita, mayakita, paladoarsenita, kotulskita, merenskyita, michenerita, froodita... Esta última asociación de minerales del grupo del platino (MPG) es la predominante en las venas que cortan la mineralización diseminada.

Fraccionación de los EGP a partir de magmas sulfurados saturados en S y ricos en As: Ejemplo de los yacimientos del cinturón de níquel de Vammala.

Los yacimientos de Ni-Cu del cinturón de níquel de Vammala (SO de Finlandia) encajan en cuerpos máficos-ultramáficos diferenciados de edad proterozoica (\approx 1850 Ma. Peltonen, 1995). La mineralización suele presentarse en la base de tales cuerpos, asociada a los cumulos ultramáficos formando capas de sulfuros masivos de espesor decimétrico que evolucionan progresivamente hacia una mineralización diseminada donde los sulfuros ocupan una posición intersticial entre los cristales cumulus de olivino. Los términos máficos de estas intrusiones suelen ser estériles o contienen una mineralización diseminada producto de removilizaciones metamórficas tardías. De acuerdo con Peltonen (1995), la asociación mineral predominante está compuesta por pirrotita, pentlandita, calcopirita y mackinawita, con menores proporciones de niquelina (NiAs), gersdorfita (NiAsS), telururos de Ni-Bi-Ag-Pb, esfalerita, galena, molibdenita, oro, plata, MPG y un sulfuro de Re-Mo-Cu-Os. La niquelina tiende a concentrarse en los bordes de los cuerpos mineralizados y/o intruyendo la peridotita encajante. Estas zonas ricas en arseniuros de Ni están compuestas por agregados ovoides de tamaño centimétrico a decimétrico formados por un núcleo de niquelina rodeado de maucherita ($\text{Ni}_{11}\text{As}_8$) con una característica fracturación radial. En los bordes de estos agregados aparecen cristales subidiomórficos de gersdorfita rica en Fe y Co, e intersticialmente contienen calcopirita, cubanita y pentlandita (\pm millerita) los cuales muestran unos intercrecimientos mutuos complejos (Gervilla *et al.*, 1997b). Tanto las mineralizaciones de sulfuros como las de arseniuros pueden estar removilizadas en fracturas tardías debido a la intrusión de diques de pegmatitas. Este último caso se observa en la mina Kylmäkoski, donde se pueden observar restos de la mineralización sulfurada primaria que evoluciona gradualmente a unas asociaciones con sulfuros y arseniuros de Ni (con unas complejas relaciones texturales) y de estas a unas asociaciones de arseniuros de Ni ricas en calcopirita-cubanita, PGM, oro, galena y telururos de Pb (Gervilla *et al.*, 1997a).

De acuerdo con Papunen (1989) Los depósitos de Ni-Cu del Cinturón de Níquel de Vammala son inusualmente pobres en EGP, con concentraciones inferiores 0.1 veces los valores condriticos. Por el contrario, las mineralizaciones de arseniuros de Ni están enriquecidas en Ru, Rh y, sobre todo, en Pt, Pd y Au; estos últimos se concentran hasta niveles próximos a 100 veces los valores condriticos (Gervilla *et al.*, 1998) y sus contenidos están correlacionados con las proporciones de As en la mena. Desde el punto de vista mineralógico, es interesante hacer notar que, mientras la mineralización primaria contiene solo escasos PGM, principalmente de grupo de la Kotulskita (PdTe)-Merenskyita (PdTe_2)-Michenerita (PdBiTe), en las mineralizaciones de arseniuros de Ni, casi el 90% del Pd se encuentra en forma de Sudburyita (PdSb), el resto en solución sólida en los arseniuros de Ni, y el Pt se presenta formando sperrylita (con hasta 0.2 % en peso de Rh), en pequeños porcentajes en pilsenita (Bi_4Te_3) y en solución sólida en la cobaltita (CoAsS).

Fraccionación de los EGP a partir de magmas con porcentajes similares de S y As: Ejemplo de las mineralizaciones asociadas a los macizos ultramáficos bético-Riféños.

Los macizos ultramáficos de la Serranía de Ronda (Béticas, Sur de España) y de Beni Bousera (Rif, Norte de Marruecos) se caracterizan, desde el punto de vista metalogénico, por presentar un conjunto variado de mineralizaciones entre las que se pueden diferenciar dos grandes grupos: mineralizaciones de cromita-arseniuros de Ni (Cr-Ni) y las de sulfuros con grafito (S-G). Las primeras están constituidas por cromita y niquelina, con menores cantidades de loellingita niquelífera $[(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})\text{As}_2]$ y, localmente, gersdorfitas ricas en Fe y Co y/o maucherita; estas últimas están asociadas a cumulos de ortoproxeno y/o cordierita. Las segundas consisten en pirrotita, pentlandita, calcopirita, cubanita y grafito, con menores cantidades de cromita, niquelina, maucherita y cobaltita, y con flogopita y plagioclasa como minerales de la ganga (Gervilla y Leblanc, 1990). Ambos tipos de mineralizaciones pueden presentarse espacialmente asociadas y se observan indicios con características mineralógicas y químicas transicionales entre las mismas. La separación espacial entre las mineralizaciones de arseniuros y las de sulfuros se debió a la inmiscibilidad existente entre los magmas arseniurados y los sulfurados (Gervilla *et al.*, 1996).

La distribución de EGP entre ambos tipos de mineralizaciones pone de manifiesto la fuerte afinidad de estos metales nobles por los magmas arseniurados ya que las mineralizaciones de Cr-Ni contienen porcentajes de EGP próximos a los niveles condriticos, mientras que las de S-G están empobrecidas 10 veces con respecto a aquellas (Leblanc *et al.*, 1990). Esta afinidad se pone de manifiesto, igualmente, desde el punto de vista mineralógico ya que, a pesar del elevado contenido en EGP en las mineralizaciones de Cr-Ni, estas no contienen MGP sino que todos los EGP se encuentran en solución sólida en los arseniuros de Ni. En las mineralizaciones de S-G y, a pesar de la escasez en EGP, se encuentran algunos minerales de Pd,; michenerita, melonita con Pd $[(\text{Ni},\text{Pd})\text{Te}_2]$ y froodita (PdBi_2)

Consideraciones finales

Los ejemplos expuestos anteriormente ponen de manifiesto claramente el papel que juega el arsénico en los procesos de concentración y fraccionación de los EGP durante la formación de yacimientos magmáticos de Ni-Cu. El aumento en el contenido de As en el magma (con independencia del mecanismo causante de tal enriquecimiento) provoca una fraccionación de los EGP hacia la fracción más rica en As, tanto más cuanto mayor sea la proporción de este elemento. No obstante, la expresión mineralógica de este enriquecimiento viene igualmente condicionada por la presencia y abundancia de otros ligandos más pesados, tal y como ocurre en la mina de Kylmäkoski donde, a pesar de la abundancia de As, el Pd se presenta en forma de sudburyita. El caso del Pt merece mención aparte ya que su distribución está controlada por la formación de sperrylita, salvo en el caso de mineralizaciones extremadamente ricas en As (como las de la Serranía de Ronda y Beni Bousera) donde puede concentrarse en solución sólida, principalmente en los diarseniuros.

Referencias

- Amossé, J., Allibert, M., Fischer, W. y Piboule, M. (1990). *Chem. Geol.* 81, 45-53.
- Barnes, S.J. y Naldrett, A.J. (1986). *Fortschr. Miner.* 64(2), 113-133.
- Czamanske, G.K., Kuniyov, V.E., Zientek, M.L., Cabri, L.J., Likhachev, A.P., Clak, L.C. y Oscarson, R.L. (1992). *Can. Mineral.* 30, 249-287.
- Distler, V.V. y Kuniyov, V.E. (1994). *Field-trip guide book. Post-conference trip of the VII International Platinum Symposium.*
- Fleet, M.E., Chryssoulis, S.L., Stone, W.E., y Weisener, Ch.G. (1993). *Contrib. Miner. Petrol.* 115, 36-44.
- Gervilla, F. y Leblanc, M. (1990). *Econ. Geol.* 44, 112-132.
- Gervilla, F., Leblanc, M., Torres-Ruiz, J. Y Fenoll Hach-Alf, P. (1996). *Can. Mineral.* 34, 485-502.
- Gervilla, F., Papunen, H. y Kojonen, K. (1997a). En: *Mineral deposits: Research and Exploration, Where do they meet?* Edit: H. Papunen. Balkema, Rotterdam, 419-422.
- Gervilla, F., Papunen, H., Kojonen, K. y Johanson, B. (1997b). En: *Mineral deposits: Research and Exploration, Where do they meet?* Edit: H. Papunen. Balkema, Rotterdam, 423-426.
- Gervilla, F., Papunen, H., Kojonen, K. y Johanson, B. (1998). *Miner. Petrol.* (enviado).
- Leblanc, M., Gervilla, F. y Jedwab, J. (1990). *Miner. Petrol.* 42, 233-248.
- Li, C., Barnes, S.J., Makovicky, E., Rose-Hansen, J. Y Makovicky, M. (1996). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1231-1238.
- Merkle, R.K. (1992). *Can. J. Earth. Sci.* 29, 209-221.
- Papunen, H. (1989). En: *Magmatic sulfides-the Zimbabwe volume.* Eds: M.J. Prendergast y M.J. Jones. IMM, London, 165-176.
- Peltonen, P. (1995). *Mineral. Petrol.* 52, 1-24.

TOURMALINES, TOURMALINITES, AND HYDROTHERMAL ORE DEPOSITS: METAL ASSOCIATIONS, GENESIS, AND EXPLORATION SIGNIFICANCE

John F. Slack, U.S

Geological Survey, National Center, MS 954, Reston, VA 20192 U.S.A.

Stratabound tourmaline-rich rocks (tourmalinites) and/or tourmaline concentrations are associated with a wide variety of hydrothermal ore deposits worldwide including many giant metal accumulations. Overall such deposits have diverse origins that involve formation by syngenetic, diagenetic, metamorphic, or magmatic processes.

Tourmalinites and tourmaline concentrations related to probable syngenetic (exhalative) deposits are restricted to stratabound and generally stratiform ores, in: (1) volcanic-hosted $Cu\pm Zn\pm Pb\pm Ag\pm Au$ deposits (e.g., Kidd Creek, Canada; Vihanti, Finland; Elizabeth, U.S.A.; Bielowutu, China); (2) sediment-hosted (sedex) Pb-Zn-Ag deposits (e.g., Sullivan, Canada; Broken Hill, Australia; Yindongzi-Tongmugou, China); (3) sediment-hosted Cu-Zn-Co-Ni deposits (i.e., Outokumpu, Finland); (4) sediment-hosted Cu-Co-Au deposits (e.g., Blackbird, U.S.A.; Saint-Jovite, Canada); (5) volcanic-hosted Au deposits (i.e., Golden Patricia, Canada); (6) sediment-hosted Au deposits (e.g., Golden Dyke Dome, Australia; New Consort, South Africa); (7) sediment-hosted W deposits (e.g., Sierras Pampeanas Orientales, Argentina); and (8) volcanic-hosted W deposits (e.g., Pecos, U.S.A.; Nuuk, Greenland).

Tourmaline-rich rocks also occur in close association with several types of stratabound (and partly stratiform) ores that formed during early to late diagenesis, such as in: (1) sediment-hosted Cu-Co deposits (e.g., Chibuluma, Zambia; Musoshi, Zaire; Dome Rock, Australia); and (2) sediment-hosted U deposits (e.g., Rum Jungle, Australia; Rabbit Lake, Canada).

Mineral deposits of probable subaerial synvolcanic origin that have associated tourmaline concentrations typically comprise discordant veins in: (1) volcanic-hosted U-Mo-Zn deposits (e.g., Novazza, Italy; Ben Lomond, Australia); and (2) volcanic-hosted Ag-Au-Zn deposits (e.g., Equity, Canada; Montana Tunnels, U.S.A.).

Tourmaline-bearing ores that formed during regional metamorphism commonly are in veins or in stratabound (but not stratiform) zones, in (1) volcanic-hosted Au deposits (e.g., Sigma, Canada; Km 88, Venezuela; Norseman, Australia); (2) sediment-hosted Au deposits (e.g., Forest Hill, Canada; Loulo, Mali; Muruntau, Uzbekistan); (3) sediment-hosted Pb-Zn-Ag deposits (e.g., Bottino, Italy; Woodcutters, Australia; Keno Hill, Canada); (4) sediment-hosted Au-Cu deposits (e.g., Aitik, Sweden; Osborne, Australia; Starra, Australia; Passagem de Mariana, Brazil); (5) sediment-hosted Hg deposits (e.g., Sunflower, U.S.A.; Gumusler, Turkey); and (6) sediment-hosted W deposits (e.g., Felbertal, Austria; Broken Hill, Australia; Hindu Kush, Pakistan).

Magmatic-hydrothermal processes have formed tourmaline concentrations and local tourmalinites within or adjacent to many granitoid-associated mineral deposits, in: (1) $Sn\pm W$ greisens, veins, skarns, and replacements (e.g., Mount Bischoff, Australia; Cornwall, England;

Dading, China; Rooiberg, South Africa); (2) $\text{Cu}\pm\text{Au}\pm\text{Mo}\pm\text{Bi}$ breccia pipes (e.g., Cananea, Mexico; Toquepala, Peru; Kidston, Australia; Ylojarvi, Finland); (3) $\text{Cu}\pm\text{Mo}$ porphyry deposits (e.g., Island Copper, Canada; Yerington, U.S.A.; El Salvador, Chile; Bajan-Ula, Mongolia); (4) Au veins (e.g., Meadow Lake, U.S.A.; Rosario, Bolivia); (5) U veins (e.g., Beiras, Portugal; Cucma, Slovakia); and (6) Pb-Zn veins and replacements (i.e., Helena, U.S.A.). The many occurrences of tourmaline recorded in these diverse types of hydrothermal ores reflect the important role played by boron in mineralizing systems. It should be emphasized, however, that on a global basis most metalliferous ores lack associated tourmaline, and that tourmalinites and other tourmaline concentrations are generally unrelated to hydrothermal ore deposits.

Tourmalinites typically form stratabound to locally stratiform (bedded) accumulations of abundant (>15 volume percent) tourmaline within metasedimentary and metavolcanic rock sequences. Ages of tourmalinites range from Archean to Permian, with most occurring in Proterozoic and early Paleozoic terranes. Characteristically the tourmalinites are in rift-related clastic metasediments, with or without associated metabasalts; related lithologies may include chert, iron formation, and coticule (spessartine-quartz rock). The tourmaline commonly occurs in monomineralic layers or laminae intercalated with quartz, although some tourmalinites also contain appreciable feldspar, garnet, mica, chlorite, carbonate, apatite, and/or graphite. Typical thicknesses of the tourmalinites are <1 m; several are tens of meters thick. In certain areas tourmalinites are clearly deformed by one or more stages of folding, indicating the introduction of B prior to some if not all deformational events, although the exact timing of B introduction is generally elusive due to the common recrystallization of tourmaline during greenschist- to amphibolite-facies metamorphism.

Grain sizes of the tourmaline vary from very fine grained (<0.1 mm) in sub-greenschist-grade metamorphic terranes to coarse grained (>1 cm) in most amphibolite- and granulite-facies terranes; grain size generally increases with metamorphic grade. Individual tourmaline crystals commonly display optically and compositionally distinct growth zones, chiefly defined by variations in $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ ratios and/or Ti contents. Compositions of tourmalines in hydrothermal ores range widely from near end-member schorl (Na-Fe^{2+}) almost to end-member dravite (Na-Mg), typically with minor proportions of the uvite (Ca-Mg) and X-site vacancy end-members; ferric iron in these tourmalines is generally low, although exceptions occur in some deposits. Li contents are negligible (<100 ppm) except in tourmalines from some granitoid-related deposits. The varying compositions of the tourmalines record the chemistry and water/rock ratios of the hydrothermal fluids, temperatures and pressures during tourmaline formation, chemical equilibria among coexisting minerals, and for metamorphosed occurrences, sulphide-silicate reactions between tourmaline and associated Fe-sulphide minerals. Recent studies suggest that coarse tourmaline in massive sulphide deposits that shows delicate growth lamellae and complex oscillatory zoning (e.g., Ore Knob Cu deposit, U.S.A.) formed by infiltration metasomatism during regional metamorphism.

The formation of tourmalinites and abundant tourmaline by hydrothermal processes requires deposition from B-bearing fluids at elevated temperatures (~200-500°C) under relatively low pH (<6) conditions, in which the hydrothermal fluids replace permeable aluminous sediments or volcanic rocks, or their metamorphosed equivalents. An exception is found in some high-temperature granitoid-related deposits and some syn-metamorphic veins where tourmaline probably precipitated directly from a fluid that contained all of the necessary components, including Al. For the other more common occurrences of tourmalinite and tourmaline in hydrothermal deposits, the B-bearing fluid apparently obtained Na, Ca, Fe, Mg, Al, and Si from the local host rocks by preferential replacement of clays, feldspars, or other aluminous minerals during metasomatic introduction of B into unconsolidated sediments or lithified rocks (e.g., rhyolite tuff). Evidence for this process comes from detailed whole-rock geochemical studies of tourmalinites and unaltered (including B-poor) metasedimentary and metavolcanic host rocks at Broken Hill (Australia), Sullivan (Canada), Elizabeth (U.S.A.), and the Cinco Villas massif (Spain) where the tourmalinites and host rocks show similar compositional trends for most major and trace elements (including REE) that reflect inheritance of these elements from the original protoliths.

Mass-balance calculations normalized to Al show that relative chemical changes during the formation of tourmalinites generally include major introduction of B and quantitative loss of K, with local minor enrichments of Fe, Mg, and/or Mn, and variable depletion of Na and Ca. Data for trace elements show conservative behavior for high field strength and related elements (Ti, Cr, Nb, Ta, Th, Zr, Hf) and most REE, although the light REE (La, Ce, Nd) may be enriched or depleted locally under high water/rock conditions, such as in the feeder zones of proximal sulphide deposits (e.g., Sullivan, Canada) where large mass changes take place. Tourmalinite formation in syngenetic-exhalative deposits probably involved reaction of B-bearing fluids in saline brine pools with underlying aluminous sediments on or near the seafloor, and not by direct precipitation of tourmaline from the brine fluids owing to the low solubility of Al in such low temperature (<200°C) fluids. In contrast, tourmalinites in deposits of diagenetic or metamorphic origin formed metasomatically from B-bearing hydrothermal fluids that moved laterally and/or upward through sedimentary, volcanic, or metamorphic rock sequences, depositing tourmaline where physicochemical parameters (e.g., pH <6) and bulk compositions (e.g., high Al and high Fe±Mg) were favorable.

Stable isotope data for oxygen ($\delta^{18}\text{O}$), hydrogen (δD), boron ($\delta^{11}\text{B}$), and silicon ($\delta^{30}\text{Si}$) in tourmaline from stratabound deposits provide important constraints on tourmaline-forming processes and on sources of these components. The $\delta^{18}\text{O}$ and δD data record the dominant contribution of modified seawater in forming tourmalines in volcanogenic and sedex-type sulphide deposits, with a major overprint imposed by hydrogen isotope exchange with metamorphic fluids during postore recrystallization. A large range of $\delta^{11}\text{B}$ values measured in tourmaline from stratabound deposits and barren (non ore-related) tourmalinites documents a

spectrum of boron sources that includes clastic and local carbonate sediments, seawater, felsic volcanic rocks, crustal (basement) rocks, and marine and non-marine evaporites. Recent $\delta^{11}\text{Si}$ data suggest that tourmalinites associated with stratiform ores (e.g., Sullivan, Canada) contain a significant component of hydrothermal silicon, in addition to that inherited from detrital quartz in clastic sedimentary protoliths. Consideration of the great diversity of geologic settings for tourmalinites indicates that the responsible B-bearing fluids were generated through a variety of processes, including submarine-hydrothermal leaching, basin dewatering, metamorphic devolatilization, magmatic exsolution, and anatexic melting.

The empirical association of tourmaline with many types of hydrothermal ore deposits provides a first-order prospecting guide in many geologic terranes. In a reconnaissance exploration program, an abundance of tourmaline in stream sediment (panned concentrate) or soil samples may be used to suggest the former presence of B-rich hydrothermal deposits, although such tourmaline could also reflect barren occurrences in or near evolved granitic plutons or in metaevaporite sequences. The presence in tourmaline-rich panned concentrate samples of sulphide minerals, gold, or scheelite, for example (as separate grains or intergrowths with tourmaline), clearly is significant for exploration. Because major-element compositions of tourmalines vary widely within and among different deposit types, contents of Fe, Mg, Na, Ca, and their respective ratios, cannot be rigorously used for prospecting purposes. However, the occurrence of abundant Mg-rich tourmaline (dravite±uvite) in metamorphic terranes that lack metacarbonate units or metaevaporites is nevertheless a valuable exploration guide, because such tourmalines record either the involvement of Mg-rich hydrothermal fluids or widespread metamorphic sulphide-silicate reactions (or both). Trace element contents in tourmaline separates obtained from outcrops, drill cores, or panned concentrates can also be useful in mineral exploration, determined either on bulk samples or by in situ microbeam techniques such as proton microprobe or laser ablation ICP-MS. Recent proton microprobe analyses of inclusion-free areas in tourmalines from massive sulphide deposits show that proportions of base metals (Cu, Pb, Zn) in the tourmalines are very similar to those in the associated ores. In particular, tourmalines that have high contents of Cu (>30 ppm) and Pb (>50 ppm), plus low Zn/Fe ratios (<0.05) are noteworthy for being from the vicinity of very large sulphide deposits (e.g., Kidd Creek, Canada; Broken Hill, Australia).

EL MAGMATISMO DEL CRETÁCICO SUPERIOR EN LA CUENCA VASCO – CANTÁBRICA

Manuel Carracedo Sánchez y Francisco José Larrea Bilbao

Dpto. de Mineralogía y Petrología, Fac.de Ciencias, U.P.V./E.H.U. Apto 644, 48080 Bilbao

Introducción

Desde el Triásico al Cretácico se desarrolla en la Tierra una intensa actividad volcánica, relacionada con fracturas de escala litosférica que afectan a las masas continentales reunidas en el continente Pangea. En este contexto, en relación con los procesos que conducen a la creación y expansión del Atlántico Norte y más concretamente a la apertura del Golfo de Vizcaya, se enmarca la actividad volcánica submarina que se desarrolla durante el Cretácico superior en la Cuenca Vasco–Cantábrica. Al mismo tiempo que se forman los depósitos turbidíticos y pelágicos de edad Albiense a Santiense, se desarrolla un vulcanismo submarino, mayoritariamente básico y alcalino, cuyos productos se depositan intercalados con los sedimentos marinos que en ese momento se estaban depositando en la Cuenca.

Marco geológico: la Cuenca Vasco–Cantábrica

La Cordillera Vasco–Cantábrica, sector occidental de la Cadena Alpina Pirenaica, está formada fundamentalmente por materiales sedimentarios que se depositan durante el Mesozoico y Terciario en la Cuenca Vasco–Cantábrica. La evolución deposicional y tectónica de esta Cuenca está controlada por los movimientos transcurrentes–distensivos, desarrollados entre el Triásico y el Campaniense, que desplazan hacia el sur, con rotación antihoraria y movimiento inicialmente hacia el SO (Triásico a Aptiense superior) y finalmente hacia el SE (Aptiense superior a Santiense), la Placa Ibérica, separándola de la Europea y creando del Golfo de Vizcaya. Durante el Maastrichtiense y el Paleoceno la Península Ibérica inicia un desplazamiento hacia el NE a favor de un límite de placas convergente. Los movimientos compresivos se prolongan hasta el Mioceno medio, originando una cadena de plegamiento polifásico (1).

El Magmatismo del Cretácico Superior

Los materiales ígneos afloran, intercalados o intruidos en sedimentos de edad Cretácico, fundamentalmente en el Sinclinatorio de Vizcaya, en el Dominio del Arco Vasco (2; Figura 1).

Dataciones micropaleontológicas realizadas en los materiales sedimentarios intercalados (3, 4, 5) y dataciones radiométricas K/Ar efectuadas sobre diques (6) asignan al vulcanismo una edad comprendida entre la parte inferior del Albiense superior y el Santiense (K/Ar: 104 y 83 Ma).

La actividad magmática está representada por materiales volcánicos e intrusivos de composición basáltica y, en menor medida, traquítica. Los productos volcánicos son mayoritariamente coladas vesiculares, de tipo pillow-lava o tabulares masivas (a veces con disyunción columnar y/o paralela) y depósitos volcanoclásticos resedimentados syn-eruptivos, pero también hay materiales autoclásticos y piroclásticos. Intruidos en las secuencias volcano-

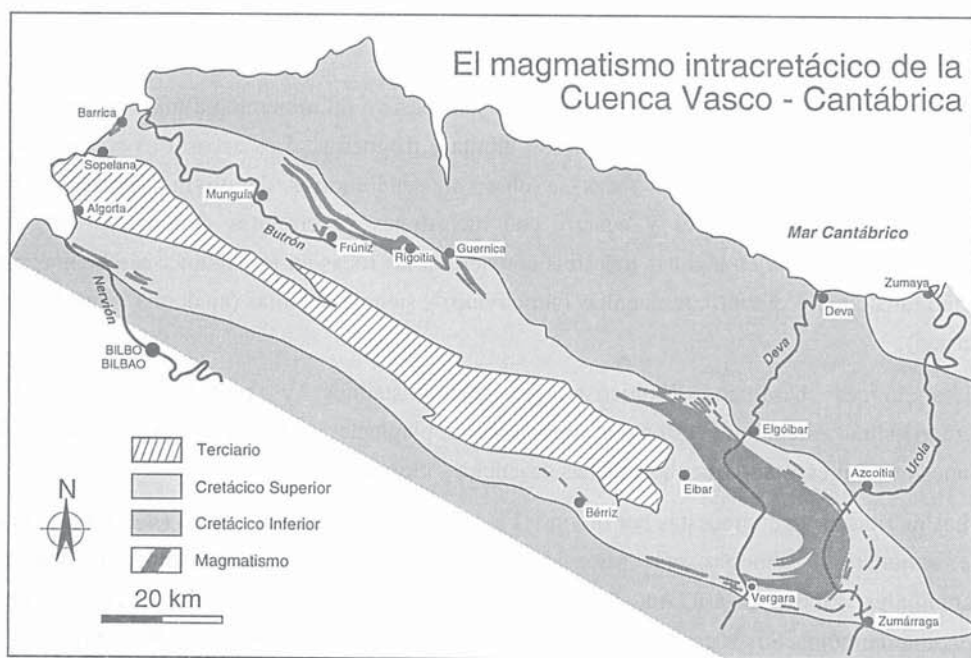


Figura 1. Localización del magmatismo del Cretácico superior en la Cuenca Vasco-Cantábrica.

sedimentarias afloran diques y pequeñas masas ígneas (stocks, lacolitos, sills) formados por gabros, doleritas, basaltos y, a veces, teschenitas y picritas (7, 8, 9, 10, 11, 12).

El análisis de las facies pone en evidencia el carácter submarino y poco profundo del vulcanismo, por debajo de 700-800 m (7, 10, 11, 12, 1). Los episodios volcánicos tienen un máximo desarrollo en zonas de alto sedimentario, delimitadas por accidentes tectónicos de dirección N30-60E y N120-150E (5) que configuran unas estructuras tipo "seamount", a partir de las cuales se desplazan corrientes de turbidez nutridas fundamentalmente por material volcánico (13, 14).

Litología y mineralogía

El magmatismo de la Cuenca Vasco-Cantábrica está constituido por basaltos (s.l.) y traquitas, gabros, doleritas, teschenitas y picritas (7, 8, 9, 10, 11, 12, 1).

Los basaltos son normalmente amigdalares y están constituidos fundamentalmente por clinopiroxeno (diópsido-augita) y plagioclasa. Magnetita, apatito y titanita son los minerales accesorios habituales. Las amigdalas están ocupadas por una amplia variedad de minerales: calcita, clorita, epidota, albita, ceolitas, prehnita, pumpellita, etc.

Las traquitas están constituidas por escasos fenocristales milimétricos de feldespatos alcalinos o plagioclasa, incluidos en una matriz traquítica constituida también por feldespatos. Los máficos

son muy escasos y están representados por biotita, anfíbol verde (hastingsita), aegirina y arfvedsonita.

Las rocas intrusivas son gabros, microgabros y diabasas. La mineralogía más frecuente está representada por augita, plagioclasa, anfíbol, biotita y magnetita. Los accesorios son ilmenita, apatito y titanita. En algunas rocas se observan pseudomorfos de olivino, formados por serpentina, clorita, carbonatos y cuarzo, con inclusiones de cromitas aluminosas (10). La presencia de analcima en algunas muestras convierte a las rocas en teschenitas: teschenitas con olivino (analcima + olivino), teschenitas (sin olivino) y sienoteschenitas (analcima + feledespato potásico).

Los diques basálticos (holocristalinos microcristalinos y porfídicos con matriz microcristalina) están compuestos por clinopiroxeno, plagioclasa, opacos, titanita y apatito. En algunos casos presentan vesículas rellenas de calcita y clorita.

Las picritas están compuestas por olivino (Fo_{90-88} ; 70 % modal) idiomorfo (< 1.5 mm) como fase cumulate y clinopiroxeno (diópsido-salita) poiquilítico (hasta 2 mm) en posición intercumulus. La plagioclasa (An_{80-50}) y la magnetita son minerales accesorios de cristalización tardía intercumulus. Son rocas básicas ($SiO_2 = 52\%$), ricas en Fe ($Fe_2O_3(t) = 11\%$) y Mg ($MgO = 23\%$), con contenidos bajos en $Na_2O + K_2O$ (1-2 %) y pobres en Al ($Al_2O_3 = 7\%$) (12).

Las rocas, tanto efusivas como intrusivas, están afectadas por importantes transformaciones mineralógicas que se traducen en el reemplazamiento de las fases ígneas primarias o en la ocupación de vesículas y fracturas por minerales de baja temperatura. Los minerales neoformados son albita, adularia, clorita, mica blanca, calcita, titanita, hematites, pumpellita, prehnita, epidota y, más raramente, ceolitas (analcima, laumontita) y granate (10). Estas transformaciones metamórficas (¿hidrotermalismo submarino o evento térmico regional cretácico?) han sido adquiridas a temperaturas de $\approx 200\text{ }^\circ\text{C}$ y a presiones débiles, posiblemente <1 kbar, en el límite entre la facies ceolita y prehnita-pumpellita, en un ambiente estático, en ausencia de toda deformación penetrativa, y en presencia de fluidos que, a partir de las medidas de isótopos de oxígeno, parecen estar constituidos esencialmente por agua de mar (10).

Naturaleza del vulcanismo

A pesar del retrometamorfismo que sufren los productos volcánicos, el carácter típicamente alcalino de estas rocas está confirmado en base a: i) la presencia de una asociación bimodal de rocas basáltico-alcalinas y traquitas, ii) la aparición de rocas subsaturadas como las teschenitas, iii) la existencia de minerales típicos de las series alcalinas (diópsido, salitas ricas en Fe y Ti, kaersutita, aegirina, arfvedsonita, analcima,...), iv) los contenidos elevados en TiO_2 y Na_2O y la casi ausencia de enriquecimiento en Fe, v) la geoquímica de elementos traza: $Th/Ta = 1$, $Ta/Tb > 5$, $Ta/Hf = 1$ y vi) la importante fraccionación de los espectros de REE, muy enriquecidos en LREE (La, Ce de 100 a 200 veces condrito) frente a las HREE (10 a 20 veces condrito) (11, 13, 10, 12, 15).

Las relaciones isotópicas de Nd y Sr y los datos geoquímicos confirman el cogenetismo entre basaltos y teschenitas (10). La fuente mantélica, similar a la fuente de los basaltos de isla oceánica, está probablemente localizada bajo la litosfera y enriquecida en LREE en el momento de la fusión parcial, con una relación $(La/Yb)_n$ próxima a 5 (10, 16). Las traquitas derivan de la cristalización fraccionada de los basaltos (10, 17, 15).

Marco Geodinámico

El magmatismo cretácico de la Cuenca Vasco-Cantábrica está relacionada con la formación del Atlántico Norte e íntimamente ligado a los procesos que condicionan la apertura del Golfo de Vizcaya y el desplazamiento antihorario de Iberia hacia el SE, entre 110 y 85 Ma (18, 10).

Los productos volcánicos submarinos son la expresión más occidental de la provincia alcalina cretácica ligada a la zona de rift nord-pirenaica (10). Este ámbito puede corresponder a una zona de falla transformante cretácica de escala litosférica, situada entre las placas Europea e Ibérica, en la cual se apoya la deriva con movimiento senestro y rotación antihoraria de Iberia (Aptiense terminal-Campaniense). Localmente se producen situaciones extensionales y de adelgazamiento crustal que implican la superposición de un ambiente de rift sobre el contexto general de tipo transformante (19, 20, 15).

Esta situación geodinámica permite encuadrar los dos grupos de hipótesis que se han propuesto para situar el magmatismo del Cretácico de la Cuenca Vasco-Cantábrica en un marco geotectónico concreto (Figura 2): i) una zona de rift en corteza continental (21, 22, 12, 13, 14) y ii) una zona de falla transformante (18, 12).

La relación entre las variaciones de las tasas de fusión en el conjunto del magmatismo pirenaico cretácico y las variaciones espaciales y temporales de la dinámica regional a lo largo de la zona de rift nordpirenaica sugiere un modelo que implica situaciones distensivas y transformantes (15):

- El primer ciclo magmático, Albiense-Cenomaniense, representado en el conjunto de la cadena pirenaica, presenta las tasas de fusión más elevadas y corresponde a una fase de apertura (extensión) máxima. Este vulcanismo es similar al de la fosa del Jordán, relacionado con una transformante con desplazamiento senestro y rotación antihoraria de las placas que separa. La presencia de rocas con tasas de fusión más elevadas en el sector vasco, unido a la existencia de rocas diferenciadas por cristalización fraccionada (traquitas), sugiere una mayor extensión en este sector con la implantación de un contexto de rift continental con distensión N-S.

- El segundo ciclo, de edad Santiense, representado únicamente en el País Vasco posee unas tasas de fusión más débiles y marca una fase de menor apertura (extensión). Este segundo ciclo es similar al de la serie reciente del Bass Languedoc, relacionado con la prolongación en dominio continental de una hipotética falla transformante. Un contexto geodinámico similar sería aplicable al Sinclinorio de Vizcaya en el Santiense.

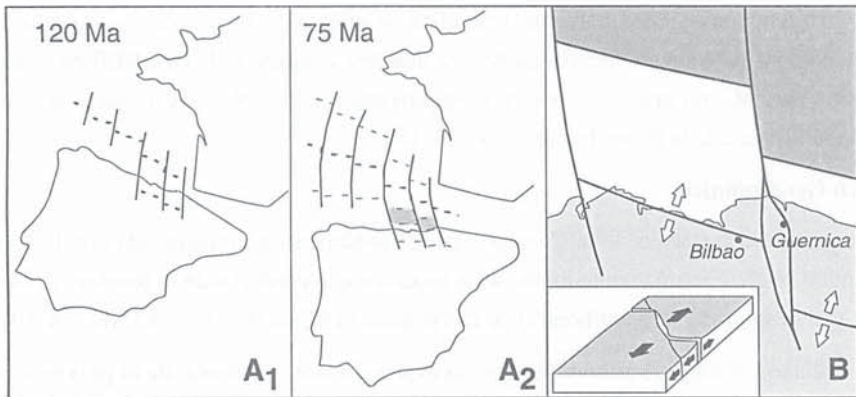


Figura 2. Marco geotectónico en el que se sitúa el magmatismo cretácico de la Cuenca Vasco-Cantábrica (tomado y modificado de 18).

Referencias

- (1) Ente Vasco de la Energía (1985). Mapa Geológico del País Vasco, E: 1/100.000, 345 pp.
- (2) Feuillée, P. y Rat, P. (1971). Notas y Comun. IGME, 69: 251-254.
- (3) Jerez, L. (1968). Bol. Geol. Min. LXXIX: 135 - 137.
- (4) Lamolda, M.A.; Mathey, B.; Rossy, M.; Sigal, J. (1983). Estudios Geol., 39: 151 - 155.
- (5) Castañares, L.M.; Robles, S. y Vicente Bravo, J.M. (1997). Geogaceta, 22: 43-46.
- (6) Montigny, R.; Azambre, B.; Rossy, M. y Thuizat, R. (1986). Tectonophysics, 129: 257-273.
- (7) Rossy, M. (1969). C.A. Acad. Sc. Paris, 269: 542-544.
- (8) Rossy, M. (1970). C. R. Acad. Sc. Paris, 270, pp 255 - 257.
- (9) Rossy, M. (1974). Bull. Soc. geol. Fr., XVI: 43 - 69.
- (10) Rossy, M. (1988) Tesis Doctoral. Université de Franche - Comte, 368 pp.
- (11) Cuevas, J.; Garrote, A. y Tubía, J.M. (1981). Munibe, Soc. C. Aranzadi, 1 - 2: 1 - 20.
- (12) Sánchez Carretero, R.; Carracedo, M.; Eguiluz, L.; Arostegui, J.; Ortega, A.; Lago, M.L.; Llanos, H.; Contreras, M.C.; Labarta, C.; Larrea, A.; Zuazo, J.A. (1991).- Mem. Mapas geol. a escala 1:200.000 de Bilbao y Bermeo". ITGE.
- (13) Meschede, M. (1985). N. Jb. Geo Palaont. Mh., 2: 115-128.
- (14) Meschede, M. (1987). Geol. Rundschau 76/2: 567-577.
- (15) Cabanis, J.A. y Le Fur Balouet, S. (1990). Bull. centre Rech. Explor.- Prod. Elf-Aquitaine 14, 1: 155-184.
- (16) Rossy, M.; Azambre, B. y Albarède, F. (1992). Chemical Geol., 97: 33-46.
- (17) Azambre, B.; Rossy, M. y Albarède, F. (1992). Eur. J. Mineral, 4: 813-834.
- (18) Boess, J. y Hoppe, A. (1986). Geol. Rundschau 75/2: 353-369.
- (19) Le Pichon, X.; Bonin, J.; Francheteau, J. y Sibuet, J.C. (1971). Histoire structurale du Golfe de Gascogne I. Technip ed., Paris, 1-44.
- (20) Mattauer, M. (1985). C.R. Acad. Sc. Paris, 300: 71-74.
- (21) Souquet, P.; Biltz, M.; Canerot, J.; Debroas, E.J.; Peybernes, B. y Rey, J. (1975). C.R. Acad. Sci., Paris, T. 281: 609-612.
- (22) Azambre, B. y Rossy, M. (1976). Bull. Soc. Geol. France 18: 1725-1728.

EL GRANITO BERTRAB (ANTÁRTIDA OCCIDENTAL): UN CUERPO ERUPTIVO DE MIL MILLONES DE AÑOS

R. D. Acevedo (1), E. Linares (2), M.L. Valín-Alberdi (3), H.A. Ostera (2) y A. Martín-Izard (3)

(1) Centro Austral de Investigaciones Científicas. Av. Malvinas s/n°. 9410. Ushuaia. Tierra del Fuego. Argentina.

(2) Instituto de Geocronología y Geología Isotópica. P. INGEIS. C. Universitaria. 1428. Buenos Aires. Argentina.

(3) Universidad de Oviedo. Departamento de Geología. Arias de Velasco s/n°. 33005 Oviedo. Asturias.

El nunatak Bertrab emerge sobre la Barrera de Hielo, frente a Bahía Vahsel, en el Mar de Weddell, Antártida. Sus coordenadas geográficas son 77° 52' 29" latitud S y 34° 37' 36" longitud O. Constituye, junto a los nunataks Moltke (78° 01' S; 35° 07' O) y Littlewood (77° 52'; 34° 19' O), los únicos afloramientos rocosos en una vasta superficie de miles de km² de hielos permanentes.

Está compuesto principalmente por un cuerpo eruptivo denominado Granito Bertrab (Toubes 1983) o Granófono Bertrab (Gose *et al.* 1997) que constituye, aparentemente, la cúpula emergente de una entidad de mayores dimensiones, sin relaciones geológicas conocidas con su encajante debido a la cobertura de hielo. El mayor de los afloramientos que lo integran, sobre el cual está construida la base argentina Belgrano II, presenta una forma ovalada y su perímetro visible, variable según la temporada, es de unos 640 m. Se trata de una roca de composición granítica, con facies de granófono, la cual es cortada por un cortejo de diques leucocráticos (aplitas y venas de cuarzo) y melanocráticos.

El color de la entidad granítica en superficie es gris blanquecino a rosado, llegando incluso hasta rojo intenso. En muestra de mano se distingue una diversidad textural que va del grano fino al grueso, con facies porfídicas también de variada granulometría. Al microscopio la textura es granuda hipidiomorfa inequigranular, con desarrollo de textura gráfica y granofídica. Su composición es de cuarzo, feldespato potásico ($Or_{75}Ab_{23}An_2$), plagioclasa ($Ab_{75}An_{23}Or_2$) y biotita. Como minerales accesorios hay magnetita y circón, algo de apatito, titanita y epidota, y, como material de alteración incipiente, anfíbol (actinolita), cloritas (de Fe-Mg) y albita.

Los diques oscuros están representados por rocas con texturas desde intergranular a subofítica, a porfídica, de color gris oscuro a negro, de aspecto masivo, con fenocristales de labradorita ($An_{59}Ab_{40}Or_1$), andesina (ocasionalmente como antiperititas), y feldespato alcalino potásico micropertítico y microantiperfítico en disposición fluidal u ocasionales megacristales de feldespato de hasta 8 cm de largo. Al microscopio se aprecia en general una textura porfídica sobre una matriz subofítica. La pasta, que constituye hasta un 90% del volumen en las muestras observadas, tiene una textura intergranular a subofítica y está composicionalmente representada por tablillas idiomorfas de labradorita y andesina y relictos de un clinopiroxeno ($Wo_{43}En_{34}Fs_{23}$), anfíbol (principalmente magnesio-hornblenda, actinolita y ferro-hornblenda), biotita y clorita, con cantidades variables de minerales opacos (ilmenita, ocasionalmente rica en Mn ($Fe_{0,63}Mn_{0,37}$)TiO₃, y, en menor cantidad, piritita), titanita y apatito. Como minerales de alteración hay carbonato, cuarzo, flogopita $K(Fe^{+2}_{0,34}Mg_{0,66})_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ y una masa oscura indeterminable producto de la destrucción de los minerales fémcicos.

El dique de aplita es muy síliceo, de color pardo, con algunos cristales de feldespato potásico de pequeño tamaño que le dan a la roca un aspecto fenoriolítico. Como minerales accesorios contiene magnetita, rutilo y apatito. Su espesor es de unos pocos cm y la textura de la pasta es sacaroidal. Se interpreta como un producto de soluciones residuales del magma granfítico.

El Granito Bertrab muestra un alto contenido de sílice (73-74%), altos valores de K₂O (4,1-

7,8%) y Na₂O (hasta 4,35%), y bajos contenidos de CaO (0,3-1%).

La composición química de los diques melanocráticos corresponde a basaltos s.l.

La vinculación genética entre el Granito Bertrab y su cortejo de diques queda evidenciada por el estudio geocronológico Rb/Sr de Eastin y Faure (1971), en el que se demuestra la coetaneidad de las diferentes facies litológicas. La baja relación inicial ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0.7042) de la unidad sugiere una derivación mantélica, con escasa o nula contribución cortical, constituyendo el Granito Bertrab un diferenciado extremo de magmas parentales con afinidades basálticas.

El estudio geocronológico del cuerpo granítico, por el método de K/Ar sobre roca total, arrojó una edad de 996 ± 40 Ma. Asimismo, utilizando los datos analíticos de las cinco muestras del nunatak Bertrab presentadas por Eastin y Faure (1971), se recalculó la edad propuesta por dichos autores (1.001 ± 16 Ma) empleando los nuevos valores de la constante de desintegración del ⁸⁷Rb y diferentes modelos para la construcción del diagrama isocrónico. Dicha isocrona dió una edad de 971 ± 8 Ma, mientras que la propia, excluyendo los datos analíticos del miembro aplítico, es de 992 ± 12 Ma. En ambos casos se utilizaron los modelos York y Williamson. Las edades definidas para las dos isocronas Rb/Sr son concordantes entre sí y también con el valor hallado por medio de la datación K/Ar, lo que lleva a una edad media de 985 ± 10 Ma.

La concordancia de ambos métodos refleja un rápido enfriamiento y la ausencia en la región de eventos posteriores como la Orogenia Ross, que ha modificado en otras áreas las edades K/Ar.

Conclusiones

a) La edad del Granito Bertrab y su cortejo de diques es similar, con un valor medio de 985 ± 10 Ma, que lo ubica cronológicamente en el Mesoproterozoico alto. La relación inicial ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de 0.7042 indica un origen profundo, sin contaminación cortical.

b) La asociación con los diques riolíticos es una fuerte evidencia no sólo del emplazamiento simultáneo sino también de la conexión genética entre el magma granítico y el basáltico.

c) El cortejo de diques se asemeja a un emplazamiento "central" en el sentido de Rock *et al.* (1988) consistente con la geoquímica que los caracteriza como basaltos l.s.

d) El relajamiento progresivo de la corteza con el tiempo favorece la profusión de la intrusión de los diques durante los últimos estadios del ciclo magmático. El Granito Bertrab tiene las características de un emplazamiento postectónico pasivo. Esto es consistente con su asociación temporal tardía a uno de los picos de actividad magmática en territorio antártico (1.050 Ma) señalado por Grikurov *et al.* (1982), que lo vincularía temporalmente a una fase magmática postrera de la orogenia Grenvilliana producto de la formación del supercontinente de Rodinia aunque no necesariamente relacionado a Laurentia.

Agradecimientos: Se debe a la Dirección Nacional del Antártico y al Instituto Antártico Argentino la posibilidad de haber accedido a tan lejanos confines, al Instituto de Geocronología y Geología Isotópica del Conicet de la Republica Argentina por las dataciones radiométricas, y al Servicio de Microsonda Electrónica de la Universidad de Oviedo por los microanálisis químicos cuantitativos.

Referencias

- Debon, F. y Le Fort, P. (1988). Bull. Mineral. 111, 493-510.
Eastin, R. y Faure, G. (1971). J. Geol. 79(2), 241-245.
Gose, W.A. *et al.* (1997). J. Geophys. Res. 102, 7887-7902.
Grikurov, G.E. *et al.* (1982). En "Granitic complexes in Antarctica". Campbell C. (ed.). Antar. Geosc.
Rock, N.M.S. *et al.* (1997). Mineral. Mag. 61, 295-321.
Toubes, R.O. (1983). Contribución N° 296. Instituto Antártico Argentino. Buenos Aires, Argentina.

MINERALOGÍA DE ARCILLAS Y ESTRATIGRAFÍA SECUENCIAL EN SERIES DETRÍTICAS CARBONATADAS. EJEMPLO DEL OLIGO-AQUITANIENSE DE LA ALTA CADENA (ZONAS EXTERNAS, CORDILLERA BÉTICA).

Francisco Javier Alcalá-García (1), Jorge Martínez-Gallego (1), Alberto López-Galindo (2) y Manuel Martín-Martín (1,3)

(1) Departamento de Estratigrafía y Paleontología. Univ. Granada. Facultad de Ciencias, 18071 Granada (España).

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Univ. Facultad de Ciencias, 18071 Granada (España).

(3) Laboratoire de Géologie Sédimentaire y Paléontologie. Univ. Paul-Sabatier. 39 allées Jules Guesde, 31062 Toulouse (Francia).

Numerosos han sido los estudios que han tratado sobre la aplicación de la mineralogía de arcillas al campo de la Estratigrafía Secuencial, sobre todo en series potentes de carácter siliciclástico asociadas a rifting, con cambios tectónicos rápidos y fácilmente detectables. Por el contrario, este tipo de estudios en series detríticas carbonatadas de plataforma en un ambiente de tectónica compresiva, donde dichos procesos son más constantes y menos intensos, es un campo nuevo dentro de la Estratigrafía Secuencial. La relación entre estas dos técnicas ha proporcionado un mejor entendimiento de las características sedimentarias de dichos ambientes, que hasta ahora no habían podido ser estudiados con una óptica mayor. Esta metodología puede proporcionar datos tanto cuantitativos como predictivos, así como una visión más acertada de la posición que las series debieron ocupar respecto a las áreas fuentes que las proveían de sedimentos.

La diferenciación de las distintas secuencias deposicionales en las que se divide el registro sedimentario de una cuenca debe relacionarse, sin duda, con los diferentes cortejos y aportes mineralógicos que a ella llegan. De igual forma, para similares cortejos sedimentarios, su evolución mineralógica debe ser similar, pudiendo ser, en este caso, indicativa de su evolución sedimentaria.

Si bien la Estratigrafía Secuencial en sedimentos de tipo carbonatado persigue la diferenciación, dentro de los cortejos sedimentarios (*system track*, ST), de sus respectivos cortejos de bajo nivel marino (*Low system track*, LST), cortejos de ambiente transgresivo (*transgressive system track*, TST), cortejos de alto nivel marino (*High system track*, HST) y máximo nivel marino (*maximun flooding surface*, mfs), es necesario crear una relación mineralógica a partir de la asociación mineral típica obtenida de las series, o de la cuenca estudiada, que permita diferenciar dichos cortejos sedimentarios, o incluso afinar más en divisiones menores y más precisas que las realizadas únicamente mediante los datos de campo.

A partir de la asociación mineral obtenida en el Terciario de la Alta Cadena, dominio geológico localizado en las Zonas Externas Béticas, compuesto por esmectita + illita + interestratificados I/S ± caolinita ± paligorskita ± clorita, se ha elegido la relación esmectita + caolinita / illita por ser la menos afectada por variaciones composicionales del área fuente o mecanismos tectónicos que la pueda modificar sustancialmente, una vez comprobado la

naturaleza heredada a partir del propio Subbético Interno. Dicha relación está controlada, por tanto, por el comportamiento hidrodinámico de las arcillas, marcando realmente valores de distalidad y proximalidad entre los distintos tramos de las series, así como entre las diferentes series, evidenciado su validez como una curva de variación relativa del nivel del mar, fácilmente correlacionables con curvas generales obtenidas al mismo efecto.

Las variaciones estratigráficas producidas por pequeños y lentos procesos tectónicos compresivos son más fácilmente observables cuanto más fino es el muestreo, pudiendo atribuirles, mediante el estudio mineralógico del volúmen de roca que separan, causas tectónicas y no solamente glacieustáticas. La tediosa y confusa nomenclatura y posteriores interpretaciones que conlleva la utilización de la Estratigrafía Secuencial pueden quedar resueltas utilizando un método que evidencie claramente las distintas variaciones del nivel del mar para cada serie. La integración de éstas curvas de variación del nivel para series cuya área fuente es la misma hace que este método, además de predictivo, permita eliminar interpretaciones, algunas veces erróneas, proporcionando los datos necesarios para una interpretación más acertada de la evolución espacial de las unidades litoestratigráficas, explicar las causas de las interrupciones sedimentarias y obtener los datos relativos a la naturaleza composicional del área fuente.

COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL AZUFRE DE LOS DEPÓSITOS DE TIPO SEDEX DE EDAD SILÚRICA DE LAS MONTAÑAS DE PRADES (SO CATALUÑA)

P. Alfonso (1,2), C. Canet (1), J.C. Melgarejo (1), A.E. Fallick (2)

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

(2) Isotope Geosciences Unit, SURRC, East Kilbride, Glasgow G750QF.

La serie silúrica de las montañas de Prades consta, de base a techo, de las siguientes unidades (Melgarejo, 1992): alternancias de cuarcitas y pizarras negras con sedimentos exhalativos con sulfuros a techo (Llandoveryense); tramos de pizarras negras con diseminaciones de piritita (Ludlowiense-Wenlockiense). El metamorfismo hercínico es regional (en grado muy bajo) y de contacto (desde facies de corneanas piroxénicas hasta corneanas anfibólicas). Los sulfuros del Llandoveryense aparecen en diseminaciones, delgadas capas masivas y vetas. La pirrotita es el sulfuro más abundante. También hay calcopirita, piritita y arsenopiritita; esfalerita, galena, arseniuros de Ni-Co, telururos y seleniuros (de Ag, Bi, Pb) son escasos.

Se analizaron isótopos de azufre en cuatro depósitos (Mt, Ag, M y N), mediante métodos convencionales o mediante extracción por microsonda láser, principalmente en pirrotita y piritita. Los sulfuros de los depósitos Ag y M presentan una composición isotópica de azufre muy homogénea. Tanto para la piritita como para la pirrotita el rango de $\delta^{34}\text{S}$ está entre -11.3 y -7.9 ‰ para Ag y entre -11.2 y -4.6 ‰ para M. Los depósitos Mt y N presentan un rango de valores $\delta^{34}\text{S}$ más amplio: -19.9 a -7.6 ‰ en MT y -11.2 a -9.1 ‰ en N. La piritita se encuentra en el mismo rango, excepto la existente en la parte superior de las pizarras encajantes, que presenta unos valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre 28 y 35 ‰. Estos cristales de piritita están rodeados por otra generación de piritita con $\delta^{34}\text{S}$ menor de 1 ‰. Todos los depósitos presentan el máximo en los valores $\delta^{34}\text{S}$ para la pirrotita a 8‰.

El S en depósitos tipo sedex puede derivar de soluciones hidrotermales y/o por reducción del sulfato del agua del mar; éste, a su vez, puede ser reducido por actividad bacteriana o termoquímicamente. En los depósitos considerados la coincidencia en el máximo para los valores $\delta^{34}\text{S}$ sugiere una fuente común para el S de los cuatro depósitos. El estrecho rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ para algunos depósitos descarta la posibilidad de que el S provenga de la reducción bacteriana del sulfato del agua del mar, a pesar de que los valores de $\delta^{34}\text{S}$ están en concordancia con los que les correspondería para una reducción bacteriana del agua del mar Llandoveryense (28‰, Claypool *et al.*, 1980). El S habría venido con los metales en los fluidos hidrotermales. Este podría proceder de las series infrayacentes (Russell, 1986). Existen en el área series atribuidas al Precámbrico, las cuales también presentan depósitos de sulfuros, con composición isotópica similar a la de los silúricos. Sin embargo, en los depósitos N y Mt hay un amplio espectro de valores $\delta^{34}\text{S}$, ampliándose este espectro hacia los valores más ligeros, los cuales decrecen con la altura estratigráfica, lo cual se podría explicar mediante la mezcla de S hidrotermal y bacteriogénico en estos dos depósitos, los cuales se hallarían en las posiciones más

distales respecto a la zona de alimentación. Este aporte de S bacteriogénico sería más importante con el tiempo y con la distancia al centro emisor. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ anómalamente elevados en las muestras de piritas ludlovienses (28-35 ‰) podría ser debidos a un azufre de origen bacteriogénico que correspondiese a los últimos estadios en una cuenca cerrada (Ohmoto, 1986).

Como se evidencia a partir de las texturas, el metamorfismo produjo abundantes recristalizaciones. No obstante, la variación sistemática de $\delta^{34}\text{S}$ con la altura estratigráfica y el amplio rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ en el depósito Mt (situado en el área de más alto grado metamórfico), indican que no hubo intercambios isotópicos a gran escala durante el metamorfismo. A escala centimétrica existe una composición isotópica del azufre muy uniforme, lo que ha sido evidenciado mediante los análisis realizados con la microsonda láser. Incluso minerales diferentes, formados en diferentes episodios, tienen valores de $\delta^{34}\text{S}$ similares. Esto indica que el reequilibrio isotópico durante el metamorfismo habría tenido lugar a pequeña escala.

Referencias

- Claypool, G.E.; Hollser, W.T.; Kaplan, I.R.; Sakai, H. y Zak, I. (1980): *Chem. Geology.*, 28, 199-260.
- Melgarejo, J.C. (1992): Estudio geológico y metalogénico del Paleozoico del sur de las Cordilleras Costero Catalanas. Mem. 103. ITGE. 605 pp.
- Ohmoto, H. (1986): *MSARev. Mineral.* 16, 491-560.
- Russell, M.J. (1986) In: Andrew, C.J.; Crowe, R.W.A.; Finlay, W.M.; Pennell, W.M. y Pyne, J.F., (eds.): *Geology and Genesis of Mineral Deposits in Ireland.* Irish Assoc. for Econ. Geol., 545-555.

ESTUDIO DE LOS SULFUROS SEDIMENTARIOS EN LOS MATERIALES LUTÍTICOS DE LA CUENCA DE CAMEROS: CARACTERÍSTICAS Y GÉNESIS

J.* Alonso-Azcárate, M.** Rodas, J.R.*** Mas

* Departamento de Geología, Facultad de Ciencias experimentales, La Rábida-Palos de la Frontera, Huelva 21817, Spain.

** Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain.

*** Departamento de Estratigrafía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid e Instituto de Geología Económica del C.S.I.C., Universidad Complutense de Madrid, Ciudad Universitaria, 28040 Madrid, Spain

El estudio de los sulfuros diseminados en los sedimentos de la Cuenca de Cameros es de gran interés ya que estos constituyen una fuente importante de S para la formación de las mineralizaciones de pirita que aparecen en diferentes formaciones de la cuenca (Alonso-Azcárate, 1997; Alonso-Azcárate *et al.*, in press).

La Cuenca de Cameros se halla enclavada en el extremo noroccidental de la Cordillera Ibérica, encontrándose al NW de esta el macizo paleozoico de la Sierra de la Demanda. Se encuentra limitada por las cuencas Terciarias del Ebro al norte y Duero y Almazán al Sur. Puede ser dividida en dos subcuencas de morfología romboidal, Cameros oeste y Cameros este (Mas *et al.*, 1993). Presenta una alta velocidad de subsidencia y tasa de sedimentación acumulándose hasta 9000 m de sedimentos continentales. Las tasas de sedimentación fueron muy diferentes en cada subcuenca: Cameros E tuvo la tasa de subsidencia más alta (c.a. 200m/Ma), mientras que el sector occidental tuvo una tasa de subsidencia mucho menor con unas acumulaciones máximas de sedimentos en las zonas depocentrales de aproximadamente 3000 m (Mas *et al.*, 1993).

La presencia de piritas sedimentarias es común en todos los sedimentos de las diferentes formaciones de la cuenca, concentrándose fundamentalmente en los sedimentos más finos. Se han analizado sedimentos arcillosos, algunos de carácter margoso, del sector occidental y sedimentos cercanos a los yacimientos de pirita del sector oriental. Dentro de los sedimentos arcillosos no mineralizados se han encontrado diseminados en su interior en bajas proporciones diferentes sulfuros (pirita y pirrotita). La pirita se presenta en las muestras como framboides, cristales euhédricos, o sustituyendo las conchas de fósiles, principalmente ostrácodos.

El sector oriental de la cuenca muestra composiciones isotópicas positivas y muy variables para las piritas sedimentarias, con un rango de variación de 2.6 a 19.7 ‰. Estas composiciones isotópicas van a estar condicionadas por las altas tasas de sedimentación en este sector, las cuales van a producir que el sistema se comporte como cerrado rápidamente durante la reducción bacteriana del sulfato y no haya recargas. Esto genera composiciones isotópicas pesadas independientemente del factor de fraccionamiento cinético del proceso.

Sin embargo, en el sector occidental las composiciones isotópicas son mucho más ligeras y constantes (-18 ‰). Esto es debido a que esta zona presenta una tasa de subsidencia tres veces

menor que el sector oriental, lo que hace que el sistema se comporte como abierto y las piritas sedimentarias generadas mediante reducción bacteriana de sulfatos reflejen fraccionamientos cinéticos altos (Schwarcz y Burnie, 1973).

En algunas muestras además de pirita encontramos pirrotita en su composición mineralógica. El valor de $\delta^{34}\text{S}$ de este mineral es siempre más positivo que el de la pirita acompañante. Esta pirrotita se habría generado mediante un proceso de rotura térmica de la pirita sedimentaria (Hall 1986). En este proceso se genera una pirrotita isotópicamente más pesada que la pirita sedimentaria y S reducido con una composición isotópica más ligera que la de la pirita original. El S liberado mediante este proceso es una de las fuentes de S para las importantes mineralizaciones de pirita de la cuenca. Durante el retrometamorfismo se produjo un proceso de retrogradación en algunas muestras que transformó la pirrotita de nuevo en pirita. Las piritas generadas mediante este proceso son isotópicamente pesadas heredando la composición isotópica de la pirrotita, ya que en el proceso de transformación de la pirrotita en pirita no se producen fraccionamientos isotópicos (Hall *et al.*, 1987).

Referencias

- Alonso-Azcárate, J. (1997) Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. pp 544.
Alonso-Azcárate, J.; Rodas, M.; Bottrell, S.H.; Raiswell, R.; Velasco, F. & Mas, J.R. (in press) J. Metamorphic Geol
Hall, A. J. (1986) Min. Mag., 50, 223-229.
Hall, A. J.; Boyce, A. J. y Fallick, A. E. (1987) Chem. Geol. (Iso. Geos. Sec.), 65, 305-310.
Mas, J.R.; Alonso, A.; Guimerá, J. (1993)- Rev. Soc. Geol. Esp., 6 (3-4), 129-144.
Schwarcz, H. P.; Burnie, S. W. (1973). Min. Dep. (Berl), 8, 264-277.

CARACTERIZACIÓN DE LAS BIOTITAS Y MOSCOVITAS DE LOS GRANITOIDES DEL PLUTÓN MORA - GÁLVEZ (TOLEDO).

P. Andonaegui.

Dpto. Petrología y Geoquímica. Fac.CC. Geológicas. Instituto de Geología Económica. CSIC Universidad Complutense Madrid. e-mail andonaeg@eucmax.sim.ucm.es

Los granitos de Mora-Gálvez, localizados al sur de la banda milonítica de Toledo, afloran en un área de unos 780 Km², de forma alargada E-W. Este plutón intruyó a favor de una estructura anticlinal, F-1 hercínica (Diez Balda *et al*, 1990), en materiales metasedimentarios cámbrico - ordovícicos originando en los mismos un metamorfismo de contacto, que alcanzó las facies de las corneanas piroxénicas superpuesto a su vez a un metamorfismo regional de bajo grado (Andonaegui, 1990). La edad de estos granitos, determinada mediante isocrona Rb - Sr en roca total, es de 320 +/- 8 Ma (Andonaegui e Ibarrola, 1987).

Dentro de este conjunto plutónico se han distinguido tres grupos rocosos: granitos de grano grueso (tipo Mora), granitos porfídicos (tipo Gálvez) y una asociación variada de tipos leucocráticos (Andonaegui y Villaseca, 1998).

Su mineralogía es similar en todos ellos con cuarzo, plagioclasa y feldespato potásico como minerales dominantes, biotita y proporciones menores de cordierita (que en algunas facies leucocráticas aparece en nódulos) e ilmenita. Esporádicamente aparece granate en algunos monzogranitos y granodioritas de los tipos Mora y Gálvez, en los que también se encuentra moscovita, aunque este último mineral es más abundante en los leucogranitos. Otros minerales accesorios que aparecen en estas rocas son: andalucita, turmalina (chorlo - dravita), dumortierita, apatito (s.l.), circón, monacita y xenotima.

Todos estos granitos son peralumínicos, aumentando este carácter hacia los términos más diferenciados, indicando sus contenidos en elementos traza que corresponden a rocas generadas en ambientes colisionales. (Andonaegui y Villaseca, 1998).

La biotita de los granitos de tipo Mora - Gálvez (entre 18% a 5% modal), es de color marrón rojizo, ocasionalmente alterada a clorita, presentando numerosas inclusiones de circón, apatito (s.l.), monacita y xenotima. La biotita de los leucogranitos (desde trazas a 2% modal), frecuentemente aparece rodeada por moscovita.

Los resultados analíticos (EPMA) indican que se trata esencialmente de siderofilita, con un contenido de flogopita bajo ($Fe_T / Fe_T + Mg$) en torno a 0.65 en los granitos de tipo Mora - Gálvez y en torno a 0.85 para las micas ferromagnesianas de los leucogranitos. Estas variaciones se deben principalmente a que hay una importante disminución del contenido en Mg de la biotita de los leucogranitos, disminuyendo también el Ti, mientras que el Fe+2 aumenta ligeramente, junto con el Mn.

La moscovita en los granitos de tipo Mora - Gálvez suele ser escasa (desde trazas a 3% modal) y aparece en cristales subidiomorfos de menor tamaño que el resto de los minerales, así como reemplazando a plagioclasa y cordierita. Por el contrario, en los leucogranitos la moscovita es más abundante (entre 3% y 5% modal), con un tamaño similar al del resto de los minerales, en cristales subidiomorfos e idiomorfos que llegan a crecer simplectíticamente con biotita. Incluye apatito (s.l.) y monacita. Estas características texturales indican que mientras la moscovita de los monzogranitos y granodioritas (facies de los tipos Mora y Gálvez) es secundaria, la de los leucogranitos parece de origen magmático.

Las moscovitas presentan una variación similar en cuanto a la relación $Fe_T / Fe_T + Mg$, ya que la de los leucogranitos presenta una relación más alta (0.75) que la de los monzogranitos y

granodioritas (0.45). Este enriquecimiento en Fe va acompañado por un incremento en la cantidad de Mn, Ti y Na, por lo que en el diagrama de Miller *et al.*, (1981) las moscovitas de los leucogranitos quedan proyectadas en el campo de las moscovitas primarias y las de los monzogranitos y granodioritas en el de las secundarias (Fig. 1). El mayor contenido en Na de las moscovitas de los leucogranitos indicaría una mayor temperatura de cristalización, lo cual estaría de acuerdo con su origen ígneo.

La proyección de las micas en el diagrama Al - Si - (Fe + Mg + Mn) indica que las moscovitas no presentan sustituciones de tipo trioctaédrico ni celadonítico. Sin embargo, las biotitas si presentan una ligera sustitución aluminica, que es más marcada en la biotita de los leucogranitos (Fig.2).

Al proyectar conjuntamente los valores medios de la composición química, tanto de biotitas como de moscovitas, en un diagrama Al/ (Na + K + 2Ca) -Fe_T/Fe_T+Mg, se pone de manifiesto que las composiciones de las micas se pueden unir mediante líneas de conjugación que no se cruzan, lo cual indicaría que están en equilibrio químico, independientemente de su origen ígneo o subsolidus.

Las variaciones composicionales encontradas en las micas, fundamentalmente disminución de los contenidos en Mg y aumento de la cantidad de Fe y Mn (que se refleja también en otras fases como la cordierita, (Andonaegui, 1990), indicarían una evolución magmática donde en una primera etapa se formarían monzogranitos y granodioritas con biotita relativamente rica en Mg y pobre en Al, disminuyendo progresivamente el contenido relativo de Mg en el líquido residual y aumentando el de Fe, Al y Mn, llegando así a la cristalización conjunta de moscovita y biotita (rica en Fe) junto con cordierita en los leucogranitos (Speer y Becker, 1992).

Agradecimientos: Los objetivos de este trabajo se incluyen en el proyecto PB96-0661 subvencionado por la DGES.

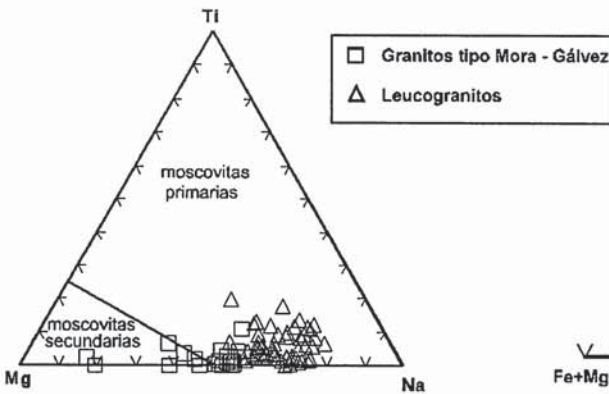


Figura 1

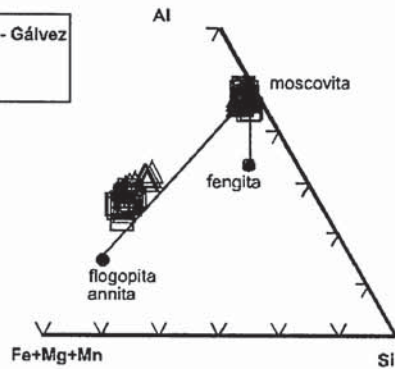


Figura 2

Referencias.

- Andonaegui, P. e Ibarrola, E. (1987). Actas II Congreso de Geoquímica, 109 - 112.
 Andonaegui, P. (1990). Tesis Doctoral, ed. U.C.M. 23/92, 365 pp. Madrid.
 Andonaegui, P. y Villaseca, C. (1998). Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. 94, 17-31.
 Díez Balda, M; Vegas, R. y Gonzalez Lodeiro, F. (1990). En: Premesozoic Geology of Iberia Dallmeyer, R.D. y Martínez García, E.(Eds.) pp. 172-188 Springer-Verlag. Berlín..
 Miller, C.F.; Stoddard, E. F.; Bradfish, L.J y Dollase, W.A. (1981). Can. Mineral. 19: 25 - 34.
 Speer, J.A y Becker, S.W. (1992). Amer. Miner.,77, 821 - 833.

**PREDICCIÓN Y REPRESENTACIÓN DE LA SOBRESATURACIÓN
EN SISTEMAS SOLUCIÓN SÓLIDA-SOLUCIÓN ACUOSA
MEDIANTE DIAGRAMAS TRIDIMENSIONALES $\log \Sigma \Pi - X_{CA} - X_C, AQ$**

J.M. Astilleros y L. Fernández-Díaz

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de CC. Geológicas, Ciudad Universitaria. 28040. Madrid

El equilibrio en sistemas solución sólida-solución acuosa se puede describir mediante el modelo de Lippmann (1980), el cual se basa en la introducción de la variable “producto de solubilidad total”, $\Sigma \Pi$. El diagrama de Lippmann permite establecer la composición de la solución sólida en equilibrio termodinámico con una solución acuosa determinada y representar diversos estados termodinámicos. Sin embargo, no permite estimar con respecto a que términos concretos de la solución sólida se encuentra sobresaturada una solución acuosa ni visualizar el grado de sobresaturación de la solución acuosa con respecto a cualquier término de la solución sólida.

En este trabajo se propone un diagrama alternativo, basado en el modelo de Lippmann, que solventa los problemas mencionados y permite la representación de estados de sobresaturación. Para ello se generaliza el estado de saturación de los miembros finales puros, (Glynn y Reardon, 1990), a todos los términos de la solución sólida. Este estado se define como estado de saturación de cualquier miembro de la solución sólida y se relaciona con el producto de solubilidad total mediante la expresión:

$$\Sigma \Pi_{B_{1-x}C_xA} = \frac{K_{CA}^x * K_{BA}^{(1-x)} * a_{CA}^x * a_{BA}^{(1-x)}}{K_{B,aq}^{(1-x)} * K_{C,aq}^x}$$

donde $\Sigma \Pi_{B_{1-x}C_xA}$ es el valor del producto de solubilidad total de una solución acuosa saturada con respecto a un sólido $B_{1-x}C_xA$, K_{BA} y K_{CA} son los productos de solubilidad de los sólidos puros BA y CA, a_{BA} y a_{CA} son las actividades de los componentes BA y CA en la fase sólida y $X_{B,aq}$ y $X_{C,aq}$ son las fracciones de actividad de B^+ y C^+ en solución acuosa. La representación de $\Sigma \Pi_{B_{1-x}C_xA}$ en el espacio $\log \Sigma \Pi - X_{CA} - X_C, aq$ define una superficie de saturación (figura 1). Cualquier solución acuosa se representará como un punto en el plano $X_C, aq - \log \Sigma \Pi$. La línea paralela al eje X_{CA} que pasa por dicho punto define con respecto a que términos de la solución sólida se encuentra sobresaturada dicha solución acuosa. En la figura 2 la composición de una solución acuosa aparece representada por el punto *a*. El segmento *ac* representa la situación de la solución acuosa *a* con respecto a los distintos términos de la solución sólida. Este segmento corta a la superficie de saturación en el punto *b*. Dicho punto define la composición del sólido con respecto al cual se encuentra saturada la solución acuosa *a*. Los segmentos *ab* y *bc* definen el conjunto de composiciones de la solución sólida con respecto a

cuales la solución acuosa se encuentra sobresaturada y subsaturada, respectivamente. La distancia vertical desde cualquier punto del segmento ac a la superficie de saturación es

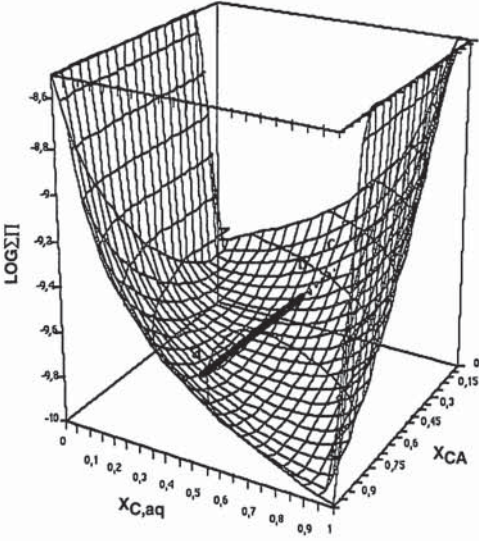


Figura 1

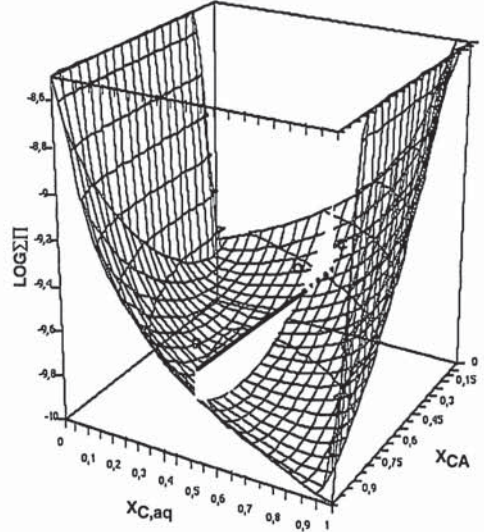


Figura 2

proporcional al grado de sobresaturación o subsaturación de la solución acuosa con respecto a los distintos términos de la solución sólida (fig. 2).

Referencias.

Lippmann F. (1980). Neues Jahrb. Mineral. Abh. 139, 1-25.
Glynn P.D. and Reardon E.J. (1990). Amer. J. Sci. 278, 164-201.

GRANITOIDES SIN-OROGÉNICOS EN EL SECTOR ORIENTAL DEL COMPLEJO ANATÉCTICO DE TOLEDO (ZONA CENTRAL DEL HERCÍNICO IBÉRICO)

L. Barbero.

Dpto de Geología, Facultad C. C. del Mar, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, Cádiz, España

En el Complejo Anatéctico de Toledo (de ahora en adelante CAT) aflora un grupo variado de granitoides peraluminicos parte de ellos claramente ligados al clímax metamórfico hercínico del sector (granitoides anatécticos), y otra parte con caracteres texturales y estructurales que indican un emplazamiento algo previo al citado clímax (granitoides pre-pico metamórfico). También afloran granitos que sin llegar a ser claramente tardihercínicos, se deduce por sus características texturales, estructurales y mineralógicas que son algo posteriores a los tipos pre y sin-pico metamórfico.

Granitoides precoces en relación con el pico metamórfico del CAT: Además de los granitos de tipo Argés, se reconoce en el sector oriental del CAT otro tipo granítico: peraluminico denominado granodioritas porfídicas con megacristales tipo de Moncloa. Por sus relaciones de contacto con granitoides de tipo Layos o Cervatos se infiere un emplazamiento en momentos previos al clímax metamórfico. Son granitoides de grano muy grueso, marcadamente porfídicos, con abundantes fenocristales de Ksp (Or_{86}) de 6 a 7 cm de tamaño medio en una matriz constituida por Qtz, Plg. (An_{28}), Ksp, Bt ($X_{Fe} = 0.58-0.63$) y Cdt ($X_{Fe} = 0.88$). Como fases accesorias se encuentran Zirc, Mon, Ap, Sp (Hc_{66-68}), Sill, Ilm y Gt ($Alm_{79-85}Pir_{4-15}Esp_{2-7}Gros_{2-3}$) con zonado inverso en los bordes y núcleos planos que indican su carácter metamórfico. Se trata de una serie fuertemente peraluminica con C norm. entre 3 y 4, que varía en un margen estrecho en SiO_2 (66.5-68.5 %) y que evoluciona con una pauta de fuerte pendiente positiva en un diagrama A-B típica de granitoides procedentes de fuentes pelíticas. A pesar de presentar caracteres químicos típicos de series peraluminicas de tipo S, el único dato isotópico de roca total que se dispone indica una composición relativamente primitiva, con un $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{340}$ de 0.7061 y $(\epsilon_{Nd})_{340}$ de -3.8. Si se aceptara una hipótesis de participación de material mantélico en la génesis de estos granitoides como podría pensarse de su composición isotópica relativamente primitiva, teniendo en cuenta que los materiales pelíticos regionales presentan composiciones isotópicas en el rango $(^{87}Sr/^{86}Sr)_{340} = 0.714 - 0.720$, $(\epsilon_{Nd})_{340} = -12$ a -9 (Barbero *et al.*, 1995, JGR 100, 15745-15765), el componente mantélico necesario, tanto en un modelo de mezcla simple como modelos AFC, sería excesivamente elevado (> 50 % Villaseca *et al.*, 1998, Lithos, 43, 55-79).

Granitoides sincrónicos con el pico metamórfico del CAT: En el sector oriental del CAT afloran otras dos variedades de granitoides claramente ligadas al pico metamórfico regional: monzogranitos con segregados cordieríticos de Fuente Topino y monzogranitos cordieríticos microporfídicos de Fuente Higuera. Se observan fenómenos de emplazamiento sin-plutónico con granitos de tipo Layos. Están compuestos por Qtz, Ksp (Or_{80-88}), Plg (An_{24-20}), Cdt ($X_{Fe} = 0.91$, pobre en Mn y álcalis) y Bt ($X_{Fe} = 0.64$) como minerales fundamentales. Se trata de un granitoides moderadamente peraluminicos con C norm. entre 1.3 y 2.0 que se proyectan en el diagrama A-B de Debon y Le Fort (1983, TRSE, 73, 135-149) en el campo de fundidos de mínima temperatura. Podrían corresponder a fundidos generados a partir de protolitos pelíticos o semipelíticos de caracteres similares a los que generan los leucogranitos de Cervatos, aunque,

por la presencia de fases máficas hidratadas en la paragénesis, parece que los granitos de Fuente Topino se han generado en condiciones no tan anhidras. Los monzogranitos cordieríticos microporfídicos de Fuente Higuera están constituidos por una gran cantidad de pequeños prismas idiomorfos de Ksp (Or_{71-87}) y en menor proporción también de cristales idiomorfos de Cdt ($X_{Fe} = 0.99 - 1.00$), en una matriz de grano medio constituida por Qtz, Ksp, Plag y Bt subordinada. Se observan abundantes estructuras de emplazamiento sin-plutónico con granitos de Layos, en las que incluso es posible observar mezcla física con un gran grado de desmembramiento. Se trata de un granitoide fuertemente peraluminico (C norm. 5.2) que podría representar una variedad fraccionada de un granito anatético similar a los monzogranitos de Layos.

Granitoides tardíos al pico metamórfico del CAT: En el sector más suroriental del CAT, afloran los monzogranitos microporfídicos de Villanueva que presentan una estructura más isótropa que otros granitoides del. Están constituidos fundamentalmente por Qtz, Plag, Ksp y Bt ($X_{Fe} = 0.68-0.75$). De forma accesoria aparece Gt relativamente abundante y bastante idiomorfo, Dum, Zirc, Mon, Ap e Ilm. El granate es algo más rico en molécula de espesartina (hasta un 7-8 % mol) y presenta contenidos en grosularia también mayores (3-4 % mol). Por el contrario, son los más pobres en molécula de piropro que nunca sobrepasa el 10 %. Los perfiles de zonado presentan un fino borde con zonado inverso, y en las partes centrales un aumento de la relación X_{Fe} hacia los bordes manteniéndose constante la proporción en molécula de espesartina lo que podría indicar un enfriamiento prácticamente isobárico y un origen magmático para estos granates. Químicamente se trata una serie de evolución corta (SiO_2 66.8 a 70.4 % peso), claramente peraluminica (C norm. entre 2.0 y 3.2) que se proyecta en un diagrama A-B en el campo de granitoides de anatexia. En términos de isótopos de Sr y Nd, el único dato disponible indica una composición muy similar, ($^{87}Sr/^{86}Sr$)₃₄₀ de 0.7099 y (ϵ_{Nd})₃₄₀ de -6.6 a la que presentan los tipos graníticos tardihercénicos del Sistema Central Español (Villaseca *et al.*, 1998, Lithos 43, 55-79). Existe otra variedad granítica que aflora en contacto con los granitos de tipo Villanueva denominada granitoides de tipo Sotero. Son granodioritas homogéneas con fenocristales idiomorfos grandes y dispersos de Ksp en una matriz compuesta por Qtz, Ksp (Or_{84-97}), Plag (An_{33-40}) y Bt. Destaca en estos granitos la ausencia de otras fases peraluminicas distintas a la Bt así como la presencia de un zonado visible en la Plag, cosa que no ocurre en los otros granitoides del CAT y que denota la conservación de caracteres texturales de origen ígneo que, junto con su baja deformación parecen indicar un emplazamiento relativamente tardío con respecto al pico metamórfico. Al contrario de lo que ocurría con otras series graníticas del CAT, en las granodioritas de Sotero sí aparecen enclaves microgranulares de composición tonalítica, además de xenolitos metamórficos variados. Químicamente se trata de granitos moderadamente peraluminicos (C norm. de 1.3 a 3.0) que se proyectan en el diagrama A-B definiendo una pauta de pendiente positiva moderada. Por su carácter subcalino, sus contenidos relativamente elevados en Ca, la ausencia de fases peraluminicas, la presencia de enclaves de composición intermedia y la composición de sus fases mayoritarias se les puede asignar una mayor afinidad con los granitoides más tardíos que forman complejos plutónicos epizonales en todo este sector (series PS post-pico metamórfico de Villaseca *et al.*, 1998, Lithos, 43/2, 55-79).

Este trabajo se incluye dentro del proyecto DGYCIT PB96-0661

POST-VARISCAN EVOLUTION OF THE MONTES DE TOLEDO AREA: A PRELIMINARY APATITE FISSION TRACK STUDY

L. Barbero 1, A. Carter 2, and A. Hurford 2

1.-Dpt. Geología, Facultad C.C. del Mar, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.

2.- London Fission Track Research Group, Dpt. of Geological Sciences, University College, Gower Street, London, WC1E 6BT, Reino Unido

The Montes de Toledo region can be simply divided into two different blocks separated by a southerly deeping major mylonitic zone, the so called Toledo ductile - brittle shear zone. To the north of the Toledo mylonite, a granulite facies outcrop. The southern block, the hanging wall of the Toledo mylonite, is constituted by greenschist facies metasediments of Cambrian to Lower Ordovician age into which a late-Variscan granitic pluton intruded. From the results shown in Figure 1, it can be seen that apatite fission track ages and lengths either side of the mylonite are similar, ages cluster around 220 - 200 Ma and, mean track lengths are between 11.5-12.3 mm. This suggest that the footwall and the hanging wall of the Toledo mylonite share the same low temperature thermal history and implies that large scale movement on this fault predates the cooling recorded by the FT data. To understand the measured FT data in terms of a thermal history the probabilistic modelling program of Gallagher (1996) was used with the annealing model of Laslett *et al.*, (1987). The modelled histories show an initial rapid post-emplacement cooling of both blocks (Rb-Sr ages of 320 Ma for the Mora granite and 340 Ma for the Anatectic Complex, are close in age to the oldest preserved tracks at 280 to 350 Ma). Following this initial cooling a period of reheating (burial) is observed in all samples during the Permo-Triassic. This may be related to the extensional period which accompanied the initial opening of the Atlantic. Assuming a normal geothermal gradient of 308C/km, this Mesozoic burial would represent the deposition of ~ 1400m of sediment. A second cooling (erosional) phase can be recognised from the modelled results which began in the Cretaceous and led to the deposition of Lower Cretaceous sediments on granulites of the Anatectic Complex. There is also some evidence from the modelling for possible Tertiary reburial and cooling although the confidence regions for this part of the models are poorly constrained. The fission track data for the mylonite (154 ± 4 Ma) is younger and has a different track length distribution (symmetric) than the other samples. This could be explained by: a) The temperatures at the end of the first burial episode were a bit higher in the mylonite (respect to that in the blocks) due to its higher thermal conductivity (probably enhanced by the presence of fluids) and this higher temperatures almost totally annealed the first exhumation period in the mylonite. The annealing was not total as some short tracks are still present. The possibility of hydrothermal circulation through the mylonite which almost reset the fission track system at around 170 ± 20 Ma must be also considered because of the presence of a Pb-Ag-Zn hydrothermal mineralisation in the mylonite, although the absence of a time constraint for this leaves the question open to debate. b) The mylonite represents a slighter deeper erosional level with respect to the footwall and hanging wall. A difference as little as 10°C (approximately equivalent to 300 meters of section removed) could explain the observed

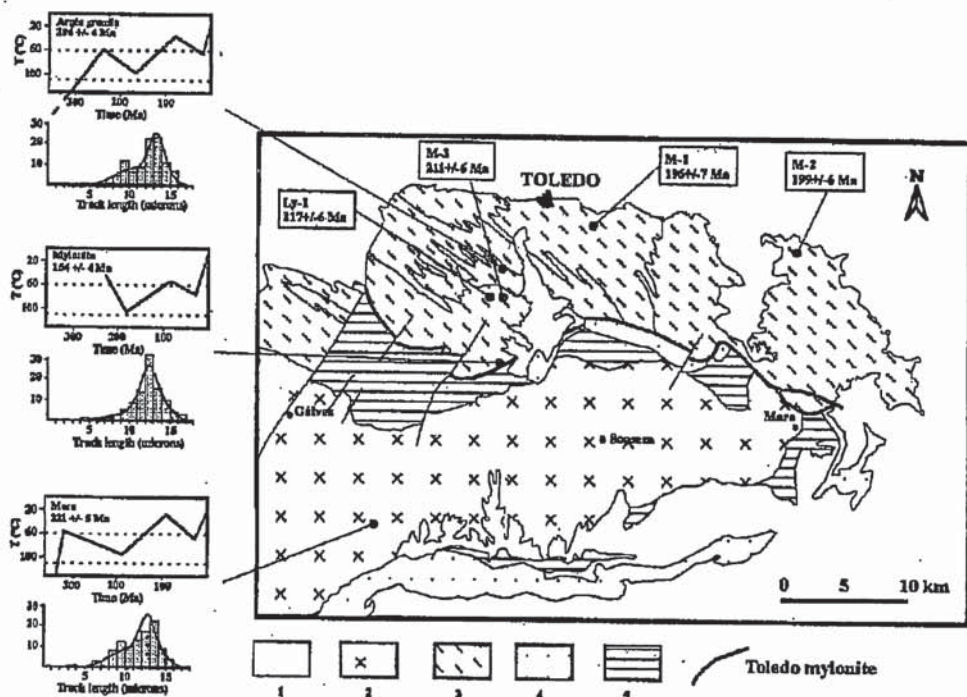


Figure 1.- Geological map of the Montes de Toledo region in which the track length distribution, central ages and the result of MonteTrax modelling is shown for three samples: one from the Anatectic Complex (north), another one from the mylonite and the third from the Mora granite. Line in the lengths histogram is the modelled track length distribution. Other central ages are also shown in the map. 1.-Post-Variscan sediments. 2.- Mora granite. 3.- High grade metamorphites and anatectic granites. 4.- Pre-Ordovician sediments. 5.- Ordovician sediments.

difference in central ages. Nevertheless, the geomorphological and rheological features of the mylonites seems to contradict this possibility as the mylonite is a very hard rock and in fact is easily mappable because of its positive relief with respect to the other rocks.

Mass Zattin from Bologna University is thanked for his useful discussion on the data presented here. LB was founded during his stay at London by a Spanish MEC-Royal Society grant.

Referencias

- Gallagher, K. (1995). *Earth Planet. Sci. Let.*, 136, 421-435.
 Laslett *et al.*, (1987). *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sec.*, 65, 1-13.

APARICION DE JARLITA Y SULFATOS SECUNDARIOS EN EL VALLE DEL CURA, ARGENTINA

Leandro Bengochea y Graciela Mas

UNIVERSIDAD NACIONAL SUR CONICET. Bahía Blanca. Argentina.

lbengo@criba.edu.ar gmas@criba.edu.ar

Abstract

The first occurrence in Argentina of an assemblage of secondary minerals, wilcoxite, jarlite, boyleite and kalinite is reported. The minerals were found in a strongly hydrothermally altered zone of the Valle del Cura, San Juan. They were studied by means of XRD, SEM, EDAX, ICP and fusion specific ion electrode.

La mineralización estudiada corresponde a una zona prospectada en el Valle del Cura, sobre la denominada faja de mineralización "El Indio" en la Cordillera Principal, aproximadamente a los 69°46' de long. oeste y los 29°25' de lat. sur (Provincia de San Juan, Argentina). Es un sistema de sulfidación elevada o ácido-sulfática, con niveles solfatáricos, depósito de niveles de sinte y presencia de alunita, yeso, sericita, jarosita, goethita y fluorita entre otros. Esta faja, que se continúa en Chile, contiene mineralizaciones de cobre y oro, siendo el yacimiento chileno El Indio el más importante de una serie de ellos (Jannas *et al.*, 1990).

Macroscópicamente las muestras estudiadas se presentan en agregados de minerales secundarios blandos, claros, deleznable y de aspecto pulverulento, entre los que predominan sulfatos, fluoruros y fluorsulfatos, algunos de ellos muy poco comunes y que no habían sido mencionados aún en la Argentina. Entre los principales minerales pueden mencionarse **wilcoxita, jarlita, boyleita, kalinita, pentahidrita, hexahidrita, yeso, jarosita y sericita**, de los cuales fueron estudiados los cuatro primeros.

WILCOXITA: fluorsulfato hidratado de magnesio y aluminio $[MgAl(SO_4)_2F \cdot 18H_2O]$. Fue descrito por primera vez por William y Cesbron en la Mina Lone Pine, Catron County, Nuevo México, donde ha precipitado como costras y eflorescencias en el interior de las galerías después de la explotación del yacimiento. En el Valle del Cura la wilcoxita se presenta como venas y venillas blancotranslúcidas, brillo resinoso a graso, escasa birrefringencia y dispersión prácticamente nula.

San Juan		Lone Pine Mine	
Composición %		Medido	Teórico
MgO	6,44	6,61	6,87
Al ₂ O ₃	8,45	8,13	8,69
SO ₃	\	27,5\	27,29\
H ₂ O	/ 81,35	56,4/ 83,9	55,27/ 82,56
Fe ₂ O ₃	0,2	0,46	----
MnO	0,02	0,13	----
F	3,6	3,48	3,24
Σ	100,06	102,71	101,36
-O≡F	-1,42	-1,47	-1,36
	98,64	101,24	100

Tabla 1.

Cristaliza en el sistema triclínico, clase P*. Es muy blanda, dureza 2 en la escala de Mohs, y se disuelve fácilmente en agua fría y en ácidos diluidos, lo que indica que es un mineral propio de regiones áridas. El análisis químico se realizó por ICP y electrodo de referencia específico.

Los resultados se muestran en la tabla 1, en la que se comparan con el análisis químico de la wilcoxita de Lone Pine Mine y el análisis teórico de dicho mineral para la fórmula $MgAl(SO_4)_2F \cdot 18H_2O$. Las reflexiones características por difracción de rayos X son 5,304Å, 4,821Å, 4,122Å, etc.

JARLITA: fluoruro de sodio, estroncio y aluminio, cuya fórmula general es $Na_2(Sr,Na)_{14}Al_{12}(Mg)_2F_{64}(OH,H_2O)_4$, cristaliza en el sistema monoclinico, clase prismática (C2/m). La jarlita es incolora a blancuzca, y se presenta en cristales diminutos, tabulares o elongados, generalmente agrupados en abanicos o agregados esferulíticos. Se presenta íntimamente mezclada con la wilcoxita. La jarlita fue reconocida por sus reflexiones características en 3.481Å, 3.153Å, 3.086Å y 2.960Å. Las constantes de celda unidad de la jarlita de San Juan, ajustadas según el programa de Appleman y Evans (Benoit, 1987) son muy semejantes a la calcojarlita o jarlita cálcica o a la "metajarlita". Esta última, según Pauly y Nielsen (1992), correspondería a una estructura ordenada de la jarlita común.

KALINITA Y BOYLEITA: Ambos minerales cristalizan en el sistema monoclinico, clases C2/c y P21/n respectivamente y en el Valle del Cura se presentan siempre asociados. La **kalinita** es el extremo potásico de los denominados "alumbres monoclinicos" cuya fórmula general es $(NaK)Al(SO_4)_2 \cdot 11(H_2O)$. Forma venillas masivas y costras botroidales y arriñonadas, translúcidas y opalescentes, de color azulverdoso. Por difracción de rayos X se la reconoce por sus reflexiones en 4,8Å, 4,3Å, 3,498Å y otras. La **boyleita**, $(ZnMg)SO_4 \cdot 4(H_2O)$, se presenta en venillas blancas de hasta 5mm de espesor o tapizando superficies abiertas como agregado de grano fino, pulverulento y en parte fibroso. Sus reflexiones características son 5,46Å, 4,479Å, 3,976Å y 3,401Å.

Consideraciones y Conclusiones: Estos minerales secundarios son producto de la oxidación superficial de sulfuros primarios, especialmente piritita, y de fluorita. La oxidación de la piritita se inicia con el oxígeno y es acelerada por el sulfato férrico que se forma subsecuentemente. El sulfato férrico es un agente fuertemente oxidante que ataca a todos los sulfuros originando la variedad de sulfatos, sulfatos básicos y fluorsulfato descritos. Estos minerales se han preservado debido a las condiciones de extrema aridez del ambiente.

Referencias

- Benoit, P.H.; 1987. The Amer. Min. 72:1018-1019
Jannas, R.R., R.E. Beane, B.A. Ahler & V.R. Brosnahan; 1990. Journ. Geoch. Expl. 36: 233-266.
Pauly, H & R.N. Nielsen; 1992. The Can Mineral.; 30(2):449-456.
William, S.A. & F.P. Cesbron; 1983. Min. Mag.; Vol.47: 37-40.

CRISTALIZACIÓN DE CLORUROS EN MATERIALES CERÁMICOS. I CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS.

Benjouali, M., López-Acevedo, V. y López Andrés, S.

Dpto. de Cristalografía. Fac. C.C. Geológicas. UCM. 28040 MADRID.

El presente trabajo tiene un doble objetivo, en primer lugar el estudio de las causas y efectos producidos por la cristalización de sales solubles en materiales de construcción de tipo cerámico, que puedan aportar datos acerca de los mecanismos de alteración de edificios históricos construidos con dichos materiales. En segundo lugar se pretende conocer el efecto complementario, es decir, la influencia de la cerámica en el proceso de cristalización de las sales. En este sentido resulta imprescindible determinar paralelamente el comportamiento de los sistemas salinos aislados, en ausencia del medio poroso cerámico.

La complejidad del problema planteado nos ha llevado a seleccionar sistemas sencillos y suficientemente conocidos, que faciliten la modelización del proceso. En esta ocasión se muestran los resultados obtenidos al trabajar con los sistemas NaCl - H₂O, KCl - H₂O y KCl - MgCl₂ - H₂O, que además son susceptibles de formar minerales muy frecuentes en este tipo de medios como: halita, silvita, bischofita y carnalita.

Se han utilizado dos métodos de cristalización: por "evaporación del disolvente" y "crecimiento en medio poroso", empleando en este caso seis tipos de cerámicas diferentes, de características conocidas (volumen, mineralogía...), que han actuado como medio de transporte (difusión) y como sustrato para la cristalización. La metodología empleada en cada método fue diferente: en el primero se determinó la pérdida de peso en un volumen constante de disolución, cada 24 horas, y se observó la evolución, anotando el momento de la aparición de los cristales y su desarrollo morfológico. Posteriormente se determinó la sobresaturación en función del tiempo (Hidalgo López, 1993). En el segundo método se observaron la evolución de fases, morfologías y efectos causados en las piezas cerámicas que, durante un mes, estuvieron parcialmente sumergidas en las diferentes disoluciones (La Iglesia et al, 1997 y López-Acevedo *et al*, 1997). Los reactivos utilizados han sido NaCl, KCl y MgCl₂·6H₂O. Las concentraciones fueron de 0,5 M (y 0,25 en el sistema KCl - MgCl₂ - H₂O). En los cristalizadores se utilizaron, además disoluciones saturadas. Las superficies de evaporación en los cristalizadores fueron de 0,73% y de 1,46%. Se trabajó a temperatura ambiente (20°) y a 40° C.

Los cristales obtenidos se identificaron mediante DRX y sus morfologías por métodos ópticos y MEB.

Sistema NaCl - H₂O → Se obtiene halita en todos los casos: formas cúbicas en los cristalizadores y costras sacaroideas, constituidas por cristales equidimensionales, en las cerámicas donde, "excepcionalmente", también se observan triquitos aislados.

Sistema $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Se obtiene silvita en todos los casos, observándose grandes diferencias morfológicas entre los cristales obtenidos en los cristalizadores (formas cúbicas...), en las cerámicas (triquitos...) y entre los diferentes tipos de cerámicas.

Sistema $\text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Se obtienen cristales, exclusivamente, en los cristalizadores que se mantuvieron a 40°C . Corresponden a fases metaestables que tienden a disolverse cuando se dejan a temperatura ambiente.

Sistema $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Se obtienen cristales de silvita en todos los experimentos realizados, aunque sus morfologías y disposición son marcadamente distintas de las equivalentes que se forman en soluciones de KCl puras.

Los cristales altamente anisótropos que se desarrollan en algunas piezas cerámicas sugieren diferencias importantes en cuanto al nivel y velocidad de sobresaturación con respecto a las soluciones puras. Dichas diferencias están relacionadas con las características del sistema capilar de cada pieza y con la presencia de ciertas impurezas en el sistema.

Referencias

Hidalgo López, A. (1993), Tesis Doctoral. UCM.

La Iglesia A., Gonzalez, V., López-Acevedo, V., Viedma, C. (1997), *J. Crystal Growth* 177, 111-118

López-Acevedo, V., Viedma, C., Gonzalez, V., La Iglesia, A. (1997), *J. Crystal Growth* 182, 103- 110

CRYSTALLINITY, b_0 PARAMETER AND POLYTYPE STUDY OF PHYLLOSILICATES IN A LOW-GRADE METASEDIMENTARY SEQUENCE FROM SIERRA DE POCHO, EASTERN SIERRAS PAMPEANAS, CORDOBA, ARGENTINA.

Silvana Raquel Bertolino, and Edgardo Gaspar Baldo.

CONICET. Departamento de Geología Básica, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba. Av. Velez Sársfield 299, (5000) Córdoba, Argentina. E-mail: sbertoli@famaf.fis.uncor.edu.ar

Phyllosilicates have been extensively used to define the P,T conditions of very low and low-grade metamorphic rocks. This study refers to the mineralogy of a low-grade metasedimentary sequence, known as "Pocho phyllites" or "the La Mermela Formation" (Hünicken and Pensa, 1977; Gordillo y Lencinas, 1979) and the P,T conditions, deduced from illite (IC) and chlorite (ChlC) crystallinity, b_0 parameter, polytypes and mineral chemistry. The sequence occurs in the western slope of the Sierra de Pocho, eastern Sierras Pampeanas, Córdoba (Argentina) and belongs to the "Puncoviscana belt". The outcrops of these rocks are small and discontinuous; thus, the correlation among them is difficult. The "Pocho phyllites", comprises a monotonous alternation of gray metawackes and green-colored, massive to laminated metapelites, deposited in a marine basin during the Pampean Cycle. They were subjected to low-grade metamorphism during the Middle Cambrian compressive event (Rb-Sr errorchron age 525 ± 18 Ma and K-Ar age 516 ± 19 Ma, Rapela *et al.*, 1998). This plastic, nonaxial deformation caused the development of a sin-metamorphic slaty cleavage S_1 sub-parallel to the primary bedding S_0 . Subconcordant acid igneous bodies locally intruded this sequence (Baldo *et al.*, 1993; Bertolino *et al.*, 1995). Tertiary compressive Andean orogeny strongly affected these rocks.

The mineralogy was determined by x-ray diffraction on bulk samples and on the $<2\mu\text{m}$ fraction, in random and oriented (AD-air dried, EG-glycolated and heated at 350 and 550°C) mounts. Illite and chlorite crystallinity measurements were carried on a Phillips PW 1730/1050, scan rate of $0.5^\circ 2\theta/\text{min}$, $TC=2s$, calibrated with H.J.Kish's IC standards. Random mounts were used to: identify polytypes, estimate the mus/chl ratio and measure the phyllosilicates $d(060)$ reflexions using the $d(211)$ reflexion of quartz as an internal standard (percent variation on four measurements is 0.02-0.06%). The b_0 cell dimension was calculated from the $d(060)$ reflexions. Petrographic and scanning electron (SEM) microscopy, microprobe analyses (WDX, EDX) were also used for mineral studies and chemistry.

Metaclastites: The mineral composition is fairly homogeneous, but mineral proportions and textures vary with the protolith. The mineral association is: Qtz + Pl ($An=0.3-0.7$) + Mus + Chl + scarce Kspar + hematite + pyrite + turmaline + secondary carbonates (calcite/ankerite) + apatite + zircon. Clastic quartz and feldspars are elongate and show local dissolution and recrystallization; they have been rotated as have the muscovite-chlorite porphyroblasts; there are rotation, bending and kinking of larger flakes. Metamorphic submicroscopic phyllosilicates are oriented parallel to S_1 .

In the $<2\mu\text{m}$ fraction, metapelites characterize by dominant chlorite and muscovite (illite), scarce quartz and low albite, and traces of I/S and Chl/S (corrensite?), the mus/chl ratio is near 1; whilst metawackes have dominant quartz, low albite and muscovite, minor chlorite and traces of mixed layer clays, the mus/chl ratio is 2.1-3.7; samples close to the regional faults, also contain small amounts of kaolinite. Dominant polytypes are 2M1 for muscovite (with traces of 1M laths detected by SEM) and Iib for chlorite, but Ib is also present in small amounts.

IC values are 0.185-0.216 $\Delta^{\circ}2\theta$ on air dried samples and 0.165-0.21 $\Delta^{\circ}2\theta$ after glycolation; ChlC values are 0.175-0.195 $\Delta^{\circ}2\theta$ (AD) and 0.165-0.185 $\Delta^{\circ}2\theta$ (EG). Samples with kaolinite were rejected because it masks the ChlC values (0.34). In most samples, crystallinity values decrease after glycolation confirming the presence of expandible layers ($<5\%$) interstratified

with illite and chlorite. Considering the limits proposed by Kisch (1980), IC and ChIC fall in the Anchizone-Epizone boundary and in the Lower Epizone. There is a correlation of crystallinity values falling in the Anchizone-Epizone limit or in the Anchizone but close to that limit (IC=0.216), with the proximity of regional faults and the occurrence of kaolinite. There are no other evidences of variations on degree of metamorphism within the exposed sequence; since major faults may produce "anomalous" IC values, we believe tectonic (more than temperature) factors are controlling these changes, and kaolinite could be of secondary origin.

The average muscovite d(060) reflexion is $1.5061\text{\AA} \pm 0.00047$ ($\pm\sigma$, n=15) and the corresponding b_0 cell parameter is $9.0364\text{\AA} \pm 0.00294$, the percent variation is 0.032%; this low data dispersion tells about the homogeneity of muscovite in the phyllites. The d(060) reflexion of the dominant chlorite IIB is $1.5488\text{\AA} \pm 0.0009$ ($\pm\sigma$) and $b_0 = 9.2927\text{\AA} \pm 0.00544$ (percent variation is 0.058%). According to Sassi and Scolari (1974) and Frey (1987), micas b_0 values correspond with series of intermediate-P (Series 5: Barrovian-type metamorphism), but here there is no appearance of metamorphic biotite.

Mineral chemistry shows a tendency to a phengitic composition of muscovites (Si/Al^{IV} 3.15:0.85-3.35:0.65). Clastic micas differ in chemical composition from the clearly metamorphic ones, being more phengitic the latter (FeO_{tot} 1.4-1.9 and 2.4-5.8, respectively). Chlorite is a Mg-rich chamosite; in Si-R²-Al and Fe-Mg-Al compositional diagrams all chlorite data plot within the metamorphic field. Temperatures obtained from the six chlorite components solid solution model of Walshe (1986) range from 250 to 280°C and from the Al^{IV} content (Hillier and Velde, 1991) range from 288 to 313°C.

Paleotemperatures and baric conditions: The combination of petrographic studies, mineral assemblages, polytypes, crystallinity values, and mineral chemistry allows a satisfactory determination of metamorphic conditions for the Pocho phyllites. The results converge to the Anchizone-Epizone limit and the beginning of the Epizone (270-350°C). Chlorite chemistry thermometry gave temperatures ranging from 250 to 313°C. Considering the development of slaty cleavage, the only incipient quartz recrystallization, the persistence of traces of: Kspar (<1%), 1M mica and Ib chlorite polytypes and mixed layer clays, the absence of biotite, the phengitic tendency of muscovite and the enrichment of Mg²⁺ in chlorites, the temperatures would not have been higher than 300°C, because mineral reactions have not been completed. The b_0 parameters suggest intermediate-P conditions, which for a normal barrovian gradient of 30°C/km would be around 2.5 Kb.

This study is part of the FILPO project, supported by the Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Provincia de Córdoba (CONICOR).

References

- Baldo, E.; C.Schmidt, S.Bertolino and M.Martínez, 1993. IX Reunión de Microtectónica. Resúmenes: 3-4, Mendoza, Argentina.
- Bertolino, S.; E.Baldo; M.Martínez; B.Pérez and C.Schmidt, 1995. 32nd. Annual Meeting, The Clay Mineral Society, Abstracts: p.21, Baltimore, USA.
- Frey, M. (Ed.), 1987. Low temperature metamorphism. Blackie & Son, Glasgow y Londres: 351p.
- Gordillo, C. and A.Lencinas, 1979. Segundo Simposium de Geología Regional Argentina, Acad. Nac. Ciencias, Vol. 1: 577-650, Córdoba.
- Hillier, S. and B.Velde, 1991. Clay Minerals, 26: 149-168.
- Hünicken, M. and M.Pensa, 1977. Acad. Nac. Ciencias, Boletín 53: 255-285, Córdoba.
- Kisch, H., 1980. Jour. Geol. Soc., London, 137: 271-288.
- Rapela, C.W; R.J.Pankhurst, C.Casquet, E.Baldo, J.Saavedra, C.Galindo and C.M.Fanning, 1998. In: Pankhurst and Rapela (eds.), The Proto-Andean Margin of Gondwana. Special Publication, Geological Society, London (in press).
- Sassi, F.P. and A.Scolari, 1974. Contr. Mineral. and Petrol. 45: 143-152.
- Walshe, J.L., 1986. Econ. Geol., 81: 681-703.

LAS VERTIENTES SALINAS DE LA PROVINCIA DE TUCUMÁN, ARGENTINA: ESTUDIO PRELIMINAR

* **Pablo Bortolotti y *** José Pablo López

*Cátedra de Levantamiento Geológico- Facultad de Ciencias Naturales e Instituto Miguel Lillo, Universidad nacional de Tucumán

** Geólogo Asesor de Industrias Químicas y Mineras Timbó S.A.

*** Instituto Superior de Correlación Geológica (CONICET) Universidad Nacional de Tucumán

Esta contribución constituye un estudio preliminar de un proyecto de mayor envergadura, actualmente en desarrollo y cuyo objetivo principal es el de evaluar la importancia de las vertientes salinas de una amplia zona de la provincia de Tucumán, República Argentina (Bortolotti, 1997, 1998).

El área en estudio comprende numerosos puntos de observación localizados dentro de una extensa faja del norte de la provincia en donde actualmente se están llevando a cabo determinaciones de distintos elementos tales como Ca y Mg, junto a ClNa y sulfatos, además de Densidad, Conductividad, Caudal, etc.

Esta zona presenta una amplia cobertura vegetal y sedimentos cuaternarios con espesores variables, donde no es posible determinar el sustrato subyacente.

Cada muestra fue ubicada y referenciada con respecto a su entorno geológico local (Porto y Danielli, 1974) con el objetivo de establecer la posible correlación geológica de las capas portadoras de sales en un vasto sector de la provincia, así como establecer eventuales relaciones con otros yacimientos que se ubican fuera de ella.

Tales observaciones fueron realizadas principalmente en vertientes cloro-sulfatadas y salmueras, descritas por Porto (1977) junto a perforaciones que indican que existe una importante formación portadora elementos minerales, entre ellas sal de roca, que al disolverse en presencia de agua, serían las generadoras de estas salmueras.

Según distintos autores, estas rocas portadoras pertenecerían a cuerpos de distintos orígenes: marino o lagunar-continental.

Geológicamente, el primero es aflorante y se localiza en el sector oeste de la Provincia de Tucumán, en el Valle de Santa María (Bossi, 1969) y su ambiente marino es documentado por la presencia de fósiles; el segundo ambiente, localizado hacia el E de la provincia, está compuesto por rocas sedimentarias de tipo lagunar, de facies fluviales de la llanura de inundación, lo que indicaría un clima árido a semiárido (Bossi, 1969).

Uno de los principales factores a tener en cuenta para determinar el origen de la roca portadora de sales es el hecho de que mientras las aguas de origen marino tienen una composición química constante, las continentales presentan importantes variaciones. Actualmente, las tareas que se desarrollan tienden, precisamente, a determinar estos valores.

Los análisis realizados hasta el momento, evidenciaron zonas con altos contenidos de sulfatos y muy baja salinidad. Este hecho podría deberse a que la lixiviación de la roca suprayacente generaría una solución con alto contenido de sulfatos. Ello se corrobora con la gran cantidad de carbonatos, yeso y anhidrita presentes tanto en los testigos de perforación como en el entorno.

Con la prosecución de los trabajos, dentro del proyecto en marcha, junto a la colaboración de profesionales interesados, se prevé avanzar en las ideas aquí planteadas y alcanzar resultados positivos en corto tiempo.

Los autores desean expresar su agradecimiento a los Dres. A. Tineo y J.C. Porto, por la revisión y sugerencias realizadas a la presente contribución.

Referencias:

- Bortolotti, P., 1997. Las vertientes salinas y su aplicación al conocimiento de la estratigrafía del subsuelo, Provincia de Tucumán, III Jorn. Comun. Internas, Fac. Cs. Nat. U.N.T., Actas: 32.
- Bortolotti, P., 1998. Yacimientos de sal de la Provincia de Tucumán. En prensa.
- Bossi, G., 1969. Geología y estratigrafía del sector sur del valle de Choromoro, Acta Geol. Lilloana, Tomo X (2): 17-64).
- Porto, J.C. y Danielli, C.A., 1974. Geología del sector NO de Trancas, Prov. de Tucumán, República Argentina, Acta Geol. Lilloana, 15 (1): 49-57.
- Porto, J.C., 1977. Eflorescencias sulfatadas en formaciones terciarias y cuaternarias de la Provincia de Tucumán, Acta Geol. Lilloana, XIV: 261-276.

GEOQUIMICA DEL ENCAJANTE CARBONATADO DEL YACIMIENTO Pb-Zn-Ba-(Hg) DE MERODIO, PICOS DE EUROPA, ASTURIAS (ESPAÑA)

J. I. BRAVO y C. J. FERNANDEZ

Departamento de Geología, Universidad de Oviedo.

C/ Arias de Velasco s/n., 33005 - Oviedo.

Los valores de determinados elementos traza (Pb, Zn, Fe, Mn, Sr, Cu, Ba y Hg) en litologías calcáreas próximas a las mineralizaciones tipo Pb-Zn-Ba-(Hg) del Carbonífero superior (Moscoviense) en la localidad de Merodio (Asturias) y dentro de la formación "Picos de Europa", sirven para conocer mejor este yacimiento desde el punto de vista geoquímico.

El número total de muestras seleccionadas es de 50. Todas ellas son calizas de grano fino muy fosilíferas (wackstone) con zonas silicificadas de jasperoides asociadas a fracturas, cuyas direcciones preferentes son: 100-120°, 50-70° y 150-170° (Fernández, 1982).

Mediante la técnica del vapor frío, los valores de Hg no han llegado al límite de detección, por lo que se ha tenido que prescindir de este elemento; del resto, se han determinado los contenidos en ppm y se observa que los valores medios de Pb, Zn y Ba con 14, 74 y 270 ppm, se encuentran por encima de 5, 31 y 97 ppm, que dan como valores medios normales Rose *et al.* (1991). El resto de las variables, salvo el Cu, tienen medias en Fe, Mn y Sr de 472, 155 y 87 ppm (Tabla 1), muy por debajo de los que citan estos mismos autores para estas litologías, que son de 3800, 1100 y 610 ppm, respectivamente. El contenido de Mg se expresa en tanto por ciento.

Tabla 1

Elementos	Pb	Zn	Fe	Mn	Sr	Cu	Ba	Mg
Valor máximo	30	880	1020	320	260	24	3000	2,64
Valor mínimo	10	20	280	40	40	18	20	0,84
Valor medio	14	74	472	155	87	20	270	1,33

Con los valores obtenidos en ppm mediante espectrometría de absorción atómica, se aplicó el programa SSPS dentro del análisis multivariante, utilizando 1) **análisis factorial** y 2) **gráficas bivariantes**. El programa de *análisis factorial* desarrolla un total de cuatro factores con un grado de explicación del 83%. Respecto a la matriz de correlación, se observa que las variables que más relación tienen entre sí son el (Fe-Mn) y (Sr-Mg) con índices de (0,645) y (0,674), normal en el primer caso, pero anormal en el segundo, ya que el Sr con quien debería de estar relacionado es con el Ca. Los contenidos de Mg son bajos dado que proceden de las calizas y no de dolomías, y es presumible que de haber dolomías el Mg tendría que tener una relación inversa con el Sr.

Los bajos contenidos de Sr en las calizas (87 ppm) indican que se trata de medios de plataforma poco profunda (Renard, 1979; Pascal, 1985).

El Ba tiene los valores más altos de correlación con el Zn y el Pb con índices de correlación de 0,25 y 0,24, respectivamente.

Referencias

Bravo, J.I. (1993): Bol. Soc. Esp. Mineral., 16, 121-131.

Bravo, J.I.; García Iglésias, J. y Loredó, J. (1991): Bol. Soc. Esp. Mineral., 12, 295-301.

Fernández, C.J. (1982): Tesis Doctoral, Univ. de Oviedo, 647 p.

Pascal, A. (1985): Tesis doctoral, Univ Dijon, 569 p.

Renard, M. (1979): Bull. BRGM, sect IV, 2, 133-152.

Rose, A.W., Hawkes, H.E. and Webb, J.S. (1991): Geochemistry in min. exploration. 6ª ed. 657 p.

**LITHOGEOCHEMISTRY OF THE PALEOZOIC SEQUENCE IN THE VICINITY OF
THE PIERREFITTE-CARBOIRE Zn-Pb ORE DEPOSITS,
(CENTRAL PYRENEES, FRANCE).**

Cadarso A. (*), Yusta I. (**), Velasco F (**) and Tollon F. (*).

(*) Laboratoire de Minéralogie de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

(**) Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad del País Vasco, Bilbao, Spain.

The metasedimentary Paleozoic rocks of the Central Pyrenees host various stratiform and vein Zn-Pb ore sulphide deposits. The Zn-Pb ore mineralization of Pierrefitte and Carboire occur at two distinct positions within the Paleozoic sequence. In Pierrefitte, the ore sulphides are hosted in a mixed metasedimentary to volcanic upper Ordovician sequence mainly composed of calcareous breccias and alkaline basalts (Pouit, 1993). On the other hand, the Carboire ore deposit is hosted in a lower Devonian calcareous to fine-grained clastic sequence composed of calcareous schists and shales (Charau, 1974). These metasediments are, in both cases, affected by a low pressure regional metamorphism (green schists facies) and deformation related to the Hercynian orogeny.

A lithogeochemical study of the Cambrian to Carboniferous metasedimentary sequence, based on 189 samples, was achieved in order to: (a) have a further understanding of the geochemical environment in which the host rocks of the mineralization were deposited, (b) characterize the chemistry of the metasediments, (c) identify lithogeochemical haloes around the mineralization.

Terrigenous to calcareous metasedimentary rocks were collected from outcrops keeping out weathered rocks and trying to sample all units and lithologies occurring in these areas. Major oxides and nineteen trace elements (As, Ba, Co, Cr, Cs, Cu, F, Nb, Ni, Pb, S, Sn, Sr, V, W, Y, Zn and Zr) were determined by wavelength dispersive X-ray fluorescence using a Philips PW 1480 spectrometer at the Department of Mineralogy of the Basque Country University, Spain; following the methodology described in Yusta *et al.* (1994). Seven different rock types were considered according to the chemical and the petrographical data: shales, black shales, sandstones, calcareous schists, limestones, impure limestones and dolostones. A special attention was focused on terrigenous suites in accordance with their abundance and their higher contents in several trace elements such as Zn or Pb. The mineralogy of these metasediments consists of a variable mixture of quartz, chlorite, illite, sericite, kaolinite, calcite and dolomite. Paragonite, margarite, zircon, chloritoid, tourmaline, sphene, Fe-oxides, pyrite and sphalerite occur as subordinate minerals (Saupé *et al.*, 1987).

Terrigenous rocks are K and Al enriched in relation to similar rocks from literature (see references in Table 1). Fe contents are locally high, pointing up two distinct Fe-enriched sets: (a) a chamosite-bearing set, (b) a pyritic set .

With regard to the trace elements, both shales and black shales are Cr, V, Ba, Rb enriched. On the other hand, shales are also Sr depleted. High Cr (up to 227 ppm) and V (up to 416 ppm),

specially in the Pierrefitte district, are the striking feature of the clastic rocks. These anomalous contents could suggest a local mafic source. High Ba, Rb (as much as high Al and K), low Sr, and the positive correlations between K-Al, K-Rb and K-Ba would be indicative of the importance of illite in the clay fraction (Feng *et al.*, 1990). Zn-Pb contents are higher than the standard values only at the close vicinity of the mineralization. In the distant metasediments the maximum Zn value reached is 194 ppm. The calcareous rocks (not shown in Table 1) contain mainly calcite with subordinate dolomite and they only exhibit low Ba contents in relation with the standard.

The discriminant function analysis of major elements proposed by Roser *et al.* (1988) display an useful information concerning the provenance signatures of sandstone and shale suites. Most of clastic rocks exhibit a mixed acid igneous to quartzitic sedimentary nature for the protolith. A minority set of samples displaying andesitic affinities also occurs, fact that agrees with the anomalous Cr and V contents indicated above.

Table 1.- Median (med) and maximum (max) contents of shales (S) and black shales (B.S.) from the Pierrefitte-Carboire districts.

M.E.	(S) n=54			(B.S) n=25			T.E.	(S) n=54			(B.S) n=25		
	med.	max.	Ref. (a)	med.	max.	Ref. (b)		ppm	med.	max.	Ref. (a)	med.	max.
SiO ₂	56.74	69.52	62.8	56.21	62.22	51.03	Ba	666	946	610	407	772	300
Al ₂ O ₃	20.83	28.70	18.9	22.74	30.10	13.23	Cr	136	166	110	184	227	100
Fe ₂ O _{3t}	6.00	8.92	6.5	2.47	3.90	2.75	Cu	24	56	50	21	33	70
MgO	1.47	3.69	2.2	0.59	1.79	1.16	Ni	34	44	55	14	19	50
CaO	0.49	1.37	1.3	2.44	2.88	2.1	Pb	16	56	20	12	17	20
K ₂ O	5.18	6.94	3.7	2.88	4.23	2.41	Rb	203	291	160	162	218	150
Na ₂ O	0.86	1.68	1.2	1.14	1.71	0.94	Sr	104	207	200	357	514	200
MnO	0.05	0.13	-	0.01	0.01	-	V	132	203	150	287	416	150
TiO ₂	0.95	1.36	1	0.86	1.23	0.33	Zn	64	194	85	39	48	<300
P ₂ O ₅	0.13	0.67	0.16	0.10	0.11	-	Zr	220	398	210	149	196	70

Comparison with standard rock averages reported in the literature. (a) Taylor *et al.* (1985). (b) Turekian *et al.* (1961). (c) Vine *et al.* (1970). Ref.= reference. n = number of samples. M.E.= major elements. T.E.= trace elements.

Acknowledgements: Financial support of this work was provided by the Gobierno Vasco (Dept. de Educación, Universidades e Investigación) through a Ph D grant.

References

- Charau D. (1974). Thèse 3ème. Cycle. Univ. Paris VI
 Feng R. & Kerrich R. (1990). *Geochim. et Cosm. Acta.* 54, 1061-1081
 Pouit G. (1993). *Chron. Rech. Min.*, 511, 21-31.
 Saupé F. & Vegas G. (1987). *Mineralogical Magazine*, 51, 357-69.
 Taylor S.R. & Mc Lennan S.M. (1985). Oxford, Blackwell Sci. Pub., 312 p.
 Turekian K.K. & Wedepohl K.H. (1961). *Amer. Bull.* 72, 175-195.
 Vine J.D. & Tourtelot E.B. (1970). *Econ. Geology*. 65, 253-272.
 Yusta I., Velasco F., Herrero J.M. (1994). *Bol. SEM*, 17, 39-51.

COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL AZUFRE DE LOS SULFUROS DE DEPÓSITOS CARBONÍFEROS TIPO SEDEX DEL PRIORATO (SO CATALUÑA)

C. Canet (1), P. Alfonso (1,2), J.C. Melgarejo (1), A.E. Fallick (2)

(1) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona. Martí i Franqués s/n Barcelona 08028.

(2) Isotope Geosciences Unit, SURRC, East Killbride, Glasgow G75 0QF.

El carbonífero de este área está constituido principalmente por rocas detríticas dispuestas discordantemente sobre las series inferiores. Las mineralizaciones de sulfuros se encuentran principalmente en series de edad Namuriense (Melgarejo, 1992).

En función de la litología del encajante de los depósitos sedex, se puede distinguir dos tipos de depósitos: mineralizaciones en las series pelíticas, con Cu, (Zn, Pb, Ag), como la del Mas del Mestre, y mineralizaciones asociadas a carbonatos, con Zn, Pb, Cu, como Ulldemolins.

Se determinó la composición isotópica del azufre de los sulfuros presentes en los depósitos de Más del Mestre, Ulldemolins, y algunos depósitos menores como Mas del Botó, y L'Argentera.

Los depósitos carboníferos del Priorato presentan dos comportamientos diferentes respecto a la $\delta^{34}\text{S}$ de sus sulfuros. En el depósito de Ulldemolins la esfalerita y la calcopirita presentan unos valores de $\delta^{34}\text{S}$ comprendidos mayoritariamente entre -1.5 y 1.5 ‰. En algunos casos aparecen valores más elevados, llegando hasta 22‰. La galena generalmente presenta valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre 2.9 y 5.3‰.

El depósito de Mas del Mestre está constituido por pirrotita como fase principal; piritita y, en menor cantidad, esfalerita, también están presentes. Como fases menores aparecen telururos de Bi, Bi nativo, hessita y galena. Estos sulfuros muestran un estrecho rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$, entre 3.4 y 4.7‰ (excepto dos valores más bajos) para la pirrotita, entre 4.1 y 4.6‰ para la esfalerita y entre 3.5 y 5.5 para la piritita, a excepción de dos valores de 13,35 y 29.1‰. La distribución de esos valores es muy

El depósito de Mas del Botó, 200 m al oeste del de Mas del Mestre, a diferencia de éste, no presenta pirrotita y es rico en piritita y esfalerita, con unos valores de $\delta^{34}\text{S}$ de 0.22 - 3.8‰ y 4.1 - 4.3‰, respectivamente. La galena es relativamente abundante, con una $\delta^{34}\text{S}$ de 7.7 - 13.5‰. Muestras de sulfuros de otros pequeños afloramientos del área dan una composición isotópica similar a la de los depósitos de Mas del Mestre.

La falta de equilibrio isotópico entre los diferentes sulfuros es un hecho común en todos los depósitos.

Tanto el estrecho rango de valores de la $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros de todos los depósitos estudiados, como su escasa diferencia con los del sulfato del agua del mar en el Namuriense (éste, de alrededor del 15‰, Claypool *et al.*, 1980) permiten descartar que su azufre provenga de la reducción bacteriana del sulfato del agua del mar. Por lo tanto, el origen de este azufre habría que buscarlo en fluidos hidrotermales, acompañando a los metales. La deposición de los sulfuros

se produciría pues a causa de la disminución de la temperatura. Estos fluidos hidrotermales estarían formados por agua marina que habría alcanzado zonas profundas infiltrándose a través de fracturas en el fondo submarino. Estos fluidos habrían adquirido su azufre, en forma de H_2S o HS^- , a partir de la reducción inorgánica del sulfato que llevarían disuelto. Además adicionalmente se podría haber incorporado S por lixiviación de las rocas que atraviesan al ser percolados. El azufre proveniente de ambas fuentes se mezclaría en profundidad dando lugar a un fluido homogéneo, a partir del cual precipitarían los sulfuros.

Las variaciones isotópicas entre el depósito de Ulldemolins con respecto a los restantes pueden ser debidas a que en éstos sea diferente la proporción de azufre incorporado al fluido hidrotermal por lixiviación del encajante.

Referencias

- Claypool, G.E. Hollser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H. y Zak, I. (1980). Chem. Geology, 28: 199-260.
Melgarejo, J.C. (1992). Mem. 103. ITGE. 605 pp.

CARACTERIZACION GEOQUIMICA DEL MACIZO DE ALMENDRAL (ZONA DE OSSA MORENA).

Carracedo, M.*, Eguiluz, L.**, Sánchez Carretero, R.*** y Alonso Olazabal, A.*

* Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, 48080 Bilbao

** Dpto. de Geodinámica, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, 48080 Bilbao

*** INGEMISA, c/ Antonio Barroso y Castillo, 2, 1º, 14006 Córdoba.

1. Introducción

Las rocas graníticas alcalinas (con piroxenos y/o anfíboles sódicos) son relativamente "abundantes" en un sector de la antifforma de Olivenza-Monesterio (Zona de Ossa Morena). En dicho sector, situado en la provincia de Badajoz, cerca de la frontera portuguesa, afloran varios plutones que albergan rocas de esta tipología, formando parte de una asociación gabros alcalinos/transicionales, sienitas, granitos alcalinos: i) complejo circular de Barcarrota (1), ii) el macizo de Feria-Sierra Vieja (2) y iii) el plutón de Almendral.

En este trabajo se realiza la caracterización geoquímica del plutón de Almendral (PA) con objeto de completar la información existente y encuadrar este magmatismo en su marco geodinámico.

2. Contexto geológico.

El PA, situado al W de la localidad pacense de Almendral, se emplaza durante el tránsito Cámbrico superior-Ordovícico (K-Ar: 450 ± 12 y 481 ± 10 Ma) (3) en las calizas del Cámbrico inferior que forman el flanco norte de la antifforma de Olivenza-Monesterio. Los materiales que constituyen esta antifforma han sido afectados por la orogenia Varisca. Sin embargo, en su flanco normal, en el cual se ubica este plutón, sus efectos son poco importantes y, en consecuencia, las rocas ígneas no muestran prácticamente deformación.

3. Rasgos petrográficos y geoquímicos principales: asociación magmática.

Los litotipos más característicos del plutón son gabros, dioritas monzodioritas, sienitas, cuarzo-sienitas y granitos alcalinos, que integran una asociación plutónica alcalina sobresaturada (4). Las rocas básicas e intermedias presentan anfíbol±piroxeno. Las sienitas (s.l.) presentan anfíboles y/o piroxenos sódicos ± biotita, como fases máficas, y 1 ó 2 feldespatos. Los granitos tienen biotita y anfíbol sódico y normalmente son subsolvus aunque las variedades hipersolvus no son raras.

Su clasificación (diagrama TAS) (5) y caracterización química conducen a considerar los siguientes litotipos: gabros, sienitas, sienitas peralcalinas, granitos alcalinos y granitos subalcalinos. Los gabros son rocas alcalinas sódicas - hawaíticas - metaaluminosas ($A/CNK=0.75$), con moderada subsaturación en sílice ($Ne_{CIPW}=5.09\%$); presentan una ligera anomalía positiva en Eu y valles en Th, Zr y Hf. Las sienitas son rocas intermedias ($SiO_2=62-63\%$), también alcalinas sódicas, metaaluminosas ($A/CNK=0.87-0.95$ y $A/NK=1.06-1.16$),

sobresaturadas ($Qz_{CIPW}=1.09\%$) a saturadas en sílice; presentan una notable anomalía positiva en Eu y valles en Rb, Th, Sr, P y Ti. Las sienitas peralcalinas ($A/NK=0.81-0.85$ y metasilicato sódico en la norma CIPW) son rocas ácidas ($SiO_2=64-65\%$) sobresaturadas en sílice ($Qz_{CIPW}=10-14\%$) de tendencia pantellerítica y presentan anomalía negativa en Eu, Ba, Th, Sr, P y Ti. Los granitos alcalinos (total de álcalis= 9% y $SiO_2=74\%$), son rocas sobresaturadas en sílice ($Qz_{CIPW}=26-30\%$), moderadamente metaaluminosas a moderadamente peraluminosas ($A/CNK=0.97-1.09$); presentan una notable anomalía negativa en Eu, Ba, Sr, P y Ti. Los granitos subalcalinos (total de álcalis= 7.47% y $SiO_2=75\%$) son rocas sobresaturadas en sílice ($Qz_{CIPW}=29\%$), moderadamente peralcalinas ($A/NK=0.99\%$ y presencia de metasilicato sódico CIPW), muy ricos en Na_2O (7.37%) y muy pobres en K_2O (0.07%); presentan anomalía negativa en Eu, Ba, Rb, Sr, P y Ti.

El PA presenta un magmatismo transicional/medianamente alcalino, esencialmente bimodal (5, 6) con términos máficos transicionales (gabros hawaíticos) pobres en Ne-normativa y con términos félsicos alcalinos (sienitas-granitos), Qz-normativos, peralcalinos-metaaluminosos-peraluminosos.

4. Marco geodinámico

El PA está relacionado con un ambiente intracontinental. El elevado contenido en Ba y Sr de los términos ácidos y su posición en los campos WPG y VAG del diagrama Rb vs Nb+Y (7) aproxima su composición a la de los granitoides alcalinos post-orogénicos (6, 8). La ausencia de evidencias de un rift evolucionado restringen el ambiente a un pre-rift, posiblemente asociado a una situación de levantamiento epeirogénico continental post-orogénico o a las etapas iniciales de un rifting. La afinidad petrológica y química de este plutón y el de Barcarrota (1), de una edad situada en torno a los 500 Ma (1, 9), sugiere que ambos plutones forman parte de un mismo evento tectonomagmático tardi-cadomiense (9). Este magmatismo marca el final del régimen orogénico Cadomiense y la transición a un régimen de rift intracontinental, que inicia el ciclo de Wilson Hercínico (9).

Referencias

- (1) Galindo, C. (1989). Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 261 p.
- (2) Dupont, R. y Bonin, B. (1981). Bull. Soc. Géol. France, XXII, 477-485.
- (3) Galindo, C. y Portugal Ferreira, M.R. (1988). Reunión del Oeste Peninsular, Braganza.
- (4) Lameyre, J. y Bowden, P (1982). J. Volcanol. Geotherm. Res., 14: 169-186.
- (5) Wilson, M. (1988). Igneous petrogenesis. Unwyn Hyman, Londres, 466 p.
- (6) Bonin, B. (1996). En: Petrology and geochemistry of magmatic suites of rocks in the continental and oceanic crust. ULB and Royal Museum for Central Africa Tervuren, 385 pp
- (7) Pearce, J.: Harris, N.B.W. y Tindle, A.G. (1984). J. Petrol., 25: 956-983.
- (8) Bonin, B.(1990). Geol. J., 25: 261-270.
- (9) Ochsner, A. (1993). Tesis Doctoral, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 249 p.

Agradecimientos: P.I.: UPV 130.310-EB207/96

FENÓMENOS DE INTERACCIÓN MAGMA-SEDIMENTO (PEPERITIZACIÓN) EN EL SISTEMA VOLCÁNICO SUBMARINO DE LA FORMACIÓN ERRIGOITI (ALBIENSE-SANTONIENSE DE BIZKAIA)

L.M. Castañares (1), D. Gimeno (2) y S. Robles (1)

(1) Dpto. de Estratigrafía y Paleontología, Fac. de Ciencias, Univ. del País Vasco, Apto. 644, E - 48080 BILBAO

(2) Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, 08071 - BARCELONA

Los mecanismos eruptivos efusivos en la interfase magma-agua han sido descritos y conocidos desde antiguo, y las descripciones de sus productos (pillow lavas, hialoclastitas, etc.) comienzan a ser relativamente frecuentes en la literatura geológica especializada. Por el contrario, la génesis de litofacies de interacción entre magmas y sedimentos parcialmente litificados siguen siendo objeto de escasa atención a pesar de que probablemente son tan frecuentes como los anteriores en el contexto del volcanismo submarino, por lo menos en los estadios iniciales de apertura del conducto eruptivo cuando dicha apertura tiene lugar en el seno de materiales sedimentarios inconsolidados.

A pesar de que aún carecemos de una definición formal completamente estandarizada para el concepto de peperita y consecuentemente se pueden encontrar usos inadecuados de este término en la bibliografía, podemos resumir siguiendo los criterios revisados por Kokelaar (1982) que las litofacies peperíticas se generan en procesos de interacción entre dos fluidos de viscosidad tan contrastada que resultan inmiscibles, generándose por tanto una suerte de emulsión en la que se pueden hallar gotas de cada uno de los líquidos dentro de cuerpos individuales constituidos por el otro; el primero de los líquidos es un magma, que puede contener un porcentaje más o menos elevado de fenocristales, y el segundo es un fango producto de la vaporización instantánea del agua intersticial contenida en el sedimento, fango que acoge el magma en su seno. El resultado es la desaparición de la estructura interna del sedimento en el tramo vaporizado, generando capacidad de desplazamiento en su seno del líquido magmático, tanto en forma de cuerpos contínuos como en forma fragmentada a modo de gotas. Las dimensiones de las litofacies peperíticas así generadas oscilan entre la escala milimétrica y la métrica, dependiendo de factores tales como el grado de litificación, de saturación en agua y la porosidad (directamente relacionada con la granulometría y el grado de selección) del sedimento, y la viscosidad originaria, contenido en volátiles, temperatura, cristalinidad y la tasa de efusión del magma.

Desde un punto de vista macroscópico, las litofacies peperíticas pueden considerarse tránsitos entre hialoclastitas generadas in situ en el margen de cuerpos de magma intrusivos y mezclas heterogéneas de cuerpos magmáticos esencialmente vítreos que pueden presentar tanto bordes angulosos (apariencia de hidroclastos) como márgenes redondeados e incluso interdigitaciones ameboides con el sedimento.

Los materiales y procesos desarrollados en el sistema volcánico submarino del sector de Errigoiti-Gernika están siendo sometidos a estudios detallados (Castañares *et al.* en prep.). El

perfil levantado en el corte de Errigoiti presenta diferentes unidades volcánicas efusivas caracterizadas por un quimismo más marcadamente diferenciado en la base de la secuencia, y progresivamente más primitivo hacia el techo de ésta. Se han reconocido en esta sección 2 eventos de peperitización, uno a su base, base del episodio volcánico de Fruiz de Castañares *et al.* (1997) y otro a su techo, base episodio volcánico de Errigoiti de Castañares *et al.* (1997).

En la unidad inferior ha sido distinguido un conjunto intrusivo somero traquítico-traquiandesítico que se caracteriza por el desarrollo de digitaciones, hialoclastitas in situ y peperitas de escalas variables (desde milimétrica a métrica) formadas en el seno de margas de edad Albiense superior. Estos materiales evolucionan a techo a una colada de pillows de varios metros de potencia y composición análoga, emplazada en la interfase agua-sedimento. Cabe realizar una interpretación secuenciada de ambas litofacies: el conjunto inferior intrusivo como el fruto de la apertura del conducto eruptivo en el seno de sedimentos pobremente consolidados, y la colada como el fruto de la erupción submarina desarrollada efusivamente a conducto abierto.

Los materiales basálticos de la unidad superior en las proximidades del pueblo de Errigoiti presentan desarrollo de mecanismos de peperitización de escala centimétrica a milimétrica en fangos carbonatados de edad Coniaciense superior-Santoniense inferior. En conjunto estos materiales parecen corresponder a actividad efusiva desarrollada sobre una delgada lámina de sedimentos que pueden ser arrastrados frontalmente por la colada de pillows que avanza y provocar reacciones de inmiscibilidad con el magma, o bien ser el fruto local de la erupción bajo una delgada lámina de sedimentos (potencias de orden decimétrico a métrico).

Referencias

- Castañares, L.M.; Robles, S. y Vicente Bravo, J.C. (1997): *Geogaceta*, 22: 43-46.
Kokelaar, B.P. (1982): *J. geol. Soc. London*, 139: 21-33.

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos PI GV 97/11 del Gobierno Vasco y 2178 de la Fundació Bosch i Gimpera de la Universitat de Barcelona.

ESTUDIO ISOTÓPICO DEL AZUFRE DEL DEPÓSITO VOLCANOGÉNICO EL COBRE, CUBA

X. Cazañas (1,3), P. Alfonso (2,3), J.C. Melgarejo (3), A.E. Fallick (2)

(1) Instituto de Geología y Paleontología del MINBAS, Vía Blanca y Línea del ferrocarril Virgen del Camino, San Miguel del Padrón, La Habana.

(2) Isotope Geosciences Unit, SURRC, East Kilbride, Glasgow G75 0QF.

(3) Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona. Martí i Franqués s/n Barcelona 08028.

El depósito de El Cobre (Cuba oriental) se encuentra encajado entre lavas y rocas volcanosedimentarias de composición desde basáltica hasta riolítica, predominando la andesítica. Estos materiales forman el grupo El Cobre, el cual encaja en la secuencia media del arco de islas volcánicas de edad paleógena. La mineralización es estratiforme (esencialmente, con sulfatos), estratoligada y filoniana (con sulfuros); estas últimas son canales de alimentación de la estratiforme. Los sulfatos son: yeso, anhidrita y barita. Los sulfuros más abundantes son pirita, calcopirita, esfalerita y galena.

La composición isotópica de los sulfuros presentes en la zona estratoligada se halla entre 0 y 6‰, mientras que en la zona de stockwork comprende un rango más estrecho, entre -1 y 4 ‰. Esta diferencia queda más puesta de relieve si se considera entre los diferentes sulfuros: la calcopirita en el stockwork presenta un $\delta^{34}\text{S}$ entre 1.1 y 3.8 ‰ (excepto una muestra), mientras que en la estratoligada está entre -0.1 y 4.8 ‰. La esfalerita en el stockwork tiene un $\delta^{34}\text{S}$ entre -1.3 y 2.7 ‰, mientras que en la estratoligada varía entre 0 y 5.8 ‰. Aunque no existe una distribución de la composición isotópica de los sulfuros en estrecha relación con su disposición en el depósito, hay una tendencia a disponerse los valores más elevados en las partes más altas.

Los sulfuros presentan zonación a nivel de grano en cuanto a su $\delta^{34}\text{S}$. En el caso de la esfalerita, la de la zona estratoligada muestra valores de $\delta^{34}\text{S}$ que aumentan desde el centro del cristal hacia los bordes, pero disminuyendo en los mismos bordes, dando lugar a una zonación oscilatoria. En la esfalerita presente en el stockwork los valores de $\delta^{34}\text{S}$ decrecen desde el centro del cristal hacia los bordes. La pirita presenta un zonado concéntrico, con los valores de $\delta^{34}\text{S}$ decreciendo hacia el centro del cristal. La diferencia media en los valores de $\delta^{34}\text{S}$ entre las diferentes partes de un cristal es de alrededor del 2 ‰. Los sulfatos presentan una $\delta^{34}\text{S}$ entre 17 y 21 ‰, y sólo en dos muestras se obtuvieron valores de 5.9 y 7.7 ‰. Existe una relación inversamente proporcional entre los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de la esfalerita y su contenido en FeO.

La diferencia observada entre los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros del stockwork y los del estratiforme, la zonación de este valor dentro del depósito, así como la zonación a escala de cristal, indican que este S ha sido aportado por dos fuentes, que han contribuido en distinta proporción a lo largo de la formación del depósito. La primera corresponde a S de procedencia magmática, que puede ser obtenido por dos procesos: a) lixiviación de las rocas volcánicas encajantes por agua marina infiltrada, b) a partir de una contribución de S a partir de soluciones

magmáticas generadas a partir de magmas penecontemporáneos. La imposibilidad de diferenciar entre la composición isotópica del S aportado por este medio y el obtenido a partir de lixiviación de las rocas volcánicas encajantes impide profundizar más en este aspecto.

La otra componente sería el S aportado a partir de la reducción inorgánica del sulfato del agua del mar, producida en profundidad. Ambos fluidos se mezclarían dando lugar a un fluido de composición uniforme. La efectividad de la reducción inorgánica del agua del mar depende de la temperatura, la relación agua/roca y del contenido en FeO de la roca lixiviada (Shanks *et al.*, 1981). Cuanto más FeO posean estas rocas, más sulfato será reducido y, en consecuencia, mayor será esta componente como fuente de S. Por tanto, la composición isotópica de la esfalerita es una buena fuente de información acerca de las dos fuentes aportadoras del S que contienen los sulfuros del depósito. Inicialmente el azufre a partir del agua del mar tendría una $\delta^{34}\text{S} = -3$, pues la composición del agua del mar en el Paleógeno era de alrededor de -17‰ (Claypool *et al.*, 1980). La contribución de este azufre sería inicialmente relativamente baja. A partir de cierto momento esta fuente incrementaría gradualmente con el tiempo, dando lugar a una disminución en los valores de $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros que se van formando. Esto explica los valores más altos de $\delta^{34}\text{S}$ en las partes más altas de la mineralización estratoligada, los valores más bajos en el stockwork y también la zonación en el interior de los cristales.

Referencias

- Claypool, G.E. Hollser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H. y Zak, I. (1980). *Chem. Geol.* 28: 199-260.
Shanks, W.C., Bischoff, J.L. y Rosenbauer, R.J. (1981). *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 1977-1995.

EL DEPÓSITO EL COBRE (CUBA): ESTRUCTURA, MINERALOGÍA E INCLUSIONES FLUIDAS

X. Cazañas (1,2), A. Luna (3), H. Barrabí (3), J.C. Melgarejo (2)

(1) Instituto de Geología y Paleontología del Minbas, La Habana. República de Cuba.

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

(3) Empresa Geominera Oriental. República de Cuba.

El depósito El Cobre se localiza a 17 km de la ciudad de Santiago de Cuba. Se ubica en la secuencia media del arco de islas volcánicas que funcionó en el Caribe durante el Paleógeno. El arco de islas volcánicas del Paleógeno está compuesto por rocas extrusivas y subvolcánicas (de composición desde basáltica hasta riolítica) y sedimentarias, intruídas, generalmente, por plutones de granitos y granodioritas. Según datos geoquímicos, el volcanismo del arco presenta una tendencia general de toleítica a calcoalcalina (Iturralde-Vinent, 1996).

Asociados a las formaciones volcánogeno-sedimentarias e intrusivas del arco se conocen numerosos tipos de depósitos minerales, siendo los más estudiados los volcanogénicos de Cu, Pb, Zn, con oro y plata, los skarns de Fe, con oro y plata, y los volcanogénicos de Mn. Dentro de los depósitos volcanogénicos de Cu, Pb y Zn con oro y plata, el mayor interés se centra en el yacimiento El Cobre. El yacimiento El Cobre está constituido por cinco tipos de mineralización:

- 1.- Mineralización filoniana, en stockwork en sectores superficiales y filones subverticales en profundidad.
- 2.- Mineralización estratiforme de sulfatos, localmente reemplazados por sulfuros, asociada a mineralización estratoligada de sulfuros en tobas ácidas.
- 3.- Mineralización estratiforme de barita en nódulos, parcialmente reemplazados por sulfuros.
- 4.- Mineralización estratiforme de óxidos de Mn.
- 5.- Mineralización estratoligada de reemplazamiento sobre tobas, brechas o carbonatos.

Estos depósitos se localizan a lo largo de una fractura regional denominada falla El Cobre, que desplaza los depósitos vulcanógeno-sedimentarios del grupo El Cobre, en la secuencia media del arco de islas volcánicas del Paleógeno. La falla El Cobre consiste en un sistema de fracturas de dirección sublatitudinal que se ha podido seguir fuera de los límites del depósito en más de 40 km. Este sistema de fracturas es atravesado por uno más joven de dirección N-S que origina desplazamientos horizontales y verticales de orden decamétrico en los cuerpos minerales y sus rocas encajantes y es responsable de la estructura en bloques presente en el depósito. La mineralización filoniana se ubica sobre la fractura principal; las estratiformes y las estratoligadas, al norte de la misma. El depósito está dividido en los sectores Zona Central, Gitanilla, Barita, Mina Nueva y Melgarejo. Zona Central está ubicada sobre la fractura principal, es la más antigua en explotación y está constituida por las áreas Mina Blanca, Mina Grande y Mina Alta y se localiza en un bloque elevado, donde el corte erosivo ha permitido el

afloramiento de la mineralización filoniana, actualmente en extracción a cielo abierto. La calcopirita es el sulfuro más importante en el filón, acompañada de cuarzo en crecimientos drúsicos, con cantidades subordinadas de pirita, anhidrita, calcita, esfalerita, hematites, epidota, talco y clorita.

Hacia el norte de la fractura principal se encuentra la mineralización estratiforme de sulfatos (niveles de barita de hasta 3 m de potencia y de anhidrita de hasta 100 m potencia, de facies nodular). Por debajo de estas unidades hay una mineralización estratoligada de sulfuros (esfalerita, galena, calcopirita, pirita, con telururos de Ag, Au, Hg, Bi y Au nativo) en las tobas y carbonatos (sectores Barita Occidental y Oriental, Mina Nueva, Melgarejo y Oriental A Norte). Los niveles de óxidos de Mn tienen entre 3 y 5 m de potencia, y están constituidos por agregados botrioidales de criptomelano, rancieíta, pirolusita y manganita, asociados a niveles de jaspe y celadonita y nontronita.

El estudio de inclusiones fluidas ha sido realizado en muestras de esfalerita de las diferentes zonas del depósito y en cristales de cuarzo del stockwork. Las inclusiones fluidas estudiadas son bifásicas, con un grado de relleno entre 65 y 80 %. Frecuentemente han sufrido procesos de estrangulamiento. Para el presente estudio se han seleccionado inclusiones fluidas primarias y sin evidencias de haber sido estranguladas. Pertenecen al sistema NaCl-H₂O. Las inclusiones presentes en la esfalerita de la mineralización estratoligada presentan una temperatura de homogenización entre 240 y 270°C y salinidad entre 5 y 7 NaCl eq. %. En las inclusiones fluidas presentes en los cristales de cuarzo del *stockwork* se obtuvieron unas temperaturas de homogenización entre 260 y 300°C y salinidades entre 3 y 4 NaCl eq. %.

Referencias

Iturralde-Vinent, M. (1996): IGCP Project 364. Special Contrib. 1.

ESTUDIO DETALLADO DE LA MINERALOGÍA Y MICROESTRUCTURA DE UNA BENTONITA COMPACTADA SOMETIDA A PROCESOS DE CALENTAMIENTO E HIDRATACIÓN.

J. C. Cobeña, M. Martín, S. Ramírez, R. Vigil de la Villa, J. Cuevas y S. Leguey

Dpto. Química Agrícola, Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid

Este trabajo nace de la necesidad de una caracterización mineralógica detallada de una bentonita en el estado que se va a utilizar como barrera fisicoquímica frente al transporte de solutos. La identificación y cuantificación de los minerales accesorios y fases amorfas (fundamentalmente vidrio), difícilmente cuantificables mediante difracción de Rayos X, es esencial para explicar los procesos geoquímicos que regulan la composición de las aguas intersticiales en el proceso de transporte.

Por otro lado, lo que se pretende es conocer los efectos texturales, y los posibles procesos de precipitación de solutos como consecuencia de la hidratación en oposición a un foco térmico. Esto es, la localización de interfases donde se producen los depósitos salinos y que han constituido los caminos preferentes en la circulación del agua.

Para este estudio se han empleado técnicas convencionales de petrografía en láminas delgadas estudiadas por microscopía óptica de polarización, completándolas con análisis de imagen digital, y microscopía electrónica de barrido.

La bentonita que previamente ha sido compactada a una densidad seca de 1.65 gr/cm^3 , se ha seccionado y embutido en una resina de metacrilato (LR White) adecuada a la preparación de muestras arcillosas, con el fin de preservar su estructura. Se ha seguido básicamente el método de Kim *et al.* (1995) para la preparación de muestras de esmectita para su observación en TEM, introduciendo algunas modificaciones para adecuarlo a la preparación de láminas delgadas.

Esta misma metodología se ha empleado en el estudio de muestras que han sido, además de compactadas, calentadas e hidratadas simultáneamente, habiéndose generado un gradiente térmico entre un frente de hidratación (35-60°C) y un foco caliente (60-100°C) durante diferentes periodos de tiempo. Todos estos ensayos se han diseñado con el fin de intentar reproducir los procesos que se darían en el almacenamiento de residuos radiactivos de alta actividad. El agua de hidratación es o bien de tipo granítico, simulando las condiciones de la parte exterior de la barrera, o de tipo salino, que simularía la situación de la parte interior.

La bentonita estudiada contiene aproximadamente un 90 % de esmectita de carácter montmorillonítico. Plagioclasa, feldespato potásico y cuarzo son los minerales accesorios más abundantes. Es frecuente encontrar vidrio volcánico incluyendo ceolitas cuya composición se ajusta a la de la serie heulandita-clinoptilolita. Otros componentes identificados son calcita y dolomita, materiales silíceos y óxidos de hierro y titanio tanto en forma de pátinas o precipitados sobre los cristales de plagioclasa como en forma de minerales primarios, posiblemente ilmenita o pseudorutilo.

Las observaciones texturales resaltan una gran heterogeneidad a microescala. La arcilla está inicialmente dispuesta como una asociación de agregados de diversos tamaños (0.5-5 mm.) cuyo espacio intergranular se rellena con material pulverulento o queda vacío, conformándose poros visibles ópticamente de tamaños entre 0.1-0.5 mm. Aunque existen arcillas orientadas en el interior de los agregados el conjunto de la fábrica es isótropa. La composición de los agregados es muy variable pudiendo subdividirse en tipos arcillosos sin orientación preferente, arcillosos con arcilla orientada y restos de rocas volcánicas muy ricas en vidrio. La porosidad inicial desaparece una vez que la arcilla se hidrata conformándose una fábrica perfectamente soldada.

El análisis de la birrefringencia, en función de la cuantificación de diferentes niveles de grises muestra variaciones que se intentan relacionar con la generación de una mayor proporción de arcilla orientada durante la hidratación. Sin embargo, no se han detectado tendencias significativas en cuanto a cambios en la anisotropía (estudio de lineaciones) debido a la dirección del proceso de hidratación.

Detalles de algunos minerales accesorios identificados

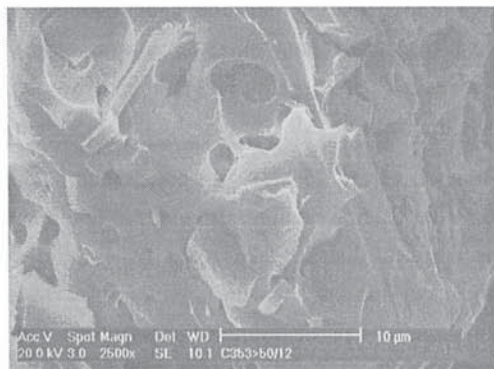


Figura 1. Vidrio volcánico alterado incluyendo cristales tabulares de ceolita cuya composición se ajusta a la serie heulandita-clinoptilolita.

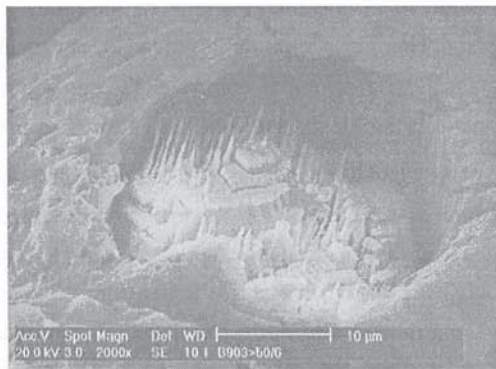


Figura 2. Cristales de calcita en el interior de un feldespato alterado

Referencias

Kim, J., Peacor, D. R., Tessier, D. y Elsass, F. (1995). A technique for maintaining texture and permanent expansion of smectite interlayer for TEM observations. *Clays and Clay Minerals*, 43, 51-57

MODELO DE CONVECCIÓN Y OXIDACIÓN PARA LA GÉNESIS DE LOS DEPÓSITOS DE TIPO MISSISSIPPI VALLEY.

M. Corbella (1) y H. L. Barnes (2) .

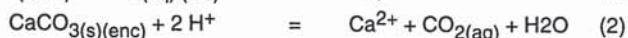
(1) Dept. de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, España.

(2) Dept. of Geosciences, Penn State University, University Park 16802 PA, USA.

En este trabajo presentamos un modelo de formación para los depósitos de Pb-Zn de tipo Mississippi Valley (MVT). El modelo conceptual se basa en la oxidación de una salmuera por aguas subterráneas en circulación convectiva por una zona determinada. La necesidad de buscar un modelo alternativo a los tradicionales de reducción de sulfato, mezcla con un segundo fluido rico en sulfhídrico, etc. surge del estudio geológico y de los datos geoquímicos obtenidos en el distrito del Upper Mississippi Valley (UMV), en EE.UU., que no pueden justificarse con los anteriores modelos.

Existe un cierto acuerdo en suponer que las salmueras que originan depósitos MVT se forman al calentarse aguas de origen meteórico o marino en el fondo de cuencas sedimentarias e interactúan con los minerales del entorno. Tales salmueras son expulsadas hacia estratos de plataforma por acción de la gravedad, por ejemplo, al formarse relieve en el otro extremo de la cuenca. La principal controversia acerca de la génesis de los depósitos MVT radica en la precipitación de los sulfuros, sus causas y su modo de transporte.

Las edades calculadas a partir de isótopos (Brannon *et al.*, 1992) y de paleomagnetismo (Symons y Sangster, 1994) corroboran este modelo de circulación de una salmuera por la cuenca de Illinois, la cual deposita sulfuros en su extremo norte, el distrito del UMV. Esta salmuera debía transportar metales e ion sulfuro en abundancia, ya que las $\delta^{34}\text{S}$ de la esfalerita y de la galena indican equilibrio isotópico. La temperatura obtenida a partir de inclusiones fluidas y de geotermometría isotópica se sitúa alrededor de los 125°C. El pH de la solución puede calcularse a partir del equilibrio feldespato potásico-illita, asociación observada en fallas que desembocan en los depósitos (Barnes, 1983), y es ligeramente alcalino a esta temperatura. En estas condiciones, los responsables del transporte de Zn y Pb probablemente son complejos orgánicos (Barnes, 1983). El proceso de precipitación se desencadena al fluir la salmuera hacia arriba por fallas a partir del acuífero y encontrar aguas subterráneas de origen superficial, más oxidantes. La primera reacción química que se produce es la de oxidación del ion bisulfuro de la salmuera (1), provocando un cambio en el pH de la misma hacia la zona ácida, permitiendo la disolución de la roca encajante carbonatada (2) y la desestabilización de los complejos (-S-L) que transportan zinc u otros metales junto con S^{2-} (3). Precipita barita (4) cuando se acumula suficiente ion sulfato a partir de la primera reacción.



Así se explica la existencia de brechas carbonatadas contemporáneas a la precipitación de sulfuros, observada en el UMV y otros distritos, y también la reversibilidad del proceso de precipitación que implican las texturas de disolución de los sulfuros, debida a sucesivos tamponamientos de pH por la roca encajante carbonatada.

La interacción entre la salmuera y el agua debe ser por difusión de sus componentes de acuerdo a las diferencias de potencial químico, ya que el bandeado de esfalerita, correlacionable a lo largo de todo el distrito del UMV (McLimans *et al.* 1980) no puede justificarse mediante una mezcla mecánica. Una mezcla difusiva, por lo tanto, refleja la homogeneidad de las condiciones de deposición en el distrito. La concentración de oxidante en el agua subterránea varía de acuerdo con la velocidad de percolación a través de sedimentos reductores, y ésta, a su vez, cambia según la pluviometría: los períodos de grandes precipitaciones producen altas velocidades de percolación y por lo tanto, mayor concentración de oxidantes en el agua, con lo cual reducirían más sulfuro de la salmuera. Mason (1987) comprobó que las periodicidades del bandeado de esfalerita eran concordantes con periodicidades orbitales de la Tierra, que producen variabilidad en el clima. De esta manera se corrobora la relación del clima con la precipitación de sulfuros en los depósitos MVT.

Referencias

- H.L. Barnes (1983): Proc. of the Intl. Conf. on Mississippi Valley Pb-Zn deposits, 77-85.
 J.C. Brannon, F.A. Podosek y R.K. McLimans (1992): Nature 356, 509-511.
 S.E. Mason (1987): Master Thesis, Penn State University, 110 p.
 R.K. McLimans, H.L. Barnes y H. Ohmoto (1980): Econ. Geol. 75, 351-361.
 D.T.A. Symons y D.F. Sangster (1994): Sediment Hosted Pb-Zn ores, 27-41. Springer-Verlag.

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DEL MAGMATISMO TARDÍO EN LA CORDILLERA CANTÁBRICA.

A. Cuesta*; O. Suárez*; G. Gallastegui*

Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo

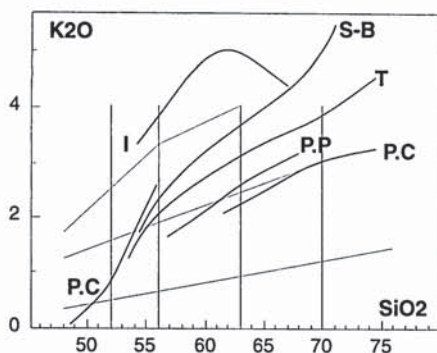
En la rama N de la Cadena Hercínica Ibérica, existe un magmatismo tardiorogénico representado por granitoides y rocas intermedias y básicas, emplazados principalmente a favor de estructuras distensivas tardihercínicas, en el que falta el plutonismo granítico peraluminico característico de las zonas más internas. Incluye los conjuntos de Tapia, Salas-Belmonte e Infiesto (Asturias) y de la Zona del Pisuerga-Carrión (en el que se individualiza el stock de Peña Prieta). Algunas edades absolutas (Rb/Sr: Roca Total, biotita; K/Ar: biotita) sitúan esta actividad en el Carbonífero Sup.-Pérmico Inf. Uno de sus aspectos más destacados es la diversidad de rocas que lo forman aunque predominan las composiciones intermedias. Estas rocas, ricas en plagioclasa (An₇₈₋₃₀), muestran en su mayor parte una gran variedad de ferromagnesianos, olivino, piroxenos (opx>cpx), amplia tipología de anfíboles y biotita.

Entorno geográfico	Nº de cuerpos	Caracteres	Variación Petrográfica	Quimismo
Pisuerga-Carrión	> 250	Intrusivo a subvolcánico: Diques, Sills y Stocks	Gabros, Cuarzogabros, Tonalitas, Granodioritas	Calcoalcólico a calcoalcólico rico en potasio
Grupo de Infiesto	20	Intrusivo a Subvolcánico: Diques, Sills y Stocks	Monzogabros/monzodioritas Cuarzomonzonitas - granodioritas	Muy rico en potasio. Afinidad Shoshonítica
Salas-Belmonte	10	Intrusivo: Stocks	Cuarzogabros-Cuarzomonzodioritas- Qmonzogabros-Granodioritas-Granitos	Calcoalcólico rico en potasio
Tapia	4	Intrusivo: Stocks y pequeños plutones	Qgabros, gabros-Qmonzogabros- dioritas - Tonalitas- granodioritas (≠eucogranitos)	Calcoalcólico a calcoalcólico rico en potasio

Geoquímicamente constituyen secuencias cafémicas e hipoaluminicas (a excepción de los términos más ácidos) y pueden tipificarse como calcoalcólicas normales evolucionando hacia calcoalcólicas ricas en potasio y shoshoníticas (Fig. 1). Las rocas de Tapia son las de mayor contenido en TiO₂ y las del Pisuerga-Carrión las más ricas en MgO y las que presentan un comportamiento diferente en la evolución del Na₂O; en todos los demás grupos el contenido en Na₂O permanece constante para cualquier valor de SiO₂. Salvo en Salas-Belmonte el Al₂O₃ es incompatible hasta composiciones de ≈ 58% de SiO₂.

Las rocas de Infiesto y Salas-Belmonte tienen mayor contenido en Rb y destaca la riqueza en Cr (500-1300 ppm) y Ni (100-550 ppm) de los gabros del Pisuerga-Carrión respecto a los de Tapia e Infiesto (Cr < 300 ppm; Ni < 55 ppm). Los espectros de elementos trazas normalizados denotan enriquecimiento en K, Rb, Ba y Th, así como en Nb, Ce y Hf en las rocas intermedias-ácidas, típico de rocas calcoalcólicas ricas en K; las rocas básicas muestran enriquecimiento continuo hasta Sm y espectros comparables a los basaltos de arcos volcánicos transicionales (Fig.2). El enriquecimiento en elementos HFS podría suponer la participación de litosfera subcontinental y bajas tasas de fusión parcial.

El contenido en REE es mayor en Tapia y Salas-Belmonte, Infiesto ocupa una posición intermedia y las rocas del P.Carrión son las más pobres en REE; los espectros de las rocas básicas son similares para todos los conjuntos considerados, pero no los de las rocas intermedias-ácidas que, para una fraccionación similar de LREE, muestran diferentes grados de fraccionación de HREE (Fig.3) lo que podría explicarse invocando procesos de fusión parcial en una corteza inferior rica en granate. La escasa o nula anomalía negativa de Eu sugiere una débil



LEYENDA

- TAPIA (T)
- SALAS-BELMONTE (S-B)
- + INFIESTO (I)
- PISUERGA-CARRION (PC)
- PEÑA PRIETA (PP)

Fig. 1: Diagrama de Peccerillo y Taylor (1976).

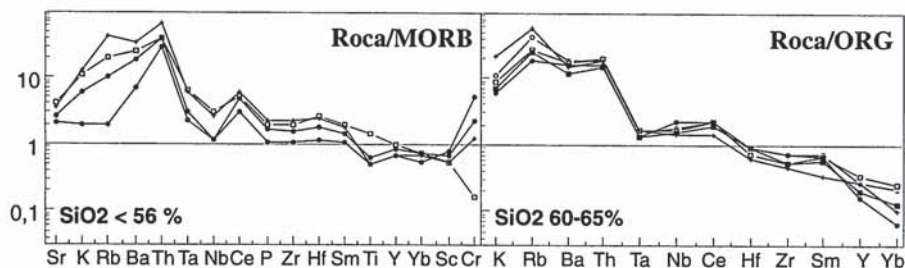


Fig. 2: Espectros normalizados según Pearce (1982) y Pearce et al. (1984).

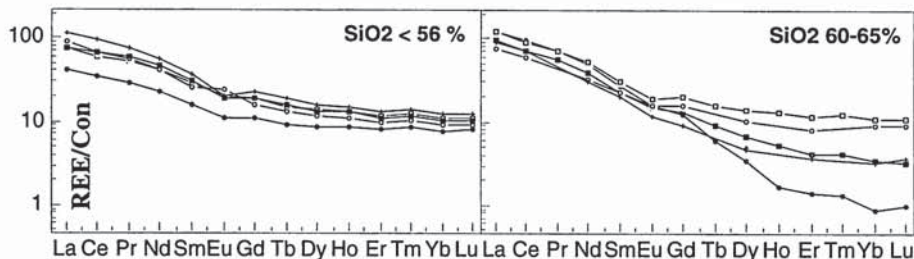


Fig. 3: Espectros normalizados de REE.

fraccionación de plagioclasa como factor evolutivo; puede señalarse la escasa anomalía que presentan las composiciones intermedias que representarían fundidos iniciales poco fraccionados.

Las características geoquímicas permiten considerar una fuente mantélica, que correspondería a un manto subcontinental enriquecido en LILE (Ba, Rb, K, Th) y LREE, contaminación cortical durante el ascenso y diferente grado de cristalización fraccional en cámaras magmáticas intermedias y finales que conducen a la amplia diversidad petrográfica de estas rocas.

Referencias

- Pearce, J.A. (1982). En: Andesites. R.S. Thorpe (Ed.). John Wiley & Sons: 525-548.
 Pearce, J.A., Harris, N.B.W. & Tindle, A.G. (1984). J. Petrol., 25: 956-983.
 Peccerillo, A. & Taylor, S.R. (1976). Contrib. Mineral. Petrol., 58: 63-81.

Este trabajo ha sido financiado por la DGICYT en el marco del Proyecto PB-94-1338.

UTILIDAD DE LA CLASIFICACIÓN TEXTURAL PARA LA INTERPRETACIÓN CRÍTICA DE LAS DETERMINACIONES MICROTERMOMÉTRICAS: FILONES EPITERMALES (Au-Ag) DEL ÁREA VOLCÁNICA DE CABO DE GATA, ALMERÍA.

A. Demoustier 1, 2 y R. Castroviejo 1.

1 Dpto. Ingeniería Geológica, ETSI Minas, UPM. c/ Ríos Rosas, 21 - 28003 Madrid.

2 Service de Géologie Fondamentale et Appliquée, Faculté Polytechnique de Mons (FPMs). Rue de Houdain, 9 - 7000 Mons, Bélgica.

El ambiente epitermal es en principio muy apropiado para la investigación de IF (inclusiones fluidas). No obstante, pueden encontrarse serias dificultades para el uso correcto de esta técnica, incluso en filones del tipo baja sulfuración (*low sulphidation*) o adularia-sericita, habitualmente ricos en IF primarias. La constatación de resultados incoherentes, a partir de estudios preliminares en el campo filoniano del Cabo de Gata (Almería), obliga a investigar sus causas y a revisar críticamente los resultados previos. La correcta caracterización textural del cuarzo se ha revelado una clave fundamental.

El campo filoniano de Cabo de Gata constituye un metalotecto aurífero, ubicado en un campo de domos andesítico relacionado con el volcanismo terciario calco-alcálido del SE español. La clasificación rigurosa de las texturas (Demoustier *et al.*, 1998a) constituye un primer paso importante para abordar ulteriores estudios mineralógicos, geoquímicos y, en particular, microtermométricos por IF. También sirve de apoyo a la exploración y a la caracterización tipológica de las concentraciones de metales preciosos.

La tipología del cuarzo de relleno es muy variada. Se distinguen 6 tipos de texturas estrictamente primarias (cortiforme, coliforme, etc.) y 13 de texturas modificadas (residuales, recristalización, reemplazamiento, deformación). Las texturas primarias reflejan las condiciones de formación de los filones e informan sobre las condiciones reinantes en los fluidos. Permiten reconocer con certeza el carácter primario de los cristales de cuarzo. Las texturas modificadas son también importantes para ilustrar la historia evolutiva del relleno hidrotermal. Particularmente, la indentificación de las texturas plumosa y flameante es fundamental porque permiten cuestionar el carácter primario de asociaciones de IF que en otras condiciones sería indudable, y evitar así un estudio microtermométrico irrelevante. En efecto, las IF encontradas en estas texturas son pseudoprimarias. La observación petrográfica muestra una gran cantidad de IF muy pequeñas que se disponen radialmente y paralelamente alrededor de un núcleo de cuarzo límpido. La recristalización posterior, reconocible por una extinción astillosa o fibrosa según se trate de textura plumosa o flameante, puede obliterar este carácter radial o fibroso y dar lugar a textura zonada sobre el núcleo de cuarzo primario.

Los trabajos preliminares de microtermometría de IF sobre muestras del campo filoniano de Carneros (Demoustier y Castroviejo, 1997) indican que los filones se formaron a baja profundidad, en condiciones hidrostáticas e implicando la contribución de fluidos acuosos, subsaturados, con intervención de aguas meteóricas. No obstante, algunos resultados

microtermométricos son incompatibles con una interpretación correcta. El reexamen de las muestras correspondientes, mediante una petrografía sistemática de IF con los criterios de interpretación textural señalados, ha permitido constatar en estos casos anomalías como la existencia de IF pseudoprimarias, que, por un proceso avanzado de recristalización del cuarzo huésped, pueden llegar a ser confundidas con primarias. El carácter verdadero modificado de estas IF es evidente en los casos de recristalización menos avanzada, en que se observan todavía texturas como las flameantes (Fig.). Los trabajos en curso tienen en cuenta estos criterios fundamentales para una interpretación correcta de los datos microtermométricos.

Los primeros resultados de la investigación por termoluminiscencia (TL) en curso en la FPMs (Bélgica) (Demoustier *et al.*, 1998b) revelan una estrecha correspondencia entre el tipo de textura y la emisión TL, emitiendo más las texturas primarias que las modificadas.

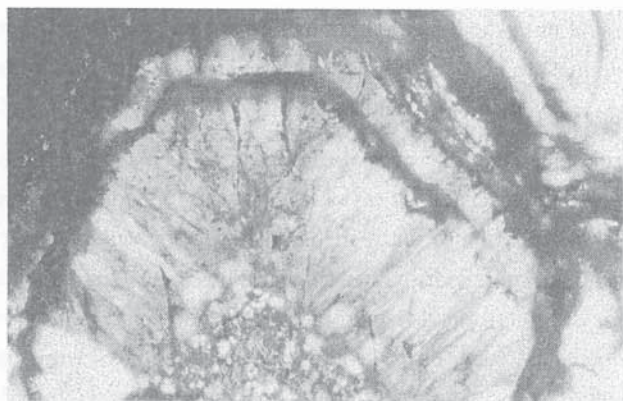


Fig.1: Textura flameante, definida por calcedonia fibrosa sobre núcleo de cuarzo euhédrico. IF atrapadas entre las fibras todavía no obliteradas evidencian su origen.

Fotomicrografía, N//, base de imagen: 2 mm.

Referencias

- Demoustier A., Castroviejo R. (1997). XIV ECROFI (European Current Research on Fluid Inclusions), Nancy, France. Abstracts, 82-83.
- Demoustier A., Castroviejo R., Charlet J.M. (1998a). Boletín Geológico y Minero, vol. doble "El Oro en España", Septiembre 1998. En prensa.
- Demoustier A., Charlet J.M., Castroviejo R. (1998b). C. R. Acad. Sc. Paris. En prensa.

DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA DE ANÁLISIS DE VIDRIOS VOLCÁNICOS ÁCIDOS, Y SUS EQUIVALENTES DESVITRIFICADOS, POR MICROSONDA ELECTRÓNICA.

N. Díaz (1) , J.García-Veigas (2) & D. Gimeno (1)

(1) Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica, Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona, 08071 - BARCELONA

(2) Serveis Científic-Tècnics, Universitat de Barcelona, 08071 - BARCELONA

El estudio de rocas volcánicas diferenciadas (riolitas, dacitas, traquitas y fonolitas) requiere, entre otros análisis geoquímicos, la caracterización del contenido en elementos mayores en la roca. Con éstos se clasifica el tipo petrológico (diagrama TAS). Entre los problemas asociados podemos citar: migración de Si, Na y K durante los procesos de alteración y desvitrificación; presencia de rocas constituidas por fragmentos de vidrio heterogéneos (caso de las piroclásticas), frecuentemente soldados; relativa facilidad de hidratación; el exceso en la relación molar de los alcalinos respecto a la alúmina en el caso de muestras agpaíticas lo que se traduce frecuentemente en pérdidas precoces de los elementos alcalinos; etc.

El análisis de los elementos mayoritarios en una roca se realiza por varias técnicas analíticas, complementarias entre sí, sobre roca total (fluorescencia de rayos X, espectroscopía de absorción atómica para el Na, etc.). Para obviar los problemas antes mencionados hemos planteado el desarrollo de una metodología microanalítica sobre vidrios silícicos naturales, o sus equivalentes desvitrificados, mediante el empleo de microsonda electrónica, teniendo en cuenta los condicionantes y limitaciones instrumentales, entre otros la alta movilidad de los elementos alcalinos, y en especial del Na, cuando son sometidos a intensa excitación bajo el haz de electrones.

Se ha utilizado una Microsonda CAMECA SX50 con cuatro espectrómetros verticales. Los patrones utilizados son silicatos y óxidos de composición certificada. Las condiciones analíticas han sido: un potencial de 20 kV y una intensidad de corriente de 20nA. Para evitar la migración de elementos como el Na y K, el haz ha sido desenfocado 5 m. En estas condiciones la conductividad eléctrica es buena y la reproductibilidad analítica satisfactoria. En la mayoría de los vidrios analizados la composición catiónica obtenida, expresada en forma de óxido, proporciona directamente resultados satisfactorios (99-100'5 %). En algunos casos el déficit analítico obtenido ha sido atribuido a la presencia de H₂O en la matriz vítrea. En estos casos se está investigando la determinación de los contenidos de O experimentales utilizando un cristal sintético PCO (CAMECA).

Los resultados obtenidos permiten clasificar correctamente las muestras analizadas dentro de las rocas ácidas, siendo las limitaciones de clasificación entre los grupos calcoalcalino, peralcalino y peraluminico comparables a las obtenidas por otros medios estándar que trabajen sobre roca total mediante el empleo exclusivo de la geoquímica de elementos mayores. La correcta clasificación de una muestra se basa en nuestro estudio en el empleo de una rutina de

análisis basada en unos 20 puntos por lámina, realizando una discriminación estadística de los análisis anómalos debidos a zonas selectivamente silicificadas, cristalización local de feldespatos o sílice, o captura de microcristales en el área de análisis. El análisis comparativo de las muestras desvitrificadas, cruzado con el estudio petrográfico de los estadios y modalidades de desvitrificación permiten igualmente obtener resultados aceptables de cara a la clasificación de estas rocas, si bien aún queda por corregir una marcada pérdida de Na en el caso de las muestras hidratadas (véase tabla adjunta).

	PO-20 FRX	PO-20 1 punto sonda	PO-20 20 puntos sonda	ANT-20 FRX	ANT-20 1 punto sonda	ANT-20 20 puntos sonda
SiO ₂	68,23	71,931	72,019	73,1	75,093	76,013
TiO ₂	0,255	0,091	0,091	0,2	0,16	0,159
Al ₂ O ₃	13,535	12,362	12,583	12,505	12,77	12,747
MgO	0,36	0,082	0,083	0	0,014	0,012
CaO	1,42	0,893	0,921	0,07	0,045	0,072
MnO	0,05	0,049	0,049	0,07	0,014	0,031
FeOT	1,831	1,233	1,172	2,654	1,268	1,142
Na ₂ O	3,05	0,422	0,38	4,6	4,357	4,917
K ₂ O	5,335	5,402	4,648	4,975	6,017	5,096
H ₂ O	5,263	n.d	n.d	0,699	n.d.	n.d.
Total	99,329	92,465	91,946	98,873	99,738	100,189

Tabla nº 1.- Ejemplos de resultados obtenidos mediante microanálisis en vidrios naturales y su comparación con el análisis de roca total realizado mediante fluorescencia de rayos X. PO-20 Obsidiana verde hidratada, exodomo, Cala Chiaia di Luna, isla de Ponza, mar Tirreno, Italia; ANT-20 comendita piroclástica (vitrófiro), Cala Saboni, Isla de Santo Antioco, suroeste de la isla de Cerdeña, Italia.

PRODUCTOS DE DESVITRIFICACIÓN EN LAS PILLOW LAVAS DEL CICLO VOLCÁNICO ROQUE NUBLO (GRAN CANARIA, ESPAÑA): CARACTERIZACIÓN PETROGRÁFICA Y MINERALÓGICA

Díaz Peñalver, N, Serra Leon, J. y Valenzuela García, S.

Dpt. de Geoquímica, Petrología i Prospecció Geològica. Facultat de Geologia, Universitat de Barcelona. 08071-
Barcelona

El Ciclo Volcánico Roque Nublo corresponde al segundo ciclo magmático de la isla de Gran Canaria, que se emplazó durante el Plioceno (5-3 ma., Pérez-Torrado *et al.*, 1995). Los productos eruptivos de este ciclo se distribuyen radialmente por toda la isla a partir de un foco situado en el centro de la misma (el estratovolcán Roque Nublo), con especial representación superficial en el NE. La estratigrafía del Ciclo Roque Nublo está formada principalmente por lavas, depósitos piroclásticos, depósitos epiclásticos e incluso materiales intrusivos. Los materiales estudiados en el Barranco de Tamaraceite (al SO de la ciudad de Las Palmas de Gran Canaria) forman parte de una sucesión de lavas de hasta 45 m. de potencia, que extruyeron hacia los 4.5 ma. (Lietz y Schmincke, 1975). Constituyen los episodios iniciales del estratovolcán Roque Nublo, siendo además estos flujos de lava los primeros que alcanzaron la costa. Corresponden a una transición de estructuras subaéreas tipo pahoehoe a lavas submarinas con pillows y materiales hialoclastíticos. Este nivel se sitúa sobre un depósito marino de edad pliocena que se encuentra en la actualidad entre 80 y 150 m. por encima del nivel del mar (ITGE, 1992).

Las pillow lavas forman una asociación muy densa de cuerpos decimétricos a métricos, acomodados entre material de textura hialoclastítica e inyectados también en el nivel sedimentario infrayacente. Su composición química es la de un basalto alcalino sódico y texturalmente la roca es hipocrystalina. El borde de las pillow lavas es vítreo mostrando alteraciones palagoníticas. Asimismo, destaca la presencia de minerales de neoformación concentrados exclusivamente en las partes externas de las pillow y en los materiales hialoclastíticos. Estos últimos se caracterizan por conformar un agregado poco coherente de fragmentos centimétricos de sideromelana pertenecientes a la corteza de las pillow lavas, así como cristales de piroxeno.

Se ha determinado la presencia de tres tipos de materiales de neoformación diferentes: zeolitas, arcillas y carbonatos, cuya disposición es la siguiente:

- Recubrimientos microcristalinos (cristales 0.5 μm) con carácter granulado o vermiforme que reemplazan el vidrio y tapizan el interior de las vesículas. La arcilla predominante es la **esmeclita**, si bien se han detectado otros minerales del grupo de la arcilla como la montmorillonita, saponita y nontronita.

- Densos tapices microcristalinos de **phillipsita** (cristales de 50-1000 μm) que ocupan las fracturas y oquedades entre los fragmentos hialoclastíticos, y especialmente las vesículas. En este último caso se disponen a modo de recubrimientos totales o parciales de las mismas en

disposición anular, unas veces directamente sobre el vidrio volcánico y otras sobre un recubrimiento previo de arcillas. La phillipsita es la fase mineral de neoformación más abundante y se presenta en forma de cristales prismáticos con sección pseudorómbica, maclados y con pinacoides basales que muestran terminaciones piramidales o cruciformes. También han sido identificadas otras zeolitas como la chabacita, si bien son escasas y su distribución muy localizada.

- Se ha observado también otro tipo de crecimiento de phillipsita, menos común, que sobrecrece directamente a expensas del vidrio volcánico. Este carácter indica que la cristalización se ha producido no únicamente en posiciones intergranulares, es decir, entre los fragmentos vítreos, sino también en los huecos creados por la disolución completa del vidrio como parte de un proceso de desvitrificación. Esta disolución es simultánea con la cristalización de la phillipsita en esta posición.

- Pequeños agregados microcristalinos de **calcita** (cristales 10-50 μm), muy poco abundantes, y generalmente con morfologías botroidales o globulares. Se encuentran asociados a las vesículas rellenas por las arcillas y las zeolitas, y creciendo sobre los tapices de phillipsita.

La presencia de zeolitas en estos materiales volcánicos constituye el carácter mineralógico más destacable y hasta el momento no había sido descrita su existencia en los materiales de tipo pillow lava del Ciclo Roque Nublo. La asociación de neoformación mineral característica en estos materiales es esmectita + phillipsita (\pm chabacita) + calcita y su desarrollo obedece a un proceso de desvitrificación del vidrio volcánico basáltico.

Referencias

- ITGE (1992). Memoria y Mapa geológico de España. Isla de Gran Canaria, E.1:100.000, 323 pp.
LIETZ, J. y SCHMINCKE, H.U. (1975). Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol., 18, 213-239.
PÉREZ-TORRADO, F.J.; CARRACEDO, J.C. y MANGAS, J. (1995). J. Geol. Soc. London, 152, 807-818.

CARACTERIZACION FISICA DEL MAGMATISMO EN EL COMPLEJO VULCANO-SEDIMENTARIO DE LA FAJA PIRITICA IBERICA

T. Donaire, R. Sáez, E. Pascual y G.R. Almodóvar.

Departamento de Geología, Universidad de Huelva, 21819 La Rábida (Huelva)

La Faja Píritica Ibérica (FPI) está compuesta por tres unidades litoestratigráficas: el Grupo de Pizarras y Cuarcitas del Devónico Superior (PQ), el Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS), de edad Famenense Superior a Viseense, y el Grupo Culm del Carbonífero Superior. El CVS es una asociación bimodal de rocas ígneas (ácidas y básicas), rocas volcanoclásticas y rocas sedimentarias, cuyo rasgo más significativo es la existencia de importantes yacimientos de sulfuros masivos. Los estudios más recientes señalan una naturaleza predominantemente subvolcánica de las rocas ígneas e interpretan la mayor parte de las rocas volcanoclásticas como resultado de la interacción entre estos magmas (ácidos y básicos) y sedimentos húmedos no consolidados (Boulter, 1993). En este trabajo describimos diferentes tipos de depósitos volcánicos que indican la existencia de variaciones espacio-temporales en los procesos de erupción y de emplazamiento.

Los trabajos estratigráficos realizados en el PQ sugieren que el inicio de la actividad magmática en la FPI pudo estar relacionada con una compartimentación de esta cuenca devónica (Moreno *et al.*, 1996). La secuencia de areniscas y pizarras del PQ, depositada en una plataforma dominada por tormentas, pasa transicionalmente en algunos lugares a depósitos piroclásticos de naturaleza félsica y depósitos sedimentarios volcanogénicos relacionados (*sensu* McPhie *et al.*, 1993). Los depósitos piroclásticos están compuestos esencialmente por fragmentos pumíticos, fragmentos de vidrio, fragmentos líticos, cristales y fragmentos de cristales incluidos en una matriz de tamaño de grano muy fino. Muestran comúnmente una textura eutaxítica y están, en la mayoría de los casos, pobremente clasificados, aunque en determinadas zonas se observa una granoclasificación inversa de los fragmentos pumíticos. El tamaño de grano de estos depósitos es muy variable, desde tufitas a tobas de bloques. Estos depósitos volcanoclásticos muestran, localmente, intercalaciones de pizarras negras que indican condiciones anóxicas durante períodos de inactividad volcánica.

El resto de la actividad magmática es esencialmente subvolcánica, con algunas manifestaciones efusivas. Existe dos tipos de manifestaciones subvolcánicas en función de su nivel de emplazamiento, las más someras presentan texturas afaníticas y muestran comúnmente peperitas en sus bordes, lo que indica el carácter no consolidado y húmedo de las rocas encajantes. Por otra parte, las intrusiones más profundas presentan texturas faneríticas y dan lugar a metamorfismo de contacto en las rocas encajantes.

El magmatismo básico varía en composición desde basaltos alcalinos a toleitas continentales (Thiéblemont *et al.*, 1998), y se manifiesta en forma de lavas efusivas, sills de emplazamiento somero, y diques y sills de emplazamiento más profundo. Las lavas efusivas muestran con cierta

frecuencia estructuras de tipo pillow indicativas de un volcanismo submarino. Los sills someros son muy frecuentes y tienen una potencia variable (hasta 50 metros), suelen aparecer vesiculados hacia el techo y el contacto con el sedimento encajante a menudo es lobulado. Los diques y sills más profundos se emplazan en la proximidad del contacto entre el PQ y el CVS, y son considerados por Sáez *et al.* (1996 y en prensa), como la fuente de calor más probable en la génesis de los yacimientos de sulfuros masivos.

Las rocas subvolcánicas ácidas no muestran diferencias químicas con las descritas para el volcanismo inicial, en ambos casos la composición varía desde dacítica a riolítica. El contacto de estas rocas con el sedimento huésped suele presentar peperitas que pueden ser en bloques o globulares en función de la presión en que tiene lugar el emplazamiento dentro de la pila sedimentaria. Posiblemente, las peperitas globulares podrían correlacionarse con niveles de emplazamiento más someros. Alternativamente, este contraste podría ser explicado por diferencias en el contenido en volátiles.

La etapa final en la evolución de esta cuenca se caracteriza por un redépósito de estos materiales que pueden aparecer intercalados con rocas sedimentarias silíceas de origen químico, y por la intrusión de sills ácidos que muestran también evidencias de interacción con sedimentos húmedos.

Este modelo de evolución es congruente con la fragmentación y compartimentación tectónica de la FPI a partir del Devónico Superior. Esta inestabilidad tectónica implica adelgazamiento cortical y pudo favorecer el inicio del magmatismo en un contexto distensivo. El depósito de los sulfuros masivos tuvo lugar en diferentes partes de la cuenca, principalmente asociado al depósito de pizarras negras, y durante episodios de tranquilidad del volcanismo. El estudio de la física del volcanismo es indicativo de la evolución local de la cuenca y puede ser una herramienta de interés en la prospección de sulfuros masivos en la FPI.

Este trabajo ha sido financiado en el marco del proyecto AMB94-0243, así como por la Junta de Andalucía (Grupo P.A.I. 4067)

Referencias

- Boulter C.A. (1993). *Geology*, 21, 801-804.
McPhie J., Doyle M. y Allen R. (1993). Univ. de Tasmania, Australia, pp 1-198.
Moreno C., Sierra S. y Sáez R. (1996). *Geol. Soc. Special Publication*, 107, 153-162.
Sáez R., Almodóvar G.R. y Pascual E. (1996). *Ore Geology Reviews*, 11, 429-451.
Sáez R., Pascual E., Toscano M. and Almodóvar G.R. (en prensa) *Mineralium Deposita*.
Thieblémont D., Pascual E. y Stein G. (1998). *Mineralium Deposita*, 33, 98-110.

DEGRADATION OF ANTIGORITE UNDER DRY GRINDING

A. Drief and F. Nieto

Departamento de Mineralogía y Petrología. Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. Universidad de Granada-C.S.I.C. Av. Fuentenueva s/n, 18002 Granada, Spain.

Introduction

Grinding is a common treatment for layer-silicates in industrial operations, research laboratories and in studies related to soil genesis. The processes involved during grinding have been widely studied, especially for kaolinite and montmorillonite. Nevertheless, little is known of the behaviour of serpentine to grinding. The aim of this communication is to clarify the mechanically induced crystal-structure distortion of antigorite to a quasi-amorphous state using a vibration grinder. The material used in this paper is a serpentinite rock from the Mulhacén group of Sierra Nevada Complex in the Betic Cordillera (SE Spain) consisting in antigorite as the major serpentine mineral with small amounts of chrysotile and berthierine. The major impurities were olivine and magnetite (both 5%). The material was ground in amounts of 100 g for 1, 10, 60 and 120 min and examined by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), thermal analyses (TG), grain-size distribution and transmission and analytical electron microscopy (TEM/AEM).

Results and discussion

The mechanism involved in the degradation of the Mulhacén antigorite by vibration grinder can be described as a series of parallel changes in the crystal structure and chemistry of the mineral. At 1 min grinding, all the infrared transmittance values increase and become better defined as a result of a decrease of particle size. When grinding was prolonged, it was observed that the OH stretching vibration band at 3673 cm^{-1} decreased and the bands at 622 and 563 cm^{-1} attributed, respectively, to the OH deformation and to the MgO out of plane vibrations have completely disappeared. On the other hand, the transmittance bands at 985 cm^{-1} and 447 cm^{-1} attributed, respectively, to the Si-O vibrations in the basal plane and to the Si-O vibrations, were well defined even after 120 min. All these results suggest that grinding affects the tetrahedral sheet to a lesser extent than the octahedral one. The AEM data support the results of the IR spectra: Mg decreased at 10 min grinding in the semi-crystalline particles, Si increased relatively and Al remained constant. At the end of grinding the composition of the resulting amorphous material is similar to that of the fresh antigorite. This suggests that at first grinding causes the expulsion of Mg by preferential destruction of the octahedral sheet. At the end of grinding, the resulting matrix consisted in amorphous material with some relics of tetrahedral and octahedral sheets weakly bound into the system.

The TG analyses showed that between 1 and 120 min grinding the temperature corresponding to the maximum loss of structural OH decreased from $748\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $662\text{ }^{\circ}\text{C}$ and its weight loss also decreased. In contrast, the weight loss of the adsorbed water increased as well as the temperature

corresponding to the maximum loss. Therefore, a narrow relationship would exist between the increasing adsorbed water and the decreasing structural OH. After 120 min grinding, the OH groups remained in the system bound either in the form of water molecules, adsorbed on the degraded matrix or linked by unsaturated broken bonds.

The most significant reflections, at 7.22, 3.61 Å as basal reflections and those at 2.52 and 2.16 Å as (hkl) reflections, were examined. The greatest change was observed in the (00l) reflections, which decreased even in the first minute of grinding and disappeared entirely after 120 min grinding. The peak area of the (hkl) reflections behaved otherwise: the reflection at 2.52 Å increased until 10 min of grinding and then declined to below the initial value but was still well defined even at 120 min grinding, whereas the reflection at 2.16 Å showed an intermediate behaviour between the (00l) reflections and that at 2.52 Å. Therefore, it can be inferred from the X-ray diffraction study that grinding in a vibration grinder disturbs the unit-cell along the c-axis more than along the ab-plane.

TEM and grain-size distribution studies showed that dispersion and fracturation of the coarser particles give place to smaller but more numerous ones that act on the IR spectra to produce high transmittance band intensities. With continued grinding, the ultrafine particles tend to adhere to each other due to the increased surface energy, the action of the amorphous and probably to the water adsorbed in the matrix formed by grinding. Larger agglomerates are formed and yield decreasing transmittance intensity values for the IR spectra and X-ray powder diffraction.

Acknowledgements

Financial support was supplied by Research Project n° PB96-1383 of the Spanish Ministry of Education and Research Group RNM-0179 of the Junta de Andalucía.

ESTUDIO DE LAS FASES $\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x = 1, 2$) RELACIONADAS CON EL MINERAL STRANSKIITA

J. Escobal, J. L. Pizarro (1), J. L. Mesa, A. Goñi (1),
M. I. Arriortua(2) y T. Rojo (1)

(1) Departamentos de Química Inorgánica

(2) Mineralogía-Petrología

Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, E-48080 Bilbao, Spain

El presente trabajo se enmarca dentro de una línea de investigación encaminada a la obtención, caracterización estructural y estudio de las propiedades que presentan fosfatos y arseniatos de metales de transición relacionados con minerales.

En este sentido, los compuestos $\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x = 1, 2$) se prepararon por el método cerámico, en atmósfera de oxígeno, utilizando una mezcla con proporciones estequiométricas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)$. Inicialmente, los reactivos fueron homogeneizados y colocados en una cápsula de alúmina para, posteriormente, ser calentados hasta la temperatura de 600 °C durante tres horas, con el fin de conseguir la descomposición de las sales. La mezcla resultante fue nuevamente homogeneizada y sometida a un nuevo tratamiento térmico a 800 °C durante 10 horas, tras lo cual el producto resultante se dejó enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. Los sólidos policristalinos obtenidos presentan aspecto homogéneo y coloración ocre.

Las fases preparadas se han analizado por ICP-AES, confirmando las proporciones de los cationes metálicos (Cu^{2+} , Ni^{2+}) y el contenido de P. El estudio por espectroscopía IR muestra las bandas características de los aniones $(\text{PO}_4)^{3-}$. La banda correspondiente a la vibración de tensión del grupo fosfato, $\nu(\text{PO}_4)$, aparece a aproximadamente 1050 cm^{-1} , encontrándose desdoblada en ambos compuestos, lo cual es indicativo de fuertes distorsiones en el anión $(\text{PO}_4)^{3-}$. A la frecuencia aproximada de 600 cm^{-1} se observa la banda perteneciente a la vibración de deformación $\delta(\text{PO}_4)$, asimismo desdoblada.

Los diagramas de difracción de rayos X sobre muestra policristalina se han recogido en un difractómetro PHILIPS X'PERT, utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ y monocromador secundario. Los difractogramas obtenidos fueron indexados con el programa TREOR-4 (Werner, 1984), obteniéndose celdas monoclinicas de grupo espacial $\text{P}2_1/n$, parámetros: $a = 6.394(1) \text{ \AA}$, $\beta = 9.293(1) \text{ \AA}$, $c = 4.729(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90.68(1)^\circ$ para la fase $\text{CuNi}_2(\text{PO}_4)_2$ y $a = 6.379(1) \text{ \AA}$, $b = 9.270(1) \text{ \AA}$, $c = 4.756(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90.78(1)^\circ$ para el compuesto $\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$. La estructura de los compuestos se resolvió por métodos directos, utilizando el programa SIRPOW92 (Antomare y col., 1994), y el modelo obtenido se refinó empleando el método de Rietveld, mediante el programa FULLPROF (Rodríguez-Carvajal, 1997). La estructura de las fases $\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x = 1, 2$) consiste en un entramado tridimensional de tetraedros $|\text{PO}_4|$, unidades plano-cuadradas $|\text{CuO}_4|$ y entidades dímeras $|\text{Ni}_2\text{O}_8|$, (Figura 1).

Los átomos de oxígeno de los grupos fosfato actúan de puente intermetálico en la estructura. Los átomos O(1) y O(4) se encuentran enlazados, cada uno, a un ión Cu(II), un Ni(II) y a un átomo de fósforo. El átomo O(2) y su simétrico establecen conexión entre dos iones Ni(II), dando lugar al dímero $[\text{Ni}_2\text{O}_8]$. Finalmente, el átomo O(3) se encuentra unido sólo a un ión Ni(II) y a un átomo de fósforo. Es de resaltar la pentacoordinación que muestran los iones Ni(II), con una geometría intermedia entre la bipiramidal trigonal y la piramidal de base cuadrada. El poliedro de coordinación del ión Cu(II) se puede describir como una topología plano-cuadrada con una ligera distorsión rómbica. Los resultados estructurales permiten concluir que para la fase $\text{CuNi}_2(\text{PO}_4)_2$ existe un cierto desorden ocupacional de los cationes Cu(II) y Ni(II) entre las posiciones plano-cuadrada y piramidal, mostrando el ion Cu(II) preferencia por las posiciones tetracoordinadas y el Ni(II) por las pentacoordinadas. Este desorden no se ha encontrado en la fase $\text{Cu}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2$.

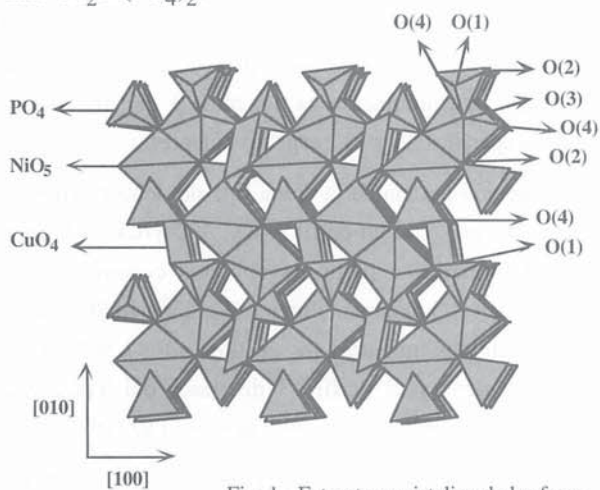


Fig. 1.- Estructura cristalina de las fases $\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x=1, 2$).

(M=metal de transición). En las fases relacionadas, los dímeros $[\text{M}_2\text{O}_8]$ se sitúan alineados a lo largo de la dirección [011] de sus celdas triclinicas. Sin embargo, en los compuestos $\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x=1, 2$), dichas entidades se disponen giradas aproximadamente 90° , unas con respecto a otras, a lo largo de la dirección cristalográfica equivalente [110].

J.Escobal. agradece a la Universidad del País Vasco/E. H. U. el disfrute de una beca predoctoral.

Referencias

- Antomare, A., Cascarano, G., Giacobozzo, C., Guagliardi, A., Burla, M.C., Polidori, G. y Camalli, M. (1994). *J. Appl. Crystallogr.*, 27, 738.
 Calvo, C. y Leung, K.Y. (1969). *Z. Kristallogr.*, 130, 231.
 Forsyth, J.B., Wilkinson, C., Paster, S., Effenberger, H. (1990). *J. Phys.: Condens. Mater.*, 2, 1609.
 Hughes, J.M., Crystian, B.S., Finger, L.W., Malinconico, L.L. (1987). *J. Volc. Getherm. Res.*, 33, 183.
 Rodriguez-Carvajal, J., (1997): FULLPROF, Program Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns, ILL Grenoble, unpublished.
 Werner, P.E. (1984): TREOR-4 Program. Arrhenius Laboratory, University of Stockholm, Sweden.

MINERALOGÍA DE LA FRACCIÓN PESADA DE LA ARENA FINA EN SUELOS CON HORIZONTE CÁLCICO O GÍPSICO DE LA SIERRA DE CARRASCOY (MURCIA)

Ángel Faz Cano, María Teresa Fernández Tapia y Roque Ortiz Silla

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia. Campus de Espinardo. 30.071. Murcia. España.

La naturaleza carbonatada de la mayor parte de los materiales litológicos en el sureste español, determina que el proceso de lavado de carbonato cálcico intervenga, con carácter general, en la génesis de gran cantidad de suelos. La migración de carbonato cálcico que acompaña al proceso de descarbonatación, origina la acumulación de este constituyente en profundidad formando horizontes diagnósticos de acumulación de carbonato cálcico. No obstante, en raras ocasiones, en pequeños afloramientos de materiales permotriásicos ricos en yeso o en sus proximidades, aparecen suelos con horizontes gípsicos por efecto del lavado vertical o lateral y posterior precipitación de dicho constituyente. Dichos suelos pertenecen al grupo de los Calcisoles (F.A.O., 1994) en el primer caso y al de los Gipsisoles en el caso de la acumulación de yeso. En ambos, en ocasiones, la acumulación es tan intensa que incluso da lugar a horizontes petrocálcicos o petrogípsicos (perfiles 26 y 13, respectivamente).

En el presente trabajo se ha estudiado la fracción pesada de la arena fina de ocho perfiles de suelos de este tipo de la Sierra de Carrascoy (Murcia), con un perfil A-Ck, A-Bw-Ck, A-Cmk o A-Cy-Cym. Los perfiles 10, 24 y 27 están formados a partir de coluvios cuaternarios de mármoles, esquistos, pizarras, cuarcitas y metabasitas, fundamentalmente. En el perfil 26 se trata de coluvios de la misma naturaleza, pero encostrados, mientras los perfiles 30, 31 y 34 están formados de conglomerados miocénicos poligénicos y el perfil 13 de yesos del Trías. Sus características macromorfológicas, analíticas y genéticas han sido estudiadas por Faz (1977).

La fracción comprendida entre 0,05 y 0,25 mm, previa eliminación de los carbonatos (Ostrom, 1961), materia orgánica (Kunze, 1965) y óxidos de hierro (Mehra y Jackson, 1960) se separó densimétricamente mediante bromoformo ($r=2.83$), montándose en bálsamo de Canadá la fracción pesada para su estudio por microscopio de polarización. En las muestras en las que fue posible, los porcentajes de las distintas especies minerales se efectuaron tras el recuento de 300 granos transparentes.

La fracción pesada de la arena fina es relativamente abundante en unos perfiles y muy escasa en otros, pero en todas las muestras hay una gran abundancia de minerales opacos y de alteritas. Entre los minerales transparentes presentes se puede destacar un claro predominio de minerales de origen metamórfico, mayoritariamente epidota y otros como glaucofana, zoisita, andalucita o cloritoide, procedentes de los materiales a partir de los cuales se han formado la mayor parte de estos suelos. En el perfil 13, desarrollado sobre yesos, es la barita el mineral más abundante mientras que el suelo formado a partir de coluvios de metabasitas (perfil 27) está constituido casi exclusivamente por hornblenda con algo de epidota, glaucofana y andalucita. En el perfil 30

aparece celestina que aumenta en contenido considerablemente con la profundidad, mineral muy frecuente en materiales procedentes de cuencas neógenas.

La presencia en los horizontes superficiales de minerales como piroxenos y anfíboles y el que no exista una mayor concentración de minerales resistentes en estos mismos horizontes indica que estos suelos no presentan un alto grado de alteración.

Referencias

- F.A.O. (1994): World Reference Base for Soil Resources (Draft). ISSS-ISRIC-FAO. Wageningen/Roma. 161 p.
- Faz, A. (1997): Génesis y evolución paleoambiental de los suelos de la Sierra de Carrascoy (Murcia). Tesis Doctoral. Universidad de Murcia. Murcia, 333 p.
- Mehra, O. P. y Jackson, M. L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay minerals* 7th Conference, 317-327.
- Kunze, G. W. (1965): Pretreatment for mineralogical studies analysis. En "Methods of Soils Analysis". C. A. Black, ed. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, USA. 1, 573-574.
- Ostrom, M. E. (1961): Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acids. *Journal of Sedimentary Petrology*. 31, 123-129.

CONTROL QUIMICO Y MINERALÓGICO DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE CORDIERITA PARA LA PREPARACIÓN DE SOPORTES CATALÍTICOS

Ferret Poza, R.(1); Ibáñez, J. A.(2); Yusta, I.(2);
González Velasco, J.R.(1) y Gutiérrez Ortiz, M.A.(1)

(1). Dpto Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, UPV-EHU.

(2). Dpto Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, UPV-EHU.

La combinación de propiedades térmicas y mecánicas, además de la gran estabilidad química que muestra la cordierita, hacen que sea el material más extendido en la fabricación de los soportes monolíticos cerámicos que se utilizan en los catalizadores para, controlar las emisiones gaseosas de automóviles. Dado que en su forma natural la cordierita no es lo bastante abundante, ni presenta la pureza exigida para esta aplicación, es necesario sintetizarla partiendo de materias primas naturales o sintéticas. La cordierita sintetizada debe someterse a un proceso de amasado complejo que permita obtener pastas con propiedades reológicas adecuadas para la posterior extrusión que conforma la estructura monolítica (1).

Una adecuada selección de las materias primas, así como la elección de la temperatura y tiempos óptimos para que las reacciones entre los diferentes sólidos produzcan un producto con las características físico-químicas adecuadas para esta aplicación, definen el objetivo del presente trabajo. Además, dado que en todo proceso de fabricación el factor «costo del producto» es un objetivo primordial, sería poco realista diseñar un proceso de síntesis partiendo de materias de «pureza analítica», y cuyo costo final hiciera inviable la puesta en el mercado de dicho producto.

Las materias de partida fueron una alúmina, una sílice, un talco y dos caolines (tipo A y B), cuyas composiciones y mineralogía (tabla 1) se han determinado mediante análisis de fluorescencia y difracción de Rayos X (Servicio General de Análisis de Rocas y Minerales de la UPV/EHU). La presencia de impurezas de cuarzo en el caolín B desaconseja su uso, dado que impide controlar adecuadamente la estequiometría de la reacción. El conocimiento del quimismo y pureza de estos productos permite una modelización «a priori» de la evolución del proceso a partir del clásico diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ (2).

Tabla 1. Composición de las materias primas, en %, y mineralogía.
Caol; caolinita, Cz; cuarzo, Mcv; moscovita.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Mineralogía
CAOLINA	34,69	50,64	0,47	0,30	0,32	2,59	0,12	1,08	Caol, Cz, Mcv
CAOLIN B	23,14	66,06	0,16	0,13	0,05	3,43	0,27	0,41	Caol, Cz, Mcv
TALCO	0,31	62,88	31,33	0,13	--	--	0,01	0,49	Talco
SÍLICE	0,39	99,13	0,20	0,15	--	0,07	0,02	0,04	Cuarzo
ALUMINA	99,44	0,21	0,03	--	0,03	--	--	0,02	Amorfa

Las cuatro materias primas (excluido el caolín B) combinadas en las proporciones adecuadas, permitieron obtener un monolito extruido del tipo «panal de abeja», apto para su implantación en catalizadores. El tamaño de partícula de las materias primas ha de ser tal que permita la reacción sólido-sólido en las finas paredes del monolito (0,14 mm), sin que se distorsione la estructura durante la exposición a altas temperaturas, lo que se logra mediante molienda con bolas de zirconia y tamizado entre 25 y 38 μm .

Los difractogramas mostrados en la figura 1, junto con el diagrama $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$, permiten la definición de las condiciones óptimas de temperatura para la síntesis de la cordierita. Se observa como a 1300°C ha comenzado la formación de cordierita, indicado por el desarrollo de sus planos cristalográficos 110, 112 y 222, aunque abundan los picos de las materias primas

y otros de las transformaciones de las mismas. Por otro lado, aparecen como fases intermedias de reacción el corindón y la protoenstatita.

A 1350°C se identifican todos los picos diagnóstico de la cordierita, siendo minimizados los correspondientes a las materias primas y, en menor medida, los de la protoenstatita. Los picos del corindón siguen siendo notables a esta temperatura, aunque con mucha menor intensidad. Cuando el monolito se calcina a 1375°C desaparecen las materias primas y la protoenstatita, aunque quedan picos de corindón pero muy poco intensos. El tratamiento a 1400°C minimiza completamente la presencia de fases que no sean cordierita, estando identificados todos los picos de esta fase.

Una vez determinada la temperatura del tratamiento, se ha estudiado el efecto del tiempo de exposición a 1400°C, en el intervalo entre 1 y 240 minutos.

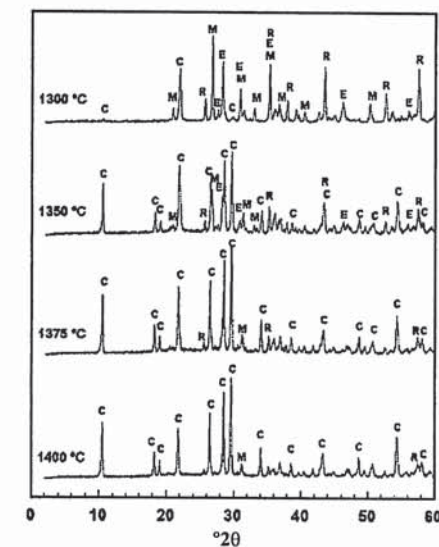


Figura 1. Difractogramas de RX para tratamientos a distinta temperatura, durante 30 minutos.

C, cordierita, M; materia prima
R; corindón, E; protoenstatita.

Cuando el tratamiento es tan sólo de un minuto se observan picos de materias primas y corindón, que prácticamente desaparecen cuando el tiempo de exposición es de 120 minutos. Si el tiempo de tratamiento se prolonga hasta 240 minutos, además de no apreciarse evidencias de materias primas o intermedias, se observa una mejora de la cristalinidad de la cordierita por el desarrollo completo de todos sus planos cristalográficos.

Referencias

- (1) Ferret, R., Botas, J. R., González Velasco, J. R. y Gutiérrez Ortiz, M. A. (1997). XVI Reunión bianual de la Real Sociedad de Química.
- (2) Levin, E. M., Robins, C. R. y McMurdie, H. F. (1985). «Phase Diagrams for Ceramists», Rober, M. K. editor, Ohio, USA.

FOSFATOS DE Fe-Mn DE LOS MACIZOS DE ARIZE, ASTON Y TROIS SEIGNEURS (PIRINEO DE L'ARIEGE, FRANCIA): PARAGÉNESIS Y COMPOSICIÓN

Fontan F. (1), Roda Robles, E. (2), Pesquera Pérez, A. (2); Monchoux, P. (1).

(1) Laboratoire de Minéralogie UMR 55 63 Université. Paul Sabatier, 39 Allées Jules Guesde, 31000 Toulouse, Francia.

(2) Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco / EHU, Apdo. 644, E-48080 Bilbao.

En los macizos de Arize, Aston y Trois Seigneurs (Pirineo de L'Ariege), se han reconocido en cuerpos pegmatíticos diversas asociaciones de fosfatos de Fe-Mn-Li. Las pegmatitas presentan una composición mineralógica similar, integrada esencialmente por cuarzo, microclina, albita, moscovita, turmalina y granate. El berilo, fluorita, espinela (s.s.), pirrotita, arsenopirita, pirita, esfalerita, niobio-tantalatos y nódulos de fosfatos aparecen de manera accesoria. Los cuerpos pegmatíticos son filonianos, concordantes o discordantes con la esquistosidad regional, aflorando en micaesquistos mesozonales de la base del paleozoico, por encima del dominio anatético. Puede decirse que las pegmatitas aparecen entre la isograda de la biotita y la de la anatexia; es decir, no se encuentran más que en la zona de micaesquistos con andalucita y sillimanita, asociadas a pequeños granitos leucocráticos con moscovita.

Macizo de Arize

Se sitúa entre las riberas de Ariège al este y Salat al oeste, en formaciones mesozoicas del dominio nord-pirenaico. La asociación de fosfatos incluye primariamente trifilita y ferrisicklerita; y como fosfatos secundarios y supergénicos, heterosita, vivianita, rockbridgeita, estrunzita y whitmoreita.

Macizo de Aston

Es el único macizo de la zona axial de los Pirineos en el que se han encontrado pegmatitas fosfolitíferas. Los fosfatos identificados son bastante raros, habiéndose determinado apatito, trifilita, sarcópsido, grafitonita y ferrisicklerita como fosfatos primarios; hagendorfitas secundarias; y fairfieldita, rockbridgeita, vivianita y mitridatita como fases supergénicas.

Macizo de Trois Seigneurs

Se han reconocido tres asociaciones de fosfatos: (1) grafitonita, ferrisicklerita, heterosita y alluaudita; (2) ferrisicklerita, heterosita y hagendorfitas; y (3) sarcópsido y ferro-hagendorfitas, que por oxidación del Fe^{2+} y lixiviación de parte del Na, da lugar a una ferroalluaudita.

El estudio mineralógico de estos fosfatos de Fe-Mn muestra que existen tres tipos paragenéticos. Los fosfatos primarios corresponden a los primeros estadios de la fase pneumatolítica, incluyendo principalmente a grafitonita, sarcópsido y/o trifilita. Son contemporáneos con el almandino y claramente posteriores a la microclina y moscovita. La transformación de los fosfatos primarios a una segunda generación de fosfatos como consecuencia de los procesos de oxidación, puede ir acompañada de una ligera hidratación con el lixiviado subsecuente de algunos elementos (Li, Na). Los fosfatos que pertenecen a este grupo

son la ferrisicklerita, heterosita, alluaudita y hagendorfitita (s.l.). Durante la etapa supergénica, y en condiciones tanto oxidantes como reductoras, se forman numerosos fosfatos tales como la vivianita, lipscombite, strunzita, jahnsita, whitmoreita, mitridatita. Cabe señalar, por último, que en estos macizos pirenaicos todos los fosfatos correspondientes a la etapa pneumatolítica presentan un contenido en Mg relativamente elevado. Podría decirse, incluso, que inhabitual para estas especies.

ANÁLISIS DEL PROCESO DE LIMPIEZA MEDIANTE TECNOLOGÍA LÁSER DE YESERÍAS ORNAMENTALES DE LA IGLESIA DE “LAS FRANCESAS” DE VALLADOLID.

C. García 1, A.C. Prieto 1, L. Leal 2 y B. Pérez 2.

1 Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias, UVA. 47011 Valladolid.

2 Centro de Tecnología Láser. Parque Tecnológico de Boecillo. 47151 Boecillo, (Valladolid).

La Iglesia del antiguo convento de Las Comendadoras de Santa Cruz (“Las Francesas”) de Valladolid, actualmente sin culto, debió de iniciarse a mediados del siglo XVII, pero su remodelación final no se alcanzó hasta 1734. La planta se inscribe en un rectángulo en el que quedan inscritos el crucero y las capillas entre contrafuertes. Su cúpula y bóveda de cañón se cubre con una fastuosa decoración de yeserías barrocas, de encrespados perfiles. En este trabajo se presentan los primeros resultados obtenidos en la limpieza de muestras procedentes de la yesería mediante desincrustación fotónica láser. La presencia de policromías y veladuras de color “ocre-amarillento” como elementos decorativos originarios de la época de la yesería, que posteriormente han sido recubiertos por una capa de pintura al temple de color gris, aconseja efectuar un análisis de los parámetros de interacción láser (densidad de energía, longitud de onda, número de pulsos y duración de los mismos) del proceso de desincrustación fotónica, con la finalidad de obtener las condiciones experimentales que permitan eliminar selectivamente las capas de suciedad y de pintura gris al temple, sin alterar la policromía y veladura original, revelando éstas en toda su intensidad y esplendor.

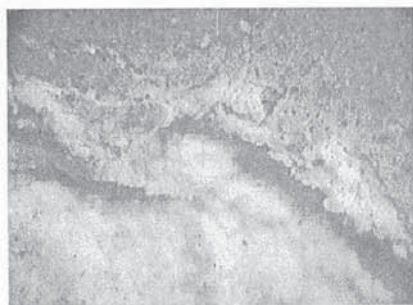


Figura 1. Micrografía (x30).

Detalle del grado de alteración de muestras procedentes de la cúpula.

Se ha efectuado una caracterización previa del material ornamental mediante ensayos de microscopía óptica, difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), con análisis químico mediante espectrometría de rayos x de energía dispersiva (EDX), espectroscopías infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y micro-Raman y análisis colorimétrico. Las probetas analizadas proceden de capiteles, bóveda y cúpula. Las primeras están afectadas por patologías del tipo suciedad urbana poco consolidada y las últimas, además,

presentan degradación por humedades (Figura 1). Los registros DRX y micrografías SEM ponen de manifiesto una mejor cristalinidad de las partes internas, frente a las superficies externas del substrato ornamental, debido a las labores de acabado y embellecimiento a que fue sometida la capa cara vista. Están constituidas básicamente por un fraguado de yeso [$\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$], con concentraciones importantes de cristales de dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. Estos resultados fueron constatados mediante espectroscopías FT-IR y micro-Raman donde se confirman la presencia de ambas fases minerales. Mediante SEM+EDX se obtienen líneas de emisión correspondientes a

Ca, Mg y S, como elementos mayoritarios, junto con líneas de Si, Al, K y Fe en la superficie exterior de las muestras, asociando la presencia de estos elementos a la deposición de polvo y contaminantes atmosféricos. Analizadas diversas secciones transversales se manifiesta que tanto la policromía y veladura como la pintura al temple gris no se presentan como sistemas multicapas con interfases de separación y diferente morfología y composición química que permitan diferenciarlas del fraguado interno. Dado que los análisis macroscópicos y microscópicos, no han detectado pigmentos inorgánicos que permitan caracterizar las policromías y veladuras, el origen de estas es debido presumiblemente, a una impregnación de creta con aditivos de tipo orgánico natural propios de la época de construcción de la iglesia, bien utilizado para el proceso de desmolde del fraguado, bien para su ornamentación. Análogamente la pintura al temple gris, puede tratarse de una base de creta y/o yeso con aditivos tipo “negro de humo” para la obtención de tonalidad gris. Estas hipótesis se ven confirmadas por la presencia de reflexiones y modos vibracionales atribuibles a calcita en los registros DRX y FT-IR, respectivamente, efectuados en las superficies más externas.

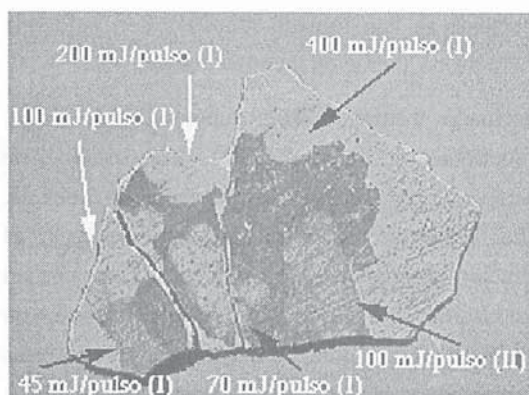


Figura 2. Efecto producido por desincrustación fotónica con distintas densidades de energía.

El objetivo es conseguir, mediante desincrustación fotónica, eliminar las partículas de polvo y suciedad por contaminación junto con la capa de pintura gris al temple para preservar, en todo lo posible, la veladura y policromía original de la decoración de la iglesia. Se ha efectuado un estudio comparativo con diferentes densidades de energía láser, variando esta desde 30 mJ/pulso hasta 400 mJ/pulso, manteniendo el número de pulsos constante en 3 para cada impacto (Figura 2). Se han empleado dos láseres de Nd-YAG a 1064 nm; 20 Hz (I) y 532 nm; 10 Hz (II). Se observa como, para ambos láseres, a partir de 200 mJ/pulso se produce sobrelimpieza y la superficie es prácticamente blanca, eliminando la veladura, mientras que para energías más bajas se eliminan de modo selectivo los depósitos no consolidados de suciedad y la pintura al temple gris. Estos resultados fueron confirmados mediante estudios colorimétricos, SEM+EDX y micro-Raman de las superficies de impacto láser. Por ello, los parámetros óptimos umbrales de desincrustación fotónica para esta yesería se sitúan entre 70 y 100 mJ/pulso con incidencias de 3 pulsos de 7 ns de duración y fluencias de \varnothing 6 mm, para ambos láseres.

Este trabajo forma parte de la iniciativa ADAPT del Fondo Social Europeo y está coordinado por la Dirección General de Trabajo de la Junta de Castilla y León (Proyecto genérico “Castilla y León”) con acuerdo de actuación del Excmo. Ayuntamiento de Valladolid.

LIMPIEZA DE SOPORTES PÉTREOS DE VALOR ARTÍSTICO.

I. ACTUACIÓN CON TECNOLOGÍA LÁSER SOBRE LA FACHADA DE LA IGLESIA DE "LAS FRANCESAS" DE VALLADOLID.

C. García 1, A.C. Prieto 1, L. Leal 2 y B. Pérez 2.

1 Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias, UVA. 47011 Valladolid.

2 Centro de Tecnología Láser. Parque Tecnológico de Boecillo. 47151 Boecillo, (Valladolid).

En este trabajo, se evalúa el proceso de desincrustación fotónica por la radiación láser sobre rocas procedentes de la Fachada de la Iglesia de Las Comendadoras de Santa Cruz ("Las Francesas") de Valladolid. Esta fachada, abierta en el muro del Evangelio, exhibe un clásico y elegante diseño que no carece de movimiento ni de molduraciones barrocas y se concluyó en 1732, fecha que aparece en la peana de la Inmaculada de su ático que, al igual que las tallas de San Agustín y Santa Mónica, se encuentran próximas al estilo de Pedro de Ávila. Las probetas analizadas proceden de partes representativas de las diversas patologías de degradación visualizadas en la fachada del edificio. Básicamente se han tomado muestras con patología degenerativa tipo "costra negra", con diferentes grados de alteración y consolidación.

La caracterización del material se ha efectuado mediante: Microscopía Óptica (MO), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y microanálisis de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva (SEM+EDX), Espectroscopía Óptica de Emisión mediante Microablación Láser (LA-OES) y Espectroscopía micro-Raman Confocal. El material está constituido por una primera generación de cristales de calcita (oosparita) con un porcentaje de ooides superior al 25%, una buena clasificación textural de tipo bioesparítica, con tamaño de grano homogéneo y con porosidad interpartículas (Figura 1). Existen bajas y dispersas concentraciones de yeso, cuarzo y materiales silicatados. Aparece una segunda generación de calcita bien cristalizada (esparita), formada por la recristalización de los carbonatos que constituían el cemento primario y que en ocasiones, deja hoquedades entre los cristales neoformados. Estos cristales del segundo proceso de cristalización hacen la labor de cementantes de las cristalizaciones precedentes en oolitos. También se han encontrado algunos restos de

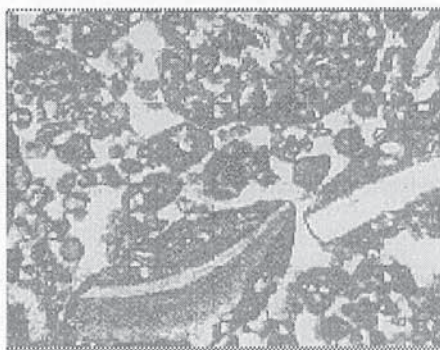


Figura 1. Micrografía (x32). Roca de la fachada de la iglesia de "Las Francesas".

bioclastos y material detrítico, principalmente foraminíferos, conchas de lamelibránquios y gasterópodos seccionados, que indican el probable origen orgánico de los carbonatos. Las especies constituyentes del material pétreo estudiado han sido determinadas por DRX y espectroscopía microRaman confocal. La indexación y medida de intensidades relativas de las reflexiones, así como la asignación de bandas del espectro vibracional Raman, permiten efectuar una atribución inequívoca a tres fases minerales diferentes:

calcita, yeso y cuarzo. La presencia de yeso en este tipo de materiales es debida a un proceso de degradación de la calcita por reacción con SO_2 atmosférico. Los análisis SEM+EDX confirman estequiometrías catiónicas correspondientes a las fases mineralógicas citadas, con Ca, S y Si como elementos mayoritarios y concentraciones bajas de Al y K y Fe, (Si) y Mg procedentes de cenizas volátiles silicoaluminosas debidas a contaminación y de materiales arcillosos, respectivamente. Mediante LA-OES se confirman estos contenidos catiónicos, así como la composición química elemental de las patologías degenerativas.

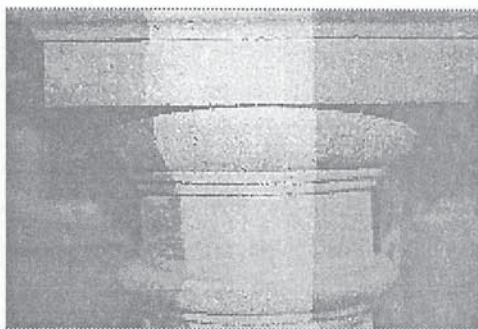


Figura 2. Efecto demostración por desincrustación fotónica sobre un capitel de la fachada de la iglesia de "Las Francesas".

El estudio de desincrustación fotónica se ha efectuado con un láser pulsado de Nd:YAG (1064 nm, 20 Hz, 7 ns y \varnothing 6 mm) eliminando efectiva y selectivamente la costra negro-grisacea que cubría las probetas, sin dañar ni alterar la composición química y la morfología de la roca. La gran efectividad del proceso de limpieza se observa en la Figura 2, donde se recoge una imagen real del efecto demostración sobre la propia fachada. Las experiencias se han realizado con radiación en modo continuo ("ráfaga") y con número de pulsos controlados, ambas con energías de 200 mJ/pulso.

Las superficies de interacción e interfases han sido controladas mediante MO y SEM+EDX. La microscopía electrónica de barrido, permite la observación, en detalle, con mayor resolución y nitidez, y pone de manifiesto la gran semejanza morfológica y de cristalinidad existente entre zonas limpias por desincrustación fotónica y naturales con patología de "costra negra". De la misma forma, este proceso se ha controlado mediante tecnología LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) que permite hacer un seguimiento de la concentración química elemental de contaminantes a través de sus líneas espectrales de emisión. La densidad de energía umbral óptima es de 0,2 J/cm² y 10-15 pulsos de 7 ns, para la eliminación de volátiles y cenizas superficiales. Para la ablación de la capa sulfo-calcarea se precisan densidades de energía comprendidas entre 0,4 y 1,0 J/cm² con 15-20 pulsos, respetando morfología y textura de las fases cristalinas presentes en la roca.

Agradecimientos

En los trabajos experimentales, junto a los autores han colaborado: Dr. José Ángel López (UCM), Dra. Marie Christine Boiron (CREGU, Francia), Dr. Vassilis Zafirooulos (FORTH, Creta) y Dra. Blanca Calvo (UVA). Este trabajo ha sido financiado por Iniciativa ATYCA de Infraestructuras y Redes del Ministerio de Industria y Energía (MINER), con acuerdo de actuación del Exmo. Ayuntamiento de Valladolid.

**LIMPIEZA DE SOPORTES PÉTREOS DE VALOR ARTÍSTICO.
II. ESTUDIOS COMPARATIVOS DE DIVERSAS TÉCNICAS DE LIMPIEZA
APLICADAS A LA FACHADA DE LA IGLESIA DE “LAS FRANCESAS” DE
VALLADOLID.**

C. García 1, A.C. Prieto 1, L. Leal 2 y B. Pérez 2.

1 Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias, UVA. 47011 Valladolid.

2 Centro de Tecnología Láser. Parque Tecnológico de Boecillo. 47151 Boecillo, (Valladolid).

La primera parte de este trabajo, se ha centrado en la caracterización mineralógica y composicional del material pétreo procedente de la fachada de la Iglesia de “Las Francesas” de Valladolid, así como en la obtención de parámetros fundamentales óptimos del proceso de limpieza por desincrustación fotónica (Tecnología Láser). El presente estudio trata de evaluar, mediante una metodología comparada, los resultados obtenidos tras la utilización de diversas técnicas convencionales de limpieza en materiales equivalentes, con los obtenidos por el proceso de interacción con radiación láser. Para ello, se efectúa una estimación de todas las variables que intervienen en el proceso de limpieza de inmuebles del Patrimonio Histórico y Cultural: inocuidad física y química de las técnicas, alteraciones que puede sufrir la epidermis, efecto sobre los depósitos, aparición de nuevos elementos, homogeneidad de la superficie, calidad de la limpieza, color, aspecto estético general, facilidad de ejecución, etc. El control de cada actuación se ha efectuado mediante microscopías óptica y electrónica de barrido con análisis de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva y estudios colorimétricos. Con ello se busca que los resultados obtenidos permitan establecer la posibilidad de utilización de técnicas mixtas, basadas en resultados individuales.

Las técnicas propuestas para el proceso de limpieza comparado son: 1) Desincrustación fotónica mediante láser de Nd-YAG de longitud de onda de 1064 nm, que emite pulsos de 7 ns de duración, con frecuencia de 20 Hz y fluencia de $\Phi=6$ mm. 2) Micro-chorro de proyección de polvo con Técnica JOS, equipado con boquilla JOS y equipos de proyección a presión de 1Kg/cm^2 , utilizando polvo de fibra de vidrio micronizado con tamaños de partículas de $\Phi=0.1-0.5$ mm. 3) Nebulizado con agua destilada, consistente en proyección de H_2O y posterior cepillado de la superficie sin abrasivos y cepillos suaves. 4) Compresas químicas (Papeta AB-57), compuesta por bicarbonato amónico, bicarbonato sódico, el complejante cálcico ácido etilen diamino tetracético, detergente de pH neutro y agua, utilizando como soporte carboxil celulosa. En la Figura 1 se recoge la imagen de una probeta procedente de material muy alterado, con patología tipo “costra negra” sobre la que se ha actuado, de forma comparativa, con las cuatro técnicas de limpieza propuestas, dejando entre cada técnica, una franja testigo del estado previo de alteración superficial de la muestra.

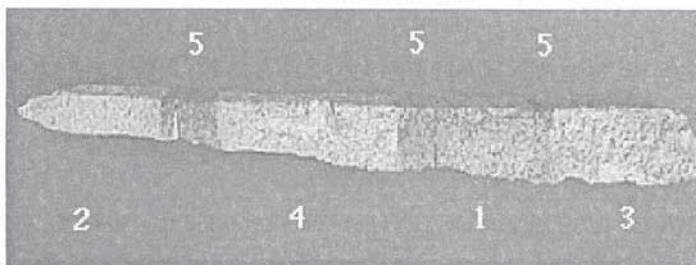


Figura 1. 1Desincrustación fotónica; 2Micro-chorro; 3Agua pulverizada; 4Papeta química AB-57; 5Superficie testigo con alteración "costra negra".

Se observó que la limpieza con chorro de vidrio produce mayor arranque de material que la irradiación láser. Además, las zonas sometidas a la limpieza convencional presentan grados de vitrificación superficial que no se observa en la zona tratada con desincrustación fotónica. En el caso del nebulizado con agua destilada y posterior cepillado suave, produce una textura superficial con hoquedades y descarnamiento muy irregular y, a la vez, mantiene restos de suciedad superficial. Para la técnica de papeta química, se aprecia un buen grado de limpieza, a la vez que genera una superficie con gran distribución de poros y fisuras intercristalinas provocando una gran inhomogeneidad morfológica, alterando el relieve superficial. En general, las regiones sometidas a técnicas convencionales de limpieza, eliminan algo más de materia y generan un escalón superior al de la radiación láser en la interfase sucio/limpio. La técnica de desincrustación fotónica es menos agresiva que sus homólogas respecto a la morfología superficial de la roca, respetando textura, hábito y cristalinidad de las fases presentes sin modificar el relieve, ni la porosidad de la superficie.

Los análisis SEM+EDX, ponen de relieve un afloramiento de las fases sulfatadas típicas de estas patologías, independientemente de la técnica utilizada y muestran un descenso considerable de las líneas espectrales de emisión de los cationes asociados a contaminantes de tipo urbano.

El estudio de colorimetría de las superficies tratadas con las diferentes técnicas de limpieza ha puesto de manifiesto que la luminosidad (L^*) es notablemente mejorada por todas las técnicas utilizadas, obteniéndose parámetros comprendidos entre 60 y 68. Los niveles de rojo-verde, cuantificados por el parámetro (a^*), disminuyen en todos los casos a excepción de la superficie irradiada con láser en una de las muestras, pero se mantiene en los órdenes de magnitud de la roca original. Los índices de amarillo-azul, regulados por el parámetro (b^*), aumentan su valor un 5% del rango espectral colorimétrico, en todas las técnicas, llegando hasta un 10% en la superficie irradiada mediante láser.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por Iniciativa ATYCA de Infraestructuras y Redes del Ministerio de Industria y Energía (MINER), con acuerdo de actuación del Excmo. Ayuntamiento de Valladolid.

DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS MINERALÓGICOS PARA EL CONTROL DE LA REACCIÓN ÁRIDO-ÁLCALI (RAA) EN EL HORMIGÓN

D. García del Amo (1) y R. Castroviejo Bolibar (2)

(1) Departamento de Ciencias Analíticas. Universidad Nacional de Educación a Distancia.

Senda del Rey s/n. 28080 Madrid.

(2) Departamento de Ingeniería Geológica. Universidad Politécnica de Madrid. Ríos Rosas 21. 28003 Madrid.

Globalmente, los mecanismos de la Reacción Árido Álcali (RAA) consisten en la disolución de la sílice por la disolución intersticial alcalina del hormigón, para dar lugar a la formación de un gel expansivo (Dent-Glasser y Kataoka, 1981). La expansión depende básicamente de las dimensiones, distribución y características de los minerales reactivos constituyentes (Smith, Dunham y West, 1992)

La reactividad de un tipo específico de roca no depende necesariamente de la mineralogía o de la nomenclatura petrográfica de la roca; sin embargo, sí es decisiva la aparición de determinadas texturas y características microestructurales de los materiales (Wigum y French, 1996).

Los materiales objeto de estudio son rocas utilizadas como árido en dos estructuras de hormigón diagnosticadas con la reacción (véase <http://www.acres.com/aar>). Son rocas plutónicas que contienen formas de cuarzo originariamente bien cristalizadas, que no deberían ser problemáticas, en principio, desde el punto de vista de la RAA.

En estas rocas, el anómalo incremento de la reactividad del cuarzo cristalino puede explicarse por la deformación postcristalina patente en la mayor parte de las preparaciones estudiadas al microscopio. Cuando los cristales de cuarzo se deforman mecánicamente, se acomodan inicialmente a esta deformación mediante distorsiones en la estructura cristalina del grano de cuarzo. La deformación interna origina un desplazamiento del eje c del cuarzo que da lugar a la extinción ondulante. Igualmente, ante esfuerzos de intensidad creciente, los procesos de reestructuración dinámica se traducen en un aumento del potencial químico y de la inestabilidad del cuarzo por deformación intracristalina, microfisuración, reducción del tamaño de grano o aumento de la superficie específica.

El conjunto de parámetros mineralógicos que se proponen para el control y prevención de la reactividad de un árido plutónico en el hormigón es el siguiente:

1. Descripción petrográfica microscópica.
2. Estudio textural del cuarzo (ángulo de extinción ondulante, tamaño cristalino).
3. Cuantificación mineralógica del cuarzo y del tamaño de sus cristales.

De acuerdo con Smith, Dunham y West, 1992, para la descripción petrográfica con determinación del ángulo de extinción ondulante real del cuarzo, la única técnica viable es la

platina universal adaptada al microscopio petrográfico, requiriendo una manipulación altamente cualificada.

Por su parte, y aunque, en principio, el tamaño cristalino del cuarzo parece influir en su índice de cristalinidad, IC, determinado por difracción de Rayos X (DRX) (Murata y Norman, 1976), en el caso de tratarse de cuarzos de la misma naturaleza (plutónicos) no se logra discriminar entre los diferentes IC. Parece más viable la determinación óptica digital del tamaño cristalino que la indirecta por DRX, ya que para la cuantificación mineralógica del cuarzo, se utiliza el Análisis Digital de Imagen y se automatiza la medida de las fases mineralógicas, cuarzo y feldespato a macroescala, obteniéndose unos resultados rápidos, precisos y fiables.

Agradecimientos

Este estudio se enmarca en una línea de investigación del Laboratorio Oficial para Ensayo de Materiales de Construcción (LOEMCO) financiada por el Plan de Actuación Tecnológico Industrial, actualmente ATYCA, del Ministerio de Industria y Energía.

Referencias

- Dent-Glasser, L.S. y Kataoka, N. (1981): Proc. 5th Int. Conf. AAR in Concr., S252, 23, 7 pp.
Murata, K.J. y Norman, M.B. (1976): Am. J. Sci., 276, pp 1120-1130
Smith, A.S., Dunham, A.C. y West, G. (1992): Proc. 9th Int. Conf. AAR in Concr., pp.1001-1006.
Wigum B.J. y French, W.J. (1996): Mag. Concr. Res., 48, N°.177, pp 281-292

ALTÉRATION DES MATIÈRES ARGILEUSES CUITES : APPLICATION AUX MONUMENTS DE LA VILLE DE TOULOUSE (FRANCE)

Mariarosaria Gargiulo (1), Francis Tollon (1), François Fontan (1), Jean Pol Fortuné (1)

(1) Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie UMR 5563 CNRS - Univ.Paul Sabatier - Toulouse - France

Le patrimoine en “briques” a toujours été considéré comme le parent pauvre de l’architecture “traditionnelle”, qui utilise généralement des matériaux bien plus “nobles” comme le marbre, le granite, le grès, le calcaire, les ignimbrites...

Aussi les mécanismes de la dégradation des briques ont été peu traités, voire négligés même s’il s’agit d’un matériau de construction plusieurs fois séculaires. Employé dès l’époque romaine à Toulouse, il a permis de vrais chef-d’oeuvre, tels que l’amphithéâtre gallo-romain de Purpan, la Porte Saint-Jacques du I^{er} siècle, les remparts de la ville du IV^{ème} et XVI^{ème} siècle, des bâtiments religieux (Saint-Pierre des Cuisines du XII^{ème}, la Basilique de Saint-Sernin du XI^{ème}-XII^{ème} siècle) ou civils qui vont du XV^{ème} jusqu’au XVIII^{ème} siècle (Hôtel d’Assézat du XVI^{ème}). Dans un premier temps, nous avons particulièrement étudié les rempart ainsi que l’Hôtel Saint-Jean du XVI^{ème} et XVII^{ème} siècle, respectivement.

Les dégâts subis par les briques des différents monuments sont bien visibles: efflorescences, alvéolisation, éclatement et même réduction à l’état pulvérulent. Afin d’en limiter les effets, il est nécessaire d’établir les caractéristiques, minéralogiques et pétrophysiques, de ce matériau, qui sont à l’origine des différents processus d’altération.

La température de cuisson de la brique influe sur sa “qualité” (sa résistance), en raison de la transformation partielle de l’argile en minéraux de hautes températures et qui sont associés à des phases vitreuses et parfois même à de l’argile non encore transformée. En effet, ces modifications entraînent une évolution des perméabilités et porosités qui jouent un rôle essentiel dans la dégradation. La distribution et les interconnexions entre les pores qui favorisent la circulation des solutions aqueuses plus ou moins saturées et permettent la cristallisation des sels en surface ou juste au-dessous de la surface (sub-efflorescence). La caractérisation de ces efflorescences est essentielle car elles sont à l’origine de la dégradation des matériaux poreux. En effet, lors de leurs cristallisation, elles développent des tensions qui pourraient être plus ou moins intenses selon la taille des pores. En outre, ces phénomènes sont accentués par les cycles d’hydratation-déshydratation liés aux variations climatiques. Par ailleurs, le liant entre les briques, mortier traditionnel à la chaux ou au ciment suivant les âges, intervient dans le processus chimique d’altération comme le montrent les observations à l’interface ciment-brique.

Les déterminations minéralogiques réalisées sur les efflorescences montrent que les cations principaux rencontrés sont Ca, Na, K, Mg, tandis que les anions sont essentiellement CO_3^{2-} et SO_4^{2-} et accessoirement PO_4^{3-} . Les cations ont leur origine essentielle dans les constituants de la brique et les anions, pour partie dans la brique, pour partie dans l’atmosphère.

L'accroissement de l'activité industrielle a contribué fortement à l'augmentation des concentrations en éléments polluants et l'altération des bâtiments a pris au cours de ces dernières années un caractère exponentiel (Winkler, 1975).

Les recherches que nous menons apportent une contribution à la compréhension des mécanismes minéralogiques et physico-chimiques à l'origine de la dégradation des monuments en brique et devraient permettre d'envisager des techniques de préservation de ces monuments que l'on trouve non seulement en France mais également dans d'autres pays européens, tels que l'Espagne, l'Italie, l'Allemagne, l'Angleterre, la Belgique, l'Europe Centrale.

Références

Winkler, E.M. (1975) " Stone : properties, durability in man's environment" II ed. Vienna.

DISTRIBUCIÓN DE Li-Cs-Rb-Sn EN METASEDIMENTOS DEL AREA DE VALDEFLORES (CÁCERES, ESPAÑA)

Gil Crespo, P.P. (1), Torres-Ruiz, J. (2), Pesquera, A. (1), Casas, J. (3), Velilla, N. (2)

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología, Univ. País Vasco, (2) Dpto. de Mineralogía y Petrología, Univ. de Granada,
(3) Tolsa S.A., Madrid.

En el área de Valdeflores (4Km. SE de Cáceres) aparecen turmalinitas asociadas a metapelitas y cuarcitas ordovícicas con enriquecimientos en Li, Cs, Rb y Sn. Los metasedimentos se encuentran atravesados por una red de filones de cuarzo con Sn y Li y relacionados con una intrusión granítica no aflorante (Torres-Ruiz *et al.*, 1996). La potencia de estos filones es muy variable, desde escasos centímetros hasta 5 m y aunque antiguamente se han explotado de forma individual, el complejo constituye un "stockwork" que se extiende superficialmente como un cuerpo ovalado de 250 x 500 metros (de dirección N-NE). En profundidad alcanza como mínimo los 350 m y se inclina unos 75-85 grados hacia el N-NW.

Los análisis de microsonda electrónica de la turmalina revelan que es de la serie chorlo-dravita, $Fe/(Fe+Mg)=0,54-0,87$ y coexiste principalmente con mica blanca y biotita (s.l.). Las micas blancas presentan composición variable entre moscovita-fengita y lepidolita-zinnwaldita conteniendo hasta un 8,4% en F, 6,0% en Li_2O y 10,8% en FeO. La mica tipo biotita muestra coloración variable, con contenidos relativamente altos en Cs_2O (1,1- 2,8%) y en F (1,9-8,%) y déficit en K_2O (5,7-9,0%). Junto a la turmalina y las micas encontramos cuarzo, albita, topacio y arsenopirita. La paragénesis filoniana contiene mica-Li, cuarzo, fluorapatito, ambligonita-montebrazita (Mo_{80}), casiterita, fluorita, topacio y feldespato potásico.

Aunque el área de Valdeflores (mina de S. José), fue explotada para obtención de Sn-W, se han realizado nuevas campañas de prospección de esta concesión (TOLSA 1.985-1.989), con objeto de estudiar la viabilidad de la explotación del Li y Cs de las rocas turmalinizadas. Durante estos trabajos se realizaron un total de 42 sondeos, en un sector de unas 20 hectáreas, con 8.400 m. perforados y analizándose más de 4.800 muestras (Li y Sn por AA, Cs, Rb, W, As, Ti y Fe por FRX). Los análisis químicos muestran un enriquecimiento importante en Li, Cs, Rb en los metasedimentos turmalinizados y de Sn en el sistema filoniano (Tabla 1).

Tabla 1: Contenidos de Li, Cs, Rb y Sn (ppm) en la mineralización de Valdeflores

	nº datos	Media	D. std.	Mín.	Máx.
Li	4162	2648	1754	61	16600
Cs	4161	1992	1213	113	19697
Rb	4161	605	341	21	8401
Sn	3364	287	938	18	30310

A partir de análisis multivariantes (coef. de correlación y ACP), se aprecian las siguientes asociaciones en los elementos analizados: a) Li-Cs-Rb ($R_{Li-Rb}=0,73$, $R_{Li-Cs}=0,29$, $R_{Cs-Rb}=0,43$); b) W-Ti-Fe; c) La-Ce; y d) Sn, que se comporta de forma independiente.

La extrapolación por bloques ("krigeage") de 12 x14 x 15 m, en un volumen total de 325 x 475 x 230 m, permite determinar la distribución espacial de los elementos analizados (Fig. 1). El campo filoniano comprende un total de 24 filones con una potencia acumulada de 38,4 m y un buzamiento medio de 80° NE. Las reservas superan los 3,5 MTON con un contenido medio de 0,17% en Sn y de 0,4% de Li. En cuanto al yacimiento masivo, presenta un total de 13 MTON con 0,42% Li, 0,035% Sn, y 0,22% Cs para una ley de corte para el Li del 0,35%.

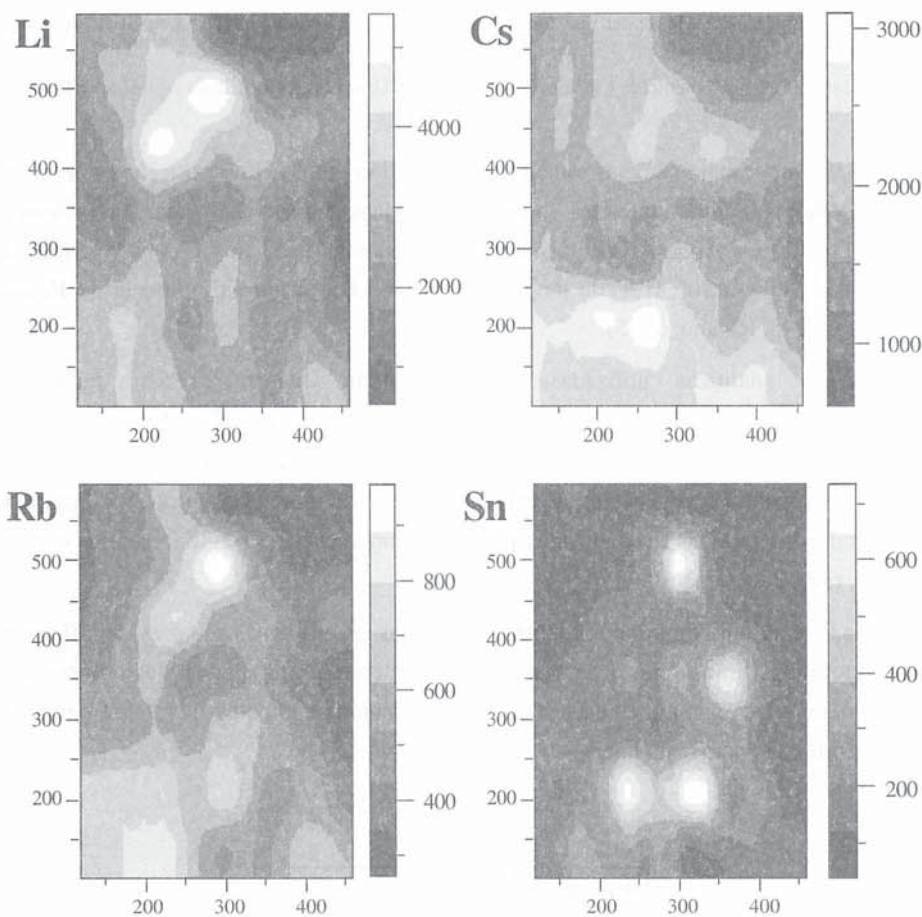


Fig. 1: Distribución del Li, Cs, Rb y Sn (ppm) en la mineralización de S. José (cota 397 m), escala en metros.

El conjunto del yacimiento se puede dividir en dos zonas de interés, en cuanto a la mayor ley en Li y Rb y Cs. La más importante, en el centro-norte de la zona estudiada supone un volumen superior a los 7,5 MTON con una ley media de 0,44% Li, 0,22% de Cs y 0,032% de Sn. La segunda, de menor entidad en el sector SE de la concesión con más de 5 MTON y una ley media de 0,39% de Li, 0,23% de Cs y 0,039% de Sn.

Referencias

- Torres-Ruiz, *et al* (1986): *Mineralogy and Petrology*, v. 56, p. 209-223.
 Tolsa (1991): Evaluación del yacimiento Mina S. José. Informe interno.

CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE «LAPISLÁZULI» DEL YACIMIENTO FLOR DE LOS ANDES (CHILE).

I. González 1; C. de Fuente 2; M.M. Jordán 3 y T. Sanfeliu 4

1 Universidad Tecnológica Metropolitana. Facultad de Ingeniería. Departamento de Industria. Lab. de Geoquímica. Geomensura-Química. Santiago (Chile).

2 Universidad de Barcelona. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales. Facultad de Geología. Barcelona.

3 Universidad Miguel Hernandez. Facultad de Ciencias Experimentales y Tecnología. División Cristalografía y Mineralogía. Elche (Alicante).

4 Universidad Jaume I. Departamento de Ciencias Experimentales. Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental. Castellón.

El objeto de este trabajo es dejar establecida la relación entre la composición mineralógica y la calidad gemológica de numerosas muestras de «lapisláZuli» analizadas procedentes del yacimiento Flor de los Andes. Este yacimiento se encuentra en el límite con Argentina a 31° 14,7' de latitud Sur y a 70° 31,9' de longitud Oeste, a 3.600 m de altitud en la IV Región de Chile (Cuitño, 1985; Rivano, 1975).

Las técnicas analíticas utilizadas en este estudio fueron: análisis químico por espectrofotometría de absorción atómica, fluorescencia de rayos X y fotocolorimetría de emisión; análisis mineralógico por microscopía de luz polarizada, microscopía electrónica de barrido con microanálisis y difracción de rayos X, método del polvo cristalino. Por otra parte, se llevaron a cabo las pruebas normalizadas para determinar dureza, fragilidad, peso específico, brillo, color, raya, etc.

Tras el análisis de un conjunto de muestras recogidas en diferentes sectores del afloramiento objeto de estudio, pudimos detectar las variaciones existentes entre las distintas proporciones de las fases minerales que componen esta roca. A continuación se exponen los valores máximos y mínimos encontrados para cada fase:

Minerales	Fluctuaciones (%)
Lazurita	64,7-40,8
Wollastonita	21,3-35,6
Calcita	3,5-10,6
Diópsido	3,4-3,8
Haüyta	2,3-4,9
Pirita	1,6-2,8
Escapolita	0,7-1,5
Plagioclasa	0,5-0,1
Siderita	0,5-0,6
Tremolita	0,3-0,1
Sodalita	0,2-0,1
Epidota	0,2

La presencia, especialmente de haüyna, la cual presenta variaciones porcentuales en su contenido en azufre es responsable en gran parte del hermoso color azul de esta roca. La intensidad de los tonos azulados varía de unas muestras a otras en función de los porcentajes de haüyta, cuya fluctuación se presenta en la tabla adjunta. La calidad gemológica dependerá principalmente del color azul y del porcentaje de pirita que debe ser discreto, pero hallarse presente en la roca como prueba de autenticidad. La pirita presente (1,6-2,8 %) rebaja la intensidad del color del lapislázuli aportándole reflejos verdosos.

Las propiedades físicas de la roca, están poco definidas, dependiendo de la muestra analizada y de sus componentes mineralógicos citados. El índice de refracción medio se sitúa en 1,5, el peso específico oscila entre 2,7-2,9, aumentando según el porcentaje de pirita presente, la dureza de Mohs es 5,5, carácter distintivo que permite diferenciarlo de la dumortierita y otros minerales semejantes.

El establecimiento de la composición mineralógica y calidad gemológica del lapislázuli de Chile tiene gran importancia para gemólogos y artesanos del país preocupados de mantener la calidad y autenticidad de esta gema, la cual fue declarada "Piedra Nacional".

Referencias

- Cuitiño, L. (1985). Geología del yacimiento de lapislázuli "Flor de los Andes" IV Región. Memoria C966. Universidad de Chile. Fac. Ciencias Físicas y Mat. Santiago de Chile.
- Rivano, S. (1975). Reconocimiento geológico de las nacientes del río Grande, alta cordillera de Ovalle, entre los 30° 50' y 31° 20' latitud Sur provincia de Coquimbo. Fac. de Ciencias Físicas y Matemáticas. Depto. de Geología, 1975.

DUMORTIERITA DE HORCÓN DE PIEDRA (CHILE): ROCA ORNAMENTAL Y REFRACTARIA

I. González 1; C. de Fuente 2; M.M. Jordán 3 y T. Sanfeliu 4

1 Universidad Tecnológica Metropolitana. Facultad de Ingeniería. Departamento de Industria. Lab. de Geoquímica. Geomensura-Química. Santiago (Chile).

2 Universidad de Barcelona. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales. Facultad de Geología. Barcelona.

3 Universidad Miguel Hernandez. Facultad de Ciencias Experimentales y Tecnología. División Cristalografía y Mineralogía. Elche (Alicante).

4 Universidad Jaume I. Departamento de Ciencias Experimentales. Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental. Castellón.

La presente comunicación tiene como objeto establecer las propiedades físico-químicas de la dumortierita ($8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Esta roca, frecuentemente, se utiliza y comercializa como «lapislázuli», poseyendo una composición mineralógica muy diferente, siendo, por tanto, muy distintas sus propiedades. Un destino importante que se le otorga en otros países es el de constituir un excelente material refractario. Este mineral ligado paragenéticamente al grupo de la sillimanita se transforma en mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) a 1650°C , separándose sílice criptocristalina, probablemente cristobalita, con pérdida de B_2O_3 y H_2O . La mullita formada permanece estable hasta los 1810°C , lo que le confiere a las aleaciones refractarias mayor grado de resistencia a las temperaturas elevadas y las hace particularmente resistentes al choque térmico. Su color azul se debe a la sustitución de Al^{3+} por Ti^{3+} , aunque otros autores atribuyen este color a la presencia de boro. El color violeta o rosa esta condicionado a la sustitución de Si^{4+} por Ti^{4+} .

Las muestras analizadas pertenecen al yacimiento ubicado a 7,5 Km al SW de la laguna de Aculeo en los faldeos nordorientales del cerro Horcón de Piedra en el lugar denominado Rinconada de los Pilares a 1.700 m sobre el nivel del mar en la Región Metropolitana de Chile (Dávila et al. , 1977; González y Rivano, 1979).

La petrografía de estas muestras revela que se trata de pegmatitas neumatolíticas que intruyen en rocas andesíticas intensamente silicificadas y alteradas debido a un metamorfismo hidrotermal.

Se efectuó un muestreo sistemático en distintos afloramientos, siguiendo un criterio estadístico. Las muestras fueron sometidas a análisis por espectrofotometría de absorción atómica, difracción de rayos X, microscopía óptica de transmisión y luz reflejada, análisis térmicos, así como los ensayos de caracterización de las propiedades físicas habituales en mineralogía.

El examen microscópico de las vetas ricas en dumortierita muestra escasos fenocristales de cuarzo, fenocristales de turmalina negra variedad chorlo y verde de 1-3 mm, alterada parcial o totalmente a óxidos de hierro; fenocristales de hornblenda de 2,5 mm de largo por 1,4 mm de ancho, fuertemente alterados a una mezcla de magnetita, hematites y epidota. La masa

fundamental está compuesta principalmente por granos de cuarzo, cristales de moscovita y granos muy finos de minerales opacos y una pequeña cantidad de arcilla.

La dumortierita aparece en vetillas distribuidas en la masa fundamental formando un enrejado irregular. Con mayor aumento, estas vetillas reticulares de dumortierita aparecen como un agregado fino radiado, lo que le confiere un aspecto afieltrado. Los cristales prismáticos aislados de dumortierita muestran un fuerte pleocroísmo desde incoloro a azul intenso y más raramente de incoloro a rosado; acompaña a la dumortierita un porcentaje menor de sillimanita. Otros minerales presentes en las vetas de dumortierita, identificados por microscopía y corroborados por difracción de rayos X, son: arsenopirita, pirrotita, petlandita, magnetita, biotita, pirofilita, sericita, jarosita, rutilo y moscovita.

El análisis químico de elementos mayoritarios expresado en óxidos se cita a continuación:

OXIDOS	%
SiO ₂	75,5
Al ₂ O ₃	16,64
Fe ₂ O ₃	0,98
FeO	1,71
CaO	0,27
MgO	0,01
Na ₂ O	0,1
K ₂ O	0,15
MnO ₂	0,01
P ₂ O ₅	0,11
P.P.C.	1,89

La dureza de la dumortierita (7 en la escala de Mohs) permite distinguirla de la lazurita de dureza inferior. Su peso específico es de 3,3-3,4; su brillo es vítreo a mate y su raya es blanca.

Su elevado punto de fusión permitiría un uso potencial como material de revestimiento refractario, pudiéndose destinarse también como roca ornamental de gran belleza, aunque no reúne las características gemológicas del «lapislázuli» (da Cunha, 1994; Schumann, 1997).

Referencias

- Da Cunha Claire. (1994). *Le Lapislazuli son Histoire, ses Gisements, ses Imitations*. Ed. Rocher
- Dávila, A.; Alarcón, B.; Gonzalez, I. (1977). Análisis de la situación de yacimientos no metálicos en Chile. *Actas del Seminario Nacional de Geología*, pp. 120-132. Chile.
- Gonzalez, I. y Rivano, S. (1979). Yacimiento de dumortierita en la zona de Aculeo. Región Metropolitana. II Congreso Geológico Chileno. Arica. Chile.
- Schumann, W. (1997) *Gufa de las Piedras Preciosas y Ornamentales*, Ed.Omega

VARIACIÓN A ESCALA REGIONAL DE LAS CONDICIONES DE FORMACIÓN DE LAS MINERALIZACIONES MVT DE LA CUENCA DEL PENYAGOLOSA (CASTELLÓN-TERUEL)

F. Grandia (1), E. Cardellach (1) y A. Canals (2)

(1) Departament de Geologia. Facultat de Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona.

(2) Departament de CMDM. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona.

En los márgenes N y S de la subcuenca mesozoica del Penyagolosa se localizan numerosos indicios y depósitos de Zn-Pb-(Ba) de pequeño tamaño (del orden de 10^4 Ton), parecidos, tanto en su estructura como en contexto tectonoestratigráfico, a los importantes yacimientos de la Cuenca Vasco-Cantábrica. El área estudiada se localiza en el límite entre las provincias de Castellón y Teruel, entre las poblaciones de Lluca del Cid y Cedramán, al sur, y Castelvísbal y Valdelinares al norte.

La subcuenca del Penyagolosa, constituye una de las siete en las que se ha dividido la cuenca del Maestrat (Salas y Guimerà, 1996). Ésta es una cuenca de tipo intracontinental desarrollada desde el Triásico hasta el Cretácico superior, con dos fases importantes de rift durante el Jurásico superior y Cretácico inferior. La distribución en subcuencas fue determinada por la formación de un conjunto de fallas lístricas extensivas. Una de ellas, la Falla de Cedrillas, constituye el límite norte la subcuenca del Penyagolosa. Estratigráficamente, está constituida por materiales predominantemente carbonatados de edad cretácica, aunque existen intercalaciones de niveles siliciclásticos. La potencia máxima es superior al millar de metros.

Las mineralizaciones encajan en los niveles carbonatados del Barremiense-Aptiense (facies urgonianas), y se alinean en una dirección NO-SE, de unos 40 km. Esta distribución coincide con la presencia de una estructura en paleoalto, donde la potencia de los materiales del Cretácico inferior, principalmente carbonatos, es muy reducida (hasta unos 200 metros). Sólo en su sector central (Villahermosa-Puertomingalvo), aparecen facies de carácter más profundo (Fm. Margas del Forcall). Los yacimientos de Zn-Pb-(Ba) en esta estructura se concentran preferentemente en dos áreas: una al sur (Mas de la Mina-Cedramán), cerca del margen sur de la cuenca del Penyagolosa, y otra al norte (Valdelinares), ya en contacto con la Falla de Cedrillas.

Las mineralizaciones están asociadas a cuerpos dolomíticos de orden decamétrico a kilométrico. La dolomitización es variable, siendo irregular cuando la serie reemplazada es homogéneamente carbonatada, o estratiforme cuando aparecen los niveles margosos de la Fm. Forcall. Con frecuencia estos cuerpos dolomíticos están asociados a fracturas. Sobre estas dolomías se sobreimpone una dolomita tipo «saddle» así como una calcita espática, en venas, estructuras «cebra» y en brechas hidráulicas. Localmente, estos carbonatos llevan asociados sulfuros de Zn y Pb, además de barita, aunque esta última sólo aparece en el sector S (Mas de la Mina). Los sulfuros (esfalerita y galena) presentan texturas diferentes según la situación geográfica de los depósitos: en el sector sur aparecen en cristales euhédricos bien desarrollados,

mientras que en el sector norte son características las texturas de sobresaturación con esfalerita coloforme y galena esquelética.

El estudio de inclusiones fluidas en esfalerita y dolomita tipo “saddle” ha puesto de manifiesto variaciones a escala regional de temperatura y salinidad. Así, las temperaturas y salinidades más elevadas (T_h = de 85 a 130°C; T_{mi} = de -15 a -26°C; media= -21°C) se concentran en el sector sur (Mas de la Mina-Cedramán) mientras que las más bajas se han encontrado en la zona norte, en Valdelinares (T_h = de 50 a 80°C; T_{mi} = de -26 a -12°C, media= -16°C). Por otro lado, las inclusiones en calcita asociada también a la fase mineralizante, tanto en el sector norte como en el sur, presentan temperaturas y salinidades muy bajas (T_h = de 45 a 65°C; T_{mi} = de -2 a -1°C). Estas variaciones se interpretan como la mezcla entre fluidos hidrotermales, ascendentes por fracturas, y fluidos presentes en acuíferos más superficiales de menor temperatura y salinidad. Los diferentes grados de mezcla vendrían condicionados por variaciones tectoestratigráficas a lo largo de la estructura en paleoalto, siendo más importante el flujo hidrotermal en el extremo SE. Las temperaturas y salinidades registradas en la calcita podrían estar relacionadas al fluido más superficial, que representaría uno de los términos extremos de la mezcla.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado a través del proyecto de DGICYT PB95-0658

Referencias

Salas R. & Guimerà J.(1996). *Geogaceta*, 20(7), 1704-1706

INFLUENCIA DEL PROCESO DE PERCOLACIÓN MAGMÁTICA EN LA DISTRIBUCIÓN DE METALES NOBLES EN LOS DOMINIOS TECTONOMETAMÓRFICOS DEL MACIZO LHERZOLÍTICO DE RONDA (MÁLAGA).

R. Gutiérrez-Narbona, (1), J.P. Lorand, (2), F. Gervilla (1) y P. Fenoll Hach-Ali (1)

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología e Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Universidad de Granada-C.S.I.C.), 18002 Granada.

(2) Laboratoire de Mineralogie, Museum National d'Histoire Naturelle. 61 Rue Buffon, 75005 Paris, Francia

El Macizo Lherzolítico de Ronda se encuentra situado al oeste de la provincia de Málaga, dentro del complejo Alpujarride (Zonas Internas de las Béticas) y representa una porción de manto litosférico emplazado a alta temperatura en la corteza continental. En su parte más occidental, muestra una zonación (Van der Wal y Visser, 1993) caracterizada por la presencia de un frente de recristalización (F.R.) asociado a un proceso de percolación magmática intergranular a gran escala sobre un protolito litosférico de 1.3 millones de años (Reisberg y Lorand, 1995). Van der Wal y Bodinier (1996) diferencian un dominio de tectonitas con espinela por encima del F.R. que representaría al protolito original; un dominio de peridotitas granulares, por debajo del F.R., y un dominio de tectonitas con plagioclasa, sobreimpuesto al anterior. En el dominio de peridotitas granulares, estos autores diferencian, desde el F.R. hacia abajo: 1) peridotitas granulares de grano grueso, formadas como resultado de la acumulación de fundido, 2) peridotitas granulares de grano fino, caracterizadas por la formación de clinopiroxeno tardío (cpx 2) asociada a la disminución del volumen de fundido intergranular durante el enfriamiento y 3) peridotitas granulares bandeadas donde el flujo magmático poroso se canaliza a lo largo de peridotitas refractarias.

Se han analizado los contenidos en elementos del grupo del platino (EGP), Au, S y As, sobre un total de 32 muestras. La concentración de EGP en las lherzolitas de los diferentes dominios es muy homogénea, con concentraciones entre 0,009 y 0,005 veces los valores condriticos, y presentan los espectros típicos de las lherzolitas orogénicas (Pattou *et al.*, 1996) con significativos enriquecimientos en Pd respecto a Ir y Pt ($Pd/Ir > 1,5$ y $Pd/Pt > 0,8$). Los contenidos en Au son más variables, oscilando entre 0,009 y 0,09 veces los valores condriticos. Frente a la homogeneidad composicional de las lherzolitas, las harzburgitas de las tectonitas con espinela presentan un patrón de fraccionación similar al de las harzburgitas orogénicas (Lorand, 1997), excepto por la presencia en aquellas de un enriquecimiento progresivo en Pd y Au coincidente con un enriquecimiento en As, con la distancia al F.R. Las harzburgitas de las peridotitas granulares de grano grueso muestran un empobrecimiento regular de los EGP más incompatibles excepto para el Pd que aparece enriquecido respecto al Pt. Las dunitas son ricas en cpx 2, y presentan altos contenidos en Pd y sobre todo en Pt (9-30 ppb). En el dominio de las peridotitas granulares de grano fino y en las peridotitas bandeadas, las harburgitas muestran el espectro típico de las harzburgitas ofiolíticas, pero con un enriquecimiento en Pd con respecto al Pt. Por el

contrario, las dunitas de las peridotitas bandeadas presentan espectros con un empobrecimiento global en Ir, Rh, Pt y Pd, hasta 10 veces inferior a los valores de las lherzolitas; solo el Ru no aparece afectado. Una dunita rica en cpx 2 presenta un espectro enriquecido en Rh, Pt y sobre todo en Pd (Pd=32,6 ppb y Pd/Ir=12,3). La distribución del Au sigue siendo muy irregular, mientras que el S y el Cu, en general, siguen la tendencia normal de fusión parcial. Los valores m-s bajos de S coinciden con los más bajos de Au en las dunitas de las peridotitas bandeadas.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que las interacciones magma/roca asociadas a la percolación, no han producido efectos significativos en los contenidos en EGP de las lherzolitas. Sin embargo, el enriquecimiento en Pd y Au en las harburgitas de las tectonitas con espinela con la distancia al F.R., podría corresponder a un efecto cromatográfico producido durante la percolación, aunque este efecto no es tan evidente como para las LREE, sino que, en este caso, iría acompañado de un efecto mineralógico causado por la precipitación de fases arseniuradas (las cuales concentrarían Pd; Gervilla *et al.*, 1994) y de Au nativo. El enriquecimiento en Pt y Pd en las dunitas con cpx responde a un efecto mineralógico causado por la precipitación de cpx 2 durante la disminución del volumen de fundido intergranular, la cual pudo llevar emparejada la cristalización de sulfuros, arseniuros y/o telururos de Pt y/o Pd. La distribución anómala de los EGP en las dunitas de las peridotitas bandeadas descarta una génesis por fusión parcial y sugiere que tales rocas se generaron mediante reacciones fundido/roca con incremento de volumen de fundido.

Referencias

- Gervilla, F., Makovicky, E., Makovicky, M. y Rose-Hansen, J. (1994) *Econ. Geol.* 89, 1630-1639.
- Lorand, J.P. (1997). EAG-Workshop, The origin and fractionation of highly siderophile elements in the Earth's Mantle, Mainz, Program and Abstract, 47-48.
- Pattou, L., Lorand J.P. y Gros, M. (1996) *Nature*, 379, 712-715.
- Reisber, L., y Lorand, J.P. (1995). *Nature*, 376 (13), 159-162
- Van der Wal, D. y Bodinier, J.L. (1996) *Contrib. Mineral. Petrol.*, 122, 387-405.
- Van der Wal, D. y Vissers R.L.M. (1993). *Geology*, 21, 1119-1122.

NUEVOS DATOS SOBRE LA EDAD DE LOS PROCESOS RELACIONADOS CON LA GÉNESIS DE LAS MINERALIZACIONES DE MERCURIO DEL DISTRITO DE ALMADÉN.

Higuera, P. (1); Munhá, J. (2); Oyarzun, R. (3); Morata, D. (4)

(1) Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. Universidad de Castilla-La Mancha. 13400 Almadén, Ciudad Real. e-mail.- phiguera@igem-al.uclm.es

(2) Departamento de Geología. Universidad de Lisboa. Campo Grande, Ed. C2, 5º. 1700 Lisboa (Portugal). e-mail.- jmunha@fc.ul.pt

(3) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Geología Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid. e-mail.- oyarzun@eucmax.sim.ucm.es

(4) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica y Petrología y Geoquímica. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real, Cádiz. e-mail.- diego.morata@uca.es

El distrito minero de Almadén incluye dos tipos principales de mineralizaciones de mercurio: 1) Estratiformes, encajados en la "cuarcita de Criadero", de edad Silúrico basal; 2) Epigenéticos, relacionados con fracturas, y encajados en rocas de edades diversas, aunque por lo general posteriores a la cuarcita de Criadero. Cada uno de estos tipos muestra relación con procesos de alteración distintos: los estratiformes, con una alteración de tipo propilítico/carbonatado, con clorita-carbonatos-albita, que afecta a las rocas magmáticas localizadas en el entorno inmediato de este tipo de yacimientos de mercurio (Higuera, 1995). En los de tipo epigenético es notoria una alteración arcillítica, con pirofilita-caolinita-ilita, que afecta también a las rocas magmáticas en las que encajan, y con una distribución zonal evidente, centrada en las zonas mineralizadas (Higuera *et al.*, 1995).

Hall *et al.* (1997) datan estos procesos en 427 y 360 Ma. respectivamente, mediante Ar/Ar en illitas y fuchsititas, lo que permite establecer que el primer proceso de alteración debe ser aproximadamente coetáneo con el depósito de la cuarcita de Criadero, mientras que el segundo sería un proceso relacionado con actividad tectónica hercínica precoz.

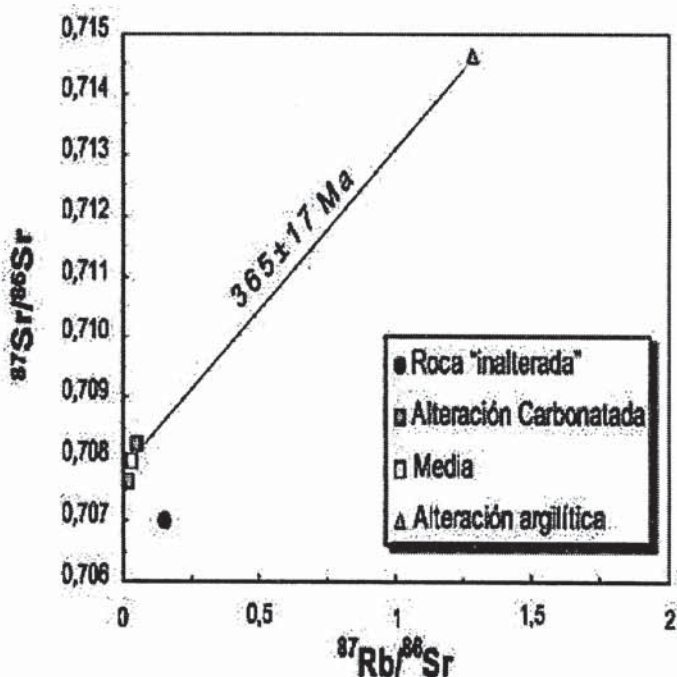
Los datos aquí aportados corresponden a la geoquímica isotópica Rb/Sr en rocas magmáticas afectadas por estos procesos, correspondientes a muestras de situación estratigráfica común (encajadas en cuarcita de Criadero), y afectadas en distinto grado por los dos procesos de alteración antes descritos.

En la figura 1 se representan las relaciones de $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para las muestras analizadas. El análisis de la misma permite inferir los siguientes datos acerca de estos procesos:

El proceso de alteración propilítica/carbonatada produce fundamentalmente una ligera disminución de la relación Rb/Sr (0.018 - 0.006), que en términos geocronológicos no permite establecer la edad del proceso, por la pequeña dispersión de valores que origina. Los valores de $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$, correspondientes a un protolito de basalto alcalino, serían del orden de 0.704.

· La argilitización produce un aumento importante de la relación Rb/Sr, que pasa de valores ($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$) próximos a cero (0.017 - 0.052) a valores por encima de la unidad (1.29). Este aumento sí tiene trascendencia geocronológica, y permite la datación de este proceso.

Para establecer la edad del proceso de argilitización se ha tomado la media de los valores obtenidos para las muestras más carbonatadas y la muestra afectada por la argilitización, obteniendo la errorcrona que se muestra en la Figura 1, correspondiente a una edad de 365 ± 17 Ma., coincidente con la edad Ar/Ar obtenida para este mismo proceso.



Agradecimientos:

Las determinaciones isotópicas han sido realizadas en el Scottish Universities Research and Reactor Center; se agradece al Dr. Finlay Stuart su colaboración durante las mismas. El trabajo ha sido subvencionado por el programa "Financiación Interna" (Universidad de Castilla-La Mancha).

Referencias bibliográficas:

- Hall, C.M., Higuera, P., Kesler, S.E., Lunar, R., Dong, H.; Halliday, A.N. (1997). *Earth and Planetary Science Letters*, 148: 287-298.
- Higuera, P. (1993). In *Current research on geology applied to mineral deposits* Edited by P. Fenoll, F. Gervilla and J. Torres. Granada University, Spain, pp. 131-134.
- Higuera, P., Parras, J.; Sánchez C. (1995). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 18: 191-200.

HISTORIA METALOGENETICA DE LAS MINERALIZACIONES DE Pb-Zn-Cu EN LA SIERRA DE LA DEMANDA (BURGOS-LA RIOJA)

Ibáñez, J. A., Velasco, F. y Pesquera, A.

Dpto. Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, UPV-EHU.

En el macizo paleozoico de la Demanda, existen numerosos indicios de minerales metálicos (Ibáñez *et al.*, 1993) y energéticos, que a lo largo de la historia fueron objeto de explotación. De estas mineralizaciones se han estudiado varias representativas de la clásica asociación BGPC (Ibáñez, 1998). Sus características geológicas, mineralógicas geoquímicas y texturales, han permitido estimar que fueron depositadas a lo largo de tres etapas metalogénicas que se verificaron en la Demanda a lo largo de su historia geológica.

I) Etapa pre-metamórfica. Desde el Cámbrico Inferior hasta el Tremadoc se dió una sedimentación terrígena, en una cuenca distensiva y subsidente, acompañada ocasionalmente por una débil actividad volcánica de naturaleza básica (Colchen, 1974). Dentro de este contexto geológico pudieron generarse soluciones hidrotermales metalíferas en la cuenca sedimentaria que, canalizadas por fracturas sinsedimentarias, alcanzarían el fondo marino. La mina de Carmina (Pb-Zn) pudo haberse depositado mediante este mecanismo sedimentario-exhalativo (Ibáñez *et al.*, 1994). Esta es una mineralización lenticular de sulfuros (esfalerita, galena), cuarzo y dolomita, dispuestos en estructuras bandeadas paralelas a los estratos arenoso-pizarrosos del encajante (Cámbrico Superior). La deformación y metamorfismo regional han modificado el yacimiento, produciendo recristalizaciones, estiramientos y brechificaciones. El $\delta^{34}\text{S}$ de los principales sulfuros es de $\approx +30\%$, coincidente con el del sulfato marino Cámbrico. Los datos isotópicos del Pb ($^{206}/^{204}\text{Pb} = 18,79-18,81$) indican que este metal procede de los sedimentos paleozoicos, con cierta influencia del basamento precámbrico.

II) Etapa de deformación hercínica. Entre el Namuriense-Westfaliense, la serie Cambro-ordovícica sufrió una deformación polifásica (3 fases, Colchen, 1974). La primera fase originó las principales macro- y micro- estructuras regionales, caracterizándose por un desarrollo de pliegues de eje E-O, así como por un metamorfismo de bajo a muy bajo grado, en el límite anquizona-epizona. En la segunda fase se desarrollaron grandes cabalgamientos subparalelos a los planos axiales de los pliegues previos. La tercera fase afecta al NO de la sierra, manifestándose por pliegues angulares, dándose leves fenómenos de recristalización metamórfica. Durante el metamorfismo regional, los fluidos advectivos metalíferos producidos durante la deshidratación de la cuenca pudieron migrar por las fracturas hasta lugares de mínima presión en donde descargarían sus solutos.

Las minas de Pinarcito (Pb-Zn), San Cristóbal (Pb-Ba) y de Costa Lusera (Pb-Ba) probablemente se depositaron durante esta etapa. Están encajadas en areniscas y pizarras del Cámbrico Superior, ocupando fracturas hercínicas subverticales con rasgos más o menos pronunciados de deformación post-deposicional. La mina de Pinarcito está en una zona de fracturas irregulares y anastomosadas de dirección N140°E. El grueso de la mineralización está compuesto por galena, esfalerita, pirita, calcopirita, cuarzo y ankerita, localizándose las menas metálicas en el encajante brechificado. Los minerales poseen notables rasgos de deformación (estiramientos, brechificación, mezcla) aunque no están afectados por recristalizaciones metamórficas. Los valores negativos del $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfuros}} \approx -8\%$, indican un origen heredado del S contenido en las piritas diagenéticas del encajante.

Los mineralizaciones de Costa Lusera y de San Cristóbal poseen una paragénesis de galena y barita. En San Cristóbal la mineralización rellena fracturas irregulares localizadas en la zona de

charnela de un pliegue con el eje de dirección E-O. En Costa Lusera la mineralización se dispone subverticalmente como un filón encajado en una falla de dirección E-O. Ambas mineralizaciones poseen similares contenidos isotópicos de azufre ($\delta^{34}\text{S}_{\text{barita}} \approx +15\%$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{galena}} \approx +19\%$) que indican un reservorio común, posiblemente sulfato marino en aguas connatas del encajante.

Por otro lado, los datos isotópicos del Pb medidos en galenas de estas mineralizaciones ($^{206}/^{204}\text{Pb}=18,22-18,24$) muestran una fuente para los metales relacionada con el encajante paleozoico.

III) Etapa carbonífera y de deformación tardi-hercínica. Durante el Westfaliense tuvo lugar en el NO de la sierra una sedimentación terrígena en un medio deltaico. Ya en el Estefaniense y Pérmico hubo una fase de fracturación tardihercínica mediante dos sistemas, uno NO-SE y otro ENE-OSO (Colchen, 1974). Estas fracturas presentan rellenos filonianos como los de Mina Najerilla (Pb), Corrales (Pb-Cu), Rigüelo (Sb-Pb-Cu) (Ibáñez *et al.*, 1995) y la mina de cobre de Pineda (Cu).

En Mina Najerilla se explotaron tres filones irregulares ($60-70^\circ/215-230^\circ$) encajados en metareniscas del Cámbrico Superior. Los minerales principales son la galena (\pm cobres grises), cuarzo y siderita, que rellenan las fracturas mostrando texturas bandeadas de relleno simple. La Mina Corrales es un filón complejo ($N45-60^\circ E$) de desarrollo irregular, con un marcado carácter brechoide. La mineralogía principal es de galena, pirita, calcopirita, gersdorfitas (\pm sulfosales de Cu y esfalerita), dolomita y cuarzo. El filón de Rigüelo ocupa una fractura orientada $60^\circ/240^\circ$, la cual está rellena por cuarzo en el que se diferencian bandas enriquecidas en sulfosales de Ni-Pb (ullmanita, bournonita), calcopirita, galena, \pm gersdorfitas y siderita. Estas tres mineralizaciones encajan en metareniscas del Cámbrico Superior y poseen semejanzas geológicas que sugieren un origen común. Semejante control estructural, en fracturas $\approx N140-150^\circ E$, salvo mina Corrales que es $N45-60^\circ E$. El quimismo de estas mineralizaciones es muy semejante, y su secuencia paragenética es paralela a grandes rasgos (Ibáñez *et al.*, 1995). Poseen semejante $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfuros}} \approx +19\%$ a $+21\%$, interpretables a causa del azufre contenido en aguas de formación procedentes de las rocas encajantes. Por otra parte, en galenas de Mina Najerilla sus valores en $^{206}/^{204}\text{Pb}$ son muy homogéneos (18,41-18,42) y relacionados con el mismo reservorio paleozoico que el resto de las mineralizaciones.

Por último, la mina de cobre de Pineda es un filón complejo ($55-70^\circ/200^\circ$) de cuarzo masivo en areniscas y pizarras westfalienses. Los poros y venillas de este cuarzo están rellenos de sulfuros de cobre supergénicos (bornita, covellita-calcocita) y hematites, además de abundante malaquita y relictos de pirita y calcopirita. En origen pudo tratarse de un filón cuprífero semejante al de Corrales, pero que está afectado por un intenso proceso de concentración supergénica.

Referencias

- Colchen, M. (1974). Mem. IGME 85, I y II, 436 pp.
Ibáñez, J. A. (1998). Tesis doctoral. Universidad del País vasco. 293 pp.
Ibáñez J. A., Velasco, F. y Pesquera, A. (1993). Bol SEM. Vol 16-1, 59-60.
Ibáñez J. A., Velasco, F. y Pesquera, A. (1994). Bol SEM. Vol 17-1, 176-177.
Ibáñez J. A., Velasco, F. y Pesquera, A. (1995). Bol SEM. Vol 18-2, 19-20.

ASPECTOS MINERALOGICOS Y GEOQUIMICOS DE ESCORIAS VERTIDAS EN EL RIO OKA (RESERVA NATURAL DE LA BIOSFERA DE URDAIBAI, VIZCAYA)

María Jesús Irabien

Dpto. Mineralogía y Petrología. UPV-EHU. Apdo 644. Bilbao 48080. e-mail: nppirgum@lg.ehu.es

El río Oka constituye el núcleo de la comarca de Urdaibai (Vizcaya), que en 1984 fue declarada por la UNESCO Reserva Natural de la Biosfera. Esta zona presenta un carácter esencialmente rural, siendo el mayor núcleo de población la localidad de Gernika (17.500 habitantes). En ella se concentran la mayor parte de las actividades industriales de la zona, cuyos vertidos sin depurar han sido responsables de algunos problemas de contaminación en aguas y sedimentos.



Fig. 1. Vertidos de escorias en el río Oka .

En dos muestreos de recogida de sedimento realizados en 1991 y 1997 se encontraron importantes cantidades de escorias en distintos lugares situados aguas arriba de Gernika (fig. 1). Dado que la aparición de escorias de aspecto metálico es un hecho bastante habitual en algunos ríos vizcaínos, parece indudable que algunas industrias han utilizado los cauces fluviales como un vertedero de fácil acceso y coste muy económico para deshacerse de parte de sus residuos. En el caso del río Oka los vertidos están distribuidos de forma muy irregular, concentrándose en las zonas de fácil acceso al cauce.

En este trabajo se ha abordado el estudio de las escorias encontradas en el Oka desde el punto mineralógico y geoquímico, con el objetivo de intentar establecer su potencial contaminante como fuente de metales para el entorno (aguas y sedimentos). Dado que estas escorias se encuentran mezcladas con los sedimentos que cubren el cauce, también se han analizado varias muestras de sedimento para comprobar la posible influencia de estos residuos en su composición.

Las escorias son de granulometría variable (se han encontrado fragmentos con diámetros superiores a 10 centímetros). Presentan distintos grados de retrabajamiento, lo que puede ser indicativo de la existencia de diferentes episodios de vertido. Se identifican fácilmente por sus colores muy oscuros (gris-negro) o pardo-amarillentos y rojizos, mostrando en ocasiones con brillo metálico y aspectos muy oquerosos o botroidales.

El estudio de las escorias mediante difracción de rayos X de muestra en polvo ha permitido identificar la presencia de los siguientes minerales: fayalita (FeSiO_3) wüstita (FeO), hematites

(Fe₂O₃) y goethita αFeO(OH). La fayalita y la wüstita son representativos de condiciones de formación de alta temperatura, siendo frecuente su presencia en este tipo de residuos de fundición. En tanto, la goethita y el hematites están asociados a los fragmentos de menor tamaño, que habitualmente presentan un mayor grado de alteración. En lo que respecta a los sedimentos en su conjunto (constituyentes naturales+escorias), se identifican como fases mayoritarias el cuarzo y la calcita, estando presentes cantidades subordinadas de filosilicatos (detectables únicamente en las fracciones más finas) y hematites. Este último mineral es más abundante en los materiales de granulometría más gruesa, constituyendo hasta un 23% del total en el intervalo comprendido entre 1-2 cm. En tanto, en las fracciones más finas aparece en muy bajas cantidades (en torno al 4%). Esta distribución parece indicar que la influencia de las escorias en la composición de los sedimentos se encuentra restringida a la fracción más gruesa.

Como era de esperar en base a la mineralogía de las escorias, el análisis químico pone de manifiesto una composición muy enriquecida en hierro (>30%). Sin embargo, las concentraciones de algunos metales que pueden resultar interesantes desde el punto de vista medioambiental son en general bajas: zinc (<40 ppm), plomo (<25 ppm), cobre (<80 ppm), cromo (<30 ppm) y níquel (<25 ppm). Por lo tanto, estos resultados señalan la baja disponibilidad de las escorias analizadas como fuente potencial de metales hacia su entorno, con la posible excepción del hierro. Por otro lado, también se han analizado muestras de sedimento procedentes de zonas situadas aguas arriba de los vertidos, así como de sedimentos mezclados con escorias. Se ha observado que la distribución de las concentraciones de metales en las distintas fracciones granulométricas analizadas son muy similares en ambos tipo de materiales (fig.2). La única excepción la constituye el Zn, ya que aparece en mayor proporción en la fracción fina de los sedimentos mezclados con escorias. No obstante, conviene recordar que el Zn es un componente habitual en vertidos de muy diferentes orígenes (residuos agrícolas y/o ganaderos, efluentes domésticos, etc.). En general, la distribución de los metales parece descartar la existencia en la actualidad de residuos de granulometría fina enriquecidos en metales (tipo polvos de acería), mezclados con las escorias.

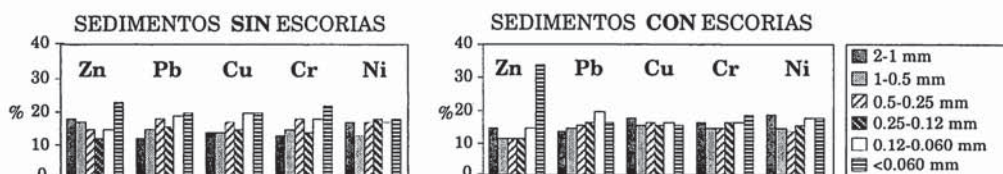


Fig.2. Distribución de metales en las distintas fracciones granulométricas de los sedimentos del río Oka.

LA FLUORESCENCIA DE RAYOS X APLICADA AL ANÁLISIS DE MUESTRAS GEOLÓGICAS: ÚLTIMOS AVANCES TECNOLÓGICOS.

Carlos Jiménez.

PHILIPS IBÉRICA, S.A.. Madrid.

La Fluorescencia de Rayos X es una de las técnicas analíticas más utilizadas desde hace muchos años para la determinación tanto de los elementos mayoritarios (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn y Fe) como de los elementos traza en muestras geológicas. Normalmente, los elementos mayoritarios son analizados siguiendo un proceso de fusión de la muestra con un fundente determinado (principalmente tetraborato de litio o mezclas eutécticas de tetrametaborato de litio) para obtener un especimen apto para el análisis, denominado "perla". De esta manera se evitan los problemas debido a los fenómenos de tamaño de grano y de naturaleza mineralógica de la muestra.

Para la determinación de elementos traza se emplea el método de compactación de la muestra en forma de una pastilla homogénea y estable, evitando en lo posible la dilución de la muestra. Existen múltiples "recetas" para la elaboración de dichas pastillas empleando distintos "agentes aglomerantes" como son: resinas, celulosa, ácido bórico, etc.

Debido a los niveles de concentración en que se encuentran estos elementos traza, se requieren largos tiempos de medida para su análisis, y es aquí donde los últimos avances tecnológicos aplicados a los modernos espectrómetros de FRX permiten, no sólo mejorar considerablemente los límites de detección, sino que además consiguen una reducción importante en los tiempos de medida.

En el presente trabajo se comparan las prestaciones analíticas de espectrómetros de hace 15 años, con los actuales, y en especial con el modelo Philips PW2404, el cual incorpora un nuevo tubo de rayos X capaz de operar a 4 kW y una óptica optimizada, permitiendo reducir los tiempos de medida más aún de lo predecible, teniendo en cuenta los resultados obtenidos con un espectrómetro de similar configuración, pero operando a 3 kW. También se muestran algunos ejemplos de rectas de calibrado obtenidas tanto para elementos traza, como para elementos mayoritarios.

Otra de las innovaciones introducidas en el análisis de muestras geológicas por FRX es la de los programas denominados "semicuantitativos" que permiten no sólo conocer el tipo de muestra a ensayo, sin necesidad de requerir calibraciones específicas para cada tipo de muestra, sino que en la mayoría de los casos, los valores obtenidos para los elementos mayoritarios y para algunos elementos traza son muy próximos a los certificados. Igualmente en este trabajo se detallan algunos ejemplos de resultados obtenidos con este tipo de programas.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL FRACCIONAMIENTO ISOTÓPICO EN CARBONATOS. SIMULTANEIDAD DE EQUILIBRIO QUÍMICO E ISOTÓPICO DURANTE LA PRECIPITACIÓN.

C. Jiménez, E. Caballero y F.J. Huertas

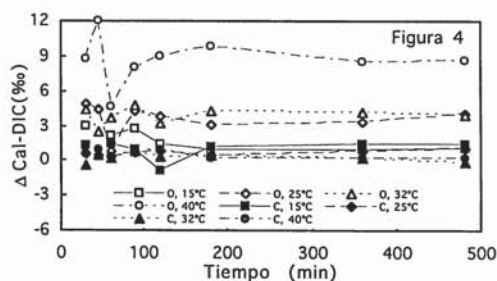
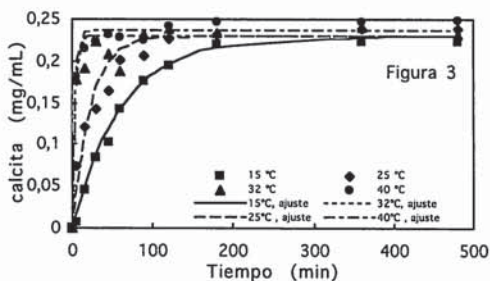
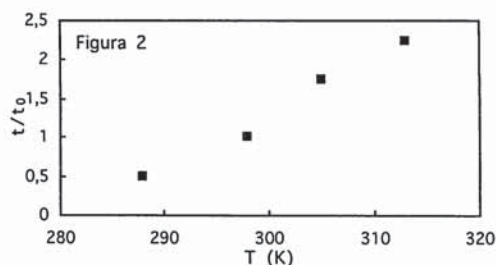
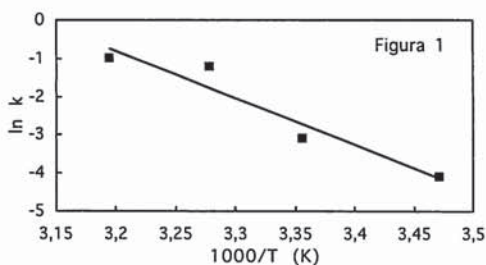
Estación Experimental del Zaidín (CSIC), Prof. Albareda, 1, 18008, Granada, España

La temperatura de formación de un mineral se puede conocer a partir de su composición isotópica, mediante ecuaciones geotermométricas en las que se asume que el mineral ha precipitado en condiciones de equilibrio con el agua de la que procede. Esta hipótesis de simultaneidad entre equilibrio químico e isotópico en el proceso de precipitación, no ha sido aún verificada. El objetivo de este trabajo ha sido su comprobación a diferentes temperaturas y la elaboración de un geotermómetro de carbonatos en condiciones probadas de equilibrio isotópico.

Se ha seguido el proceso de precipitación descrito en Jiménez *et al.*, 1997. Los carbonatos precipitaron a partir de una solución, mezcla de NaHCO_3 (0.375 M)/ CaCl_2 (0.0025M). Las experiencias se realizaron en habitación termostatizada, en una caja seca con atmósfera de Argón. La sobresaturación del sistema se produce por un aumento controlado del pH de la solución $\text{NaHCO}_3/\text{CaCl}_2$. El análisis, tanto químico como isotópico, se ha realizado sobre alícuotas de la solución, tomadas a diversos tiempos (de 0 a 480 minutos) durante el proceso de precipitación. El comportamiento químico del sistema se ha estudiado mediante el seguimiento de la calcita precipitada a lo largo del tiempo, estableciéndose el valor de la constante cinética química para cada temperatura. Para el estudio del comportamiento isotópico se determinó la evolución del fraccionamiento isotópico ($\Delta^{13}\text{C}$ y $\Delta^{18}\text{O}$) entre las especies carbonatadas que componen el sistema: $\text{CO}_2(\text{gas})$ en solución, carbono total disuelto (DIC) y calcita precipitada (Cal), a lo largo del tiempo. Se considera que el sistema alcanza equilibrio químico e isotópico cuando la cantidad de calcita precipitada y el fraccionamiento isotópico, respectivamente, permanecen constantes en función del tiempo.

El método de precipitación empleado permite el control de la sobresaturación del sistema, con lo que se consigue una cinética de precipitación adecuada para obtener una única fase polimórfica del carbonato precipitado. Las constantes cinéticas de los experimentos realizados a distintas temperaturas verifican la ecuación de Arrhenius (Figura 1). El aumento de k al aumentar T se debe principalmente al aumento con la temperatura del número de colisiones cuya energía excede la energía de activación. Un aumento de temperatura produce un aumento de la solubilidad de la calcita (K_{ps}) (Plummer y Busenberg, 1982) y una disminución del potencial de Gibbs, lo que ocasiona una reducción en el tiempo de nucleación (Figura 2).

Un aumento de temperatura provoca un adelanto en el equilibrio químico del sistema (Figura 3), ya que se incrementa la posibilidad de colisiones efectivas. Por otra parte, aumenta el flujo de unidades de crecimiento hacia la superficie del cristal, así como la difusión y el ritmo de incorporación de éstas, favoreciéndose así el crecimiento del cristal. En la Figura 4 se muestra el



comportamiento isotópico, tanto para el carbono como para el oxígeno, entre el precipitado (Cal) y las especies carbonatadas presentes en la solución (DIC). Se observa que un aumento de temperatura retarda el equilibrio isotópico (Figura 4), ya que favorece el intercambio entre las distintas especies isotópicas, produciéndose, por tanto, fenómenos de zonación isotópica más frecuentes. A medida que aumenta la temperatura, aumenta el desfase entre ambos equilibrios y, por tanto, asumir la hipótesis de simultaneidad entre equilibrio químico e isotópico, puede dar lugar a mayores errores. Las ecuaciones geotermométricas obtenidas a partir de los datos de fraccionamiento isotópico, en condiciones de equilibrio isotópico, para carbonatos precipitados a bajas temperaturas, son $\Delta^{13}\text{C}(\text{Cal-DIC}) = -0.11T(^{\circ}\text{C}) + 14.06$ y $\Delta^{18}\text{O}(\text{Cal-DIC}) = 1.9T(^{\circ}\text{C}) - 1.73$. Estas ecuaciones están en acuerdo con las obtenidas por Romanek *et al.*, (1992) para carbono y Kim y O'Neil (1997) para oxígeno.

Referencias

- Jiménez, C., Caballero, E. and Huertas, F.J., 1998. Chem. Geol. In revision.
 Kim, S.T. and O'Neil, J.R., 1997. Geochim. Cosmochim. Acta, 61, 16: 3461-3475.
 Romanek, C., Grossman, E. and Morse, E., 1992. Geochim. Cosmochim. Acta, 56: 419-430.
 Plummer, L.N. and Busenberg, E., 1982. Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 1011-1040.

DINÁMICA MINERAL DE COCCIÓN DE MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LA FABRICACIÓN DE BALDOSAS CERÁMICAS

M.M. Jordán 1; T. Sanfeliu 2; A. Boix 3; C. de la Fuente 4 y I. Gonzalez 5

1 Universidad Miguel Hernandez. Facultad de Ciencias Experimentales y Tecnología. División Cristalografía y Mineralogía. Elche (Alicante).

2 Universidad Jaime I. Departamento de Ciencias Experimentales. Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental. Castellón.

3 British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, U.K.

4 Universidad de Barcelona. Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales. Facultad de Geología. Barcelona.

5 Universidad Tecnológica Metropolitana. Facultad de Ingeniería. Departamento de Industria, Lab. De Geoquímica. Geomensura-Química. Santiago (Chile).

El incremento de la temperatura de cocción de las arcillas cerámicas conduce a sobrepasar el umbral energético de reaccionabilidad de la materia mineral produciéndose una serie de reacciones y transformaciones que conducen a la aparición de nuevas fases y a la desaparición de otras y, según la temperatura alcanzada, son muy pocos los minerales preexistentes que permanecen como tales en la nueva matriz cerámica formada.

Durante el proceso de cocción de los filosilicatos y minerales acompañantes (cuarzo, feldspatos, calcita, dolomita, hematites, etc), que constituyen los complejos minerales utilizados como materia prima cerámica, se producen una serie de transformaciones que serán determinantes en el establecimiento de las propiedades finales de los productos cerámicos. A lo largo del proceso de cocción, las estructuras cristalinas, conforme se sobrepasan los límites de estabilidad, se desmoronan parcialmente a la vez que se reconstruyen otras, en sucesivas etapas o fases del proceso, pero no se produce una destrucción instantánea de las estructuras preexistentes. Estas estructuras condicionan en gran parte la formación de las nuevas.

Se han revisado los trabajos de Peters y Jenny (1973) sobre las arcillas calcáreas y margas, los de Pollifrone y Ravaglioli (1973), por su interés en la elaboración de productos cerámicos italianos de composiciones formuladas a base de arcillas más o menos calcáreas, los de Capel et. al. (1985) que observó la formación de gehlenita y anortita al calentar arcillas del valle del Guadalquivir formadas por illita, cuarzo y calcita. Sin embargo, como es obvio, las arcillas de uso industrial, objeto de este trabajo poseen una composición mineralógica muy compleja, lo cual va a dificultar bastante los estudios de neoformación y desaparición de fases minerales presentes en la materia prima antes de la cocción.

Se han elaborado probetas cerámicas por extrusión y se han sometido a procesos de cocción con un gradiente de temperaturas que oscila entre 800 y 1150°C. Se realizó una caracterización exhaustiva de la composición química y mineralógica de distintas materias primas utilizadas habitualmente por la industria cerámica de la provincia de Castellón. Con las probetas cocidas a distintas temperaturas se realizaron análisis mineralógicos por difracción de rayos X y microscopía petrográfica. Debido a la marcada relación existente entre las propiedades físicas y la mineralogía de los productos cerámicos, se estudió la dinámica mineral para cada tipo de materia prima y temperatura de cocción.

El análisis semicuantitativo de las materias primas ha puesto de manifiesto una gran similitud en la composición mineralógica, caracterizada por la presencia de un marcado carácter illítico (40-50 %), un contenido en cuarzo en torno al 30 % y un porcentaje total clorita + caolinita próximo al 10 %. Los feldespatos potásicos predominan frente a las plagioclasas sin superar el 7%.

En las probetas cocidas, a partir de los 1.000 °C, pudo determinarse la presencia de enstatita, gehlenita, hercinita y mullita como minerales de neoformación, además de abundante fase vítrea.

Es patente en las preparaciones de lámina delgada la presencia de una textura fluidal con presencia de estructura porfídica con abundantes fenocristales de cuarzo y ortosa incluidos en una pasta parcialmente microcristalina, lo que asemeja a los productos cerámicos a las rocas de tipo porfídico de composición riolítica-riodacítica. Se observa la existencia de anillos de crecimiento microcristalino en el borde interno de vesículas. Se trata de formaciones de vidrio trasvasado a partir de una masa microcristalina que actúa como filtro hacia una zona de poro (vesículas) que tiende a rellenarse de vidrio. En ocasiones, sobre esta masa de vidrio se producen crecimientos epitáxicos de microcristales.

Referencias

- Capel, J.; Huertas, F.; Linares, J. (1985). High temperature reactions and use of pottery from La Mancha, Central Spain. *Mineral. Petrol. Acta*, 29-A, 563-575.
- Jordán, M.M.; Boix, A.; Sanfeliu, T. and de la Fuente, C. (1995). The minealogy of cretaceous clays in Castellon and their application in the ceramic industry. *International Ceramics Journal*, 25-29.
- Jordán, M.M.; Boix, A.; de la Fuente, C.; Ballbé, E.; Queral, I. y Sanfeliu, T. (1994). Mineralogía y propiedades cerámicas de arcillas wealdienses de Castellón. *Bol. Soc. Esp. Min*, 17 (1994), pp. 135-143.
- Peters, T. and Jenny, J. (1973). Mineralogical study of the firing characteristics of brick clays. *Beitr. Geol. Schweitz Geotechem*, 50, 59.
- Pollifrone G. y Ravaglioli, A. (1973). Le argile: compendio genetico, mineralogico e chimico fisico. *Ceram. Inform.*, 7 (20), 565-581.

ESTUDIO PETROLÓGICO Y GEOQUÍMICO DE CERÁMICA ROMANA EN EL VALLE MEDIO DEL EBRO

M.P. Lapuente (1) y C. Aguarod (2)

(1) Área de Petrología y Geoquímica. Dpto. de Ciencias de la Tierra. Univ. Zaragoza. 50.009 ZARAGOZA.
plapuent@posta.unizar.es

(2) Servicio de Acción Cultural. Ayto Zaragoza. Torreón Fortea. 50.001 ZARAGOZA

Este trabajo se integra en un proyecto global dedicado al estudio sistemático de las producciones cerámicas romanas de menaje de cocina, de fabricación autóctona y difusión regional, localizadas en el Valle del Ebro. Tras seleccionar una determinada producción por el interés que muestra su área de difusión se procede a su caracterización arqueométrica con el objeto de verificar su carácter indígena (Pérez Arantegui *et al*, 1996). De este modo, dentro del amplio territorio de la provincia tarraconense, las cartas de distribución de las diferentes familias de cerámica estudiadas se van plasmando como piezas de un mosaico que nos proporciona una valiosa información acerca del área de difusión de los diferentes centros productores y de los contactos comerciales de los pueblos que convivieron, en esta zona Noreste de la Península Ibérica, en época romana.

En este contexto presentamos este trabajo centrado en un grupo de ollas fabricadas a mano, o quizás con la ayuda de un torno lento, que presentan al exterior un aspecto cuidado y alisado por la técnica del bruñido, apreciándose en el interior las estrías a bandas. Se trata de ollas de cuerpo globular, fondo plano y un pequeño borde consistente en un labio que se dobla al exterior marcando un perfil muy característico. Se hayan clasificadas por su tipología como Aguarod XIV. Su cronología se inicia en el siglo I d.C., perdurando hasta el siglo IV d.C. conviviendo con otras producciones importadas, locales y regionales de factura más evolucionada. Se localizan en yacimientos de la zona norte del Valle Medio del Ebro, siendo frecuentes en la zona limítrofe de las provincias de Huesca y Lérida, decreciendo en intensidad en los yacimientos periféricos a esta zona.

El examen macroscópico muestra una pasta porosa cocida en condiciones reductoras con desgrasantes tamaño arena, presentando ocasionalmente los moldes de fragmentos vegetales. Se seleccionaron 6 muestras para su estudio arqueométrico por Difracción de RX, Microscopía Óptica y Microsonda electrónica.

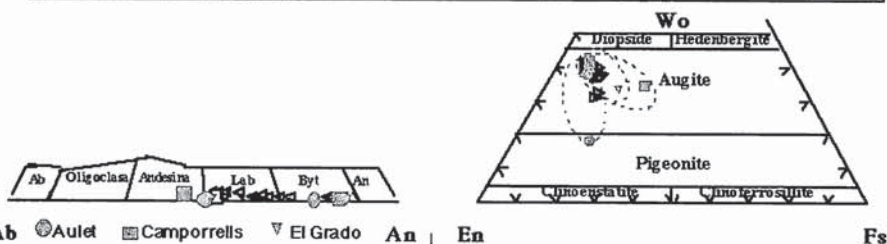
El estudio petrográfico ha puesto de manifiesto la presencia de inclusiones líticas subangulosas de composición dolerítica (fragmentos de rocas ofíticas), así como de los minerales principales y subordinados de éstas (augita, plagioclasa, ilmenita), además de calizas cristalinas y cuarzo. Granulométricamente predomina el tamaño arena gruesa y fina, sobre limo. La matriz arcillosa, de composición fundamentalmente íltica, muestra un comportamiento óptico anisótropo, manteniendo la cristalinidad de sus componentes. No se han evidenciado restos vegetales en relación con las improntas observadas visualmente.

Con objeto de confirmar el carácter autóctono de esta cerámica, se procedió al estudio comparativo de sus desgrasantes característicos con las rocas ofíticas de los afloramientos más cercanos a los posibles centros de producción. Así se compararon petrográficamente y mediante microsonda electrónica, con los datos analíticos aportados de las zonas de El Grado-Aguinaliu, Camporrells-Estopiñán y Aulet, situadas en la provincia de Huesca, en su límite con Lérida (Lago *et al*, 1989; Lago y Pocoví, 1980; Azambre *et al*, 1987; respectivamente).

Las inclusiones de rocas ofíticas muestran dos tipos principales de textura, ofítica s.s. y subofítica porfídica. Ambos tipos están presentes en las tres áreas geológicas comparadas, correspondiendo a las facies centrales y de borde respectivamente. En la textura ofítica, el tamaño cristalino de los clinopiroxenos y de las plagioclasas no supera los 1.2 mm y 0.16 mm, para cada uno de ellos; aspecto que es acorde con la granularidad de las facies centrales de las tres áreas geológicas comparadas.

Respecto a la composición química mineral, se adjuntan los valores medios, mínimo y máximo de las facies diferenciadas en cada afloramiento, así como los correspondientes a las mediciones efectuadas en los desgrasantes de las cerámicas.

COMPOSICIÓN MINERAL	Cerámica	El Grado		Aulet	Camporrells	
		f. borde	f. central	ofítica s.s.	f. borde	f. central
Clinopiroxeno (Val. mín a máx)	Wo31-41 En48.5-54 Fs8-15 (25 anál.)	Wo40.2 En 49.6 Fs10.2 (val. medio)	Wo33-42 En 47-49.5 Fs8.5-20	Wo18.1-37.6 En 50.8-61.4 Fs10.2-22.4	Wo 40-42 En49-52 Fs8-9	Wo34-37 En40-50 Fs13-26
Plagioclasas (Val. mín a máx)	An45.4-85.8 (23 anál.)	An55-87	An52-85	An30-80	An44.4-85.4	



Del conjunto de datos se concluye que la comparación petrográfica y del quimismo mineral entre las inclusiones líticas que muestran estas cerámicas y las rocas ofíticas del entorno geológico, ha resultado positiva, evidenciando su carácter autóctono. Cualquiera de las tres áreas comparadas pudo proporcionar las arenas incluídas como desgrasantes en estas cerámicas.

Agradecimientos: Se agradece las facilidades mostradas en la utilización de los Servicios de Análisis de la Univ. Central de Barcelona y en especial al Dr. Vaquer.

Referencias

- Azambre, B., Rossy, M. et Lago M. (1987). Bull. Minéral, 110, 379-396.
 Lago, M. y Pocoví, A. (1980). Acta Geol. Hispánica, 5, 141-151.
 Lago, M., Vaquer, R., Pocoví, A. Navarro, J. Millán, H. y Martínez, M.B. (1989). III Congr. Geoq.Esp, I, 109-118.
 Pérez-Arantegui, J., Aguarod, C., Lapuente, M.P., Felfu, M.J. y Pernot, M. (1996). Arqueometría y Caracterización de Materiales Arqueológicos. Cuad. Inst. Aragonés Arque. IV. 100 p.

CARACTERIZACIÓN ISÓTOPICA DE LOS MÁRMOLES CLÁSICOS DE CANTERAS GALO-HISPÁNICAS

M.P. Lapuente (1) y B. Turi (2)

(1) Área de Petrología y Geoquímica. Dpto. de Ciencias de la Tierra. Univ. Zaragoza. 50.009 ZARAGOZA.

(2) Dpt. Scienze della Terra. Univ. "La Sapienza", Piazzale Aldo Moro, 5. 00185 ROMA

En el estudio arqueométrico de mármoles se utiliza, con gran frecuencia, la relación entre los isótopos de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ frente a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ para discriminar entre su procedencia geológica. Este método se basa en el hecho de que los mármoles de una determinada región pueden presentar relaciones isotópicas únicas y diagnósticas. Estas características se mantendrán uniformes en un área más o menos amplia de una cantera, si se cumple: (a) que durante su historia geológica de formación (sedimentación, diagénesis y metamorfismo) se alcanzara el equilibrio isotópico; (b) que el afloramiento marmóreo sea suficientemente uniforme y grueso, además de relativamente puro (calcita y/o dolomita, sin otras fases minerales) y, (c) que el gradiente metamórfico de temperatura no fuese demasiado acusado.

Desde que Craig y Craig (1972), estudiando las relaciones isotópicas de mármoles de varias canteras griegas (Paros, Naxos, Pentélico, Himeto), demostraron la viabilidad de este método para su aplicación a muestras arqueológicas, el número de estudios sobre las principales canteras mediterráneas se ha visto incrementado muy notablemente (Herz, 1987). Estas relaciones isotópicas se representan en un diagrama binario expresándose como la desviación (d), en partes por mil, de los valores del patrón PDB. Los grupos de muestras de cada cantera ocupan un campo característico del diagrama, con valores relativamente uniformes para estas desviaciones y sirven de referencia para su comparación con los mármoles de piezas arqueológicas.

En los últimos años, las aportaciones sobre este tema se han encaminado a circunscribir con mayor exactitud las variaciones isotópicas para cada distrito de canteras, incluso intentando separar distintas áreas del diagrama para los distintos frentes abiertos de un determinado distrito geológico. Este mayor conocimiento de las variaciones isotópicas de cada mármol clásico ha incidido también de forma negativa, complicando los diagramas de caracterización al solaparse las características de varias canteras, lo cual hace que en ocasiones sea imposible diferenciar directamente entre mármoles de distintos orígenes. Por ello, es obvio que en muchos casos el dato aislado de las relaciones isotópicas de un mármol no es suficiente para diferenciar su origen, siendo necesario complementar con, al menos, el estudio petrográfico para garantizar una adecuada determinación.

Varios equipos de investigación europeos y norteamericanos siguen trabajando en esta línea y, actualmente, se está elaborando una única base de datos integrando las relaciones isotópicas de todas las canteras de mármol utilizado en la antigüedad (Últimas Conferencias Internacionales de "Association for the Study of Marble and Other Stones used In Antiquity", 1995, 1998). Con objeto de contribuir con las principales canteras romanas de la Península Ibérica, a dicha base de datos, se ha llevado a cabo el estudio sistemático de cada distrito marmóreo hispano (Lapuente y Turi, 1995). En el presente trabajo se integran las características isotópicas de las canteras hispanas y se comparan con las que muestran las canteras del Pirineo francés (Costedoat, 1992; Lapuente & Blanc, 1998). El conjunto de mármoles estudiados forman parte de tres regiones geográfico-geológicas:

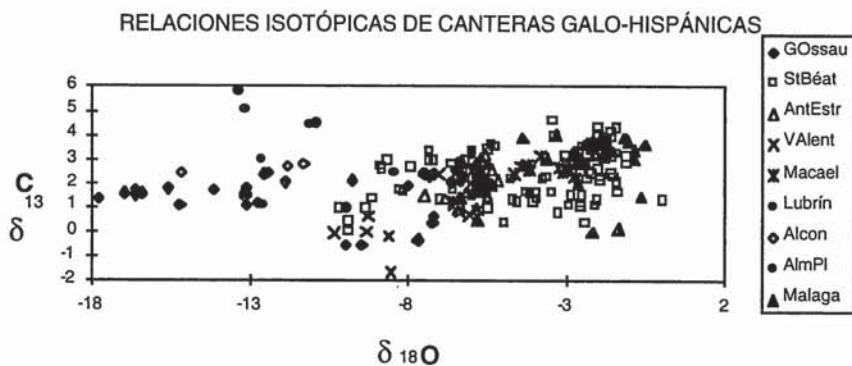
1) En los Pirineos centrales franceses: a) Distrito de Gave d'Ossau (incluye las canteras de Louvie-Soubiron, Gabas, Gère-Bélesten y St Pé-de-Bigorre. b) Distrito de St Béat (Cap-du-Mont, Mont-de-Rié) además de Sost, Arguenos, Boutx, Marignac.

2) En la Cordillera Bética se han estudiado varios distritos: a) En la provincia de Almería, el de Macael (con los frentes de Macael, Chercos, Cobdar y Líjar, situados en la vertiente norte de la Sierra de Filabres) y Lubrín (en la vertiente sur de la misma Sierra), ambos formando parte del Complejo Nevado-Filábride. b) El grupo de Málaga en Sierra Blanca y Sierra de Mijas, formando parte del complejo Alpujárride (Mijas, Alhaurín de la Torre, Cofín, Monda y Alhaurín el Grande).

3) En la Zona de Ossa Morena se incluyen las canteras de Alconera (Badajoz) y Almadén de la Plata (Sevilla), y en Portugal: Viana do Alentejo y el Anticlinal de Estremoz (con los frentes de extracción de Pardais, Estremoz, Vilaviçosa, Souzel y Borba).

Los análisis se efectuaron en los laboratorios de la Universidad "La Sapienza" de Roma, siguiendo el protocolo habitual, por reacción con H_3PO_4 al 100% y 25 °C. Se utilizó un FINNIGAN MAT 252 obteniendo una fiabilidad de resultados mejor del 0.10/00.

En el diagrama se muestra la variabilidad isotópica de cada distrito de canteras de mármol clásico considerado. Los valores extremos corresponden a los distritos pirenaicos, solapándose ambos en la zona central del diagrama con los datos de St Pé-de-Bigorre (de Gave d'Ossau) y los de Sost, Arguenos y Bouxt (de St Béat). Las relaciones de Alconera se sitúan próximas a las de Louvie-Soubiron. Los mármoles de St. Béat en conjunto muestran una gran dispersión de datos, sin embargo es preciso señalar que cada frente de extracción por separado presenta una mayor uniformidad. Muestran variaciones similares los mármoles malagueños y los de St Béat (Cap-du-Mont). Los del Anticlinal de Estremoz se sitúan en la interfase entre Sost y Arguenos, ambos del distrito de St Béat. Presentan valores semejantes de $\delta^{18}O$, los mármoles del distrito de Macael y Mont-de Rié (St. Béat), pero con valores claramente diferentes de $\delta^{13}C$.



Referencias:

- Costedoat, C. (1992). Tesis Doctoral. Univ. Bordeaux I.
 Craig, H. y Craig, V. (1972). Science, 176, 401-403.
 Herz, N. (1987). Archaeometry, 19 (1), 35-43.
 Lapuente, P. y Turi, B. (1995). Science & Technology for Cultural Heritage, 4(2), 33-42.
 Lapuente, P. y Blanc Ph. (1998). ASMOSIA Conference Proc., Boston.

CRITERIOS DE DIFERENCIACIÓN PARA LOS MÁRMOLES DE LA PROVINCIA DE MÁLAGA

M.P. Lapuente (1), B. Turi (2) y Ph. Blanc (3)

- (1) Área de Petrología y Geoquímica. Dpto. de Ciencias de la Tierra. Univ. Zaragoza. 50.009 ZARAGOZA.
(2) Dpt. Scienze della Terra. Univ. "La Sapienza", Piazzale Aldo Moro, 5. 00185 ROMA
(3) Service MEB. Univ. Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 PARIS

En el estudio de identificación de piezas de mármoles antiguas, tanto por su aplicación en la autenticación como en restauración, es necesario el apoyo comparativo de una base de datos elaborada con los parámetros petrográficos, geoquímicos y físicos de los mármoles clásicos. En los últimos años, el estudio de procedencia del mármol se ha visto incrementado muy notablemente por la aplicación combinada de diversas técnicas instrumentales. Este progreso ha incidido especialmente, en la caracterización de los mármoles italianos (Carrara), griegos y turcos. Sin embargo, cuando se trata de identificar las piezas arqueológicas hispanas, el panorama se complica porque no solo fueron importados mármoles a la España romana sino que además se explotaron con profusión las rocas ornamentales locales.

El objetivo de este trabajo es el contribuir a la identificación de los mármoles de la provincia de Málaga explotados en la antigüedad, mediante la caracterización petrográfica, DRX, geoquímica y comportamiento luminiscente. Se han analizado sus relaciones de isótopos estables de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ frente a $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ según metodología referida en Lapuente y Turi, en este mismo volumen). Las mismas técnicas se han aplicado a una selección de piezas romanas depositadas en el Museo Arqueológico de Málaga, con el propósito de confirmar su procedencia geológica local.

Las canteras de mármol de la provincia de Málaga se localizan en Sierra Blanca y Sierra de Mijas, constituyendo los principales afloramientos del Complejo Alpujárride en su formación inferior de micaesquistos, cuarcitas y mármoles, de edad Cámbrico-Permotrias. Se localizan en los términos municipales de Monda (Cerro Juan Pérez), Coín (Loma del Algarrobo y La Albuquería), Alhaurín el Grande (Ardalejos), Alhaurín de la Torre (Arroyo de las Zorreras) y Mijas (Osunilla, el Molino y Cruz de la Misión).

Los mármoles de estas canteras, con variedades de color en blanco puro a grisáceo o amarillento, hasta gris vetado, son fundamentalmente dolomíticos (95-100%), a excepción de los de Alhaurín el Grande, donde la dolomita es un mineral subordinado-accesorio (<10%). Este carácter composicional junto con el fuerte olor sulfúreo determinan, en una primera aproximación, su diferenciación con otros mármoles hispanos. Por otra parte, de los mármoles explotados en la antigüedad, solamente los correspondientes a las canteras de Cape-Vathy y Saliara en la isla de Tasos (Grecia), presentan una composición puramente dolomítica comparable a la aquí estudiada.

De la amplia variedad petrográfica que presenta este distrito malagueño (Lapuente *et al*, 1988) se han seleccionado cinco litotipos, uno correspondiente a cada localidad. En esta selección se han tenido en cuenta criterios de representatividad, caracterizando especialmente las facies de color más puro, así como el comportamiento luminiscente (color, intensidad y distribución) mediante catodoluminiscencia.

El mármol de Mijas presenta una textura heteroblástica con una distribución de tamaño bimodal, de grano fino (menor de 1mm, con 0.4mm de media) y de grano muy grueso (variando entre 1.5 y 5mm, con 3mm de media). El contacto entre sus granos es curvado y ligeramente suturado. Sus cristales de dolomita muestran una luminiscencia roja homogénea de intensidad media-fuerte. Su concentración en Mn, medida en roca total por ICP-MS, tiene como media

532ppm. Las relaciones de isótopos estables, analizadas en el conjunto de muestras de las tres canteras mencionadas, presentan una variación entre -0.52 y -4.34 para $\delta^{18}\text{O}$, y, entre 0.0 a 3.84 para $\delta^{13}\text{C}$. Estos valores muestran una mayor homogeneidad cuando solamente se consideran los mármoles blancos puramente dolomíticos ($\delta^{13}\text{C}$ entre 2.97 y 3.61, con $\delta^{18}\text{O}$ entre 0.52 y -3.60).

El litotipo de Alhaurín el Grande es el único calcítico de los estudiados en este distrito, contiene además dolomita, cuarzo, grafito, óxidos y sulfuros de hierro (en conjunto <10%). Su textura es ligeramente heteroblástica de grano medio, menor de 1.5mm de diámetro máximo, con 0.8mm de media, y contactos ligeramente curvados entre sus límites. Presenta una distribución de luminiscencia parcheada con cristales aislados rojos en una masa marrón anaranjada de intensidad débil. Sus relaciones isotópicas de $\delta^{13}\text{C}$ son < 0.86, con una gran dispersión de $\delta^{18}\text{O}$ desde -1.31 a -6.41.

El tercer litotipo diferenciado corresponde a las canteras de Coín, donde los cristales de dolomita varían entre 0.3 y 2mm, con contactos muy suturados en una textura granoblástica homogénea. Su luminiscencia roja es de intensidad baja y uniforme, coincidiendo con la menor concentración de Mn (18 ó 3 ppm) de las muestras analizadas. En relación a los valores de isótopos estables muestran una relación de $\delta^{13}\text{C}$ poco variable (entre 3.58 y 3.84) y de $\delta^{18}\text{O}$ entre -1.02 y -2.43.

El mármol blanco de Alhaurín de la Torre tiene una textura en mosaico equidimensional de dolomita, de tamaño medio (menor de 1.5mm), y límites entre sus granos suturados además de rectos y curvados. Su comportamiento bajo catodoluminiscencia es bastante característico, con un rojo de intensidad media-fuerte inhomogénea y concentrada en los contactos entre los cristales o asociadas a microvenas. Al igual que en el de Coín, éste presenta una escasa variación en relación a $\delta^{13}\text{C}$ (entre 3.76 y 3.97) y valores entre -1.84 y -3.30 para $\delta^{18}\text{O}$.

Por último, el litotipo procedente de Monda presenta una textura y catodoluminiscencia distintivas, con un mosaico equigranular en torno al 1,5 mm, escasos indicios de interpenetración (límites entre sus granos ligeramente curvados a rectos) y un rojo de intensidad fuerte y homogénea. Al contrario de los mármoles anteriores, éste muestra una relación relativamente variable de $\delta^{13}\text{C}$ (entre 2.01 y 3.01) y muy constante de $\delta^{18}\text{O}$ entre -2.60 y -2.64.

Comparados los litotipos de este distrito de Málaga con los dolomíticos de Tasos, resulta interesante destacar que sus relaciones isotópicas, representadas en un diagrama binario, presentan valores comunes con los mármoles de Coín y Alhaurín de la Torre. Sin embargo se diferencian de los de Mijas y Monda, al presentar estos últimos valores más bajos de $\delta^{13}\text{C}$. Texturalmente pueden discriminarse entre Tasos y Coín, aunque muestran tamaño de grano y catodoluminiscencia comunes. Por el contrario, el comportamiento luminescente es distintivo para los mármoles de Alhaurín de la Torre.

Se ha comprobado la utilización de los mármoles de Mijas y Coín, entre los siglos I y III dC, en varias piezas del Museo Arqueológico de Málaga.

Referencias:

Lapiente, P., Cisneros, M. y Ortiga, M. (1988). Not. Arq. Hisp., 30, 255-274.

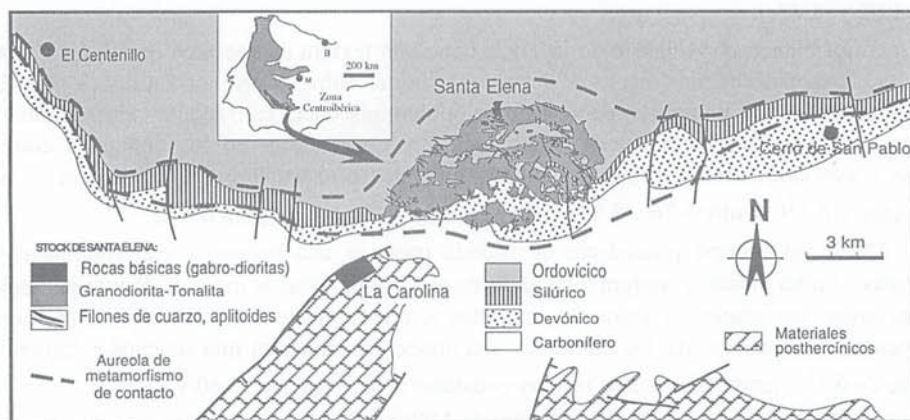
REEQUILIBRIO ISOTÓPICO ENTRE ENCLAVES BÁSICOS Y EL GRANITOIDE HUÉSPED DE SANTA ELENA (JAÉN, ESPAÑA).

Larrea F. J.(*), Carracedo M.(*), Menéndez M.(*), Ortega L. A.(*)

(*) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Aptdo 644, 48080-Bilbao.

El plutón de Santa Elena, situado al norte de la provincia de Jaén, tiene una extensión aproximada de unos 30 km² y morfología ligeramente elipsoidal, con su eje mayor orientado en dirección E-O (Figura 1). Se emplaza sobre materiales pelítico-areniscosos de edad ordovícica a carbonífera del sector sur-oriental de la Zona Centrobérica (Julivert *et al.*, 1974). La intrusión del stock, en condiciones epizonales y a la cual se asocian importantes fenómenos de stoping magmático (Larrea *et al.*, 1993), se produce con posterioridad a la fase principal compresiva de la deformación hercínica en la región y es sincrónica con el desarrollo de un importante accidente extensional (Larrea, 1998).

Figura 1. Situación geológico-regional del stock de Santa Elena.

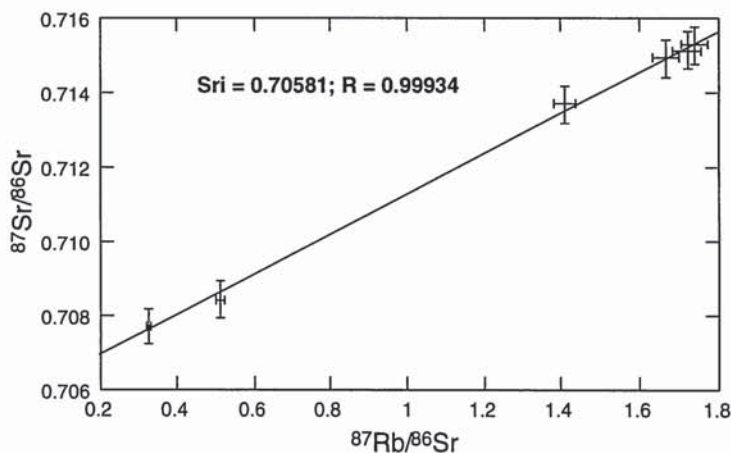


Petrologicamente, el conjunto ígneo se compone esencialmente de granodioritas-tonalitas biotíticas y rocas básicas gabro-dioríticas que afloran únicamente en la parte septentrional del plutón en forma de enclaves de muy diversa talla, mostrando relaciones de mezcla magmática con la roca huésped. Las granodioritas-tonalitas presentan una gran variabilidad texturo-estructural que contrasta con su homogeneidad mineralógica y química, conformando términos peraluminosos de una asociación aluminica o aluminica-cafémica de carácter calcoalcalino rico en potasio (Larrea, 1998). Los enclaves gabro-dioríticos evidencian mayor heterogeneidad, tanto petrográfica como química, constituyendo litologías metaaluminosas de una asociación cafémica calcoalcalina, caracterizadas por sus elevadas concentraciones en Ni (160 ppm) y Cr (765 ppm), próximas a composiciones primarias. La variación composicional de las rocas básicas ha sido atribuida a un proceso de mezcla de magmas básico (de probable origen mantélico) y ácido (granodiorítico-tonalítico) (Larrea *et al.*, 1995).

En el presente trabajo se aportan los primeros datos isotópicos del complejo ígneo (sistema Rb-Sr). Los datos isotópicos de Sr han sido obtenidos mediante un espectrómetro de masas por termoionización MAT 262 en la Universidad del País Vasco. Las corrientes iónicas empleadas fueron de 2×10^{-12} A en la masa 88; en tanto que análisis del standard de Sr "NBS 987" realizados durante las medidas, arrojaron valores de 0.710241 ± 12 .

Al representar los datos de las seis muestras analizadas –2 de enclaves básicos y 4 del granitoide huésped– sobre el diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (Figura 2), se constata una buena correlación lineal del conjunto de datos representado ($R = 0.99934$), con una S_{ri} de 0.70581. Descartada la relación genética por fusión parcial o cristalización fraccionada entre rocas básicas y granitoide huésped, los resultados obtenidos deben relacionarse con el desarrollo de procesos de homogeneización isotópica asociados a una mezcla simple (en el nivel de emplazamiento) entre los dos entes magmáticos que caracterizan al plutón.

Figura 2. Diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ frente a $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ de las muestras analizadas.



Agradecimientos

Proyecto de investigación U.P.V. 130.310 EB 207/96.

Referencias

- Julivert M. *et alters* (1974). Mapa Tectónico de la Península Ibérica y Baleares. IGME.
- Larrea F. J. (1998). Tesis Doctoral, 1-456. U.P.V.
- Larrea F.J. *et alters* (1993). XII Reun. Geol. O. Penins., 1, 143-153.
- Larrea F.J. *et alters* (1995). Cuad. Lab. Xeol. Laxe, 20, 151-166.

EDAD DEL EVENTO DEFORMATIVO PALEOZOICO DEL BORDE OCCIDENTAL DEL GONDWANA, EN EL NOROESTE ARGENTINO

López, José Pablo (1) y Sales, Adriana María (2)

(1) Instituto Superior de Correlación Geológica - Universidad Nacional de Tucumán (2) Instituto de Química Analítica de la Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia - Universidad Nacional de Tucumán

Las investigaciones que se han llevado a cabo en el límite entre las regiones de Famatina y Sierras Pampeanas permiten reconocer importantes estructuras deformacionales que se desarrollan en el noroeste argentino con rumbo submeridional (Le Corre y Rosello, 1994). Estas estructuras, reunidas bajo la denominación de Faja Milonítica TiPA (López y Toselli, 1993) son de gran importancia geotectónica ya que se desarrollan en una región que correspondería al borde occidental del Supercontinente de Gondwana.

Hasta ahora la edad mínima de deformación, fue determinada en base a los sedimentos del Carbonífero superior en la sierra de Velasco, en Sierras Pampeanas que sobreyacen indeformados a los granitos deformados (Caminos, 1979 y Vergel y Luna, 1992). La edad máxima de deformación correspondería a la de los intrusivos afectados por la deformación, cuyas edades varían entre 455 y 410 Ma (Ordovícico Superior-Silúrico) (Rapela *et al.*, 1992). Los procesos deformativos se habrían desarrollado muy próximos al límite Ordovícico-Silúrico (fase diastrófica Oclóyica, Salfity *et al.*, 1984). Las edades geocronológicas determinadas en la sierra de Paimán señalan edades más jóvenes, entre 310 y 470 Ma (González *et al.*, 1985) que se interpretaron como inflidas por el episodio deformativo (Pérez y Kawashita, 1992). La nueva edad isotópica, que se presenta en esta contribución fue realizada sobre muscovita de pequeños afloramientos pegmatíticos que se reconocen en el extremo norte de la sierra de Copacabana y que corresponderían a las fases finales del acontecimiento magmático principal mencionado. Estos cuerpos pegmatíticos serían de emplazamiento sin- a tardi-tectónico, de modo que la edad obtenida nos brindará información muy cercana a la edad de la deformación que afecta al granito, a la vez que estaría marcando la edad máxima del propio granito.

La edad K/Ar, determinada en concentrados de moscovita, en el Centro de Pesquisas Geocronológicas de Sao Paulo, Brasil, es de 436 ± 10.3 Ma e indicaría que el proceso deformativo estudiado se habría desarrollado entre el Ordovícico superior-Devónico (Orogenia Oclóyica), durante el cual se habría producido el cabalgamiento de las estructuras serranas de la región como respuesta a la colisión continente - continente propuesta para el margen occidental del Cratón Gondwánico (Dalla Salda *et al.*, 1992).

Referencias

- Dalla Salda, L., C. Cingolani y R. Varela, 1992. *Geology* 20: 617-620.
- Gonzalez, R., M. Cabrera, P. Bortolotti, M. Cuenya, M. Omil, R. Moyano y J. Ojeda, 1985. *Acta Geol. Lilloana* 16 (2): 289-318.
- Le Corre, C. A. y E. Rosello, 1994. *J. of South Am. Earth Sci.*, 7(3-4): 301-308.
- López, J. P. y A. J. Toselli, 1993. XII Cong. Geol. Argentino, III: 39 - 42.
- Pérez, W. A. y K. Kawashita, 1992. *J. of South Am. Earth Sci.*, 5 (3/4): 251-264.
- Rapela, C. , B. Coira, A. Toselli y J. Saavedra, 1992. *Int.. Geology Rev.* 34 (11): 1081 - 1143.
- Salfity, J.; Gorustovich, S. y Moya, M., 1984. *Int.. Simp. of Central-Andean, Tect. and Rel. with Nat. Res, Bolivia.*
- Vergel, M. y Luna, F., 1992. *Acta Geol. Lilloana*, 17(2): 161-168.

ESTUDIO DE LA EVOLUCION DEL METAMORFISMO DE GRADO MUY BAJO EN ARENISCAS Y LIMOLITAS DEL CAMBRICO DE ZAFRA (BADAJOZ) MEDIANTE HRTEM/AEM.

A. López-Munguira (1) y F. Nieto García (2)

(1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Fac. de Ciencias. Univ. Extremadura. 06071-Badajoz

(2) Dpto. de Mineralogía y Petrología y I.A.C.T. Univ. Granada-CSIC. Avda. Fuentenueva s/n. 18002-Granada.

En los últimos años se han realizado numerosos estudios de secuencias "tipo", por medio de HRTEM, con el fin de esclarecer los cambios químicos y microestructurales producidos en la diagénesis y el metamorfismo incipiente. Sin embargo, la litología de estas secuencias es de grano fino, existiendo un vacío en el estudio de granulometrías más arenosas. Por ello, consideramos importante determinar los factores evolutivos de este tipo de secuencias arenosas, ya que los cambios que se produzcan pueden ser de naturaleza distinta.

En este trabajo se ha llevado a cabo un análisis detallado de la textura/estructura y composición química, usando HRTEM/AEM, con el fin de determinar el significado de la evolución metamórfica de una secuencia de carácter arenoso. Para ello, se ha escogido una serie continua limoso-arenosa, de carácter volcanosedimentaria, de edad Cámbrica, situada en la Zona de Ossa-Morena, al NW de Zafra (Badajoz). Los resultados obtenidos previamente mediante DRX y SEM (López-Munguira *et al.*, en prensa) indican que existe un aumento del grado metamórfico de techo a muro, establecido por medio del IC (cristalinidad de la illita) que define tres zonas: diagénesis en el Cámbrico medio-superior, anquizona en el Cámbrico inferior y epizona en el Cámbrico basal. Cada una de las muestras elegidas en el presente estudio son representativas de las zonas metamórficas del Cámbrico de Zafra.

Texturalmente, a escala de TEM, los paquetes de filosilicatos aparecen frecuentemente cruzados, formando grandes ángulos. Con el aumento de la temperatura, estos paquetes son cada vez más anchos y libres de defectos, de 15-20 capas en la diagénesis a más de 80 capas en la epizona. Los politipos encontrados de las micas dioctaédricas potásicas son 1M, 2M y 1Md (este último no está presente en la epizona), coexistiendo a nivel de muestra. Así mismo, se describen por vez primera en micas dioctaédricas potásicas naturales politipos complejos de cuatro, cinco y seis capas (Baronnet, 1992), cuya superperiodicidad se reconoce tanto en difracción de electrones (SAED) como en la imagen de alta resolución. Estos politipos se han hallado en la epizona. La composición química de las micas en las muestras de grado igual o inferior a la anquizona es prácticamente igual, con la excepción de muy pequeñas proporciones de sustitución paragonítica en la diagénesis. Combinan componente illítico (0.8 a.f.u. de K) y fengítico con 0.15 a.f.u. de Mg más 0.13 a.f.u. de Fe, del que una parte significativa puede corresponder a una sustitución ferriceladonítica. Esta última es muy importante en la epizona, que además presenta una componente fengítica alta (Mg=0.24 a.f.u.) y casi la ausencia de illita (K=0.94 a.f.u.).

En la diagénesis, además de las micas como filosilicatos mayoritarios, existe una asociación de minerales cloríticos compuesta por bertierita, chamosita, sudoita y corrensita (no detectadas

por DRX). La bertierita y chamosita tienen la misma composición química; la sudoita se distingue por la suma de cationes octaédricos, el alto contenido de Si y Al octaédrico y el menor contenido en Fe que la chamosita. La corrensita presenta una composición nueva, diferente a las descritas en la bibliografía (Shau *et al.*, 1990): K como catión interlamilar mayoritario, mayor proporción de Al y similar de Fe-Mg, como consecuencia de haberse formado en el seno de una roca pelítica.

A la vista de los resultados, podríamos afirmar que la única diferencia textural entre diagénesis y anquizona estriba en que los paquetes de mica dioctaédrica van siendo cada vez más grandes, lo cual provoca una mejora progresiva en el IC. La evolución del grado de fengitización en la secuencia es mínima, pasando de illita (en diagénesis y anquizona) a fengita en la epizona, sin un paso intermedio entre una y otra fase; parece que existe un vacío composicional entre illita/fengita. Por último, la coexistencia, a nivel de muestra, de los diferentes politipos de micas dioctaédricas, unido a la ausencia de homogeneidad química (dispersión de valores en la composición de las micas) demuestra una falta de equilibrio en la serie cámbrica de Zafra.

Este trabajo ha sido financiado por los Proyectos de Investigación PB92-0961 y PB96-1383 y Grupo 4065 de la Junta de Andalucía.

Referencias

- Baronnet A. (1992). *Rev Miner. Miner. Soc. Am.* 27, 231-282.
López-Munguira A.; Nieto F. y Morata D. (en prensa). *Neues Jahr. Mineral.*
Shau YH.; Peacor DR. y Essene EJ. (1990). *Contrib. Miner. Petrol.* 105, 123-142.

APROXIMACION A LA GEOCRONOLOGIA DE LAS PEGMATITAS DEL PLUTON DE LA CABRERA (SIERRA DEL GUADARRAMA, SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL)

Lozano, R.P. (*)(**); Galindo, C. (*); Casquet, C. (*)

(*) Dpto. de Petrología y Geoquímica. Facultad de Geología. UCM. 28040 Madrid.

(**) Museo Geominero (ITGE). Rios Rosas, 23. 20003 Madrid.

Las pegmatitas del plutón de La Cabrera, se pueden englobar en dos grupos: a) pegmatitas banales compuestas por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, moscovita, biotita y granate; y b) pegmatitas con alteraciones sobreimpuestas de tipo cálcico, en las que se puede apreciar un cierto zonado definido, de borde a núcleo, por epidota, prehnita, laumontita y calcita.

Se ha determinado la composición isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los minerales cálcicos pertenecientes a una pegmatita alterada, así como la del granito biotítico encajante, localizados ambos en las inmediaciones de Lozoyuela (Madrid). Los valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenidos son: epidota = 0.710079, prehnita = 0.713340, laumontita = 0.714405, calcita = 0.715523 y granito biotítico = 0.725933. Debido al bajo contenido en Rb de todos los minerales cálcicos, las variaciones en los datos $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ indican que estos minerales se han formado a partir de fluidos isotópicamente diferentes y por lo tanto de edad probablemente distinta.

La determinación de la edad de los minerales cálcicos, se ha fundamentado en el supuesto de que el fluido responsable de su formación estaba en equilibrio isotópico con el granito encajante (Reesman, 1968; Hedge, 1974; Wickman, 1983), obteniéndose edades modelo a partir de las intersecciones entre la recta de evolución radiogénica del granito y las correspondientes de cada mineral cálcico. De este modo la edad de cada evento hidrotermal correspondería al momento en que el granito encajante tuviese la misma composición $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ que el mineral hidrotermal correspondiente. Asimismo se ha determinado la edad mediante el método K-Ar, de dos concentrados de moscovita pertenecientes a una pegmatita banal poco alterada localizada en las inmediaciones de la población de Bustarviejo (Madrid).

Se han obtenido las siguientes edades modelo para los minerales cálcicos: epidota \approx 274 M.a., prehnita \approx 248 M.a. y laumontita \approx 210 M.a. Por otra parte, las edades K/Ar obtenidas para la moscovita de la pegmatita banal son 300.6 ± 5.8 M.a. en un caso y 269.3 ± 5.2 M.a. en el otro.

La edad de 300.6 ± 5.8 M.a. obtenida para la moscovita parece aceptable ya que coincide, dentro del margen de error, con la edad del granito huésped: 310 ± 14 M.a. (Viallette *et al.*, 1981). La otra edad, de 269.3 ± 5.2 M.a., podría indicar un "resetting" de la moscovita relacionado con un evento hidrotermal que formaría episenitas, datadas en 274 ± 6 M.a. por Caballero *et al.*, (1993) y además generaría epidota en las pegmatitas (edad modelo \approx 274 M.a.). Asimismo, la edad de 248 M.a. de la prehnita podría estar ligada al emplazamiento de los diques monzoníticos (245 ± 7 M.a.), posiblemente relacionados con la apertura de la cuenca ibérica (Galindo *et al.*, 1994).

Respecto a las edades modelo obtenidas a partir de la composición isotópica del Sr, caben dos consideraciones diferentes: por una parte, la formación de los minerales cálcicos más antiguos (epidota y prehnita) se produjo cuando el plutón se encontraba a una profundidad considerable, bajo una cubierta formada por las rocas metamórficas encajantes. En este caso, los fluidos responsables de la formación de estos minerales podrían tener una cierta componente metamórfica que aumentaría su relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de modo que las edades modelo obtenidas, si esto hubiera ocurrido, corresponderían a edades mínimas. En contraposición, los minerales más modernos (laumontita y calcita) se han formado, probablemente, en etapas avanzadas de la exhumación del bloque de La Cabrera y por tanto es bastante probable la introducción de aguas superficiales en el circuito hidrotermal. La relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de estas supuestas aguas, en el periodo temporal considerado, es siempre inferior a la de cualquier mineral cálcico medido (Koepnick *et al.*, 1990), por lo que la edad modelo obtenida para la laumontita correspondería a una edad máxima. El método no ha permitido calcular la edad modelo de la calcita debido a que la pendiente de la recta de evolución radiogénica de ésta es mucho mayor que la del resto de los minerales cálcicos y no corta en punto alguno a la recta de evolución radiogénica del granito.

Referencias

- Caballero, J.M.; Casquet, C.; Galindo, C.; Gonzalez Casado, J.M.; Pankhurst, R.; Tornos, F. (1993). *Geogaceta*. 13, 16-18.
- Galindo, C.; Huertas, M.J.; Casquet, C. (1994). *Geogaceta*. 16, 23-26.
- Hedge, C.E. (1974). *Economic Geology*. 69, 823-825.
- Koepnick, R.B.; Denison, R.E.; Burke, W.H.; Hetherington, E.A.; Dalh, D.A. (1990). *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*. 80, 327-349.
- Reesman, R.H. (1968). *Economic Geology*. 63, 731-736.
- Vialette, Y.; Bellido, F.; Fúster, J.M. y Ibarrola, E. (1981). *Cuad. de Geol. Ibér.* 7, 327-335.
- Wickman, F.E.; Aberg G.; Levi, B. (1983). *Contrib. Mineral. Petrol.* 83, 358-362.

DESARROLLO DE MINERALES DE NEOFORMACIÓN EN UN PAVIMENTO DETERIORADO POR LA REACCIÓN ÁLCALI-SÍLICE

Maiza, P. J 1,2.; S. A. Marfill, 3 y C. A. Milanese 4

1. Dpto. de Geología. Universidad Nacional del Sur. San Juan 670. Bahía Blanca – 8000. TE: 054-91-595184. FAX: 054-91-595148. Argentina.
2. Investigador Independiente Consejo Nacional de Inv. Científicas y Técnicas
3. Investigador adjunto de la Comisión de Inv. Científicas de la Prov. de Bs. As.
4. Ingeniero Consultor. Buenos Aires. Argentina.

Se estudiaron las causas de deterioro de un hormigón proveniente de una autopista que une la ciudad de Córdoba con Carlos Paz, en la Prov. de Córdoba (Argentina). Se tomaron varias muestras en el tramo mencionado y se analizaron por difracción de rayos X, microscopía óptica, SEM y EDAX. Se identificaron zeolitas y ettringita como productos de neoformación.

Del análisis de los resultados se concluyó que la causa de deterioro del pavimento es el desarrollo de la reacción álcali-sílice.

La reacción álcali-sílice es una de las causas del deterioro de hormigones de cemento Portland. Se produce entre la sílice reactiva de los minerales potencialmente deletéreos (vidrio volcánico, sílice criptocristalina, montmorillonita, cuarzo con extinción ondulante, entre otros) y los álcalis provenientes del cemento y/o de los agregados. Como productos de reacción cristaliza con frecuencia zeolita, asociada con ettringita. (Maiza *et al.* 1992). Esta última se desarrolla a partir del sulfato adicionado al cemento o por ataque de soluciones ricas en sulfato. Son muy numerosos los antecedentes sobre el tema en la bibliografía de todo el mundo. En Argentina existen varios casos de hormigones de importantes obras deteriorados por la reacción, entre los que puede mencionarse la pista de un aeropuerto. (Maiza *et al.* 1993).

Las muestras de hormigón observadas con estereomicroscopio, presentan un alto grado de deterioro consistente en el fracturamiento y en la presencia de un mineral blanco, blando y fibroso. Además se identificó otro material también blanco, pero masivo y de mayor dureza que el anterior. Ambos se separaron para ser analizados por DRX y SEM - EDAX.

Al microscopio petrográfico el mortero presentó un marcado proceso de carbonatación y zeolitización de la pasta. También se identificó zeolita en el interior de cavidades formadas por aire entrampado. Los agregados gruesos están constituidos principalmente por cuarzo microcristalino y con extinción ondulante, con marcados senos de corrosión y bordes de reacción. El agregado fino contiene vidrio volcánico fresco como material deletéreo.

Los resultados obtenidos por DRX no fueron satisfactorios debido a la escasa cantidad de material obtenido. Se identificó portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y calcita predominantes, asociados a los minerales de los agregados y del cemento.

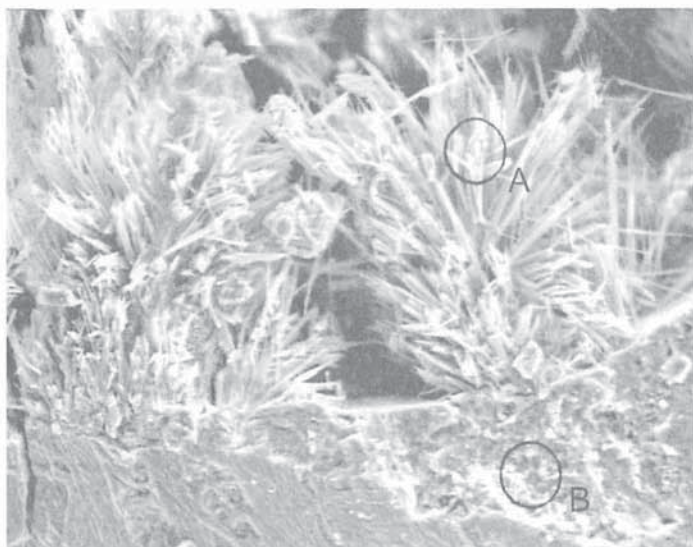


Figura 1: Fotomicrografía de SEM del Pavimento.
Sector A: ettringita.
Sector B: zeolita.

Otra porción del material fue observada en el microscopio electrónico de barrido. En la figura 1 se muestra la fotomicrografía de SEM correspondiente al material fibroso adjudicado a ettringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$). En el espectro de EDAX obtenido sobre el área A se identificaron claramente S, O, Ca y Al correspondientes a este mineral. En el sector B se determinó Si, Al, O, y Ca correspondientes a una zeolita del grupo de la clinoptilolita - heulandita.

CONCLUSIONES

1. El deterioro del pavimento es consecuencia del desarrollo de la reacción álcali-sílice.
2. Se considera que los minerales potencialmente reactivos son: el cuarzo tensionado (con extinción ondulante) y el cuarzo microcristalino del agregado grueso y el vidrio volcánico del agregado fino.
3. Se identificó una zeolita del grupo de la clinoptilolita y ettringita como los principales materiales de neoformación.
4. El desarrollo de la zeolita se produce como consecuencia de la alteración del vidrio volcánico y a partir de la sílice liberada del cuarzo microcristalino a elevado pH. El crecimiento de los cristales provoca el fisuramiento del hormigón.
5. La ettringita se desarrolla a partir del yeso incorporado al cemento y/o por el contacto con soluciones ricas en sulfato. Su formación en espacios confinados provoca el deterioro del hormigón.

Referencias

- Maiza P. J.; S. A. Marfil and O. R. Batic. (1992). The Ninth International Conference on Alkali-Aggregate reaction in concrete 1992. London. 2, 630-637.
- Maiza P. J.; S. A. Marfil. y O. R. Batic (1993). Congreso Internacional de Ingeniería Estructural y Tecnología del Hormigón. Córdoba. Memorias. I, 65-78.
- Marfil S. A. y P. J. Maiza (1993). Cement and Concrete Research. Vol. 23 N° 6. pp 1283-1288. USA.

CARACTERIZACION MULTIDISCIPLINAR DE LOS FLUIDOS CON Ca-Li DE LOS FILONES DE CUARZO ESTERIL (SIERRA DE GUADARRAMA)

Martín Crespo, T. (1); Fabre, C. (2); López, J.A. (1); Vindel, E. (1) y Boiron, M.C. (2)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense, 28040 Madrid. España.

(2) CREGU y UMR 7566, BP 23, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, Francia.

El objetivo de este trabajo es la caracterización multidisciplinar de los fluidos hidrotermales tardíos atrapados en cuarzos estériles de la Sierra de Guadarrama. Para ello se han seleccionado muestras de cuarzo sin mineralizar de dos zonas diferentes de la provincia de Madrid: filones intragraníticos e intrametamórficos de dirección N20°E situados al Sur de Colmenarejo, y un filón intragranítico de dirección N115°E situado en el embalse de Manzanares el Real. Están constituidos por cuarzo masivo y lechoso en los bordes de los filones, y por cristales de cuarzo transparente hacia el centro de los mismos, en los que se han llevado a cabo los distintos estudios.

Del estudio microtermométrico se han identificado tres tipos de fluidos acuosos: (i) inclusiones fluidas Lw1 ($H_2O-NaCl$), primarias en el centro de los cristales, con una salinidad entre 0-0.7% wt. NaCl y TH entre 140 y 300°C. Este fluido se ha identificado en todas las zonas estudiadas, y hay que hacer constar que es el único fluido presente en los filones intrametamórficos. (ii) inclusiones Lw2 ($H_2O-NaCl-CaCl_2$), primarias en las partes externas de los cristales y secundarias en las centrales. Se reconocen en los filones intragraníticos con una salinidad global entre 25 y 30% eq. NaCl, aunque en los cuarzos de Colmenarejo, este fluido tiene menos NaCl (16/19 %eq.) y más $CaCl_2$ (7/12 %eq.) que en la zona de Manzanares el Real (19/24 %eq. NaCl y 2/7 %eq. $CaCl_2$). Presenta una TH entre 70 y 160°C. Las bajas temperaturas eutécticas del hielo (-67°C a -57°C) indican la presencia significativa de cationes tales como el Li, que rebajan las temperaturas eutécticas teóricas. (iii) inclusiones fluidas hipersalinas Lw-s ($H_2O-NaCl-CaCl_2$) siempre secundarias, con una Thielo entre -47.5 y -41°C, y una Tsólido entre 120 y 200°C. Presentan una salinidad entre 35 y 45% eq. NaCl y una TH entre 60 y 165°C. Este fluido únicamente se ha identificado en los filones intragraníticos de Colmenarejo.

Para completar la caracterización de los fluidos, las inclusiones fluidas fueron analizadas con Espectroscopía Óptica de Emisión mediante Ablación Láser (LA-OES). Esta técnica permite obtener las relaciones iónicas entre elementos mayores, tanto en las fases minerales sólidas como en inclusiones fluidas individuales (Boiron *et al.*, 1995, 1997; Moissette *et al.*, 1997). Se basa en la medida espectrométrica de las líneas de emisión de los distintos elementos presentes en la muestra analizada.

A partir del estudio mediante LA-OES en inclusiones fluidas individuales se han podido establecer las relaciones en la intensidad de las líneas de emisión: Lw2: Na/Ca=7.5, Na/Li=13.7 y Lw-s: Na/Ca=1.7, Na/Li=2.6. Estas relaciones ponen de manifiesto, por un lado, la presencia de Li y Ca en cantidades significativas, lo que era previsible a tenor de las bajas temperaturas

eutécticas y, por otro lado, el aumento del contenido en Ca de las inclusiones Lw-s con respecto a las Lw₂, es decir, conforme disminuye la temperatura del fluido.

El análisis de los cristales de cuarzo se ha complementado con estudios de catodoluminiscencia. Se ha observado que, de forma general, los cristales de cuarzo presentan un zonado, en el que se alternan bandas con distinta luminiscencia (bandas más claras con bandas más oscuras). Este zonado está mejor definido en las zonas externas de los cristales, aunque también se observa en las zonas internas. Para la determinación del origen de este zonado, se ha llevado a cabo un estudio mediante LA-OES sobre la superficie de los cristales de cuarzo en las zonas donde se han obtenido las imágenes de catodoluminiscencia. Se han realizado análisis mediante ablación láser cada 50 aproximadamente, definiendo perfiles de ablación perpendiculares a las bandas con distinta luminiscencia. Se ha determinado la presencia de Li en los cristales de cuarzo, así como que existe una relación entre el contenido en Li y la luminiscencia de las distintas zonas. Las bandas más luminiscentes presentan un mayor contenido en Li (200-400 ppm) que las bandas menos luminiscentes (0-100 ppm).

Como conclusión, se pone de manifiesto que en los filones de cuarzo estéril de la Sierra de Guadarrama se han encontrado fluidos hidrotermales tardíos enriquecidos en Ca y Li, lo que se ha confirmado con la aplicación de técnicas tales como la catodoluminiscencia y la LA-OES.

Este estudio ha sido financiado con una beca de Formación de Personal Investigador de la C.A.M.

Referencias

- Borion *et al.*, (1997). Proceedings of the XIV ECROFI, Nancy (Francia), 44-45.
Boiron *et al.*, (1995). Bol. Soc. Esp. Min., 18-1, 28-29.
Moissette *et al.*, (1997). Proceedings of the XIV ECROFI, Nancy (Francia), 211-212.

SORCIÓN DE Cr (VI) SOBRE CRISTALES DE CELESTITA

R. Martín-Díaz, A. Fernández-González y M. Prieto

Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo. 33005-Oviedo

A causa de su amplio uso en múltiples aplicaciones industriales, el cromo se encuentra presente como contaminante en muchos suelos, sedimentos y aguas naturales. En particular, el cromo hexavalente Cr(VI) se presenta en ambientes acuosos como un anión soluble tóxico (CrO_4^{2-}), mientras que el cromo trivalente Cr(III) es un catión de menor toxicidad (Cr^{3+}) que además tiene una marcada afinidad para "sorberse" sobre superficies minerales (Peterson *et al.*, 1997). Como consecuencia, la recuperación ambiental de lugares contaminados por cromo se realiza usualmente mediante un escalón intermedio que supone la reducción del Cr(VI) a Cr(III), menos tóxico y menos móvil (Sedlak y Chan, 1997). Sin embargo, la inmovilización del Cr(VI) puede llevarse a cabo directamente, sin que sea necesaria su reducción a Cr(III), mediante la sorción de CrO_4^{2-} sobre la superficie de sulfatos de baja solubilidad. En concreto, en trabajos previos (Prieto *et al.*, 1997) se ha demostrado que el cromato de bario forma una solución sólida completa con el sulfato de bario, lo que supone la posibilidad de fijar este contaminante sobre la superficie de cristales de barita, bajo la forma de una capa de solución sólida $\text{Ba}(\text{SO}_4, \text{CrO}_4)$. De manera análoga, en el presente trabajo se estudian las relaciones de fase y la conducta de cristalización en el sistema $\text{SrCrO}_4\text{-SrSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, de cara al establecimiento de los coeficientes de distribución en soluciones sólidas sulfato/cromato de estroncio.

Contrariamente a lo que sucedía con la solución sólida $\text{Ba}(\text{SO}_4, \text{CrO}_4)$, la solución sólida $\text{Sr}(\text{SO}_4, \text{CrO}_4)$ presenta un hueco de miscibilidad y los extremos puros no son isoestructurales. A temperatura ambiente la celestina cristaliza en el sistema rómbico, grupo espacial Pnma, mientras que el cromato de estroncio cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial P21/n. Sin embargo, es posible obtener soluciones sólidas limitadas ricas en sulfato con estructura tipo celestita y, en el otro extremo, soluciones sólidas ricas en cromato de estructura P21/n. En el presente trabajo se han obtenido cristales de ambas soluciones sólidas por contradifusión de reactivos a través de una columna de gel de sílice, partiendo de soluciones madre con diferente proporción S/Cr. Los cristales obtenidos se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X. Para caracterizar los cristales composicionalmente se obtuvieron secciones centrales que se analizaron mediante microsonda electrónica. Se obtuvieron asimismo imágenes de electrones retrodispersados mediante microscopía electrónica de barrido.

Los datos de difracción de rayos X (método de polvo) permiten agrupar los cristales obtenidos como términos correspondientes a las dos series citadas. Los cristales ricos en cromo pertenecen a la serie monoclinica, para la cual la tolerancia a la sustitución Cr/S es bastante limitada, siendo la fracción molar de SrSO_4 siempre inferior a 0.2. En la serie rómbica, rica en sulfato, la tolerancia a la sustitución de sulfato por cromato es mucho mayor, habiéndose obtenido cristales con estructura tipo celestina que presentan una fracción molar de SrCrO_4 próxima a 0.5. Para cada composición, las principales reflexiones del diagrama de difracción se indexaron mediante

el programa TREOR90 y los parámetros de celda se refinaron mediante el PIRUM. Los datos estructurales se han utilizado para calcular las energías potenciales cristalinas y a partir de ellas la energía libre de exceso GE de la solución sólida y su variación con la composición, de acuerdo con un protocolo descrito en trabajos previos (Prieto *et al.*, 1998). Mediante el ajuste de los valores de GE a una serie de expansión de Guggenheim se han obtenido los coeficientes de actividad en estado sólido para ambos extremos composicionales. Finalmente, estos datos permiten determinar las relaciones “solidus” y “solutus” de Lippmann (Glynn y Reardon, 1990) y el diagrama de fases para el sistema $\text{SrCrO}_4\text{-SrSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Referencias.

- Glynn, P.D., and Reardon, E.J. (1990). Solid-solution aqueous solution equilibria: Thermodynamic theory and representation. *Am. J. Sci.* 290, 164-201.
- Peterson, M.L., Brown, G.E., Parks, G.A., and Stein, C.L. (1997). Differential redox and sorption of Cr(III/VI) on natural silicate and oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3399-3412.
- Prieto, M., Fernández-González, A., Putnis, A., and Fernández-Díaz, L. (1997). Nucleation, growth and zoning phenomena in crystallizing $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3$, $\text{Ba}(\text{SO}_4,\text{CrO}_4)$, $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$, and $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3$ solid solutions from aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3383-3397.
- Prieto, M., Fernández-González, A., Becker, U., and Putnis, A. (1998). Determination of solid-phase activity coefficients from crystallographic data: a method modified from Lippmann-Madelung-Vegard. *Chem. Geology* (enviado).
- Sedlak, D.L. and Chan, P.G. (1997). Reduction of hexavalent chromium by ferrous iron. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2185-2192.

WEATHERING AND ABRASION OF FE-TI OXIDE MINERALS UNDER SUBAERIAL AND SUBAQUEOUS CONDITIONS FROM FRESH ROCK TO SEDIMENT

Eduarne Martínez

Department of Geosciences, University of St. Andrews, North Haugh, St. Andrews, Fife KY16 9ST, United Kingdom

Magnetic properties of natural materials (rocks, sediments, soils) result from the concentration, chemical composition, grain size and grain shape of the magnetic minerals present in them. The Fe oxides and oxyhydroxides are the principal magnetic minerals found in nature. Thus, since magnetism has been increasingly applied as an approach in diverse geological studies, such as paleomagnetism, tectonism, paleoclimatic records, stratigraphic correlations, sedimentary provenance, hydrocarbon detection, and also in environmental studies such as pollution monitoring, a precise characterisation of these minerals has become of major importance. Weathering and abrasion processes undoubtedly will lead to chemical and physical changes in the Fe oxide minerals, and therefore to variations in the magnetic signature of samples. Although numerous authors have studied the alteration of these minerals in weathered rocks and during diagenetic processes, little is known about the mechanisms and evolution of the magnetic mineral degradation from fresh rock to deposited sediment through rock alteration and fluvial transport.

In the River Eden catchment, located in the eastern Scotland, a Carboniferous quartz-dolerite sill is found to be rich in titanomagnetite and ilmenite which appear as homogeneous grains and trellis-type intergrowths. Rock samples exhibit various stages of chemical weathering (spheroidal or onion-skin texture) providing an opportunity to study alteration of the Fe-Ti oxides with progressive rock degradation under subaerial conditions. Also, on the shore zone of an artificial reservoir, Holl Reservoir, 2.5 km to the south of the Eden catchment, outcrops of the dolerite sill are found to have been submerged since 1901 when the reservoir was constructed. Hence, changes in the primary characteristics of the Fe-Ti oxides comprising the dolerite, under recent subaerial and subaqueous weathering conditions, may be determined and empirically compared. Samples of sediment transported along selected tributaries and the main channel of the River Eden were collected and characterised in terms of their magnetic mineralogy, in order to evaluate any variation with respect to the rock sources.

Magnetic susceptibility, anhysteretic remanent magnetisation and isothermal remanent magnetisation were measured for samples of whole-rock, mixed weathered layers showing an advanced disintegration stage, bulk-soil resulting from the total decomposition of the rock, and bulk-sediment. Results give a precise estimation of the relative concentration, composition and grain size of the magnetic minerals present in the various samples. Backscattered electron images assisted in detecting chemical variability in individual mineral grains, and provided important information about the inter-relation of different mineral species. Nine elements (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na and K) were analysed in each Fe-Ti oxide (titanomagnetite and ilmenite) mineral grain by electron probe microanalysis.

Magnetic parameters clearly show a slight decrease in the relative proportion of magnetite to hematite, and also in the magnetic grain size from fresh rock sample towards progressively advanced rock degradation stages. Results suggest the formation of secondary ferrimagnetic (mainly magnetite) and canted-antiferromagnetic (mainly hematite) minerals from the alteration of primary Fe-rich minerals during rock weathering under subaerial conditions. This would explain the apparent increase in magnetic mineral concentration observed in the soil sample with respect to the fresh rock sample. Some differential transport of the non-magnetic minerals is suggested, which would more rapidly become part of the stream sediment than the magnetic minerals, leading in turn to such a relative magnetic concentration increase. On the other hand, rock samples weathered under subaqueous conditions show no differences in the magnetic mineral paragenesis or the magnetic grain size compared with fresh rock. The magnetic concentration variability observed between rock samples is found to be the result of the magmatic crystallisation conditions. Bulk sediment magnetic characteristics are the result of the mixing, in variable proportions, of all sediment source materials. Results show that even when some alteration of the detrital Fe-Ti oxides might be expected, this is observed as magnetic mineral paragenesis and grain size are similar to those characterising the sources.

Fresh dolerite is composed of ulvospinel (Fe_2TiO_4)-rich titanomagnetite. From the internal fresh core towards the external weathered rim, titanomagnetite grains show a decrease in the weight percentage of FeO, TiO_2 and total sum of the nine elements analysed, suggesting a progressive subaerial chemical alteration which could involve the formation of oxyhydroxides and/or maghemite (as the Fe_2O_3 -content remains approximately constant). Titanomagnetite from subaqueous rock samples is magnetite (Fe_3O_4)-enriched. Ilmenite grains also appear oxidised compared to those from the fresh rock samples, showing a hematite (Fe_2O_3)-content which ranges from 5 to 12 mol per cent. Many titanomagnetite grains show intra-chemical variability consisting of 'dark patches' significantly enriched in SiO_2 - and CaO -contents and depleted in Fe_2O_3 -content with respect to 'light patches' found within each grain. Also incipient intra-grain fractures are detected. This weathering and abrasion of the titanomagnetite grains is more remarkable in sediment samples where internal fractures are more extensively developed, chemical alteration appearing to be closely associated with them. Importantly, it is also found that titanomagnetite is altered to titanite under low-temperature hydrous conditions.

Results from this study highlight the fact that mineral chemical and textural analyses, and magnetic parameters provide supplementary information which lead to a more accurate mineralogical characterisation of natural materials. Two well-differentiated recent weathering processes have been described for titanomagnetite grains, under subaerial and subaqueous conditions. These do not, however, completely obliterate the primary characteristics inherited from fresh rock sources, even during fluvial transport. These two findings are of major significance to sedimentary provenance studies.

This project has been funded by the Programa de Formación de Investigadores del Departamento de Educación, Universidades e Investigación del Gobierno Vasco which is gratefully acknowledged.

INCLUSIONES FLUIDAS EN LAS MIAROLITAS DEL CO. BLANCO, PROV. DE CÓRDOBA, ARGENTINA

Graciela R. Mas 1,2 y Hebe R. Peral 1

1 Universidad Nacional del Sur - 2 CONICET gmas@criba.edu.ar hperal@criba.edu.ar

Abstract: Differences in crystallization conditions in the miarolitic zone of the Co. Blanco pegmatite have been determined by means of the fluid inclusion data.

El grupo de pegmatitas de Co. Blanco se encuentra a 55 km al oeste de la ciudad de Córdoba, irregularmente distribuidas en el granito del batolito de Achala, en la pedanía Rosario del Departamento Punilla. A 200 m al noreste del cuerpo pegmatítico principal, denominado cantera El Criollo, se observan diques de cuarzo que atraviesan zonas de cuarzo masivo predominante con feldespatos potásico y muscovita subordinados. La característica más notable de estos diques es la presencia de huecos que pueden superar el metro de diámetro, tapizados por cristales de cuarzo de tamaño variable, alcanzando algunos 15 cm de ancho. Asimismo se observan masas nodulares de hematitas muy bien cristalizada con cristales de genthelvita diseminados (Mas y Peral, 1998).

La presencia de estos huecos irregulares y dispersos, tapizados de cristales indicaría la presencia de una zona miarolítica en la zonación de la pegmatita Co. Blanco. Su desarrollo se atribuye a la influencia de fluidos hidrotermales derivados de los últimos estadios de la cristalización pegmatítica, por lo que se consideró de interés el estudio petrográfico y termométrico de las inclusiones presentes en ambos tipos de cuarzo (macizo y cristales miarolíticos) y en la genthelvita, con el fin de establecer si existen diferencias entre dichas inclusiones y así determinar las características de los fluidos que las originaron.

Cuarzo masivo: inclusiones muy abundantes, con distribución homogénea y predominio de inclusiones pseudosecundarias. La relación de abundancia entre las inclusiones bifásicas acuosas y las trifásicas fluidas ($H_2O+CO_{2L}+CO_{2V}$) es de 4:6. Las inclusiones bifásicas tienen Th(L): 259,1°C ; Te: -23°C; salinidad: 4,80% NaCl eq y densidad entre 0,75 a 0,90 g/cm³. Las trifásicas tienen una relación H₂O:CO₂ de 6:4; en el 90% de las inclusiones el CO₂ homogeneiza a líquido (≈27°C) y en el 10% a vapor (≈30°C). El 65% de las inclusiones decrepitó antes de alcanzar la solubilidad mutua a una temperatura media de 287°C. Del 35% restante, homogeneizó a fase acuosa un 25% a 312°C y a CO₂ un 10% a 339°C. La salinidad promedio, determinada por la temperatura de fusión del clatrato es de 8,77% NaCl eq., y la densidad total del fluido 0,9101 g/cm³ (Brown, 1988).

Cristales de cuarzo miarolítico: Inclusiones muy abundantes, con distribución heterogénea, frecuentemente en planos paralelos a caras y fracturas selladas. La relación entre bifásicas y trifásicas es de 8:2. Las inclusiones bifásicas tienen Th(L): 283,4°C ; Te: - 36°C ; la salinidad media es de 5,6% NaCl eq. y una densidad de 0,80 g/cm³. En algunas inclusiones bifásicas aparece una burbuja de CO₂ durante el enfriamiento. En las inclusiones trifásicas el CO₂

homogeneiza a líq. (40%) a $\approx 29^\circ$ y a vapor (60%) a $\approx 30^\circ$. La temperatura media de solubilidad mutua de estas inclusiones es de 343°C ; y la TD de 359°C . La salinidad determinada es de 9,84% NaCl eq, y su densidad total: $0,875\text{ gcm}^3$. Algunas inclusiones presentan numerosas fases sólidas, constituidas por haces de finas fibras y/o cristales prismáticos, ambos muy anisótropos.

Genthelvita: Las inclusiones son escasas y tienen un tamaño promedio entre 15 y 20 m. Son todas inclusiones primarias, aisladas o en grupos pequeños. Tienen formas regulares, frecuentemente de cristal negativo tetrahédrico, y son todas de carácter bifásico acuoso. La Th se encuentra en un rango entre 322° y 330°C , y la salinidad varía entre 4,5 y 5% en peso de NaCl eq.

La relación $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ en las inclusiones fluidas estudiadas indica una participación importante del fluido menos denso, principalmente en las inclusiones del cuarzo masivo, donde la densidad del CO_2 es cercana o superior a la crítica. La presencia de inclusiones trifásicas con relaciones de volumen $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ poco variables que solubilizan tanto en fase acuosa como en CO_2 , sugiere que el fluido habría sido entrampado en condiciones de PTV cercanas al límite del solvus, cuya temperatura crítica para una salinidad de 6% en peso de NaCl eq., es aproximadamente 380°C . La gran proporción de inclusiones que decrepitan antes de alcanzar la mutua solubilidad $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ evidencia un rápido crecimiento de la presión interna con el incremento de la temperatura.

Las inclusiones en los cristales de cuarzo miarolítico, son predominantemente acuosas. La temperatura del punto eutéctico indica la participación de otros cationes además del sodio. La concentración en CO_2 es inferior y no se observó decrepitación anterior a la homogeneización, por lo que las condiciones de presión de entrampamiento tienen que haber sido sustancialmente inferiores. Por su parte la genthelvita se habría formado a partir de un fluido que ha liberado ya gran parte de sus volátiles.

Referencias

- Brown, P. ; 1988. Flincor. Wisc-Ware. Package N° 81. University of Wisconsin.
Mas y Peral; 1998. IV Reunión de Mineralogía y Metalogenia. Bahía Blanca.

**PROCESOS DE HIBRIDACIÓN MANTÉLICO-CORTICALES EN EL GRANITOIDE SINCINEMÁTICO DE GUITIRIZ (NO DEL MACIZO IBÉRICO).
APORTACIÓN DE LA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL Sr.**

M. Menéndez y L. A. Ortega

Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apto. 644, 48080 Bilbao, España

Una serie de nuevos afloramientos relacionados con la construcción de una autopista han revelado la existencia de una compleja zona de hibridación magmática asociada al granitoide sincinemático de Guitiriz (NO del Macizo Ibérico). Dentro del granitoide se han distinguido tres facies principales: (1) facies Puebla de Parga, un granito biotítico porfídico con fenocristales de feldespato potásico; (2) facies común de Friol, un granito de dos micas de grano medio a grueso con textura equigranular y (3) facies Mariz, un leucogranito de grano. Se ha realizado un estudio combinado incluyendo geología de campo, petrografía, geoquímica y geología isotópica tanto de las rocas máficas como del encajante granítico, la facies Puebla de Parga.

Los cuerpos máficos presentan formas elipsoidales y alargadas con tamaños que oscilan entre unos pocos centímetros a decenas de metros. Otras características mesoscópicas son: (1) contactos fundamentalmente lobulados y netos entre las rocas máficas y el granito encajante; (2) fenocristales aislados de feldespato potásico incorporados en las rocas máficas; (3) inyección simplutónica del granito encajante en las rocas máficas; (4) presencia de enclaves dobles.

Se ha realizado un estudio petrográfico detallado de 40 muestras recogidas a lo largo un corte de 100 metros. Una selección de 11 muestras no alteradas ha sido utilizado para análisis de elementos mayores, traza e isótopos de Sr. Todas las muestras han sido seleccionadas cuidadosamente de modo que sean representativas de toda la variación mineralógica y química dentro de la zona de hibridación.

Petrográficamente, las rocas máficas consisten fundamentalmente en plagioclasa, biotita, epidota magmática, titanita, hornblenda y allanita incluidos en una matriz cuarzo-feldespática de grano fino parcialmente recristalizada. Además de las rocas máficas y el granito encajante en el afloramiento pueden encontrarse rocas híbridas con características, tanto composicionales como texturales, intermedias entre ambas y en las que abundan texturas de desequilibrio: (1) textura celular tipo "boxy" en plagioclasa. (2) xenocristales de cuarzo con coronas de minerales ferromagnesianos. (3) apatito acicular. Si bien ninguna de estas texturas es por sí sola evidencia de un proceso de hibridación, su aparición simultánea sí puede ser considerada una prueba de mezcla magmática (Hibbard 1995).

Los resultados isotópicos de Sr han sido obtenidos en un espectrómetro de masas por termoionización MAT 262 en la Universidad del País Vasco. Se emplearon corrientes iónicas de 2×10^{-12} A en la masa 88. Los análisis del standard de Sr NBS 987 durante las medidas dieron valores de 0.710241 ± 12 .

Al representar los datos de las 11 muestras estudiadas en un diagrama $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial frente a la inversa de la concentración de Sr, todos los puntos definen una línea recta (Fig.1). Este diagrama ha sido calculado asumiendo una edad de 320 Ma (Bellido *et al.*, 1990). El hecho de que todos los puntos se ajusten a una línea recta es una prueba de la validez de la hipótesis de una mezcla de dos componentes y de que ni las concentraciones de Sr ni las relaciones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ fueron modificadas después de que el proceso de mezcla tuviera lugar (Faure 1986; Albarède 1996). Las rocas más máficas presentan una relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial de 0.7042, mientras que la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ inicial del granito encajante es de 0.7104. Esto sugiere que los magmas implicados en el proceso de mezcla no son cogenéticos, provendrían de fuentes completamente diferentes, manto y corteza respectivamente, y habrían intruido de forma sub-contemporánea. El sistema debió enfriarse de una manera lo suficientemente rápida como para que la homogeneización isotópica no tuviera lugar, por lo que las rocas máficas no debieron residir en el fundido granítico durante largo tiempo antes del enfriamiento del sistema.

Este trabajo ha sido financiado mediante el Proyecto UPV-130.310-EB 034/96.

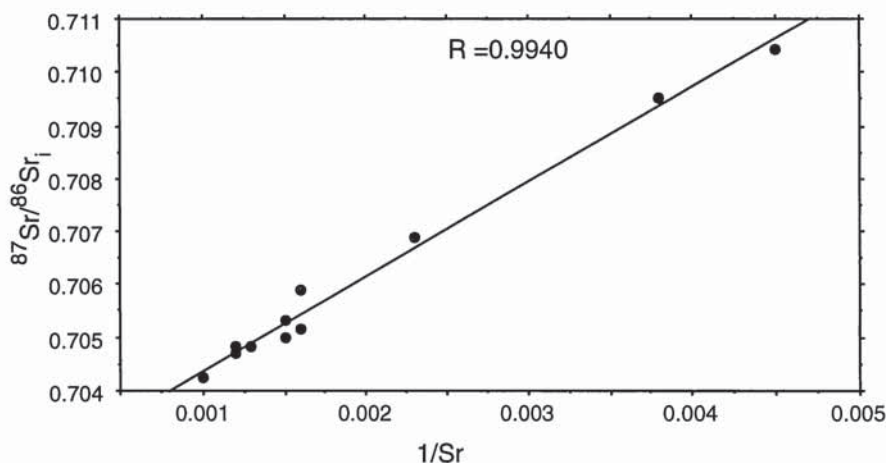


Fig. 1. Diagrama de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a 320 Ma frente a la inversa de la concentración del Sr

Referencias

- Albarède, F. (1996): Cambridge University Press, Cambridge, 543 pp.
 Bellido, F., García Garzón, J. and Reyes, J. (1990): Bol. Geol. Min. de España, 101, 621-631.
 Faure, G. (1986): John Wiley and Sons, Nueva York, 589 pp.
 Hibbard, M. J. (1995): Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 608 pp.

SIGNIFICADO PETROGENÉTICO DE LA EPIDOTA MAGMÁTICA: EL MACIZO GRANÍTICO DE GUITIRIZ (NO DEL MACIZO IBÉRICO).

M. Menéndez, L. A. Ortega y J. I. Gil Ibarguchi

Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apto. 644, 48080 Bilbao, España

El significado petrogenético de la epidota magmática ha sido objeto de discusión en estos últimos tiempos. Su presencia en rocas graníticas ha sido interpretada bien como indicadora de niveles de intrusión relativamente profundos (Zen y Hammarstrom, 1984), bien como indicativa de mecanismos de transporte del magma suficientemente rápidos como para impedir su completa reabsorción (Brandon *et al.*, 1996). Asociados al granitoide sincinemático de Guitiriz, se han encontrado una serie de cuerpos máficos, que presentan evidencias de haber sufrido procesos de hibridación con el granito que los engloba. Las rocas máficas consisten fundamentalmente en plagioclasa, biotita, epidota, titanita, hornblenda y allanita incluídas en una matriz cuarzo-feldésptica de grano fino parcialmente recristalizada. En el presente trabajo se describen evidencias, tanto texturales como mineralógicas, que apuntan a un origen magmático para las epidotas estudiadas. Entre las evidencias texturales cabe reseñar: (1) la marcada zonación de las epidotas con núcleos ricos en allanita; (2) la presencia de bordes idiomórficos en contacto con biotita y, por contra, contactos mirmequíticos con plagioclasa; (3) los indicios de reacción entre la epidota y la hornblenda; (4) la presencia de epidota en rocas con clara textura ígnea y evidencias de flujo magmático, y (5) la ausencia de alteración de la plagioclasa y de la biotita que excluyen la hipótesis de formación de la epidota por reacción subsolidus.

Por otro lado, Tulloch (1986) propuso que el contenido en molécula de pistachita ($Ps = Fe^{3+} / (Fe^{3+} + Al)$) puede ser utilizado para diferenciar entre epidotas magmáticas, metamórficas y de alteración (subsólidas). Según este autor, las epidotas de origen magmático presentan valores de Ps entre 25 y 29. La composición media de las epidotas de Guitiriz es de Ps_{26} , lo cual también apunta hacia el origen magmático de las mismas.

Con objeto de establecer las condiciones de intrusión de las rocas máficas se han aplicado los geobarómetros usuales empíricos y experimentales (cf. Hammarstrom y Zen, 1986; Hollister *et al.*, 1987; Schimdt, 1992, etc) basados en la relación existente entre la presión y el contenido en Al-total del anfíbol coexistente. Así mismo, se ha utilizado el equilibrio $2Ab + 2An + Phl + Tr = 2Parg + 6Qz + Kfs$ (cf. Ague, 1997) en combinación con los datos de temperatura para el equilibrio anfíbol-plagioclasa (Holland y Blundy, 1994). Los resultados obtenidos indican condiciones de emplazamiento en torno a 700 °C y 2.5 kbar y, en cualquier caso, todos los valores se sitúan por debajo de 5 kbars, que es el límite inferior de estabilidad de la epidota magmática determinado experimentalmente para condiciones de saturación en agua y con una fugacidad de oxígeno tamponada por NNO para un magma de composición tonalítica (Schmidt y Thompson, 1996).

Los datos obtenidos a partir de la aureola de contacto durante la intrusión del granitoide sincinemático de Guitiriz confirmarían las condiciones de presión calculadas. Arenas (1991) estimó que las máximas condiciones de presión y temperatura alcanzadas durante D_3 en las proximidades de Guitiriz debieron ser de 600 °C y 5 kbar. Por otra parte, si tenemos en cuenta que el granitoide de Guitiriz es sincinemático con respecto a D_2 (Aranguren *et al.*, 1996), fase retrometamórfica con disminución progresiva de las condiciones P-T (Arenas, 1991), es posible concluir que las condiciones de presión en el momento de la intrusión, en ningún caso debieron superar los 5 kbar.

La presencia de epidota magmática en Guitiriz, no parece indicar, por tanto, un nivel de intrusión profundo. Por el contrario, sería coherente con la hipótesis de un mecanismo rápido de transporte del magma a través de fracturas, mecanismo de emplazamiento propuesto por Aranguren *et al.* (1996) para el conjunto del granito, con una fuerte anomalía gravimétrica positiva justo en el área en que se localizan las rocas básicas. Esta anomalía podría corresponder a una fractura en un régimen extensional que habría permitido el ascenso del magma básico de una manera lo suficientemente rápida como para impedir la completa reabsorción de la epidota.

Este trabajo ha sido financiado mediante el Proyecto UPV-130.310-EB 034/96.

Referencias

- Ague, J. J. (1997): *Geology*, 25, 563-566.
Aranguren, A., Tubía J.M., Bouchez, J.L. y Vigneresse, J.L. (1996): *Earth. Planet. Sci.*, 139, 165-176.
Arenas, R. (1991): *Tectonophysics*, 191, 347-364.
Brandon A. D., Creaser, R.A. y Chacko, T. (1996): *Science*, 271, 1845-1848.
Hammarstrom, J. M. y Zen, E. (1986): *Am. Mineral.*, 71, 1297-1313.
Hollister L. S., Grissom, G.C., Peters, E. K., Stowell, H. H. y Sisson, V. B. (1987): *Am. Mineral.*, 72, 231-239.
Schmidt, M. W. (1992): *Contrib. Mineral. Petrol.*, 110, 304-310.
Schmidt y Thompson (1996): *Am. Mineral.*, 81, 462-474.
Tulloch, A. J. (1986): *Geology*, 14, 187-188.
Zen, E. y Hammarstrom, J. M. (1984): *Geology*, 12, 515-518.

RESIDENCIA DE ELEMENTOS TRAZA EN ROCAS MÁFICAS DE ALTA PRESIÓN: UN ESTUDIO DE ECLOGITAS Y ANFIBOLITAS DEL COMPLEJO NEVADO- FILÁBRIDE POR LA-ICP-MS.

José F. Molina (1,2) y Pilar Montero (3)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Fuentenueva s/n 18002 Granada (España)

(2) Dipartimento di Scienze della Terra. Botticelli, 23.20133 Milán (Italia)

(3) Centro de Instrumentación Científica. Edif. Mecenás. Campus Fuentenueva, Univ. Granada.

Dada la importancia que tiene la distribución de elementos traza en fases minerales mayores y accesorias para comprender los procesos petrogenéticos que tienen lugar en el manto y en la corteza inferior, se han efectuado un gran número de estudios para determinar los contenidos en elementos traza de fases minerales en granulitas, migmatitas, eclogitas mantélicas, piroxenitas y peridotitas (e.g. Zindler y Jagoutz, 1988; Caporuscio y Smyth, 1990; Mazzuccheli *et al.*, 1992a, b; Bea *et al.*, 1994; Bea, 1996). Sin embargo, hay pocos estudios en eclogitas de baja temperatura (e.g. Thoni y Jagoutz, 1992; Messiga *et al.*, 1995), a pesar de que el conocimiento de la residencia de elementos traza en estos litotipos es de gran interés para caracterizar la composición de los fluidos y/o fundidos generados en la litosfera subducente de áreas compresivas.

Con el objetivo de aportar datos sistemáticos de la residencia de elementos traza en rocas máficas de alta presión y comprender los mecanismos que controlan su distribución, han sido estudiados por LA-ICP-MS granate, anfíbol, clinopiroxeno, epidota, paragonita y fengita de eclogitas y anfibolitas del complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas, SE de España). Este complejo metamórfico de alta presión presenta rocas máficas formadas a temperaturas de unos 550°C, próximas a la transición eclogita-anfibolita (Molina y Poli, 1998), por lo que representa un buen ejemplo de estos regímenes metamórficos.

Los resultados más importantes obtenidos a partir de este estudio son los siguientes:

1) La distribución de elementos traza, excepto Nb, Ta y Zr, está controlada por las fases minerales mayoritarias, con Rb y Cs concentrados en paragonita y fengita, Li en clinopiroxeno, Ba en paragonita, Sr en epidota y fengita, LREE, Th y U en epidota y HREE e Y en granate. Estos resultados contrastan con rocas de alto grado, en las que la distribución de REE, Y, Th y U está controlada por las fases minerales accesorias (Bea, 1996).

2) Comparado con rocas ígneas y rocas de alto grado, los contenidos en REE de anfíboles y clinopiroxenos de las rocas estudiadas son bajos, debido a la presencia de granate y epidota que presentan una alta afinidad por HREE y LREE, respectivamente.

3) En relación a otros ambientes metamórficos e ígneos, la fugacidad de oxígeno en las asociaciones estudiadas es relativamente alta. Estos valores elevados influyen de manera importante sobre la razón Eu/Eu^* de clinopiroxeno y epidota, de tal forma que en relación a los

valores presentados por estas fases minerales en sistemas ígneos o metamórficos de alto grado (e.g. Bea, 1996), Eu/Eu^* aumenta en el clinopiroxeno y disminuye en la epidota.

Referencias

- Bea, 1996. *J. Petrol.*, 37: 521-552.
Bea *et al.*, 1994. *Chem. Geol.*, 117: 291-312.
Caporuscio y Smyth, 1990. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 105: 550-561.
Mazzuchelli *et al.*, 1992a. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2371 -2385.
Mazzuchelli *et al.*, 1992b. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 2363-2370.
Messiga, *et al.*, 1995. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 59-75.
Molina y Poli, 1988. *J. Petrol.*, 39: en prensa.
Thoni y Jagoutz, 1992. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 347-368.
Zhil'dler y Jagoutz, 1988. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 319-333

ANÁLISIS TOPOLÓGICO DE LAS TRANSICIONES DE FACIES ENTRE ECLOGITAS, ANFIBOLITAS Y ESQUISTOS AZULES: EQUILIBRIOS SINGULARES EN ASOCIACIONES CON PARAGONITA.

José F. Molina (1, 2) y Stefano Poli (2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Fuentenueva s/n. 18002 Granada (España)

(2) Dipartimento di Scienze della Terra. Botticelli, 23. 20133 Milán (Italia)

La importancia que presenta el desarrollo de equilibrios singulares en sistemas de interés geológico se conoce bastante bien desde Ricci (1951). En ese trabajo se discuten los principios que regulan el desarrollo de equilibrios singulares, estableciéndose dos tipos de singularidades: la primera, denominada tipo m y más importante, está asociada a puntos azeotrópicos, mientras que la segunda, tipo k, aparece relacionada a la intersección de superficies de solvus con "loops" composicionales. Morse (1980, capítulos 16 y 18) analiza de forma detallada la presencia de estos dos tipos de singularidades en sistemas ígneos. La extendida presencia de singularidades en sistemas ígneos está asociada a la gran variabilidad composicional que pueden presentar los líquidos silicatados. Así, la existencia de "barreras térmicas" en estos sistemas implica el desarrollo de equilibrios singulares y su importancia en la petrogénesis de granitos (e.g. sistema kalsilita-sílice, Lindsley, 1966) o de basaltos (e.g. sistemas forsterita-sílice y forsterita-dióxido-sílice, Presnall *et al.*, 1979) ha sido ampliamente discutida. Sin embargo, la importancia e implicaciones de estos equilibrios en condiciones subsolidus no han sido consideradas a pesar de que Korzhinskii (1963) ya analizaba transformaciones azeotrópicas en sistemas subsolidus abiertos. De esta forma, solo recientemente, Connolly y Trommsdorff (1991) y Abart *et al.* (1992) desarrollan la teoría de equilibrios singulares y la aplican a sistemas metamórficos. Sin embargo, hay un gran número de evidencias que sugieren la existencia de equilibrios singulares en un amplio rango de rocas metamórficas. Así, por ejemplo, en metapelitas, Bellèvre *et al.* (1989) demuestran que la inversión que detectan en la partición Fe-Mg entre granate y estauroлита en asociaciones con cianita supone una colinearidad en proyecciones AFM, y por lo tanto, el desarrollo de un equilibrio singular. De la misma forma, Labotka (1987) encontraba inversiones en la partición Fe-Mg entre anfíbol y biotita en sistemas máficos ricos en K, siendo necesario el desarrollo de singularidades.

De esta forma, en sistemas máficos, dada la gran variabilidad composicional que presentan tanto las fases minerales presentes (e.g. granate, anfíbol, clinopiroxeno) como la propia composición del sistema (e.g. Mg-gabros, Fe-basaltos etc), es muy probable el desarrollo de equilibrios singulares. Sin embargo, el análisis de las reacciones singulares que se pueden desarrollar en estos sistemas composicionales con complejas soluciones sólidas resulta difícil de realizar debido a la gran cantidad de topologías posibles (e.g. Zingg, 1995).

En este trabajo, se analizan las posibles complicaciones topológicas que se pueden originar debido al desarrollo de equilibrios singulares en las transiciones eclogita-anfibolita y eclogita-esquistos azules. Para ello, se ha efectuado un estudio las relaciones de fase entre granate,

anfíbol, clinopiroxeno y albíta en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (NCFMASH) saturado en cuarzo, paragonita, clinozoisita y un fluido de composición acuosa, utilizando asociaciones minerales de rocas máficas del complejo Nevado-Filábride y de otros terrenos metamórficos de alta presión. Los balances de masas realizados, así como una revisión efectuada de la partición Fe-Mg entre anfíbol y clinopiroxeno ponen de manifiesto que al menos son posibles dos reacciones singulares en el sistema NCFMASH: (1) clinopiroxeno + paragonita + cuarzo = anfíbol + albíta + clinozoisita + fluido (reacción granate ausente); y (2) anfíbol + clinozoisita = granate + clinopiroxeno + paragonita + cuarzo + fluido (reacción albíta ausente). La reacción singular albíta ausente puede ser importante en la transición eclogita-esquistos azules, mientras que la granate ausente puede controlar la transición eclogita-anfibolita. Las topologías construidas para estas transiciones de facies considerando las dos reacciones singulares indicadas presentan complejos ordenamientos de campos divariantes, equilibrios singulares y reacciones univariantes conjugadas no degeneradas.

Este estudio pone de manifiesto que, como sucede en sistemas ígneos, el desarrollo de equilibrios singulares puede ser también importante en condiciones subsolidus. Una consecuencia importante de la existencia de estos mecanismos reaccionales es que, para una composición dada del sistema, se pueden desarrollar complejas secuencias de asociaciones minerales al variar los parámetros intensivos (e.g. P, T). De esta forma las complicadas relaciones texturales descritas en simplectitas desarrolladas en las transiciones eclogita-anfibolita-esquistos azules (e.g. Messiga y Scambelluri, 1991; Messiga *et al.*, 1992) se pueden deber a la existencia de singularidades y no a complejas trayectorias P-T-t.

Referencias

- Abart *et al.*, 1992. *Am. J. Sci.*, 292, 778-805.
Ballèvre *et al.*, 1989. *J. Petrol.*, 30, 1321-1349.
Connolly y Trommsdorff, 1991. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 108, 93-105.
Korzhinskii, 1963. ID: Vinogradov (ed.), *Chemistry of the Earth's Crust (Volume 1)*. Israel Program for Scientific Translations, 1966. Jerusalem, 62-86.
Labotka, 1987. *J. Petrol.*, 28, 323-354.
Lindsley, 1966. *Carnegie Institution Washington Yearbook* 67, 153-158.
Messiga y Scambelluri, 1991. *J. Met. Geol.*, 9, 93-109.
Messiga *et al.*, 1992. *Lithos* 27, 215-230.
Morse, 1980. Springer-Verlag New York, Heidelberg, Berlin.
Pressnall, *et al.* 1979. *J. Petrol.*, 20, 3-36.
Ricci, 1951. Dover Publications, INC. New York.
Zingg, 1995. *J. Met. Geol.* 13, 431-443.

RELACIONES DE FASE EN SISTEMAS MÁFICOS CON CARBONATO: UN ESTUDIO EXPERIMENTAL EN SISTEMAS MÁFICOS CON FLUIDOS BINARIOS CO₂-H₂O

José F. Molina (1, 2) y Stefano Poli (2)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Fuentenueva s/n. 18002 Granada (España)

(2) Dipartimento di Scienze della Terra. Botticelli, 23. 20133 Milán (Italia)

Se han descrito asociaciones con magnesita y/o dolomita en rocas máficas y ultramáficas equilibradas en condiciones de alta y muy alta presión. Así, dolomita y magnesita pueden aparecer en eclogitas con cianita y/o coesita, eclogitas con ortopiroxeno o websteritas con granate (e.g. Norwegian coesite-province, Smith, 1988; Tauern Window, Holland, 1978; Dabie Mountains, Zhang y Liou, 1994; 1996), mientras que la magnesita también ha sido encontrada en kimberlitas (McGetchin y Besancon, 1973). Zhang y Liou (1996) discuten la importancia que pueden presentar estas fases en el transporte de C a grande profundidades. En cuanto a sistemas ultramáficos, las reacciones que controlan el desarrollo de estas fases carbonatadas se conocen bastante bien y se han efectuado un gran número de trabajos experimentales que ponen de manifiesto que la magnesita es estable a presiones más altas que la dolomita (e.g. Wyllie, 1977, 1978). Sin embargo, en sistemas máficos, las relaciones de fase aun no han sido estudiadas. Por lo tanto, con el objetivo de comprender mejor las relaciones de fase subsolidus en eclogitas con carbonato, se efectuó un estudio experimental en el sistema NCFMAS-COH. Los experimentos se realizaron con un pistón de tipo single stage en el Laboratorio de Petrología Experimental del Dipartimento di Scienze della Terra (Universidad de Milán, Italia). Las condiciones de presión y temperatura de los experimentos varían entre 12 y 20 kbar y entre 665 y 730°C, mientras que la fugacidad de oxígeno se fijó con el tampón Ni-NiO (NNO). Con el objetivo de obtener datos en un amplio rango composicional, se emplearon tres composiciones máficas distintas: un Mg-basalto, un Fe-basalto y un basalto con una razón Fe/Fe+Mg intermedia. Como material de partida se utilizaron mezclas de gel y gérmenes de tremolita y piropero naturales y almandino sintético en proporciones 9:1. La fase fluida en el sistema COH fue generada utilizando entre un 10 y 20 %, en peso de ácido oxálico dihidrato (AOD), aunque en algunos experimentos se emplearon contenidos más bajos (entre el 2 y el 7 % en peso) para analizar como varían las asociaciones minerales sintetizadas con la proporción de AOD en el sistema. Bajo condiciones oxidantes (i.e. valores de f_{O_2} próximos a los del tampón NNO, Holloway *et al.*, 1968; Rosenbaum y Slagel, 1995), el AOD se descompone según la reacción: $H_2C_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + H_2$, por lo que los experimentos realizados pueden modelizar sistemas máficos en equilibrio con fluidos constituidos por H₂O y CO₂, que son las especies más abundantes encontradas en fluidos naturales.

En las tres composiciones empleadas, la asociación granate + onfacita que suele aparecer a 16 kbar en experimentos saturados en H₂O (e.g. Poli, 1993), es reemplazada por un gran campo de fase con asociaciones anfíbol + granate + carbonato (ACG). A presiones inferiores a 16 kbar, la asociación AGC puede presentar plagioclasa rica en albita, que es reemplazada por paragonita

y/o cianita al aumentar la presión. La onfacita aparece en las composiciones más ricas en Fe a 18 y/o 20 kbar. En los experimentos a presiones inferiores a 16 kbar, solo aparece un carbonato (calcita o dolomita) en la AGC, mientras que a presiones más altas magnesita + dolomita coexisten en experimentos con contenidos altos en AOD, y aragonito en aquellos con contenidos bajos (2-7 % en peso de AOD).

Con el objetivo de comprender las reacciones que controlan la composición y abundancia de las fases minerales presentes en los experimentos se efectuaron balances de masas por mínimos cuadrados no lineales, en los que se calculaban simultáneamente la abundancia de las fases condensadas y el fluido y el $X(\text{CO}_2)$ en el fluido. Los cálculos ponen de manifiesto que el $X(\text{CO}_2)$ del fluido disminuye con la presión debido a que se produce una fuerte disminución de la abundancia del anfíbol y un aumento de la del carbonato.

En conclusión, los resultados más relevantes de este estudio experimental son los siguientes: 1) Como podría ser esperado, la presencia de H_2O y CO_2 en el sistema causa el desarrollo de asociaciones con carbonatos e hidratos en equilibrio con fluidos $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. 2) Sin embargo, la relación entre la actividad de H_2O en fluido y la estabilidad de los hidratos no es obvia. Así, los experimentos sugieren que la presencia de calcita o dolomita afecta a la estabilidad del clinopiroxeno en mayor grado que a la del anfíbol. 3) Los fluidos generados por las reacciones de devolatilización que tienen lugar entre las fases coexistentes se enriquecen en H_2O al aumentar la presión. 4) Como sucede en sistemas ultramáficos, la composición del carbonato depende fuertemente de la presión, de tal forma que para composiciones con contenidos moderados en AOD, aparecen en orden creciente de presión: calcita, dolomita y dolomita + magnesita.

Referencias

- Holland, 1978. *J. Geol.* 87, 1-27.
Holloway *et al.*, 1968. *J. Geophys. Res.* 73, 6598-6600.
McGetchin y Besancon. 1973. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 18, 408-410.
Poli, 1993. *Am. J. Sci.* 293, 1061-1107.
Rosenbaum y Slagel, 1995. *Am. Min.* 80, 109-114.
Smith, 1988. in Smith ed, *Eclogites and eclogite-facies rocks* 1-206.
Wyllie, 1977. *J. Geol.*, 85, 187-207.
Wyllie, 1978. *J. Geol.*, 86, 687-713.
Zhang y Liou, 1994. *Am. Min.* 79, 397-400.
Zhang y Liou, 1996. *Am. Min.* 81, 181-186.

ALOFANA EN LA ZONA DE ALTERACIÓN SUPERGENICA DE LAS VETAS SILÚRICAS FOSFATADAS DE SANTA CREU D'OLORDA (BARCELONA, ESPAÑA)

M.C. Moro, M.L. Cembranos y A. Fernández

Dpto. de Geología, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca

En el contexto de las investigaciones metalogénicas realizadas sobre las mineralizaciones exhalativas-sedimentarias de fosfatos, asociadas a los materiales silúrico-devónicos de la Península Ibérica, se describen las características mineralógicas y geoquímicas de los materiales alofánicos localizados en las zonas de alteración supergénica de las vetas fosfatadas de Santa Creu d'Olorda, en la provincia de Barcelona, estudiadas previamente por Melgarejo (1992) y Camprubí *et al.* (1994). Los resultados obtenidos se han comparado con los publicados por Pérez del Villar *et al.* (1992) para la alofana encontrada en la zona de alteración supergénica de las minas de barita de Vide de Alba y San Blas en la provincia de Zamora.

Las muestras alofánicas estudiadas tienen una estructura masiva, vítrea y una coloración azul, amarillo y ocre en función principalmente de sus contenidos en oxi-hidróxidos de Fe. Bajo el microscopio de polarización, la alofana presenta una textura coliforme con abundantes microfracturas concoideas de retracción, un índice de refracción muy bajo y es isótropa. Asociados a ella se identifican trazas de cuarzo, goethita y minerales fosfatados en las microfracturas. Las observaciones mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM), con espectrómetro de energía dispersiva acoplado (EDX), han puesto de manifiesto el carácter amorfo de la alofana y su composición química semicuantitativa al igual que la de los otros minerales acompañantes.

La caracterización geoquímica de las muestras estudiadas se realizó por el análisis químico de las disoluciones obtenidas mediante el ataque ácido ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_3\text{BO}_3$) y básico (NaOH 0,5 M) de la muestra total. Este último método (Hashimoto y Jacson, 1960) fue utilizado por la dificultad de obtener muestras de alofana pura por técnicas físicas. En estas soluciones se determinaron los elementos mayores por ICP y los elementos traza por Fluorescencia de RX.

El estudio combinado por DRX, ATD-TG e IR de la muestra total y del residuo insoluble de la digestión alcalina permitió identificar los siguientes minerales: Muestra total: alofana y trazas de hidroxilapatito, fosfato amorfo Al (Ca), cuarzo y goethita. Residuo insoluble: hidroxilapatito, fosfato amorfo de Al (Ca) y trazas de cuarzo y goethita.

De los resultados analíticos obtenidos destacan en primer lugar, la proporción de alofana en las muestras estudiadas, deducida de la proporción de muestra soluble en la digestión alcalina, que varía de 34,76% a 51,95%, y las relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con valores de 1,19 a 2,23 correspondientes a composiciones de alofanas ricas en Si (Parfitt, 1990). Y en segundo lugar, las cantidades tan significativas de hidroxilapatito y de fosfato amorfo de Al (Ca).

Estos minerales, por sus propias relaciones texturales y con la alofana, se formaron después que ella y la fase amorfa antes que la cristalina. Estas observaciones están de acuerdo con

Boskey y Posner (1976) que mantienen que la precipitación del hidroxilapatito está siempre precedida por la formación de un precursor amorfo.

Y por último, teniendo en cuenta la corta vida de la alofana, el proceso de formación de este mineral y sus asociados se puede considerar un fenómeno reciente, originado bajo condiciones climáticas similares a las presentes, aunque probablemente más húmedas. Se asume que la alteración supergénica de las vetas fosfatadas y las rocas encajantes, pizarras negras con niveles de sulfuros (Llandovery-Wenlock), son la fuente del Al, Si, P y Ca necesarios para la formación de la alofana, el hidroxilapatito y el fosfato amorfo de Al (Ca) asociados. Este proceso de alteración ha sido producido bajo condiciones ácidas, debido a la oxidación supergénica de los sulfuros existentes en las rocas encajantes.

Agradecimientos: Este trabajo se ha realizado en el marco de los Proyectos de Investigación N° SA 27/96 y N° SA 54/97 de la Junta de Castilla y León.

Referencias

- Boskey, A.L. y Posner, A.S. (1976). *J. Phys. Chem.* 80, 40-45.
Camprubí, A., Costa, F. y Melgarejo, J.C. (1994). *Bol. Geol. Min.* 105-5, 444-453.
Hashimoto, I. y Jackson, M.L. (1960). *Clays Clay Miner.* 7, 102-113.
Melgarejo, J.C. (1992). *Memorias ITGE*, 103, 605 pp.
Parfitt, R.L. (1990). *Aust. J. Soil Res.* 28, 343-360.

MINERALOGIA Y GEOQUIMICA DE LOS CHERTS SILURICO-DEVONICOS DEL SINFORME DE ALCAÑICES (ZAMORA, ESPAÑA)

M.C. Moro, A. Fernández y M.L. Cembranos

Dpto. de Geología, Universidad de Salamanca, 37008 Salamanca

En el marco de las investigaciones metalogénicas llevadas a cabo sobre las mineralizaciones exhalativas-sedimentarias de Fe, Mn, Ba, P y sulfuros de metales base asociadas mayoritariamente a los niveles silíceos silúrico-devónicos del Sinforme de Alcañices, se describen las características mineralógicas y geoquímicas de estas rocas silíceas con objeto de discutir el origen, los procesos de formación y el contexto geodinámico en el que se formaron, comparándolo con el establecido en base a las características metalogénicas de las mineralizaciones (Moro *et al.*, 1994, Moro *et al.*, 1997), a la naturaleza del volcanismo existente (Ancochea *et al.*, 1988) y a las características estratigráficas y estructurales de los materiales del Sinforme (González Clavijo, 1998).

El Sinforme de Alcañices está situado en la región centro-occidental de la provincia de Zamora y pertenece geológicamente a la Zona Centro Ibérica. La serie silúrico-devónica de esta región está constituida por una alternancia de pizarras verdes, areniscas, grauvacas, cuarcitas, cherts, tobas, pizarras negras y vulcanitas ácidas y básicas. En ella, González Clavijo (1998) diferenció dos secuencias estratigráficas: Fm. Manzanal del Barco (Llandovery-Ludlow) y Fm. Rábano (Silúrico basal-Devónico medio).

Las muestras estudiadas se tomaron en distintos afloramientos, un total de 12, seleccionadas por su distribución regional, rocas asociadas y por su situación litoestratigráfica en las columnas correspondientes. Presentan una estructura compacta, masiva o débilmente bandeada debido a la presencia de lechos milimétricos interestratificados de pizarras silíceas y carbonosas. Mineralógicamente están constituidas por cuarzo microcristalino como componente esencial y moscovita-ilita, clorita, carbonatos, pirita, rutilo, óxidos de Fe y Mn y restos de posibles radiolarios silicificados como accesorios. Variscita-(strengita), crandallita, apatito, turquesa, xenotima, monacita-(La), monacita-(Nd), barita y materia carbonosa son otros de los componentes localmente importantes.

Para caracterizar geoquímicamente estas rocas se han analizado 53 muestras por ICP-MS (elementos mayores, traza y tierras raras). Con los datos obtenidos se han realizado la matriz de coeficientes de correlación y el análisis de componentes principales (ACP) deduciéndose los factores o asociaciones de elementos principales que ayudan a explicar el comportamiento geoquímico de estas rocas y que representan a las siguientes fases minerales: cuarzo; óxidos de Fe (Cr, Zn, Sr, Ni, Co y Ag); óxidos de Mn (Ni, Co, Au y As); fosfatos (Ca, Al, Fe, Sr, Sc, Y, U, Th y Pb); aluminosilicatos de K y de Mg-Fe: moscovita-ililita y clorita (Cu, V, Sc, Ba, U, Th, As y Zr); materia carbonosa y sulfuros (Fe, Cr, Ni, Ag, As, Br y Sb).

Por otra parte, considerando los contenidos en TiO_2 de las muestras analizadas, indicativo de la influencia clástica en la formación de un sedimento (Sugisaki, 1984), se observa que la mayoría de ellas presentan un contenido inferior a 0.05%, como parece ocurrir en los cherts de origen hidrotermal. En este mismo sentido, si se considera el valor medio de la relación $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn})$ (Böstrom *et al.*, 1969) o bien, la representación triangular $\text{Al}/\text{Fe}/\text{Mn}$ (Adachi *et al.*, 1986) se llega a una conclusión semejante.

Finalmente, y a la vista de los espectros de distribución de T.R. en los cherts estudiados, se puede decir que un grupo mayoritario presenta anomalía negativa en Ce, con valores de 0,30 a 0,60 y otro, muy minoritario, de 0,90 a 1,20. En consecuencia, estas rocas silíceas podrían haberse formado en un medio marino abierto en el primer caso y en el segundo, costero de un margen continental (Shimizu y Masuda, 1977; Rangin *et al.*, 1981; Murray *et al.*, 1991), a partir del SiO_2 aportado a la cuenca por soluciones hidrotermales canalizadas a través de fracturas.

Agradecimientos: Este trabajo se ha realizado en el marco de los Proyectos de Investigación N° SA 27/96 y N° SA 54/97 de la Junta de Castilla y León.

Referencias

- Adachi, M., Yamamoto, K. y Sugisaki, R. (1986). *Sedim. Geol.* 47, 125-148.
- Ancochea, E., Arenas, R., Brandle, J. L., Peinado, M. y Sagredo, J. (1988). *Geociencias* 3, 1-2, 23-34.
- Böstrom, K., Peterson, M. M., Joensuu, O. y Fisher, D. (1969). *Mar. Geol.* 7, 427-447.
- González Clavijo, E. J. (1998). Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca. 330 p.
- Moro, M. C., Pérez del Villar, L. y Cembranos, M. L. (1994). In: Seltmann, Kämpf y Moller (eds.). *Metallogeny of Collisional Orogens*. Czech Geological Survey. Prague. 376-382.
- Moro, M. C., Pérez del Villar, L. y Cembranos, M. L. (1997). In: Ramos-Millán, A. y Bustillo, M. A. (eds.). *Siliceous Rocks and Culture*. Universidad de Granada. España. 13-32.
- Murray, R. W., Buchholtz ten Brink, M. R., Gerlach, D. C., Russ, G. P. y Jones, D. L. (1991). *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1875-1895.
- Rangin, C., Steinberg, M. y Bonnot-Courtois, C. (1981). *Earth Planet. Sci. Letters* 54, 313-322.
- Shimizu, H. y Masuda, A. (1977). *Nature* 266, 346-348.
- Sugisaki, R. (1984). *Jour. Geol.* 92, 235-259.

**BARQUILLITE, $\text{Cu}_2(\text{Cd, Fe})\text{GeS}_4$, A NEW MINERAL FROM
THE BARQUILLA DEPOSIT, SALAMANCA, SPAIN**

A. Murciego (1), M.I. Pascua (2), J. Babkine (3), Y. Dusauso (3),
O. Medenbach (4) and H.J. Bernhardt (5)

(1) Area de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura. 06071 Badajoz

(2) Area de Cristalografía y Mineralogía. Departamento de Geología. Univ. Salamanca. 37008 Salamanca.

(3) Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques. URA CNRS n° 809. Université Henri Poincaré, Nancy I. Faculté des Sciences. BP 239. 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex. France.

(4) Institut für Mineralogie. Ruhr-Universität Bochum. D-44780 Bochum. Germany.

(5) Zentrale Elektronen-Mikrosonde. Ruhr-Universität Bochum. D-44780 Bochum. Germany.

A new mineral of the stannite group, barquillite ($\text{Cu}_2(\text{Cd,Fe})\text{GeS}_4$), has been discovered in the Barquilla Sn-Ge-Cd-Cu-Fe deposit (Murciego *et al.*, 1992; Pascua *et al.*, 1997). It is the Cd-analogue of briartite, $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{GeS}_4$ (Francotte *et al.*, 1965). The name of the new mineral is after the village of Barquilla, locality very close to the deposit where it has been found. The mineral and the mineral name were approved by the Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association (ref. 96-050). Type material is deposited at the Museo Geominero, Madrid, Spain under the catalogue number MGM-3000.

Barquillite exhibits a tabular habit. No crystal forms, cleavages or twinning were optically discernible. It is a rare mineral that occurs as plates, ranging in size from 20 to 50 mm, and rosette-like aggregates of thin (< 20 mm) platy crystals. Barquillite appears as isolated grains within sericite and, more commonly, in contact with tetrahedrite and chalcopyrite, even though it has been found also in association with bornite, mawsonite, stannite, stannoidite, mohite and digenite. It contains tetrahedrite and greenockite inclusions. Due to the small size of this material we cannot supply information about megascopic colour, streak and density. Barquillite is opaque with a metallic luster. This mineral has a micro-indentation hardness of 180-300 Kg/mm², corresponding to a calculated Mohs' hardness of 4 to 4.5. Assuming the empirical formula derived from the electron-microprobe analyses and Z = 2, the calculated density for barquillite is $D_{\text{calc}} = 4.62 \text{ g/cm}^3$ (4 S basis) and 4.59 g/cm^3 (8 atom basis). In reflected light, in air, it is grey with pale violet tint, with very weak pleochroism, very weak bireflectance and very weak anisotropy. The spectral reflectances in the wavelength range 400 to 700 nm were measured in air and immersion oil. The lowest reflectance values are observed at 700 nm, both in air and in oil, and the highest R% values appear in oil at 420 nm and in air at 400-420 nm.

Several grains of this mineral were analyzed with the electron-microprobe. It is composed of S, Cu, Cd and Ge as main elements. Fe, Zn, Mn, Bi and Ag are present in minor and/or trace amounts. The mean of five microprobe analyses gave: Cu 30.31, Cd 22.65, Fe 1.50, Zn 0.08, Mn 0.15, Ge 15.43, Bi 0.22, Ag 0.20, S 29.11, a total of 99.70 wt.%. The average empirical formulae, based on either a 4 S basis or an 8-atom basis are

$(\text{Cu}_{2.098}, \text{Ag}_{0.008})_{2.106} (\text{Cd}_{0.884}, \text{Fe}_{0.118}, \text{Zn}_{0.004}, \text{Mn}_{0.012})_{1.018} (\text{Ge}_{0.932}, \text{Bi}_{0.004})_{0.936} \text{S}_4$ and $(\text{Cu}_{2.084}, \text{Ag}_{0.008})_{2.092} (\text{Cd}_{0.878}, \text{Fe}_{0.118}, \text{Zn}_{0.004}, \text{Mn}_{0.012})_{1.012} (\text{Ge}_{0.926}, \text{Bi}_{0.004})_{0.930} \text{S}_{3.967}$ respectively. The simplified formula is $\text{Cu}_2(\text{Cd}, \text{Fe})\text{GeS}_4$.

Due to the scarcity of the mineral and its minute grain size, standard preparation and X-ray methods were not applicable. After careful microscopic studies, barquillite-rich areas were separated under microscopic control by means of a microdrill. Even for single-crystal areas of suitable size in the polished surface, pure single-phase separates could not be obtained. This is due to the platy habit of the crystals and thus contamination of the sample by other underlying minerals. Subsequently, these separates have been investigated using Gandolphi-cameras both with 57.3 and 114.7 mm diameter and Ni-filtered CuK α radiation. The X-ray pattern obtained (the strongest lines are, d in Å, $(I)(hkl)$: 3.10(100)(112), 1.92(80)(220), 1.89(70)(204), 1.64(60)(312), 1.60(20)(303,116), and 2.73(10)(200)) is analogous to those of briartite (JCPDS 25-282). Therefore we assume that barquillite is a member of the stannite group (space group I^-42m) and can be described as the Cd-analogue of briartite. The refinement of the lattice parameters leads to $a = 5.45(4)$ and $c = 10.6(1)$ Å for barquillite, on the basis of the 6 lines between $d = 3.10$ Å and 1.60 Å indexed in analogy to briartite.

References

- Francotte, J., Moreau, J., Ottenburgs, R. and Lévy, C. (1965). Bull. Soc. franç. Minéral. Cristallogr., 88, 432-437.
Murciego, A., Pascua, I., Pellitero, E., Babkine, J., Dusausoy, Y. and Gonzalo Corral, F.J. (1992). Actas del III Congreso Geológico de España y XII Reunión de la SEM, 3, 238-242.
Pascua, M.I., Murciego, A., Pellitero, E., Babkine, J. and Dusausoy, Y. (1997). Can. Mineral., 35, 39-52.

GEOQUIMICA DE LAS ROCAS IGNEAS PRECAMBRICAS DE CUDILLERO, ASTURIAS

F. JAVIER NIETO *; CUESTA, A. * y SUÁREZ, O. *

* Dpto. Geología Universidad de Oviedo

Entre los materiales precámbricos del Antiforme del Narcea que afloran en el puerto de Cudillero, Asturias, aparece un conjunto de rocas ígneas que constituyen una secuencia bimodal ácida (volcanogénica) - básica (filoniana), a la que se asocia un pequeño cuerpo intrusivo de naturaleza gabro-diorítica.

Los materiales volcanogénicos, históricamente descritos como porfiroides, presentan criterios de polaridad señalando techo hacia el E; afloran a modo de capas cuya potencia total no supera los 100m, con contactos netos o graduales y direcciones que rondan los 290° / 60°. De naturaleza riolítica y textura porfirítica, presentan una matriz afanítica de tonalidad verdosa sobre la que destacan porfiroclastos (de grano fino-medio) de cuarzo, plagioclasas y en menor proporción feldespato potásico. Parte de estos materiales presentan evidencias que corresponden a lavas coherentes poco transformadas por efecto de deformación y/o metamorfismo, mientras que el resto muestran evidencias de rocas volcanoclásticas (epi y piroclásticas).

Este conjunto está intruido por un cuerpo plutónico de pequeñas dimensiones, que presenta textura intersertal de grano medio-fino. De la paragénesis primaria (probablemente gabroica) se conservan pseudomorfos de plagioclasa albitizados, opacos y apatito acicular; el resto de la mineralogía es secundaria y contiene cuarzo, clorita, biotita, minerales titanados y epidota ocasional.

Atravesando los porfiroides y la diorita con direcciones variables, aparecen diques con escasa potencia (<1m) de aspecto pizarroso, tonalidad oscura y tamaño de grano fino a muy fino. De composición básica (interpretados como primitivos diques basálticos), tienen una paragénesis habitual secundaria: albita, clorita, sericita, cuarzo y opacos, y frecuentemente también calcita y biotita. Petrográficamente se distinguen dos tipos de diques: Tipo I, con textura microlítica, bien intersertal (**Ia**) o de carácter noduloso (**Ib**); y Tipo II con típica textura porfídica.

El conjunto ígneo de Cudillero presenta paragénesis típicas de rocas espilitizadas con albitización de las plagioclasas aunque no se pueden excluir otros procesos de alteración hidrotermal en los estadios tardíos de la evolución magmática. A estos procesos se superpone el metamorfismo hercínico en facies esquistos verdes, cuyo grado viene señalado por la aparición de biotita ferrosa formada a 420°C y 3 kb (Bucher y Frey, 1994). Las características microestructurales evidencian la existencia de una deformación, simultánea con el metamorfismo, poco intensa y de reparto heterogéneo, desarrollada en condiciones metamórficas de muy bajo a bajo grado (300-400 °C; Passchier y Trouw, 1996).

Geoquímicamente las rocas estudiadas manifiestan una clara bimodalidad magmática: los porfiroides se clasifican como riolitas y los diques básicos son andesitas basálticas; la

composición del intrusivo correspondería originalmente a la de un gabro transformado en diorita (Fig.1). Además, hay una buena correlación entre las variedades petrográficas distinguidas y sus contenidos en algunos elementos mayores o trazas: los porfiroides lávicos con contenidos en Zr superiores a los volcanoclásticos (Fig. 3); los diques de Tipo II con mayores contenidos en K_2O (y elementos traza asociados) que los de Tipo Ia (Fig. 1).

Por los contenidos en elementos mayores, los diques básicos parecen poder encuadrarse en una serie con tendencia calcoalcalina aunque con un contenido en FeO algo alto (Fig.2).

La proyección de LREE de las riolitas origina perfiles con pendiente relativamente alta [$(La/Sm)_n = 2.45-3.14$] y marcadas anomalías negativas en Eu ($Eu/Eu^* = 0.06-0.52$), características que evidencian un cierto grado de diferenciación y se asemejan a los obtenidos en rocas ácidas de series calcoalcalinas. Las rocas más básicas también presentan fraccionación continua de LREE [$(La/Sm)_n=2.20-2.57$]; pero comportamiento diferencial en cuanto a la anomalía negativa en Eu, bastante acusada en las andesitas basálticas ($Eu/Eu^*=0.29-0.47$) y prácticamente nula en el dioritoide ($Eu/Eu^*=0.85$); de cualquier modo los perfiles se aproximan a los de las andesitas basálticas corticales aunque relativamente más enriquecidas en REE que estas.

En conjunto las rocas de Cudillero tienen contenidos parejos en REE con marcadas anomalías en Eu, excepto en el dioritoide y fraccionación continua en LREE, por el contrario la fraccionación de HREE es mucho más baja en las rocas básicas [$(Gd/Yb)_n=1.48-1.62$] y prácticamente nula en las riolitas [$(Gd/Yb)_n = 1.09 - 1.40$].

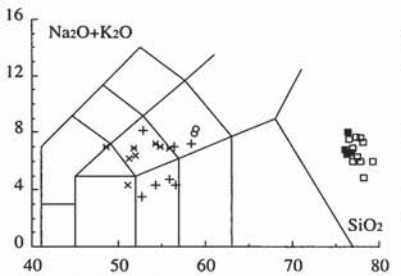


Fig. 1 Clasificación según Le Bas et al (1986).

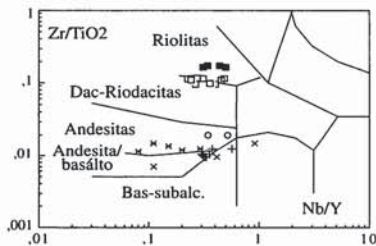


Fig. 3. Clasificación según Winchester & Floyd (1987).

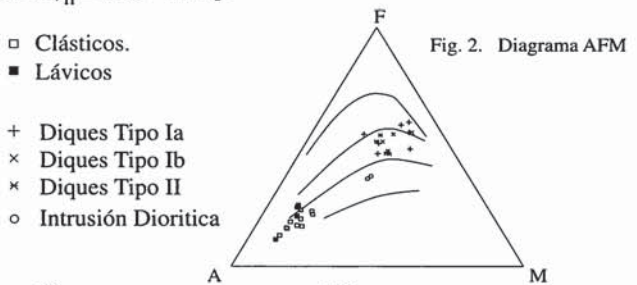


Fig. 2. Diagrama AFM

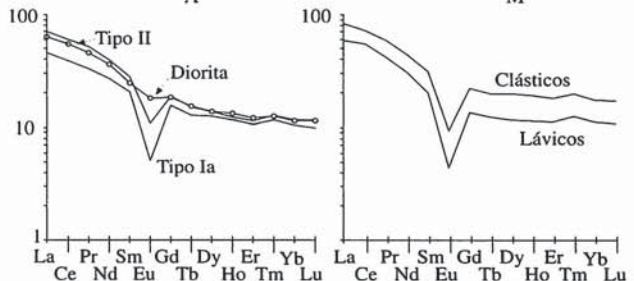


Fig. 5 Espectros de REE. Condrito de (EVENSEN et al., 1976)

Referencias

Bucher, K. y Frey, M. 1994; Springer Berlin Heidelberg New York
 Passchier, C.W. y Trouw, R.A.J. 1996; Springer-Verlag. 289 pp

**REINTERPRETING U/Pb MULTI-GRAIN ZIRCON AGES BY
CATHODOLUMINESCENCE BASED ION-MICROPROBE (SHRIMP) DATA.
SOME EXAMPLES FROM THE IBERIAN MASSIF.**

Ordóñez Casado B. and Gebauer D.

The cathodoluminescence (CL) technique is an indispensable tool for ion-microprobe dating as it gives important information on the internal structure of zircons. Depending on the CL-intensity, also related to the U content of zircon, distinct growth bands, often oscillatory, or different non-planar patterns can be distinguished. These represent different episodes of magmatism, erosion, cataclasis, recrystallization, overgrowths, etc.. Based on such distinct zircon domains SHRIMP analyses were carried out. The data imply that some of the previously published U-Pb zircon ages for the Iberian Massif need revision.

1) Effect of inherited Pb component

Previous conventional U/Pb zircon data of the granite of the Santa Ana La Real in the Pulo do Lobo domain (Ossa Morena zone) yielded an age of $379 + 35 - 21$ Ma (upper intercept, Schäfer 1990). The SHRIMP ages on the magmatic domains, however, yield an age of 328 ± 11 Ma. Taking into account the different CL features, the conventionally obtained age is explained by mixing inherited, older cores with 328 Ma old magmatic domains. This Visean age is now in agreement with stratigraphic constraints, as post-collisional granitoids intrude Upper Devonian-Lower Carboniferous sediments (Apalategui *et al.* 1984) at the southern limit of the OMZ.

The protolith formation of the Ahillones granite within the Ossa Morena zone was reported to be 585 ± 5 Ma (upper intercept age, Schäfer 1990). However, CL-SHRIMP data indicate that 552 ± 10 Ma is the age of the granite. Again, the presence of some inherited lead in cores has to be inferred for the multi-grain conventional analyses that could be avoided using the CL-based ion-microprobe technique. The 552 Ma age gives a better and geodynamically more reasonable date for the pre- to syn-collisional calc-alkaline magmatism during the Cadomian orogeny.

2) Effect of metamorphism

The age of the high pressure metamorphism in the eclogites within the Cabo Ortegal complex was interpreted to be Silurian (Peucat *et al.* 1990). SHRIMP data indicate that this age is too young for representing the protolith formation and too old for representing the metamorphic age. SHRIMP-CL data reveal the presence of distinct episodes of crystallisation and overgrowth. The magmatic domains yielded an Early Ordovician age and the metamorphic rims yield a Middle Devonian age (Ordóñez *et al.* 1995, 1996), suggesting a single HP-loop at that time. The previously proposed HP metamorphic overprint at 480 Ma and a second HP event in the Silurian can not be supported by the SHRIMP results.

Multi-grain analyses for the Ribera del Fresno orthogneiss (Badajoz-Córdoba shear belt) yielded an upper intercept age of $632 + 192 - 74$ Ma (Schäfer 1990) interpreted as emplacement age of the granitic precursor. SHRIMP-ages yield a protolith age of 475 ± 7 Ma for the oscillatory zoned magmatic domains and an age of metamorphism of 318 ± 17 Ma for some domains. The conventional data imply the presence of inherited zircons or zircon cores - also detected in CL. The 475 Ma age of the peraluminous orthogneiss argues for an Ordovician rifting episode, as commonly found in the European Hercynides. It is at variance with Rb-Sr isochron data interpreted to reflect Silurian protolith formation at 423 ± 38 Ma (García Casquero *et al.* 1985) as well as with the conventional zircon data interpreted to reflect Precambrian peraluminous magmatism.

3) Multi-episodic effects: inherited Pb and Pb loss

The SHRIMP analyses of the euhedrally terminated zircon rims of the Cala porphyry (Ossa Morena zone) yielded an age of 512 ± 8 Ma interpreted as the age of formation of the porphyry. This age is not in agreement with the Early Ordovician age reported by U/Pb multi-grain zircon data (lower intercept age, Schäfer 1990). This reveals the combined effects of inherited cores and post-magmatic Pb loss in the conventional multi-grain data.

Multi-grain analyses on a porphyric rhyolite of Bodonal-Cala (Ossa Morena zone, Schäfer 1990) demonstrated the presence of a very heterogeneous population containing a mixture of differently old zircon components. The age of the volcanics turned out to be 514 ± 9 Ma. A metasomatic event could be dated at 324 ± 6 Ma.

The Bodonal-Cala volcanism was interpreted as synorogenic calc-alkaline, representing the volcanic products at an active continental margin above a SW directed subduction zone (Egufluz 1987). In the absence of further geochemical data, the dated volcanics are interpreted here to be rather late- to post-collisional, and coeval with the formation of anatectic gneiss domes around 520 Ma (Ordóñez *et al.* 1997).

The conventional, multi-grain U-Pb data can, when deviating from the SHRIMP-results, easily be explained by the presence of more than two zircon domains of different ages, e.g. variably old, inherited zircons or zircon domains, protolith zircon domains, metamorphic zircon domains and zircon domains that suffered post-metamorphic Pb loss. All of these domain-types may either yield concordant or discordant U-Pb ages. When analysed conventionally, the multi-grain data yield in some cases complicated discordance patterns or very simple but wrong results. A careful study of the internal structures of the zircons is therefore a prerequisite for reliable age dating. The SHRIMP-data also caution against Rb-Sr whole-rock isochron data, as known for a long time.

References

- Apalategui O, Barranco E, Contreras F, Delgado M, Roldán FJ (1984) *Inst Geol Min Esp*, 100 pp.
- Egufluz L (1987) Ph.D. Thesis Univ. Bilbao, 666 pp.
- García Casquero JL, Boelrijk NAIM, Chacón J, Priem HNA (1985) *Geol Runds* 74/2: 379-384
- Ordóñez Casado B, Gebauer D and Egufluz L (1997) XIV RGOP Vila Real, Abst. 161-164.
- Ordóñez Casado B, Gebauer D, Schäfer HJ, Gil Ibarguchi JI, Peucat JJ (1995) 2nd Int. Workshop on Orogenic Lherzolites and mantle-processes, vol. 1: 44-45
- Ordóñez Casado B, Gebauer D, Schäfer HJ, Gil Ibarguchi JI, Peucat JJ (1996) *Geogaceta*, 20 (2): 489-490
- Peucat JJ, Bernard-Griffiths J, Gil Ibarguchi JI, Dallmeyer RD, Menot RP, Cornichet J, Iglesias Ponce de Leon M (1990) *Tectonophysics*, 177: 263-292
- Schäfer HJ (1990) PhD Thesis ETH-Zürich, 153 pp.

LA MICROMORFOLOGIA Y COMPOSICION GEOQUIMICA DE GRANOS DE ORO DETRITICOS EN LA CORDILLERA DE LA COSTA DE CHILE APLICADAS A SU EXPLORACION MINERA.

Rodrigo ORELLANA (1), Philippe de PARSEVAL (2),
Gérard HERAIL (3), Carlos PALACIOS (1),

(1) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile. Santiago. Chili.

(2) Laboratoire de Minéralogie-UMR 5563, Université Paul Sabatier, 39 Allées Jules Guesde, 31000 Toulouse. France.

(3) ORSTOM, UR Geodynamique, Ressources Min rales et Risques Naturels. 213 Rue La Fayette, 75010 Paris. France.

Los yacimientos primarios de oro son conocidos y explotados en la Cordillera de la Costa de Chile Central; en esta zona existen grandes placeres que fueron trabajados durante la época colonial y en años posteriores. Sin embargo no existen siempre relaciones conocidas entre yacimientos primarios y secundarios y, en los últimos años se han desarrollado investigaciones con el propósito de encontrar nuevos indicios y relacionarlos con fuentes primarias.

La investigación que discutimos se apoya en el hecho de que la forma de los granos de oro, dado la gran maleabilidad de este metal, evoluciona en el transcurso de su etapa supergénica. Esta modificación es función de las características del transporte (agente, material envolvente de los granos de oro durante su transporte) y también de las características del ambiente de "residencia" lo que puede traducirse por la aparición de micromorfolog as identificables (figuras de corrosión por ejemplo). Esta evolución va a la par con transformaciones geoquímicas que se traducen en la aparición de una aureola más o menos continua pero de espesor reducida (menor de 50 micras), de pérdida de plata principalmente pero también de cobre mientras que en el núcleo de la partícula la composición original se conserva. Por lo tanto, el análisis conjugado de la morfología y de la geoquímica de los granos de oro puede ser utilizado para reconstituir el itinerario seguido por granos de oro en el transcurso de su residencia en el ambiente supergénico y caracterizar su fuente. En una fase de exploración este método complementa los datos de la prospección geoquímica. Esta última indica la presencia de anomalías en superficie y se asume que le relación con la mineralización primaria fuente es directa lo que no es siempre el caso.

La zona estudiada, Antena, ubicada en la Cordillera de la Costa cerca de Valparaíso contiene los placeres de Marga trabajados por Pedro de Valdivia y cuyo origen se desconoce. En la actualidad es objeto de exploraciones modernas para localizar mineralizaciones primarias. El substrato corresponde a los granitos jurásicos del Batolito de la Costa erosionado por una densa red dendrítica de valles pocos profundos separados por interfluvios convexoc ncavos cubiertos por alteritas y suelos rojos de potencia variable, con remanentes de terrazas fluviales ampliamente explotadas. Las cárcavas ponen en afloramiento, en escasas oportunidades, la roca meteorizada pero casi nunca la roca in situ.

El esfuerzo metodológico se abocó a proponer criterios de individualización de transportes cortos (inferiores a 50 metros, comprendidos entre 50 y 300 metros). Los criterios para transportes kilométricos están ya determinados y son menos interesantes en cuanto a prospección minera. De este modo pudieron ser localizados varios blancos.

DESARROLLO DE UN MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS MAYORES, TRAZA Y TIERRAS RARAS MEDIANTE ICP DE EMISIÓN ATÓMICA

L. A. Ortega y M. Menéndez

Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Aptdo. 644, Bilbao 48080, España

La espectrometría de emisión atómica mediante plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) presenta algunas ventajas sobre otras técnicas analíticas ampliamente utilizadas en geología (fluorescencia de rayos-x, absorción atómica, activación neutrónica,...) como son la alta sensibilidad, la casi total ausencia de efectos matriz y la amplia capacidad de análisis multielemental. Estas características permiten la determinación de un gran número de elementos independientemente de su intervalo de concentración en tiempos relativamente cortos. Este tipo de ventajas analíticas ha hecho de la técnica ICP-AES una de las más empleadas en geoquímica (Thompson y Walsh, 1983; Jarvis y Jarvis, 1992).

En este trabajo se describe un método que permite la determinación rápida de elementos mayoritarios y traza, así como un procedimiento sencillo para la separación de los lantánidos, el cual presenta algunas ventajas sobre métodos comparables utilizados en otros laboratorios. Para las determinaciones se ha empleado un espectrometro ARL 3410 Minitorch™. En la preparación de las muestras se han seguido dos protocolos diferentes según los elementos que se desee determinar: (i) para elementos mayoritarios y elementos traza, y (ii) para tierras raras.

Para elementos mayoritarios y elementos traza se pesa en una cápsula de porcelana 250 mg de muestra mezclada con 1250 mg de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, se transfiere a un crisol de Pt que contiene 2-3 gotas de LiBr y se funde en una perladora Claisse Fluxy™. El fundido se vuelca sobre un vaso de precipitado que contiene 100 ml de 1M HNO_3 y se agita durante 10-15 minutos con una barra magnética. Las líneas analíticas han sido barridas de forma secuencial, realizándose tres barridos para cada una. Cada barrido consiste en 9 lecturas centrado en el pico, con pasos de 2 pm y 500 ms de tiempo de integración. Para la determinación de los elementos mayoritarios se han tomado en la calibración dos puntos altos, empleándose los materiales de referencia JG-2 (Si, Al, Na y K) del GSJ (Japón) y MGR-1 (resto de elementos) del CCRMP (Canadá), preparados de la misma forma que las muestras incógnita. En la determinación de los elementos traza se utilizó el material de referencia BE-N del CRPG (Nancy) como punto alto. Para el punto bajo se ha empleado una disolución de 1250 mg de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en 100 ml de 1M HNO_3 , tanto en la determinación de los elementos mayoritarios como en la de los traza, que representa el blanco de cada muestra.

Para la determinación de las tierras raras se pesa 1g de muestra y 2g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en una cápsula de porcelana, realizándose la fusión igualmente en un crisol de Pt. El fundido se vuelca sobre 100 ml de 1M HNO_3 que contiene 10 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y se agita durante 20-30 minutos con una barra magnética. La disolución se carga sobre una columna de intercambio catiónico de 20 mm de diámetro interno que contiene 40 ml (en H_2O) de resina AG50 X8, 200-

400 mesh, preacondicionada con 25 ml 1M HNO₃ que contiene 100 g l⁻¹ de ácido oxálico. La mayoría de los elementos, especialmente Fe y Al se eluyen con 70 ml de 2M HNO₃ que contiene 100 g l⁻¹ de ácido oxálico. Los elementos alcalinotérreos (Ca, Mg, Sr, Ba) y el ácido oxálico intersticial se eluyen con 300 ml de 2M HNO₃ puro, y las tierras raras se eluyen con 250 ml de 5M HNO₃, que se recogen en vasos de precipitado Pyrex. Esta cantidad se lleva a sequedad durante una noche y se retoman en 1M HNO₃ enrasando a 25 ml en un matraz aforado.

Para determinar las tierras raras, las líneas analíticas han sido barridas de forma secuencial, realizándose cinco barridos para cada una. Cada barrido consiste en 9 lecturas centrado en el pico, con pasos de 2 pm y 400 ms de tiempo de integración. Para cada medida se toma el valor alto del pico, restando el fondo y realizándose la corrección de interferencias con otros lantánidos. El cálculo de las interferencias se ha determinado mediante la medición de soluciones monoelementales de 10 µg l⁻¹. La calibración de las líneas se ha realizado utilizando una solución de tierras raras preparada a partir de disoluciones de Aldrich 1000 µg ml⁻¹.

En la Tabla 1 se presenta un ejemplo de la correspondencia de los resultados para los elementos determinados con respecto a los valores aceptados para diferentes materiales de referencia.

Tabla 1: Contenidos en elementos mayoritarios de materiales de referencia.

Valores determinados

Muestra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
DR-N	52.74	1.03	18.64	9.64	4.30	0.21	6.88	2.89	1.72
GS-N	64.58	0.61	14.61	3.26	2.06	0.05	2.41	3.75	4.83
JG-2	76.25	0.04	12.38	0.92	0.04	0.02	0.84	3.23	4.67
JR-3	72.78	0.20	12.30	4.40	0.04	0.08	0.10	4.63	4.38
MA-N	68.12	0.01	17.99	0.45	0.05	0.04	0.55	6.04	3.23
MGR-1	39.65	3.95	9.12	18.53	14.21	0.17	14.83	0.75	0.17
RGM-1	72.02	0.25	13.84	1.80	0.27	0.04	1.11	4.13	4.34

Valores de referencia

Muestra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
DR-N	52.85	1.09	17.52	9.701	4.40	0.22	7.05	2.99	1.70
GS-N	65.80	0.68	14.67	3.754	2.30	0.056	2.50	3.77	4.63
JG-2	76.83	0.044	12.47	0.97	0.037	0.016	0.70	3.54	4.71
JR-3	72.48	0.21	12.10	4.75	0.05	0.085	0.09	4.68	4.33
MA-N	66.60	0.01	17.62	0.475	0.04	0.04	0.59	5.84	3.18
MGR-1	39.12	3.77	8.47	17.94	13.55	0.17	14.70	0.74	0.18
RGM-1	73.45	0.267	13.72	1.911	0.275	0.036	1.15	4.07	4.30

Este trabajo ha sido financiado mediante el Proyecto UPV-130.310-EB 034/96.

Referencias

- Jarvis, I. y Jarvis, K.E. (1992) A handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry, Blackie, Glasgow-London
 Thompson, M. y Walsh, J.N. (1983) Chem.Geol. 95, 1-198.

ANÁLISIS ISOTÓPICO DE ALTA PRECISIÓN MEDIANTE TÉCNICAS DE EVAPORACIÓN TOTAL. POSIBILIDADES ANALÍTICAS DEL FINNIGAN MAT 262 EQUIPADO CON 8 CAJAS DE FARADAY

L. A. Ortega, M. Menéndez y J.I. Gil Iburguchi

Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Aptdo. 644, Bilbao 48080, España

La reciente adquisición por el departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad del País Vasco de un espectrómetro de masas por ionización térmica Finnigan MAT 262 equipado con 8 cajas de Faraday [filtro RPQ⁺, dos fotomultiplicadores de electrones (SEM)] permite nuevas aplicaciones analíticas, especialmente útiles en el estudio de aquellos elementos que presentan un gran número de isótopos.

Las técnicas convencionales de ionización térmica están supeditadas a procedimientos muy estrictos respecto a la preparación de la muestra, métodos de calentamiento de filamento y producción de iones que permitan la reproducción del fraccionamiento isotópico durante el proceso de ionización del elemento. El problema del fraccionamiento puede resolverse cuando los elementos tienen varios isótopos estables o cuando se incorpora un trazador isotópico doble. En estos casos se utilizan constantes aceptadas por la comunidad científica para corregir el fraccionamiento isotópico (Steiger y Jäger, 1972; O'Nions *et al.*, 1977).

Un método alternativo a la corrección mencionada del fraccionamiento isotópico lo constituyen las técnicas de evaporación total de la muestra en un sistema de multicolección. La ventaja fundamental estriba en que se hace la colección de los iones de modo simultáneo, recogiéndose prácticamente la totalidad de los mismos, de forma que se evita el problema inherente del fraccionamiento isotópico debido a la ionización preferente de los isótopos ligeros y, por tanto, la existencia de relaciones isotópicas cambiantes a lo largo del tiempo de medida (Callis y Abertany, 1991; Dubois *et al.*, 1992).

Esta técnica de evaporación total ha sido utilizada en la Universidad del País Vasco con la finalidad de conocer la composición isotópica de los materiales enriquecidos (trazadores o spikes) ¹⁵⁰Nd y ¹⁴⁹Sm suministrados por el Oak Ridge National Laboratory (Tennessee, USA) así como del material de referencia SRM-987 suministrado por el National Institute of Standards and Technology (NIST, Maryland, USA).

Las medidas se han realizado en filamento doble de Re-Ta de alta pureza desgasificado durante 25 minutos a 5 amperios y un vacío de 2×10^{-7} mbar. En cada medida se han cargado aproximadamente 20 ng de ¹⁵⁰Nd y ¹⁴⁹Sm diluidos en 1 M HNO₃. La focalización del haz se ha efectuado con el SEM a una intensidad de 10^{-14} A, lo que minimiza el consumo de la muestra antes del comienzo de la integración. Se miden los 'ceros' de cada Faraday y se hace la medida durante 8 s incrementando posteriormente en cada paso 20 mA la corriente del filamento de evaporación hasta conseguir una señal comprendida entre 7×10^{-11} y 9×10^{-11} A. Al medirse todos los isótopos de forma simultánea no es requisito necesario un haz de iones estable. La

medida se lleva a cabo hasta que la señal sea menor que 10-13 A. La duración de la medida se prolonga durante 25 a 40 minutos.

El material de referencia SRM-987 se ha utilizado para verificar la fiabilidad del método, obteniéndose una perfecta correlación con los valores de referencia. Por lo que se refiere a los valores obtenidos para los spikes suministrados por Oak Ridge existen discrepancias ligeras, aunque significativas en geoquímica isotópica (ver Tabla 1).

Tabla 1: Composición de trazadores isotópicos (spikes) suministrados por Oak Ridge

Isótopo	Medido (UPV)	Certificado (ORNL)	Isótopo	Medido (UPV)	Certificado (ORNL)
^{142}Nd	0.413	0.41	^{144}Sm	0.0281	0.033
^{143}Nd	0.246	0.24	^{147}Sm	0.3735	0.377
^{144}Nd	0.493	0.49	^{148}Sm	0.7788	0.788
^{145}Nd	0.214	0.21	^{149}Sm	97.6823	97.680
^{146}Nd	0.435	0.44	^{150}Sm	0.5636	0.564
^{148}Nd	0.370	0.37	^{152}Sm	0.3987	0.386
^{150}Nd	97.830	97.84	^{154}Sm	0.1750	0.172

Estos resultados poseen un interés considerable dado que en los estudios de geoquímica isotópica, se utilizan los trazadores (spikes) para realizar la dilución isotópica y, por tanto, es necesario conocer de forma precisa su composición. Pequeñas variaciones en los contenidos isotópicos hacen que las relaciones de interés varíen; p. e.: la relación $^{149}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ (utilizada para el cálculo de la dilución isotópica) variaría entre 261.53 según las medidas realizadas en la UPV y 259.10 según los valores dados por Oak Ridge.

Por otra parte, cabe señalar que la técnica de evaporación total utilizada permite la realización de medidas precisas de interés geológico o medioambiental; p. e. la medida de la composición isotópica de aquellos elementos que no disponen de varios isótopos no radiogénicos, como el Rb, o la caracterización de materiales que presenten isótopos de vida corta producidos como consecuencia de reacciones nucleares, como el ^{90}Sr .

Este trabajo ha sido financiado mediante los Proyectos UPV-130.310-EB 034/96 y CICYT PB95-1035.

Referencias

- Callis E y Abernathy RM (1991) International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 103: 93-105
 Dubois JC, Retali G y Cesario J (1992) International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 120: 163-177.
 O'Nions RK, Hamilton PS y Evensen MM (1977) Earth Planet. Sci. Lett. 34: 13-22.
 Steiger R.H. y Jäger E (1977) Earth Planet. Sci. Lett. 36:359-362.

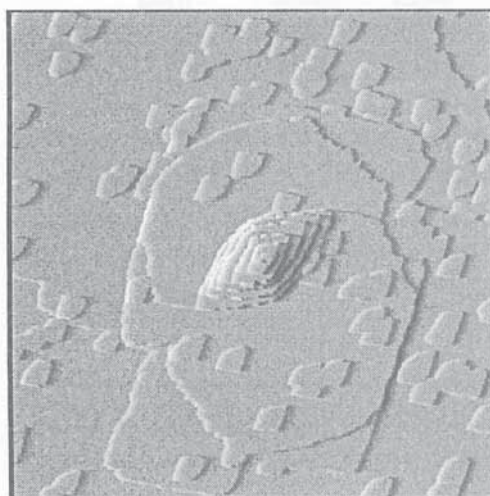
MECANISMOS DE CRECIMIENTO CRISTALINO A ESCALA MOLECULAR EN BARITA

C.M. Pina, U. Becker, P. Risthaus, D. Bosbach y A. Putnis

Institut für Mineralogie, Universität Münster, Correnstraße 24, D-48149 Münster, Alemania

Mediante el empleo de microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM) se ha obtenido información detallada acerca de los mecanismos de crecimiento que operan a escala molecular sobre las caras (001) y (210) de la barita. Las imágenes microtopográficas de estas caras, obtenidas in situ durante su crecimiento a partir de soluciones moderadamente sobresaturadas, muestran el desarrollo de núcleos bidimensionales con morfologías controladas estructuralmente [1,2], una fuerte anisotropía de las velocidades de crecimiento a lo largo de diferentes direcciones cristalográficas, así como la autoinhibición estructural del crecimiento en espiral (Ver figura 1a y 1b).

a)



b)

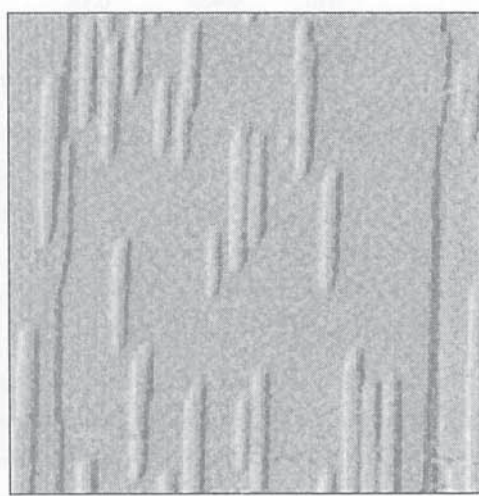


Fig.1. (a) Espiral de crecimiento y nucleación bidimensional sobre la cara (001) de la barita. Los núcleos bidimensionales con forma de sector circular tienen un altura de 3.5 \AA ($1/2 d_{001}$) y alternan su orientación en capas sucesivas de crecimiento. (b) Núcleos bidimensionales sobre la cara (210) mostrando una gran anisotropía de crecimiento. La velocidad de avance en un sentido a lo largo de la dirección de máximo alargamiento de las islas es 10 veces mayor que en el sentido opuesto

La explicación de los fenómenos de crecimiento observados se ha basado, por un lado, en la información que la teoría de las PBCs (Periodic Bond Chains) proporciona sobre la estructura de las superficies de crecimiento [3,4] y, por otro, en la simulación por ordenador de la incorporación de unidades de crecimiento sobre dichas superficies. La geometría y orientación de las cadenas de enlaces fuertes dentro de la capas elementales de crecimiento, determinadas por la teoría de las PBCs para las caras (001) y (210), se pueden relacionar con algunos aspectos

morfológicos de las islas bidimensionales. Sin embargo, para entender la anisotropía de las velocidades de crecimiento observada es necesario el cálculo de las energías de fijación de los iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} en lugares específicos de los escalones monomoleculares. Dicha anisotropía controla el desarrollo de los núcleos bidimensionales y conduce a que el crecimiento en espiral, considerado por la teoría clásica de Burton Cabrera y Frank [5] como el mecanismo predominante en condiciones próximas al equilibrio, no constituya un mecanismo cinéticamente efectivo en el caso de las caras morfológicamente más importantes de la barita.

Debido a que las características de simetría que condicionan la anisotropía de crecimiento en el caso de la barita se encuentran presentes en numerosas estructuras, es probable que la autoinhibición del crecimiento en espiral sea un fenómeno característico de un amplio número de compuestos.

Referencias

- [1] D.Bosbach, C. Hall, A. Putnis, Chem Geol., (en prensa)
- [2] C.M. Pina, D.Bosbach, M. Prieto, A.Putnis. J. Cryst Growth 187 (1998) 119
- [3] P.Hartman, in: I.Sunagawa (Ed). Morphology of Crystals, part A. cap.4. Terra Tokyo, 1987.
- [4] P. Hartman, C.S Strom, J. Cryst Growth 97 (1989) 502
- [5] W.K.Burton, N. Cabrera. y F.C. Frank. Phil Trans. R. Soc 243 (1951) 299

NATURALEZA QUIMICA DE LOS CRIOMAGMAS DEL SATELITE EUROPA.

Prieto, O. (1,2), Kargel, J.S. (3) y Quílez, E (2)

1 Dpto. Petrología y Geoquímica. Fac. de CC. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid.

2 Dpto. Química Inorgánica y Materiales. Fac. de CC. Experimentales y Técnicas. Universidad San Pablo CEU.

3 Astrogeology Team. USGS. Flagstaff. Arizona. E.E.U.U.

Cuando las sondas espaciales Voyager 1 y 2 y Galileo se acercaron a Europa, descubrieron que este satélite de Júpiter tenía unas características geológicas muy interesantes. La información aportada por los Voyager demostró que Europa ha sufrido una gran actividad geológica y que la superficie es relativamente joven, ya que no se han contabilizado muchos cráteres de impacto. Con los datos de la sonda Galileo, que vienen obteniéndose desde 1995 se ha podido confirmar tal actividad y aumentar nuestro conocimiento sobre este satélite: se han conseguido imágenes de resolución espacial tan buenas como las fotografías aéreas terrestres, nuevos datos geofísicos que ayudan a comprender la estructura interna y datos de espectrometría de reflexión en rangos desde el ultravioleta lejano hasta el infrarrojo que nos acercan a la composición química de Europa.

Las imágenes tomadas de Europa muestran que la tectónica y el magmatismo son frecuentes en su superficie. Grandes redes de fractura de diferentes morfologías y direcciones se cortan entre si. Por alguna de estas fracturas ha ascendido material desde el interior, como ocurre en los rifts tectónicos de la Tierra. El criomagmatismo también aparece de otras formas, que han sido descritas por diferentes autores: hay depósitos de caída que configuran halos dispersos de color rojizo alrededor de ciertas fracturas como los descubiertos a 2°N, 239°O; formaciones de flujos lávicos como la estructura arqueada y oscura de Thrace Mácula que aparece a 45°N, 171°O (Wilson *et al.* 1997) o los que cubren los planos presentes a 5°N, 305 O° (Head *et al.* 1998); y domos cuasi circulares de 10-20 km. de diámetro como los que aparecen a 13°N, 273°O, entre Asterius Linea y Agave Linea (Pappalardo *et al.* 1998). Las imágenes muestran también evidencias locales de que hay un océano subcortical que puede ser la fuente de los magmas. Por debajo de este océano, los datos geofísicos señalan que hay una capa de composición silicatada. La parte más externa de esta capa rocosa está pues, en contacto con el manto de agua líquida, por lo que puede estar alterándose de manera parecida a como se altera hidrotermalmente el fondo oceánico en la Tierra. Como consecuencia de este proceso, el manto acuoso se puede estar cargando de iones. La posible existencia de un océano con sales en Europa está avalada por observaciones como el campo magnético inducido detectado (Kargel 1998), que requiere una capa conductiva subsuperficial para generarse (Kivelson 1998). Sin embargo, la interpretación del campo magnético es incierta ya que Calisto, otro satélite de Júpiter, tiene también un campo magnético inducido similar, pero no se cree que pueda albergar un océano bajo la superficie.

La clave de la química involucrada en los sistemas magmáticos de Europa puede obtenerse a partir de los espectros de reflectancia de los depósitos observados. Los datos espectrales obtenidos por Galileo han confirmado que el alto albedo de Europa se debe a la cubierta de agua helada que posee. Sobre esta corteza de hielo se han detectado además impurezas de sustancias volátiles como SO₂ (Lane *et al.* 1981) y minerales hidratados como MgSO₄·nH₂O (McCord *et al.* 1998). El origen de los sulfatos detectados en Europa se debate hoy en día entre una génesis evaporítica y una criomagmática, la cual apoyamos.

Uno de los problemas del vulcanismo en Europa es la dificultad que tienen los magmas acuosos para ascender debido a las densidades relativas entre el agua en estado sólido y líquido. Se han propuesto alternativas para reducir esa diferencia de densidades que implican la introducción de sustancias químicas compatibles con los datos de espectrometría: una corteza rica en MgSO₄ y un océano saturado en esta sal (Kargel 1991), o la presencia de algunos gases

como SO₂ o CO₂ (Crawford y Stevenson 1988), que además podrían explicar el vulcanismo de carácter explosivo. Si hay gases en la corteza, estos posiblemente formen clatratos de gas (Davidson 1983), los cuales podrían también modificar la relación de densidades en la corteza (Kargel y Lunine 1998).

Algunos afloramientos magmáticos de la corteza de Europa tienen colores rojos o amarillentos. Estos colores pueden ser los originales de los criomagmas o pueden ser colores adquiridos por la alteración de los criomagmas acuosos que contienen inicialmente componentes no coloreados de azufre (como el SO₂ o el MgSO₄). Estas alteraciones se producen, entonces, por la exposición de los materiales en la superficie de Europa. Las rocas magmáticas que alcanzan la superficie terrestre sufren, además de los cambios de descompresión y enfriamiento mas o menos repentino, el ataque de varios agentes erosivos: agua líquida, vientos, agentes biológicos. En Europa no se ha hallado vida (aunque se ha especulado con la posibilidad de que pueda desarrollarse algún tipo de organismo vivo en el océano subcortical), la temperatura superficial no permite que haya agua en estado líquido (la temperatura subsolar medida por Galileo es de 128°K) y la atmósfera es casi imperceptible (atmósfera de O₂ de 10⁻⁵ microbares; reducida en 10⁻¹¹ sobre la terrestre a nivel del mar). De esta manera, las alteraciones exógenas de las rocas de Europa son debidas a causas diferentes de las habituales en la Tierra. Los criomagmas que alcanzan la superficie de Europa son expuestos a presiones casi de el vacío y allí permanecerán sin ningún filtro atmosférico eficiente que pueda parar los rayos ultravioleta y los flujos de partículas cargadas provenientes de Júpiter e Io.

Se está trabajando en algunos sistemas químicos que contienen azufre (SO₂-H₂O, MgSO₄·nH₂O) para modelizar su quimismo y explicar las estructuras magmáticas que tienen ciertas características espectrales observadas en la superficie de Europa. Hoy en día se dispone de espectros en el infrarrojo de reflectancia difusa de varios sulfatos hidratados, pero son de los materiales frescos y realizados en condiciones ambientales (McCord *et al.* 1998, Crowley 1991). Para realizar el estudio de la criopetrología fundamental de Europa se ha construido una cámara de vacío en donde se pueden simular la presión y la temperatura de la corteza de Europa y se pueden sintetizar los hielos. Después de obtenerse el material, se irradian con luz ultravioleta simulando la luz solar. La reflectancia espectral de los materiales alterados se mide con un espectrómetro de reflectancia sensible en el rango entre el ultravioleta y el visible. Los datos de los materiales son comparadas con los espectros reales que Galileo tomó de Europa.

Referencias:

- Crawford, G. D. and D. J. Stevenson., 1988 *Icarus* 73, 66-79.
Crowley, J. K. *et al.* 1991 *J. Geophy. Res.* 96, B10, 16231-16240.
Davidson, D. W, 1983 en *Natural Gas Hydrates: Properties, Occurrence and Recovery* Cox, J. L.ed.,. 1-16, Butterworth Publishers, Boston.
Head *et al.*, 1998. 29th Lunar and Planetary Sci. Conf.
Kargel, J.S., 1991. *Icarus*, 94, 368-390.
Kargel, J. S. and J. I. Lunine., 1998 en *Solar System Ices*, B. Schmitt, C. de Bergh, and M. Festou eds, 97-117, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Holanda.
Kargel, J. S., *Science* 280, 1211-1212. 1998
Kivelson, M.G. 1998 *Int.Symp. on the Jovian system after Galileo, the Saturnian system before Cassini-Huygens*, 88.
Lane , A. L., R. M. Nelson, and D. L. Matson. 1981 *Nature* 292, 38-39.
McCord, T.B. *et al.*, 1998. *Science* 280, 1242-1245.
Pappalardo R.T. *et al.* *Nature* 391, 365-367.
Wilson, L., J. W. Head, and R. T. Pappalardo. 1997 *J. Geophy. Res.* 102, E4, 9263-9272.

ESTUDIO DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{1-3x}\text{Fe}_x\text{CoPO}_4$ ($X=0-0.10$) RELACIONADA CON LA SERIE TRIFILITA-LITIOFILITA.

A. Pujana #1, J. L. Pizarro 1, A. Goñi 2, T. Rojo 2, M. I. Arriortua *1.

1 Dpto. Mineralogía y Petrología y 2 Dpto. Química Inorgánica, Universidad del País Vasco, Bilbao 48080, España.

El compuesto LiCoPO_4 pertenece a la familia de la Trifilita-Litiofilita [$\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4$, $\text{M}^{\text{I}}=\text{Li}^+$, $\text{M}^{\text{II}}=(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Co} \text{ y } \text{Ni})$], presentando estructura tipo Olivino, con un empaquetamiento aniónico hexagonal compacto distorsionado, donde los cationes ocupan tres posiciones diferentes: una posición tetraédrica (P), y dos posiciones octaédricas situadas en un centro de simetría y en un plano de reflexión para el M^{I} (posición M1) y el M^{II} (posición M2), respectivamente (Fig. 1)¹.

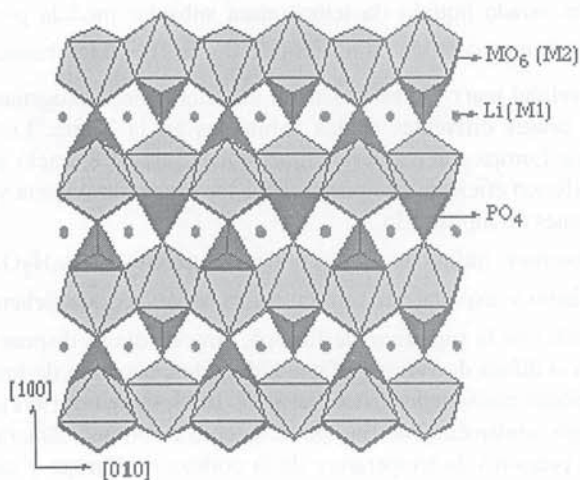


Fig. 1.- Estructura cristalina de los compuestos LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+} \text{ y } \text{Ni}^{2+}$).

Estos compuestos muestran un modelo estructural que "a priori" puede posibilitar la existencia de movilidad de iones litio (Figura 1)²⁻⁴. Sin embargo el carácter fuerte de los enlaces, y la no existencia de posiciones vacantes en la red a las que pueda acceder el catión Li^+ , limitan la aparición de movilidad iónica en esta familia⁵. En este sentido, para inducir propiedades de conductividad iónica en estos compuestos sería necesario provocar la formación de huecos en el interior de los canales. Una opción para crear vacantes de este tipo es la sustitución parcial de algún elemento, por otro con un estado de oxidación mayor.

Este proceso de oxidación ocurre, frecuentemente, en la naturaleza afectando a la serie de la Trifilita-Litiofilita. Los miembros de esta familia [$\text{Li}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$], al alterarse, generalmente comienzan a sufrir un proceso de oxidación que afecta en primer lugar al Fe^{2+} y después al Mn^{2+} , perdiendo, de esta manera, litio. Los minerales que se generan en este proceso son las soluciones sólidas Ferrisicklerita-Sicklerita [$\text{Li}_{1-x}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}_{1-x}^{2+})\text{PO}_4$] y, finalmente, la Heterosita-Purpurita [$(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})\text{PO}_4$]⁶. Todas estas fases presentan una estructura tipo Olivino, donde el catión litio se situaría en la posición M1 y ocupando tanto el Mn^{2+} , Fe^{2+} como el Mn^{3+} , Fe^{3+} la posición M2⁷⁻¹⁰.

Teniendo en cuenta los estados de oxidación parecidos y los radios iónicos entre el ion $\text{Fe}(\text{III})$ y $\text{Co}(\text{II})$ (78.5 y 88.5 p.m. respectivamente), inicialmente se diseñó una estrategia de síntesis considerando una sustitución de x iones Co^{2+} por Fe^{3+} , dando lugar a la formación de x

vacantes de Li^+ en los túneles de la estructura. No obstante, los productos obtenidos mediante esta vía de síntesis, se hallaban sistemáticamente constituidos por la mezcla de fases de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_{1-3x}\text{Fe}_x\text{CoPO}_4$ en una relación aproximada de 40/60. Después de este resultado se realizaron nuevas preparaciones considerando que el catión Fe(III) sustituye al ion Li^+ (posición M1, radio iónico 90 p.m.). De esta manera, se sintetizaron los compuestos pertenecientes a la solución sólida $\text{Li}_{1-3x}\text{Fe}_x\text{CoPO}_4$ en el intervalo desde $x=0$ hasta $x=0.10$.

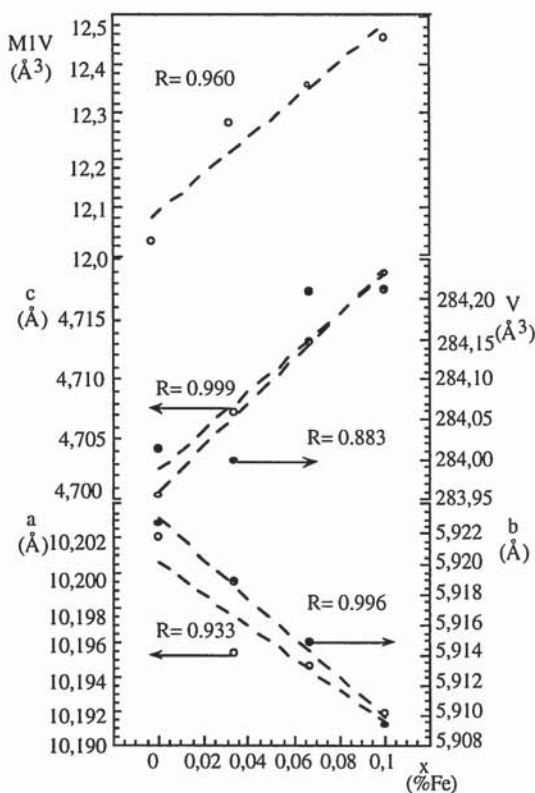


Fig. 2.- Variación de los parámetros de celda y volumen del poliedro M1 en función de x ($x=0, 0.033, 0.067$ y 0.1) en los compuestos $\text{Li}_{1-3x}\text{Fe}_x\text{CoPO}_4$.

El estudio estructural permite concluir que el catión Fe(III) incorporado en la síntesis, y no generado por un proceso de oxidación a partir del Fe(II) como ocurre en el Olivino y en la serie Trifilita-Litiofilita, se introduce en la matriz LiCoPO_4 sustituyendo únicamente al catión litio: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Li}^+$, generando dos vacantes catiónicas. Por otro lado, se observa una variación lineal de los parámetros cristalográficos (Fig. 2), (positiva en el caso del volumen de celda) al aumentar la cantidad de sustitución de iones Li^+ por iones Fe(III) . Esta tendencia se ha puesto de manifiesto en compuestos relacionados y está en buen acuerdo con la formación de vacantes catiónicas que producen fenómenos de repulsión entre los iones negativamente cargados¹¹.

A. Pujana agradece al Gobierno Vasco/Eusko Jaurlaritza la beca predoctoral otorgada.

Referencias

- 1 Streltsov, V.A., Belokeneva, E.L., Tsirelson, V.G., Hansen, N.K., 1993, *Acta Cryst.*, B49, 147.
- 2 Hanic, F., Handlovic, M., Burdova, K., Majling, J., 1982, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 12, 99.
- 3 Kubel, F., 1994, *Z. Kristallogr.* 209, 755.
- 4 Abrahams, I., Easson, K. S., 1993, *Acta Cryst.*, C49, 925.
- 5 Goñi, A., y col., 1998, (artículo en preparación).
- 6 Fontan, F., Huvelin, P., Orliac, M., and Permingeat, F., 1976, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 99, 274
- 7 Eventoff, W., Martin, R., Peacor, D.R., 1972, *Am. Mineral.*, 57, 45.
- 8 Deganello, S., 1978, *N. Jb. Miner. Mh.*, 3, 128.,
- 9 Deganello, S., 1976, *Z. Kristallogr.*, 144, 393.
- 10 Alberti, A., *Acta Cryst.*, B32, 2761.
- 11 Goñi, A., 1997, Tesis Doctoral, Universidad del País Vasco. Spain.

**MINERALOGICAL AND ORGANIC PARAMETERS USED AS
LITHOSTRATIGRAPHICAL MARKERS IN SEQUENCES
OF THE SOUTH PORTUGUESE ZONE (PORTUGAL)**

F. Rocha (1), J. P. Fernandes (2), C. Gomes (1) J. T. Oliveira (3) and M. J. Lemos de Sousa (2)

(1) U. I. Minerais Industriais e Argilas (FCT); Dep. Geociências, Univ. Aveiro, 3810 Aveiro, Portugal

(2) Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências do Porto e Centro de Geologia da Universidade do Porto, Praça de Gomes Teixeira, 4050 Porto, Portugal

(3) IGM, Apartado 7586, 2720 Alfragide, Portugal

When large scale correlations and basin analysis are attempted in the main variscan domains of the Iberian Peninsula, the description of the stratigraphic sequences still faces several difficulties. Due to, for instance, the tectonic repetitions, the presence of similar lithologies, or the lack of useful fossils, it is possible to propose different models, more or less divergent, to the interpretation of the same areas, without a straightforward criterium to choose between them.

If one expects to achieve formal stratigraphic descriptions and in order to acquire independent data, it is nowadays imperative the need for alternative tools, in parallel with, and not excluding, the reappraisal and prosecution of lithological and paleontological research.

A first attempt of using mineralogical and organic petrology data for stratigraphical discriminating purposes, on selected samples of the central area of the South Portuguese Zone (SPZ), was carried out by Fernandes *et al.* (1997). The same general approach is now being performed in the relatively well known sequence of the Pomarão Anticline (Mértola, SE Portugal) which preliminary results are now presented.

In the SPZ, the general stratigraphic succession comprises, from the base to the top (Oliveira *et al.*, 1997): (i) a Fammenian siliciclastic group (Phyllite-Quartzite Group); (ii) a volcano-sedimentary succession, divided, in recent studies, into a lower complex (Fammenian) and an upper complex (Viséan); and (iii) a thick flysch succession, the Baixo Alentejo Flysch Group, with a Viséan to Westphalian age.

Samples from the different units of the Pomarão succession were studied, comparing preliminary Organic Petrology data, namely vitrinite reflectance, with mineralogical data, namely Kubler's Illite Crystallinity Index and Esquevin's Illite Index. The variation of the mineral and organic composition of the different lithofacies of the general succession were studied in order to find lithostratigraphic and palaeoenvironmental markers, as well as to enlight on the thermal history of the area.

The mineralogical study of the samples, particularly of the clay components, was based mainly on X-ray diffraction (XRD) determinations, carried out in both total sample and < 2µm fraction. Qualitative and semi-quantitative determination of clay and non-clay minerals was done in both situations. The clay mineral composition was determined in oriented specimens. For semiquantitative determinations of clay and non-clay minerals criteria recommended by Schultz

(1964) and Thorez (1976) were followed. Illite crystallinity was measured from X-ray diffractograms of air-dried oriented specimens, according to Kubler (1964) and Kisch (1990, 1991). Vitrinite random reflectance measurements, and the description of the organic matter were carried out.

The bulk mineral composition of the studied samples is dominated by Quartz, Micas, Chlorites and Feldspars; the clay fraction composition is dominated by Illite, Chlorite e Kaolinite. The upper flysch is very rich in dispersed organic matter. Heat affected organic particles were identified. Vitrinite mean random reflectance ranges mainly between 2.5 and 3.5%.

The following aspects were selected for lithostratigraphic discriminating purposes: (i) relative amount of the main bulk components: Quartz, Micas and Chlorite; (ii) relative amount of other minerals, such as Feldspars, Opal C/CT, Zeolites, Siderite and Dolomite; (iii) Kubler's Illite Crystallinity Index and Esquevin's Illite Index; (iv) vitrinite mean random reflectance; (v) qualitative organic composition.

Lithostratigraphic units could be discriminated by mineral and organic residue composition. Palaeoenvironmental information could also be pointed out from mineral and organic composition; the non-marine contribution to the sediments became increasingly more important to the top of the sequence. Thermal history derived from the same data indicates very low grade metamorphism (anchizone) conditions.

Acknowledgements

This research was financed by Fundação para a Ciência e Tecnologia.

References

- Fernandes, J. P., Rocha, F., Gomes, C. and Lemos de Sousa, M. J. (1997). Autumn 1997 Meeting of the Clay Minerals Group of The Mineralogical Society, Nottingham [Abstracts], pp. 53-54
- Kubler, B. (1964). *Rev. Inst. Fr. Petr.*, 19, 1093-1112
- Kisch, H. J. (1990). *J. metamorphic Geol.*, 8 (1), 31-46
- Kisch, H. J. (1991). *J. metamorphic Geol.*, 9 (6), 665-670
- Oliveira, J.T., Carvalho, P., Pereira, Z., Pacheco, N., Fernandes, J.P. and Korn, D. (1997). SEG Field Conf. 1997. Abstracts and Program: 86-87
- Schultz, L. G. (1964). U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 391-C, 1-31
- Thorez, J. (1976). Practical identification of clay minerals. 99 pp., Letotte, Dison.

ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR DE DOS SILICATOS ASOCIADOS A LAS ROCAS AGPAÍTICAS DEL COMPLEJO PERALCALINO DE ILÍMAUSSAQ (SUR DE GROENLANDIA)

Roda Robles, E. 1, Fontan F 2., Monchoux, P. 2, Sorensen, H. 3

1) Dpto. Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco UPV/EHU, Apdo. 644, 48080 Bilbao. 2) Laboratoire de Minéralogie UMR 55 63 Université. Paul Sabatier, 39 Allées Jules Guesde, 31000 Toulouse, Francia. 3) Institut of Geology, The University of Copenhagen, Oster Voldgade 10, DK-1350 Copenhagen, Dinamarca.

El macizo de Ilímaussaq pertenece a la provincia magmática de Gardar, de edad precámbrica, en el sur de Groenlandia (Emeleus & Upton, 1976). Consiste principalmente en sienitas nefelínicas peralcalinas (agpaitas), excepcionalmente enriquecidas en elementos raros y por lo general incompatibles, tales como Zr, Nb, tierras raras, U, Th y alógenos, mientras que el contenido en elementos compatibles tales como Mg, Ni, Cr, Sc y V es extremadamente bajo. Esta geoquímica poco común ha conducido al desarrollo de una amplia variedad mineralógica, encontrándose en el Macizo de Ilímaussaq minerales no descritos en ningún otro lugar del mundo.

La intrusión de Ilímaussaq consiste en una envoltura discontinua de sienita augítica, en cuyo interior se encuentran las sienitas nefelínicas agpaíticas mostrando un bandeo horizontal. Hacia el techo de esta cámara se encuentran foyaitas y naujaitas, mientras que a muro aparecen las kakortokitas, situándose en medio las lujavritas. La potencia de todo este conjunto no supera los 1500 m (Larsen & Sorensen, 1987).

En este trabajo se han estudiado dos silicatos poco comunes, asociados a las foyaitas sodalíticas y a las naujaitas respectivamente. Para llevar a cabo este estudio, tras la observación microscópica en lámina delgada, se realizó el estudio por técnicas de DRX, para lo cual se utilizó una cámara Debye Scherrer (360 mm). En el caso del mineral asociado a las foyaitas sodalíticas, debido a su carácter metamórfico, la muestra fue previamente calentada a 1000°C. Los análisis químicos fueron efectuados por microsonda electrónica (modelo Camebax SX 50).

El primero de los minerales estudiados es un aluminosilicato metamórfico, que se encuentra asociado a las foyaitas sodalíticas. Estas se disponen en la parte superior del complejo intrusivo, encima del nivel de naujaitas, y debajo de pulaskitas y foyaitas. La textura de esta roca es masiva, mostrando un tamaño de grano grueso a muy grueso. Los minerales principales que la constituyen son el feldespato alcalino, nefelina, sodalita, y piroxeno y anfíbol alcalinos; encontrándose como accesorios la fayalita, apatito, magnetita, eudialita, aenigmatita, rinkita y fluorita, entre otros.

El mineral objeto de estudio se presenta principalmente asociado a la afverdsonita, y en menor medida al feldespato potásico. Aparece con un tamaño de grano fino a medio y hábito alargado. En lámina delgada muestra un aspecto muy sucio, con núcleos incoloros y bordes oscuros y difusos; mientras que en muestra de mano este mineral aparece con colores gris-amarillento.

Según el espectro obtenido por técnicas de DRX sobre muestra previamente calentada a 1000°, las reflexiones no se corresponden con ningún mineral descrito hasta el momento, siendo el espectro más parecido el que corresponde a la ytrocolumbita-Y.

En lo que respecta a su composición química, se trata de un silicato de Ce, Ti, Al y Nb, y en menor proporción Zr, Nd, La, Fe e Y, cuya fórmula estructural general puede escribirse como $(\text{TR})_3\text{Ti}_4\text{Al}_4\text{Nb}_2\text{Si}_4\text{O}_{28}(\text{OH}, \text{F})_{7-10}\text{H}_2\text{O}$.

El carácter metamórfico de este mineral, así como su composición química en la que TR, Nb y Ti son muy abundantes, nos permite compararlo con la karnasurtita, aluminosilicato metamórfico descrito por Kuzmenko y Kozhanov (1960). La principal diferencia que existe entre ambos minerales en cuanto a su composición química es el contenido en SiO_2 y La_2O_3 , mucho más elevado en el caso de la karnasurtita (>20% frente al $\approx 11\%$ en cuanto al silicio y > 8,5 % frente a <3,5 % en cuanto al lantano), mientras que en ella Nb_2O_5 y Ce_2O_3 presentan contenidos más bajos (< 9 % frente a > 11% y $\approx 6\%$ frente al $\approx 14\%$ respectivamente). Estas diferencias composicionales, así como las diferencias en el espectro obtenido por técnicas de DRX, nos permiten suponer que, aunque es posible que ambos minerales pertenezcan a un mismo grupo, se trata de especies distintas.

El segundo de los minerales es la hiortdahlita, silicato muy poco común descrito previamente por Aarden & Gittins (1974) y Kadar (1984), que en nuestro caso se asocia a las naujaitas que afloran a muro de las foyaitas sodalíticas y a techo de las lujavritas. La textura de esta roca es poikilitica, con un tamaño de grano grueso a muy grueso, mostrando frecuentemente facies pegmatíticas, en las que precisamente aparece la hiortdahlita. Los minerales principales que constituyen esta roca son la sodalita, y feldespatos, piroxeno y anfíbol alcalinos, mientras que como minerales accesorios se encuentran la eudialita, rinkita, zeolita, aenigmatita y nefelina.

La hiortdahlita se presenta en forma de cristales euhedrales de tamaño de grano muy grueso (1-3 cm), junto con sodalita, eudialita, feldespatos alcalinos, aegirina y arfvedsonita, dentro de las naujaitas con facies pegmatítica. Al microscopio, la hiortdahlita es incolora, caracterizándose por presentar un maclado polisintético, con colores de interferencia bajos a muy bajos. En muestra de mano presenta colores amarillo-marrón, con brillo vítreo y en ocasiones hábito alargado.

Los análisis químicos efectuados han permitido determinar la fórmula estructural de este silicato, que se corresponde con:



Es de destacar, en relación con las hiortdahlitas previamente descritas en la literatura, que la asociada a las naujaitas de Ilímaussaq son más ricas en Nb_2O_5 , Fe_2O_3 y F y más pobres en ZrO_2 e Y_2O_3 que las hiortdahlitas de Kipawa River, Canadá (Aarden & Gittins, 1974) y Tamazeght, Marruecos (Kadar, 1984), mientras que sus valores en CaO son intermedios.

References

- Emeleus, C. H.; Upton, B. G. J. (1976): The Gardar period in southern Greenland. En: Escher, A. & Watt, W. S. (eds). *Geology of Greenland*, pp. 152-81. Gronlands Geologiske Undersogelse, Copenhagen.
- Kadar, M. (1984): *Minéralogie et implications pétrologiques des pegmatites de syénites nephelínicas du Massif Alcalin du Tamazeght (Haut Atlas du Midel-Maroc)*. Tesis Doctoral. Univ. Paul Sabatier, Toulouse. 146 pag.
- Kuzmenko, M. V.; Kozhanov, S. I. (1960): The new mineral karnasurtita. *AMer. Mineral.*, 45, 1133.
- Larsen, L. M.; Sorensen, H. (1987): The Ilímaussaq intrusion-progressive crystallization and formation of layering in an apatitic magma. En: Fitton, J. G. & Upton, B. G. J. (eds). *Alkaline igneous rocks*. Geological Society Special Publication, nº 30, pp. 473-488.

TIPOLOGIA Y CARACTERIZACION DE LAS MINERALIZACIONES DE GRAFITO ASOCIADAS A TERRENOS METAMORFICOS EN FACIES GRANULITAS DE LA SIERRA DE ARACENA (HUELVA)

Rodas, M. *; Luque, F.J. *; Barrenechea, J.F. *;
Fernández-Caliani, J.C. **; Miras, A. ***, Fernández, C. **

* Dto. Cristalografía y Mineralogía. Fac. Geología. Univ. Complutense. 28040 Madrid.

** Dto. Geología. Fac. Ciencias Experimentales. Univ. Huelva. 21819 Huelva.

*** Dto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Fac. Químicas. Univ. Sevilla. 41071 Sevilla

Las mineralizaciones de grafito de la Sierra de Aracena se localizan en el borde meridional de la Zona Ossa-Morena del Macizo Ibérico, en relación espacial y genética con rocas de alto grado metamórfico, de facies granulitas, pertenecientes al Dominio Continental de la Banda Metamórfica de Aracena (BMA). Dentro de este dominio, Castro *et al.* (1996) han diferenciado, de muro a techo, una secuencia formada básicamente por los metasedimentos pelíticos de la serie de Fuente del Oro, y una serie calcosilicatada constituida por una compleja alternancia de mármoles, rocas de silicatos cálcicos, anfibolitas e intercalaciones de cuarcitas y neises grafitosos. Estos materiales han soportado un metamorfismo regional de alta temperatura ($T=900^{\circ}\text{C}$) y baja presión ($P=3\text{ Kb}$), posterior a la primera fase de deformación principal hercínica, y fueron intruidos por cuerpos plutónicos de composición muy variada (Castro *et al.*, 1996).

En este trabajo se establecen las tipologías de mineralizaciones de grafito en función de las relaciones litoestratigráficas y estructurales con las rocas encajantes, y se describen sus principales características geológicas y mineralógicas. En concreto, se han distinguido cuatro tipos de concentraciones de grafito:

Tipo 1.- Mineralizaciones estratófilas, asociadas a lentejones de neises y cuarcitas intercalados en la serie calcosilicatada. El grafito se concentra en niveles de espesor milimétrico, paralelos a la foliación principal, si bien localmente pueden constituir cuerpos semimasivos de varios metros de potencia, que fueron objeto de explotación en el pasado (minas San Carlos, La Niña y Las Hormigas). El contenido en C de estas rocas oscila entre el 4.0% y el 13.2%.

Tipo 2.- Grafito diseminado en los neises y cuarcitas de la serie de Fuente del Oro, con los cristales de grafito orientados también preferentemente según la foliación principal.

Tipo 3.- Grafito asociado a nebulitas, rocas ígneas de composición tonalítica, formadas por fusión parcial de materiales pelíticos, probablemente de la serie Fuente del Oro. Más concretamente, el grafito aparece diseminado o en masas irregulares de espesor milimétrico a centimétrico dentro de las propias tonalitas, o diseminado en enclaves restfíticos de composición cuarcítica.

Tipo 4.- Grafito en venas, donde el grafito rellena pequeñas fracturas en rocas máficas que intruyeron en el Dominio Continental con anterioridad a la máxima intensidad metamórfica. La morfología de las venas es irregular, y su espesor es milimétrico.

En todos los tipos considerados, el grafito se presenta en cristales laminares, en forma de agregados cristalinos o relleno de los espacios intergranulares, y con frecuencia aparecen microplegados. La cristalinidad del grafito determinada mediante difracción de rayos X para todos los tipos descritos, refleja su naturaleza altamente ordenada. De acuerdo con el geotermómetro de Shengelia *et al.* (1979) los valores medidos para el parámetro c_0 (6.69-6.70 Å) indican unas temperaturas de formación entre 750 y 800°C. Estos valores coinciden con el máximo exotérmico correspondiente a la temperatura de combustión del C en el grafito, obtenido mediante análisis térmico diferencial para todos los tipos de muestras estudiadas.

Los mayores contenidos en C del grafito, determinados tanto por análisis químico elemental como a partir de la pérdida en peso estimada en el análisis termogravimétrico, se han encontrado en los grafitos de la serie calcosilicatada (Tipo 1), donde llegan a alcanzar un 87.5%.

Las composiciones isotópicas determinadas en los grafitos metamórficos (tipos 1, 2 y 3) presentan valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre -21.4 y -31.6 por mil, lo que sugiere que el grafito de estas tipologías se ha formado a partir de la materia orgánica contenida en los sedimentos originales. El grafito en venas (tipo 4) se considera formado por precipitación a partir de fluidos C-O-H. Las relaciones isotópicas para esta tipología ($\delta^{13}\text{C}=-18.3$ a -17.7 por mil) se interpreta como producto del fraccionamiento de C biogénico incorporado a fluidos metamórficos.

El grado de grafitización de la materia orgánica asociada a las rocas de la BMA refleja unas condiciones metamórficas concordantes con las estimadas a partir de los estudios petrológicos.

Referencias

- Castro A, Fernández C, De la Rosa JD, Moreno-Ventas I, El-Hmidi H, El-Biad M, Bergamín JF y Sánchez N (1996). *Geol. Rundsch.*, 85, 180-185.
- Shengelia DM, Akhvlediani RA y Ketskhoveli DN (1979). *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, 235, 132-134.

APLICACIÓN DE ANÁLISIS DE ISÓTOPOS DE U-TH-PB MEDIANTE LAM-ICP-MS EN EL ESTUDIO DE HERENCIAS DE CIRCONES DE GRANITOIDES DEL MACIZO IBÉRICO

J. D. DE LA ROSA (1), G. JENNER (2), A. CASTRO (1),
P. VALVERDE (2) y M. TUBRETT (2)

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

(2) Department of Earth Sciences. Memorial University. St John's Newfoundland, A1B 3X5 Canada.

En este trabajo se presenta el primer estudio textural e isotópico de núcleos heredados de circones de granitos y gneises del Macizo Ibérico.

Se seleccionaron muestras representativas de dominios internos del Macizo (tonalitas y monzogranitos del batolito de Extremadura Central), gneis de Bercimuelle y gneis Olla de Sapo de Hiendelaencina, nebulita de Almonaster la Real (Zona de Ossa Morena) y granodioritas de Gil Márquez (batolito de la Sierra Norte de Sevilla, Zona Surportuguesa).

Mediante líquidos densos y separador magnético isodinámico de Frantz se separaron cristales de circones con tamaños comprendidos entre 62 y 125 μm . Se seleccionaron cincuenta cristales por muestra en función de la forma, tamaño y color y después se montaron en una probeta con resina Epofix. Los circones fueron cortados por el núcleo y posteriormente pulidos con polvo de diamante. A continuación se realizó un estudio en el SEM de la zonación interna utilizando para ello imágenes de electrones retrodispersados, poniéndose de manifiesto una zonación muy compleja en los cristales prismáticos y de coloración marrón. Estos rasgos contrastan con la zonación simple que muestran los cristales aciculares incoloros de origen magmático, los cuales presentan sólo una leve zonación oscilatoria en el borde.

Este estudio se ha centrado en el análisis de núcleos de cristales con zonación compleja ya que se interpretaron como relictos de diversas fuentes (núcleos heredados). De los cincuenta cristales se seleccionaron finalmente veinte de los cuales se analizarían relaciones isotópicas de U-Th/Pb mediante LASER acoplado a ICP-MS en la Memorial University (Newfoundland, Canadá).

La gran ventaja de técnicas de microanálisis tales como SHRIMP o LAM-ICP-MS sobre las técnicas convencionales (TIMS) radica en su rapidez, simplicidad en la preparación de la muestra y en que los circones pueden ser analizados de forma individual. A pesar de los altos errores obtenidos en comparación con el TIMS, la técnica LAM-ICP-MS puede ser utilizada como una herramienta previa a un estudio definitivo con TIMS.

Los análisis químicos se realizaron en un equipo FISIONS PlasmaQuad PQ2+, equipado con un sistema prototipo de ablación LASER montado por el grupo de ICP-MS de la Memorial University. A diferencia de los sistemas comerciales convencionales este sistema evita la fraccionación isotópica de U-Th/Pb referida por otros autores (Hirata y Nesbitt 1995, Bea *et al.* 1996)

Las condiciones operativas del equipo de ICP-MS fueron: flujo del argón del plasma, 13.95 L min⁻¹; flujo del gas auxiliar, 1.01 L min⁻¹; flujo del gas portador, 1.25 L min⁻¹. La ablación se realizó en modo Q-switch con un láser del tipo Nd:YAG con longitud de onda de 254 nm. Las condiciones operativas fueron optimizadas usando el pico del isótopo ²³⁸U del material de referencia NIST 612 (vidrio silicatado). El LASER fue optimizado para obtener cráteres de 50 μm , tamaño crítico de la mayoría de los núcleos heredados de los circones objeto de estudio.

La adquisición de los datos fue ejecutada bajo la opción TRA (Time Resolved Analysis), la cual permite conocer en todo momento la evolución de la señal con el tiempo (Longerich *et al.*

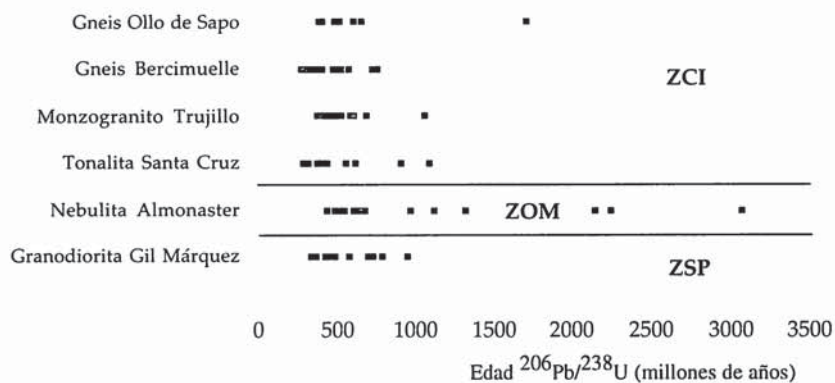


Fig. 1.- Gráfico con edades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ obtenidas en los núcleos de circones de granitos y gneises del Macizo Ibérico.

1996).

En cada tanda se realizaron 20 análisis: cuatro análisis del standard de circón 123, uno de NIST 610, quince de muestras problema, uno de NIST 610 y finalmente cuatro del standard de circón 123.

La corrección y cálculo definitivos de las relaciones isotópicas fue realizada con el programa LAMTRACE de Simon Jackson.

En la figura 1 se muestra un resumen de las edades $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ obtenidas. Se deduce que la mayoría de las herencias detectadas en los granitos del Macizo Ibérico se encuentran entre 700 y 300 Ma, siendo escasas las comprendidas entre 700 y 2000 Ma salvo en el caso de la nebulita de Almonaster la Real (Sierra de Aracena, Huelva), donde incluso se ha obtenido una edad $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ de 2944 ± 22 Ma, siendo la primera referencia directa en el Macizo Ibérico de restos de circones procedentes de una corteza continental Arcaica.

Un gran número de edades calculadas poseen significado geológico (Precámbrico Superior a Cámbrico). Sin embargo, otras edades son inverosímiles, e indican que los circones registran procesos de pérdida de Pb durante su evolución. Este es el caso de la muestra del gneis de Ollo de Sapo donde se han obtenido cuatro grupo de edades ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$): La primera está comprendida entre 393-407 Ma y coincide con las referidas por Wildberg *et al.* (1989), y reinterpretadas por Valverde (1997) debidas a distintas etapas de pérdidas de Pb. El segundo grupo abarca desde 487-516 Ma y son comparables con la edad de cristalización citada por Valverde (1997) para el gneis Ollo de Sapo. Herencias más antiguas, de 608-664 Ma y 1716 Ma fueron deducidas indirectamente (op.cit) mediante diagramas concordia.

Dentro de la Zona Centroibérica puede existir cierta correspondencia entre los núcleos de los circones de los granitoides y los circones de formaciones relativamente recientes como el gneis Ollo de Sapo y equivalentes (Bercimuelle). Esta observación indica la ausencia de materiales más antiguos que el Precámbrico Superior en la producción de los granitoides Hercínicos.

Referencias

- Bea F, Montero P, Stroh A, Baasner J (1996) *Chemical Geology* 133: 145-156.
 Hirata T, Nesbitt RW (1995) *Geochimica Cosmochimica Acta* 59: 2491-2500.
 Longerich HP, Jackson SE, Günther D (1996) *J Anal Atomic Spect* 11: 899-904.
 Valverde P (1997) Ph. D Thesis. Dep Earth Sciences Memorial University of Newfoundland.
 Wildberg HGH, Bischoff L, Baumann A (1989) *Contrib Mineral Petrol* 103: 253-262.

CONTROL ESTRUCTURAL DE LAS MINERALIZACIONES DEL GRUPO LA RATERA-MASEGOSO, FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

R. Sáez y F. Alonso-Chaves

Departamento de Geología, 21819 La Rábida, Huelva

En la Faja Pirítica Ibérica (FPI, en SO de España y S de Portugal), se localizan algunos de los yacimientos de sulfuros masivos más importantes y conocidos a nivel mundial. Además de estos, en la región existen gran número de depósitos vulcano-sedimentarios de Mn y yacimientos filonianos de sustancias diversas incluyendo: Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Sb, Sn, W, F y Ba como elementos principales. Estas mineralizaciones en venas han despertado poco interés probablemente debido a su importancia económica menor en comparación con los sulfuros masivos. Sin embargo, muchas de ellas encierran información fundamental para la comprensión de la evolución de la FPI durante el Carbonífero superior y en tiempos posteriores. En este sentido, las mineralizaciones del grupo La Ratera-Masegoso presentan llamativos fenómenos de removilización asociados a la deformación hercínica y, como tal, pueden ser de gran interés para definir las condiciones de esta deformación.

El registro estratigráfico de la FPI está compuesto por rocas devónicas y carboníferas constituyendo tres grupos litológicos principales que, de muro a techo son: el Grupo Pizarroso y Cuarácico (PQ), el Complejo Vulcano-Sedimentario (CVS) y el grupo Culm. Todas estas rocas fueron deformadas y ligeramente metamorfizadas durante la Orogenia hercínica según un modelo tectónico general de tipo *thin-skinned*.

El grupo "La Ratera-Masegoso" se asocia a una red anastomosada de filones y venillas, con un buzamiento medio de 70°N, en una corrida de unos 6 Km de dirección N120E. La mineralización está compuesta esencialmente por pirrotita, piritita y calcopirita, con cantidades menores de esfalerita, galena, arsenopirita, marcasita y cobaltita. Como minerales accidentales se han identificado bismuto nativo y sulfosales de Pb y Bi y seleno-telururos de Bi. La ganga está compuesta por cuarzo, carbonatos y clorita. La alteración de las rocas encajantes está restringida al entorno próximo de las venas y consiste fundamentalmente en cloritización, sericitización y carbonatización.

Las características mineralógicas y geoquímicas incluyendo datos de isótopos estables y radiogénicos indican que se trata de mineralizaciones derivadas de la removilización, durante las etapas principales de la deformación hercínica, de una mineralización previa (precinemática). Los rasgos estructurales están de acuerdo con esta interpretación con varias fases de mineralización caracterizadas por distintos tipos de deformación. La primera etapa consiste en venas fuertemente deformadas con texturas cataclásticas en la piritita y otros minerales frágiles y deformación dúctil en minerales con comportamiento menos viscoso (pirrotita, calcopirita, galena, etc).

Las mineralizaciones de La Ratera-Masegoso se localizan en el núcleo del antiforme de Valverde del Camino, en el que afloran pizarras y areniscas del PQ. El fuerte contraste de competencia de estos materiales ha favorecido el desarrollo de pliegues despegados con geometrías asimétricas (los flancos largos buzanan menos de 30° hacia el N y los flancos cortos son subverticales). El *facing* y la vergencia regional es hacia el S y/o SO. La foliación (S_1) singenética de los pliegues, de dirección ONO-ESE, tiene diferentes expresiones morfológicas (generalmente de tipo disyuntiva o continua fina, en función de la litología en la que se genera) y normalmente presenta buzamientos hacia el N (más de 60°). Las mineralizaciones están asociadas a una banda de intensa deformación dúctil (*strain*) de dirección media N120°E. Dicha banda está en relación con cizallamientos paralelos a las capas simultáneos con un aplastamiento transversal, de tal manera que, el ángulo entre la estratificación y la S_1 es finalmente muy bajo (menor de 10°). Esta zona de cizalla, en la que se forman estructuras SC y filonitas, se corresponde con un flanco subvertical que incluso llega a estar invertido, buzando 75° hacia el N. El pliegue tiene una semilongitud de onda hectométrica.

Las últimas removilizaciones de sulfuros, constituidas esencialmente por cuarzo, carbonatos y calcopirita, están asociadas a cizallamientos posteriores a los pliegues. Se trata de cabalgamientos con una geometría escalonada, aunque en general presentan buzamientos inferiores a 25-30° hacia el N. Tales estructuras se desarrollan en condiciones frágil-dúctil / frágil, y es frecuente la formación de falsas S-C que indican una vergencia hacia el SW para el bloque de techo. En algunas superficies de cizalla se concentran venas de cuarzo sintectónicas, en las que se forman juegos de diaclasas paralelos y perpendiculares a la dirección de transporte tectónico. En relación con los cabalgamientos, se generan pliegues cilíndricos con ejes de dirección N140°E, y afectan a la S_1 y a la S_0 . Se ha podido comprobar que, en ocasiones, dichos pliegues tienen asociada una nueva foliación (que morfológicamente se corresponde con un clivaje de crenulación discreto).

Las mineralizaciones del Grupo La Ratera-Masegoso se han producido en relación con diferentes eventos tectónicos. El primero de ellos tuvo lugar durante el Devónico superior-Carbonífero inferior durante un episodio distensivo. La inversión tectónica que se produce durante el Carbonífero medio supone una importante deformación contraccional. En relación con ella, se produce una removilización de las mineralizaciones, asociada a bandas de cizalla dúctiles localizadas en los flancos cortos de los pliegues. Las últimas etapas de removilización están relacionadas con los cabalgamientos frágiles que cortan a los pliegues inclinados vergentes al S.

DISTRIBUCION Y ORIGEN DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA EN EL CRETACICO INFERIOR DEL BLOQUE ALAVES (CUENCA VASCO-CANTABRICA).

F.J. Sangüesa (1), J.Arostegui (1) e I. Suárez-Ruiz (2).

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apto. 644, 48080 Bilbao.

(2) Instituto Nacional del Carbón (C.S.I.C.) Apto. 64, 33080 Oviedo.

El Bloque Alavés constituye la parte suroriental de la cuenca Vasco-Cantábrica, estando limitado al Este por la lineación de diapiros navarros y al Norte por el Anticlinorio de Bilbao. Constituido principalmente por materiales del Cretácico Superior y Terciario, el Cretácico Inferior sólo aflora puntualmente en el borde Sur, correspondiente al frente de cabalgamiento de la Sierra de Cantabria.

Se ha examinado por DRX la mineralogía de muestra total y la mineralogía de arcillas en la $\phi < 2\mu\text{m}$ de un total de 151 muestras, la mayoría de las cuales proceden de nueve sondeos petrolíferos profundos que alcanzaron el Cretácico Inferior, correspondiendo el resto a muestreos realizados en el Cretácico Inferior aflorante en las localidades de Montoria y Bernedo. Otras técnicas empleadas en este trabajo han sido la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) sobre varias lutitas y areniscas, y la medida de la reflectancia de la vitrinita (%Rr) en la materia orgánica contenida en diversas muestras.

A partir de la distribución lateral y vertical de los minerales de la arcilla en los tres sectores considerados (Sur, Centro y Norte) se han distinguido tres tramos dentro del Cretácico Inferior:

Tramo C11 (infra-Albiense): En los sectores Sur y Centro corresponde a la facies Weald y su mineralogía de arcillas consta de illita y caolinita, acompañadas de cantidades menores de clorita. En el sondeo Castillo-5 (sector Norte) este tramo pertenece al complejo Urgoniano (Aptiense) y los minerales de la arcilla presentes son illita y clorita.

Tramo C12 (Albiense): En los sectores Sur y Centro se trata de la Formación de arenas y lutitas fluviales de Utrillas, con illita, caolinita y cantidades menores de clorita e interstratificados I/S como minerales de la arcilla presentes. En el sector Norte este tramo es equivalente a la Formación deltaica de Valmaseda y su mineralogía de arcillas consta de illita y clorita.

Tramo C13 (Albiense superior-Cenomaniense Inferior): Los principales minerales de la arcilla presentes son la illita y la caolinita, con cantidades menores de interstratificados I/S y clorita, aunque estos últimos minerales son bastante abundantes hacia el Norte.

Las asociaciones de minerales de la arcilla en los sectores Sur y Centro se interpretan como heredadas de un área fuente en el que se desarrollaban suelos sobre rocas ígneas félsicas, metamórficas y metasedimentos, bajo condiciones climáticas hidrolizantes (formación de caolinita). No obstante la importancia de los procesos de meteorización física se hace patente por la presencia de illita, y cantidades menores de clorita, heredadas. Los diagramas geoquímicos

de elementos mayores (Roser y Korsch, 1988) apoyan esta idea. En virtud de las características descritas y de la distribución de espesores y dirección de las paleocorrientes, el área fuente propuesta es el Macizo Hespérico (Arostegui, 1989; Zuluaga, 1995). Las observaciones por SEM han permitido, no obstante, detectar la presencia de pequeñas cantidades de caolinita autigénica con texturas blocky en las areniscas del sector Sur. La diagénesis burial apenas ha afectado a los minerales de la arcilla en estos sectores y las medidas de reflectancia de la vitrinita son siempre inferiores al 0,8%Rr.

Por otra parte, la mineralogía de arcillas del sector Norte ha sido transformada por la diagénesis de enterramiento, debida a la elevada profundidad burial alcanzada por el Cretácico Inferior, lo que se pone de manifiesto por la elevada reflectancia de la vitrinita en esas muestras (>4%Rr). Entre estos procesos diagenéticos cabe citar la illitización de la caolinita y de las escasas esmectitas (R0) presentes, lo que requiere el aporte de K^+ procedente de los feldespatos y probablemente de la mica detrítica (Hugget, 1996); y la formación de clorita diagenética a partir de minerales de la arcilla previos. Se ha constatado por SEM la existencia de cloritas autigénicas, así como de illitas pseudo hexagonales que marcan las líneas de exfoliación de los feldespatos previos (Saigal *et al*, 1988).

La modelización de las historias subsidentes y térmicas de algunos sondeos, realizada mediante el programa PDI/PC y calibradas con las medidas de reflectancia de la vitrinita (%Rr) efectuadas, ha permitido estimar las temperaturas máximas soportadas por los materiales estudiados. Así los diferentes tramos del Cretácico Inferior en los sectores Sur y Centro fueron sometidos a temperaturas máximas comprendidas en el rango 55-120°C, mientras que en el Norte se alcanzaron temperaturas muy superiores (230-330°C), en las que tuvieron lugar a los procesos mineralógicos citados.

Financiación: Este trabajo forma parte del proyecto PB95-0343 (DGICYT)

Referencias

- Arostegui J. (1989): Tesis Doctoral. Univ. del País Vasco.
Hugget J.M. (1996): Clay Miner. 31. 523-536.
Roser B.P. y Korsch R.J. (1988): Chem. Geol. 67. 119-139.
Saigal G.S., Morad S., Bjørlykke K., Egeberg, P.K. y Aagaard P. (1988): Jour. Sed. Petrol. 58. 1003-1013.
Zuluaga M.C. (1995): Tesis Doctoral. Univ. del País Vasco.

LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL S Y DEL Sr EN LAS AGUAS DEL RÍO LLOBREGAT: CARACTERIZACIÓN DE FUENTES NATURALES Y ANTROPOGÉNICAS.

Soler, A. (1); Canals, A. (1); Goldstein, S.L. (2) y Vitoria, L. (1)

(1) Dpt. Cristalografía, Mineralogía i Dip. Minerals. Univ. Barcelona. C/ Martí i Franqués s/n., 08028 Barcelona

(2) Lamont-Doherty Earth Observatory, Columbia University, Palisades NY 10964, USA.

La fuente natural más importante del sulfato disuelto en las aguas fluviales es la disolución de sulfatos y sulfuros, y en menor proporción el aerosol marino asociado al agua de lluvia. El aporte de sulfato antropogénico a las aguas fluviales puede tener diversas fuentes, entre las que hay que destacar: actividad minera, fertilizantes, aguas residuales urbanas y la actividad industrial, entre otras. En el caso que las composiciones isotópicas del azufre de origen natural y antropogénico sean distintas, la composición isotópica del sulfato disuelto en las aguas fluviales reflejará mezclas entre distintas composiciones originales. Conociendo éstas, podremos deducir no solo el origen de las fuentes, sino también las proporciones relativas entre ellas. Por otro lado, la relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ natural de un agua está controlada fundamentalmente por la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de los materiales que lixivía. En cuencas de drenaje con un substrato geológico suficientemente variado, la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ puede ser utilizada para conocer la procedencia de las aguas (Fisher y Stueber, 1976).

El presente trabajo tiene por objeto el estudio de las variaciones de la composición isotópica del azufre y del estroncio en aguas de la cuenca del río Llobregat durante el mes de Junio de 1997, período -dado el carácter marcadamente estacional de la cuenca- de precipitación mínima. El rango de variación de dichas composiciones permitirá predecir si la utilización de ambos isótopos puede ser útil para la detección de fuentes de contaminantes.

El Llobregat es un río típicamente Mediterráneo que se localiza en el NE de España, tiene un recorrido de 156,5 Km un área de drenaje de 4948,4 Km y una descarga media 100 m³/s. Mientras que el curso alto se sitúa en una zona poco polucionada de los Pirineos Orientales, el curso medio transcurre por una zona de gran desarrollo agrícola y minero (minería de potasas), y en el curso bajo fluye por una de las zonas de mayor desarrollo industrial, aprovechamiento agrícola y densamente pobladas del Mediterráneo.

Previo al análisis isotópico las muestras de agua fueron filtradas a través de una membrana de 0,45mm Millipore®. En el filtro se determinaron las fases en suspensión presentes mediante difracción de R-X así como su relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. La concentración de Sr, la relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y la $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato disuelto en las aguas y en los filtros fue analizada mediante métodos de espectrometría de masas. También se determinó la concentración de TOC, IC, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , O_2 , Se, Cl^- , As, B, Ca, Mg, Fe, Zn, Cd, Pb, Na, K, Ba, Mn, Ni, Cr, Cu, Hg y V mediante técnicas convencionales, junto a la medida de los parámetros de conductividad y pH.

La composición isotópica del azufre del sulfato disuelto en las aguas estudiadas, muestra una variación entre 8,4 y 12,2‰, estos valores son significativamente bajos para los esperados de la disolución de los sulfatos del substrato (12 a 21‰). Los fertilizantes y jabones usados en la región aportan al agua del río un sulfato en disolución con composiciones de 2 a 11,3‰ y 10,6 a 13‰, respectivamente. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ encontrados en el sulfato en solución de las aguas del río, indican que una parte importante del sulfato no es natural y corresponde a aportes antropogénicos.

La relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de las aguas muestra valores bajos, con relaciones mínimas de 0,70795 y máximas de 0,70944, compatibles con litologías carbonatadas, sulfatadas, pobres en Rb o de rocas jóvenes. Además existe una buena correlación entre el substrato geológico por el que discurren las aguas y la composición isotópica de las mismas. En este sentido la muestra procedente de la cabecera del río, que nace en materiales carbonatados Devónicos, tiene una relación isotópica de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de acuerdo con esta litología. Por otro lado las muestras recolectadas en tramos donde existen sulfatos de edad Eoceno-Oligoceno muestran contenidos en Sr elevados, y su relación $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ está en consonancia con su edad. La relación isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del particulado sólido en suspensión es siempre más radiogénico que las aguas (valores comprendidos entre 0,70844 y 0,71352), a excepción de una muestra recolectada en el delta del río Llobregat, donde la relación isotópica del agua coincide con la del agua del mar actual.

En este estudio se ha puesto de manifiesto que la composición isotópica del azufre del sulfato antropogénico y natural es diferente, así la composición isotópica del sulfato disuelto en las aguas del río Llobregat puede ser utilizada como marcador de su origen. También se ha evidenciado que la composición isotópica del Sr es un marcador de las fuentes naturales de este elemento, controlada exclusivamente por la litología del substrato geológico y muy poco, o nada, influenciada por efectos antropogénicos. Por lo tanto el uso de diagramas $\delta^{34}\text{S} - ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ es un instrumento útil que debe permitir cuantificar la contribución no-natural de sulfatos en el río.

Agradecimientos: Este estudio se ha realizado dentro del marco del proyecto DGICYT no AMB96-0818 del Ministerio de Educación y Ciencia.

Referencias:

Fisher, R. y Stueber, A.M. (1976), *Water Resources Res*, 12, 1061-1068.

APLICACIÓN DE LA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL AZUFRE A LA DETERMINACIÓN DEL ORIGEN DE LOS OLORES DEL RIO BESOS (BARCELONA).

Soler, A. (1); Ginebreda, A. (2); Cardellach, E. (3) y Piniella, J.F. (3).

(1) Dpt. Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Univ. Barcelona. C/Martí i Franqués s/n. 08028 Barcelona.

(2) Junta de Sanejament. Dpt. Medi Ambient Generalitat de Catalunya. C/ Provença 204-208, 08036 Barcelona.

(3) Dpt. Geologia, Facultat Ciències. Univ. Autònoma de Barcelona. Bellaterra.

La geoquímica isotópica es una potente herramienta que permite poner de manifiesto la fuente de algunos elementos, por lo que su uso en el campo del medio ambiente esta cada vez más extendido. En este trabajo se presenta una aplicación de la geoquímica isotópica del azufre para determinar el origen del H₂S causante de malos olores en el río Besos.

Los olores de las aguas del río Besos durante los meses de verano han dado lugar a fuertes molestias a los habitantes de las poblaciones próximas al mismo. Un estudio desarrollado por la Junta de Sanejament puso de manifiesto que existía una correlación entre los olores, la temperatura ambiente media y los parámetros generales de contaminación del río. La disminución de la intensidad de los olores a partir de la segunda semana de agosto, coincidiendo con el mayor periodo vacacional y con la reducción de la actividad de las industrias, hizo pensar en un principio que la causa de dichos olores podía ser debida a los vertidos incontrolados de origen industrial. Posteriormente un estudio llevado a cabo por la Junta de Sanejament, junto con el Institut Químic de Sarria y el Centro de Investigación y Desarrollo del C.S.I.C., puso de manifiesto que los olores eran producidos por el H₂S proveniente de la reducción bacteriana del SO₄ disuelto, asociada a la presencia de concentraciones altas de materia orgánica. Para evitar dicha reducción y paliar el problema derivado de ella, se diseñó un sistema de introducción de H₂O₂ a las aguas del río junto con su canalización para evitar su estancamiento, que ha funcionado satisfactoriamente.

Con el fin de confirmar el origen del H₂S a partir de procesos de sulfatoreducción bacteriana y descartar el origen a partir de vertidos incontrolados por parte de industrias, se ha analizado la composición isotópica del azufre, tanto del sulfato como del sulfhídrico disuelto en las aguas. Se recolectaron un total de 9 muestras de agua en otros tantos puntos situados a lo largo de unos 5 km. entre la depuradora de la población de Montornés del Vallès y la entrada de las aguas de la depuradora de la población de La Llagosta. El muestreo se realizó los días 30 de julio y 1 de Agosto de 1997.

En primer lugar y con el objetivo de conocer la evolución de las composiciones isotópicas del azufre tanto del sulfato como del sulfhídrico con el tiempo, se reprodujo en el laboratorio con baños termostatados a 26°C, el proceso de reducción bacteriana. Las muestras de agua se dejaron "fermentar" durante períodos que oscilaron entre las horas y los días, analizándose las composiciones isotópicas al final de cada período. Los resultados obtenidos muestran que la

reducción bacteriana del sulfato produce un enriquecimiento en ^{34}S en el sulfato disuelto y por tanto empobrecimientos en la molécula de sulfhídrico. Los cambios observados son función del tiempo de la “fermentación” al que ha estado sometida la muestra, si bien las variaciones más acusadas tienen lugar durante las primeras 48 horas, adquiriendo una forma asintótica para tiempos mayores. La máxima diferencia de la $\delta^{34}\text{S}$ entre la composición del sulfato original y la final es de un 3‰.

En las muestras del tramo de cauce estudiado, la $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato varía entre el 6 y el 9‰, si bien su distribución no es regular. Se observa como a partir de un valor medio de las aguas del 6‰, en las zonas donde presuntamente existe actividad bacteriana, la $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato aumenta. En zonas cercanas a los puntos de introducción de agua oxigenada, donde dicha actividad reductora es frenada y el sulfhídrico oxidado a sulfato, la $\delta^{34}\text{S}$ vuelve a los valores iniciales. También se puede observar que en las zonas donde existen saltos de agua, tiene lugar un proceso de oxigenación con resultados similares a la introducción de H_2O_2 . En general, se puede ver que la distribución de la composición isotópica del sulfato disuelto sigue un modelo parecido al simulado en el laboratorio. En consecuencia se confirma que la fuente del H_2S no es producto de vertidos industriales sino producto de la reducción bacteriana del sulfato disuelto en el agua, la cual tiene lugar en ambiente anóxico generado por el exceso de materia orgánica en la interfase sedimento-agua.

La relativamente pequeña variación de la $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato disuelto indica que el volumen de H_2S producido debe ser igualmente muy pequeño. Dado que los fraccionamientos $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}$ pueden alcanzar valores de hasta el 60‰, en el caso de que la cantidad de H_2S producido hubiera sido importante, debería haber provocado un incremento mucho mayor en la $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato. La presencia de materia orgánica en el agua, junto con las condiciones estivales (altas temperaturas, estancamiento del agua a causa de la disminución del caudal) favorece la sulfatorreducción. En cualquier caso, nuestros datos demuestran que estos fenómenos son cuantitativamente de poca importancia, si bien el umbral de detección del H_2S por el olfato humano es de 0,47 ppb.

Agradecimientos: Este estudio se ha realizado dentro del marco del proyecto DGCICYT no AMB96-0818 del Ministerio de Educación y Ciencia.

LOS ISOTÓPOS DE AZUFRE COMO TRAZADORES DEL ORIGEN NATURAL O ANTRÓPICO DE LA SALINIZACIÓN DE RÍOS Y ACUÍFEROS EN LA CUENCA POTÁSICA CATALANA.

Soler, A.(1).; Otero, N.(1); Bertran, J.(2) y Godé, L.(2)

(1) Dpt. Cristal-lografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Univ. Barcelona. C/ Martí i Franqués s/n., 08028 Barcelona

(2) Junta de Sanejament, Dep. Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya. C/ Provença 204-208, 08036 Barcelona

La geoquímica isotópica es una herramienta muy útil en los estudios medioambientales. Mientras que el uso de los isótopos de H y O como trazadores en aguas es una metodología muy extendida en el campo de la hidrogeología, el uso de otros marcadores isotópicos como el azufre no ha sido empleado con la misma intensidad. En este trabajo se presenta una aplicación de la geoquímica isotópica del azufre del sulfato disuelto en aguas como indicador del origen natural o antropogénico de la salinización de acuíferos.

La formación evaporítica del Eoceno superior de la Cuenca Potásica Catalana, esta representada por una serie que de base a techo se encuentra formada por un nivel de anhidrita basal; una unidad halítica; el nivel de silvita objeto de explotación con alternancias de halita; una unidad carnalítica con alternancias de halita y a techo una unidad de lutitas grises con intercalaciones de yeso y halita (Rosell, 1983). La existencia de estas facies salinas, tanto las aflorantes (Cardona, Sta. María d'Oló, etc.), como las que se encuentran a poca profundidad (Súria, etc.) dan lugar a fuentes y arroyos salados que condicionan una salinidad natural elevada del río Cardener.

A partir del año 1923, con el inicio de las explotaciones mineras de sales potásicas en Súria y posteriormente en Cardona se acentúa la salinización del río Cardener. Más tarde entran en producción las minas de Sallent y Balsareny ampliándose la problemática a la cuenca del río Llobregat. Con la finalidad de paliar los problemas de salinización de la cuenca asociados a la minería de potasas, en 1989 entra en funcionamiento un colector que canaliza las salmueras desde Cardona, Súria, Sallent y Balsareny hacia el mar. Localmente, algunas fuentes y arroyos cercanos a las zonas mineras, no conectados al colector de salmueras, están salinizados. El origen de dicha salinización es motivo de controversia, siendo difícil encontrar argumentos incuestionables para determinar su origen: antropogénico (por lixiviación de escombreras) o natural.

La composición isotópica de los sulfatos (yeso y anhidrita) de la formación evaporítica del Eoceno superior, muestra una variación de la $\delta^{34}\text{S}$ desde valores cercanos al 20‰ en la sal de muro hasta valores de 10-12‰ en la sal de techo (Ayora *et al.*, 1995). Según estos mismos autores, esta variación es debida a la progresiva restricción de la cuenca Terciaria y al progresivo control del sulfato de la cuenca por los aportes continentales provenientes de la erosión de los sulfatos triásicos. La composición isotópica de los sulfatos del nivel de potasas de la Cuenca

Evaporítica, oscila entre 18 y 21‰, mientras que los sulfatos asociados a la parte alta de la sal de techo presentan valores más bajos, entre 10 y 14‰ (Ayora *et al.*, 1995).

Se ha analizado la composición isotópica del sulfato disuelto en las aguas de lixiviación de escombreras de las minas de potasas, y en algunas fuentes saladas, desligadas de la minería. En el primer caso la $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato disuelto muestra valores comprendidos entre 18 y 20‰, congruentes con la composición isotópica de los sulfatos presentes en el nivel de potasa explotado y por tanto en las escombreras. En el caso de fuentes y arroyos salados de origen natural los valores oscilan entre 10 y 14‰, congruentes a su vez con la composición isotópica de los sulfatos de la parte alta de la serie evaporítica. Esta contrastada composición isotópica puede llegar a ser una potente herramienta para definir el origen de la salinización de ríos y acuíferos ya que solo en aquellos casos en que los materiales aflorantes correspondan al nivel de potasas o a la sal de muro (caso del diapiro salino de Cardona) la $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato disuelto en las aguas que los drenen será la misma, para un origen natural o antropogénico. Como caso concreto, se ha aplicado este método en los alrededores de la mina de Sallent donde el nivel de potasas se encuentra en profundidad, mientras que los materiales que afloran en el sector corresponden a materiales de la parte alta de la serie Terciaria. Localmente estos están recubiertos por la terraza fluvial del río Llobregat. Las escombreras de la mina se localizan sobre estos materiales fluviales, constituidos por arcillas con intercalaciones de niveles de arenas y gravas, donde existen diversas fuentes saladas. La $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato disuelto en estas aguas muestra valores cercanos al 18‰, valores demasiado elevados para ser compatibles con los de los sedimentos aflorantes. Por el contrario, son parecidos con los de los presentes en la escombrera de la mina de Sallent, indicando un origen antropogénico de la salinización de este acuífero a partir de la lixiviación de las sales depositadas en la escombrera.

La composición isotópica del azufre de las moléculas de sulfato en las aguas es el resultado de la lixiviación de los materiales que drenan. Tal y como se ha demostrado en este estudio, cuando las composiciones isotópicas de dichos materiales son suficientemente contrastadas, la $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato disuelto nos puede permitir determinar su(s) fuente(s) y en ciertos casos la contribución relativa de las mismas en la composición isotópica global.

Referencias:

Ayora, C.; Taberner, C.; Pierre, C. y Pueyo, J.J. (1995): *Geochim Cosmoch. Acta*, 59, 9, 1799-1808.

Rosell, L. (1983).- Memoria Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona.

Agradecimientos: Este estudio se ha realizado dentro del marco del proyecto DGICYT no AMB96-0818 del Ministerio de Educación y Ciencia.

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES ANTIGUOS DE CONSTRUCCIÓN (TAPIAL Y ADOBE) EN LAS IGLESIAS DE CISNEROS, VILLADA Y BOADA (PALENCIA).

M. Suárez Barrios, R. Sánchez Hernández, J. M. Martín Pozas.

Area de Cristalografía y Mineralogía. Dpto. de Geología. Universidad de Salamanca.

La tierra se ha utilizado a lo largo de la historia como uno de los principales materiales de construcción, no sólo para viviendas sencillas, sino también para la realización de grandes obras monumentales. No es abundante la bibliografía existente con respecto a estos materiales, pero se pueden encontrar algunos trabajos en los que se hace referencia a las características mineralógicas y texturales de los tapiales (Ontiveros *et al.* 1996, Díaz *et al.* 1986) y otros en los que se describen restauraciones de construcciones a base de tapial (González 1978, Gallego 1987, Jurado 1987, Matas 1996, Galdieri 1996).

En este trabajo se determinan las características mineralógicas y texturales de los tapiales y adobes, materiales fácilmente erosionables por el viento y el agua, que fueron empleados en la construcción de las iglesias de San Facundo y San Primitivo en Cisneros, San Fructuoso en Villada y San Pedro en Boada de Campos (Palencia). Estos resultados son imprescindibles para determinar los posibles efectos perniciosos que el propio tratamiento de restauración pueda originar en un material muy sensible a la acción del agua. El tratamiento de restauración, realizado por la empresa CABERO EDIFICACIONES S.A., consiste en un refuerzo estructural de la torre mediante la inyección de una lechada muy fluidificada de mortero de cemento/cal/arena.

Se tomaron tres muestras de tapial (bloques de 25 x 25 x 25 cm.) en la Iglesia de Cisneros a diferentes alturas y orientaciones y otra en la Iglesia de Villada. Para el estudio del adobe se tomó una muestra en la Iglesia de Boada.

Debido a la naturaleza de estos materiales, la caracterización de los tapiales y adobe de los edificios objeto de estudio se efectuó de acuerdo a las técnicas clásicas en el estudio de suelos: Observación mediante lupa binocular de 50x; análisis mineralógicos por difracción de rayos X para muestras de roca total, agregado orientado, solvando las muestras con etilén-glicol y sometiendo las muestras a tratamiento térmico; microscopía óptica de polarización (luz transmitida); análisis granulométrico mediante disgregación de las muestras y tamizado; porosimetría de inyección de Hg; contenido en humedad natural.

Las muestras de los tapiales extraídas en la torre de las iglesias de Cisneros y Villada presentan las mismas características. Están constituidos por una masa compacta y heterogénea de cantos redondeados de cuarzo, arena y arcilla con otros componentes adicionales consistentes en fragmentos de ladrillos, tejas, huesos, restos de cal, escorias y fragmentos de materia vegetal (palos, paja, etc.). El adobe de Iglesia de Boada es diferente a los tapiales, menos compacto y está constituido por arena, más fina que en los tapiales, arcilla y, como aditivos, gran cantidad de paja.

El tapial es un material arenoso con textura matriz soportada. El esqueleto está constituido, fundamentalmente, por granos de cuarzo mono y policristalino de granulometría variada, calcita y fragmentos de roca arcillosos, cuarcíticos, carbonatados y arenosos. Se han apreciado algunos restos de cal (aditivo aplicado como estabilizante) y fragmentos de origen orgánico. La matriz es fundamentalmente sericítica y arcillosa aunque localmente se aprecia la existencia de calcita micrítica. El adobe, es un material lógicamente diferente al tapial. Los componentes esqueléticos más grandes están constituidos por los restos vegetales de paja. Los granos de cuarzo son angulosos, heterométricos pero de una menor granulometría que en el caso de los tapiales. La matriz arcillosa y micácea aparece en mayor proporción que en el tapial. La porosidad es mayor y ligeramente diferente que la de los tapiales.

La composición semicuantitativa obtenida por DRX es la que se expone a continuación(%):

Muestra	CUARZO	CALCITA	FELDESP.	DOLOMITA	FILOSILICATOS	
					ILLITA	CAOLINITA
CIS1	44	15	Trazas	-	38	3
CIS2	44	18	-	-	35	3
CIS3	42	15	-	-	40	3
V12	57	12	Trazas	-	29	2
BO1	38	11	-	Trazas	47	4

Hay que destacar la ausencia de minerales hinchables (esmectitas) capaces de retener importantes cantidades de agua y variar su volumen, de lo que se deduce que la inyección de una importante cantidad de agua en el proceso de restauración no debe de afectar a la estabilidad de los tapiales. El contenido en humedad natural de los materiales presenta valores “normales” para este tipo de materiales, estando directamente relacionados con el porcentaje de filosilicatos.

Referencias.

- Díaz, J. Guinea, M.A.(1986). Informes de la Construcción. IETCC. CSIC nº 37-337. pp. 5-20.
 Gallego, F.J. (1987) Monografías IETCC CSIC nº 384. pp. 49-56.
 Galdieri, E (1996). En “La ciudad y sus murallas” Universidad de Granada. pp.337-354.
 Jurado, F. (1987). Monografías IETCC CSIC nº 384. pp. 63-65.
 Matas, M. (1996). En “La ciudad y sus murallas” Universidad de Granada. pp.261-280
 Ontiveros, E, Valverde, I., Sebastián, E. (1996). III Congr. Int.Rehabilitación del Patrimonio Arquitectónico y Restauración. pp270-271.

HORIZONTES MINERALIZADOS EN LA FRANJA CUPRÍFERA SURPIRENAICA (PROVINCIAS DE HUESCA Y ZARAGOZA)

Subías, I.; Fanlo, I. (1); García Veigas, J. (2)

(1) Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza

(2) Serveis Científico-Tècnics, Universitat de Barcelona

El área de investigación se encuentra dentro de dos grandes unidades geológicas: la cuenca de Jaca, situada entre las Sierras prepirenaicas y la Cuenca del Ebro, en concreto, su sector más septentrional. En ambas unidades las mineralizaciones de cobre se encuentran encajadas en los bancos areníticos de formaciones continentales que representan una gran variedad de ambientes sedimentarios.

El carácter estratoligado de las mineralizaciones de cobre nos permite agruparlas en función de la edad de los sedimentos encajantes. Además, es posible distinguir diferentes tipos según la asociación mineral dominante.

A. Cuenca de Jaca. Mineralizaciones en relación con materiales de la Formación Campodarbe (Puigdefábregas, 1975), de edad Priabonense-Rupeliense (Oligoceno inferior).

Los elementos distintivos más característicos de esta formación permitieron a Puigdefábregas (1975) considerar que estos materiales corresponden a depósitos fluviales meandriformes. Por otra parte, es muy interesante resaltar que las mineralizaciones son anteriores a la discordancia intra-Campodarbe (Rupeliense), que representa el inicio del cabalgamiento frontal surpirenaico, así como la orientación O-NO de los cursos fluviales (Arenas, 1993).

Las principales mineralizaciones son:

- Sos del Rey Católico. Mineralización de sulfuros de cobre (calcocita s.l., covellita) desarrollada sobre fragmentos vegetales acumulados en la base de los niveles areníticos.

- Mina de Biel. En palabras de Gimeno Conchillos (1924) es "la madre del criadero" (refiriéndose a la franja cuprífera surpirenaica en su totalidad). En ella aparecen diseminadas dos asociaciones distintas (Subías, 1989; Subías *et al*, 1989): una, constituida por sulfuros de cobre (calcopirita, bornita, calcocita s.l.), junto a galena y esfalerita y la otra, constituida por minerales oxidados de cobre (cobre nativo, cuprita, tenorita). Como productos de alteración aparecen covellina, malaquita y azurita. El estudio preliminar por microsonda electrónica del yacimiento de Biel nos ha permitido conocer que la composición de la calcocita ($\text{Cu}_{1.82}\text{S}$), corresponde a digenita de alta (Potter II, 1977), así como, que la bornita tiene un exceso en azufre y que la esfalerita contiene hasta un 7% en cadmio. Los primeros estudios litogeoquímicos ponen de manifiesto que la ley media del yacimiento no supera el 4% en Cu. Por otra parte, es característica la ausencia de metales radioactivos (U, V).

La mineralización de Fuencalderas pertenece a este tipo.

B. Cuenca del Ebro. Mineralizaciones en relación con materiales de la Formación Uncastillo (Puigdefábregas, 1975), de edad Rupeliense-Chattiense (Oligoceno superior).

El conjunto de la formación se compone de una facies conglomerática y una facies de paleocanales que corresponden a abanicos aluviales con características fluviales. La naturaleza de los clastos, fundamentalmente de areniscas de la Formación Campodarbe, sugiere un área fuente septentrional (Cuenca de Jaca; Arenas, 1993), resultado del emplazamiento del cabalgamiento frontal surpirenaico (Pocovi *et al.*, 1990).

Las principales mineralizaciones son:

- Ayerbe. Mineralización de sulfuros de cobre (calcocita s.l., covellita) desarrollada sobre fragmentos vegetales acumulados en la base de los niveles areníticos. Las mineralizaciones de Santa Eulalia de Gállego, pertenecen a este tipo. La mineralización de Sagarillo es un caso particular ya que en ella se encuentran vanadatos de uranio.

- Labata. Diseminaciones de cobre nativo y cuprita.

La formación de los minerales primarios de cobre se produjo en un corto espacio de tiempo: el que discurre entre la precipitación de la calcita que cementa las arenitas y las deformaciones tectónicas que afectan a la roca ya mineralizada. Parece claro, por tanto, que el proceso mineralizador tuvo lugar durante la diagénesis de las rocas encajantes. Respecto a la/s posible/s áreas fuente, el esquema paleogeográfico del Oligoceno inferior en la Cuenca de Jaca parece indicar que los aportes procedían del N y del E (Puigdefábregas, 1975). En relación con las mineralizaciones del Oligoceno superior, la situación paleogeográfica nos indica que la Cuenca de Jaca es la principal área fuente, por lo que parece evidente que en este caso adquiere gran importancia la meteorización de los depósitos de cobre del Oligoceno inferior.

Bibliografía

- Arenas, C. (1993) Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, 858 p.
Gimeno Conchillos (1924) Bol. Oficial Minas y Metalurgia, 89, 1031-1074.
Pocovi, A.; Millán, H.; Navarro, J.J.; Martínez, B. (1990) Geogaceta, 8, 36-39.
Potter II, R.W. (1977) Economic Geology, 72, 1524-1542.
Puigdefábregas, C. (1975) Monografías Instituto de Estudios Pirenaicos, 104, 1-188.
Subías, I. (1989) Tesis Licenciatura. Universidad de Zaragoza, 157 p.
Subías, I.; Fernández-Nieto, C.; González López, J.M. (1989) Bol. Soc. Española Min., 12, 315-327.

INDICIOS DE CIRCULACION A LARGA DISTANCIA DE SILEX EN EL PLEISTOCENO SUPERIOR. DATOS PETROGRAFICOS Y GEOQUIMICOS DE MATERIALES ARQUEOLOGICOS DE ANTOLIÑAKO KOKA

Tarriño A. (*) (**), Yusta I. (**) y Aguirre M. (*)

(*) Departamento de Geografía, Prehistoria y Arqueología de la Universidad del País Vasco,
Vitoria, Spain.

(**) Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad del País Vasco, Bilbao, Spain.

En el yacimiento prehistórico de Antoliñako koba (Gautegiz-Arteaga, Bizkaia), descubierto por J. M. Barandiarán en 1923 (Barandiarán, 1947), han aparecido sílex exóticos que pueden haber circulado una larga distancia desde su fuente de aprovisionamiento. Desde 1995 se vienen desarrollando trabajos de excavación en este sitio, dirigidos por M. Aguirre, los cuales han desvelado hasta el momento una estratigrafía pleistocénica con ocupaciones humanas pertenecientes, de muro a techo, al Gravetiense, Solutrense y Magdalenense.

La identificación de las fuentes de aprovisionamiento de los restos líticos arqueológicos ha preocupado desde antiguo, ya que su conocimiento aporta información fundamental sobre la ocupación del territorio y las áreas de explotación de los grupos humanos prehistóricos. Son numerosos los métodos que se han utilizado para trazar el paralelismo entre artefactos arqueológicos y sus posibles rocas de origen o, más ambiciosamente, las canteras de origen.

El análisis macroscópico o de "visu" basado en las características externas tanto del córtex, núcleo y pátinas es el método más común en Arqueología, dando buenos resultados a expertos locales, pero no es un método sencillo de comunicar a otros científicos dado que se apoya en pequeñas diferencias que son aprehendidas tras años de observación de numerosas muestras. Ahora bien, constituye el primer paso en la identificación sílex-fuente, a veces decisivo cuando otros métodos más sofisticados no reportan la información necesaria. El análisis petrográfico de secciones delgadas, aunque laborioso y destructivo, tiene la ventaja de permitir comparar texturas y microfósiles, aportando datos significativos, como en el caso que nos ocupa. La caracterización geoquímica de los útiles de sílex es especialmente difícil dada su gran homogeneidad mineralógica, con una proporción de impurezas baja y diferencias entre las mismas muy pequeñas. En las dos últimas décadas se ha realizado un importante esfuerzo en el campo de la diferenciación geoquímica utilizando las técnicas analíticas de AAS, NAA, ICP, FRX e ICP-MS.

En una primera aproximación sobre la procedencia de las materias primas de los restos líticos rescatados hasta el momento en Antoliñako koba, se observó la presencia de unos sílex con una textura microcristalina muy característica, a veces, con unos bandeados rojizos, y otras, con unas inclusiones blanquecinas de tamaños de orden milimétrico. Se comprobó que en la Cuenca no hay evidencias de silicificaciones similares por lo que su origen debería ser foráneo.

Al comparar estos sílex con muestras recogidas en afloramientos naturales de la zona de Bergerac (Dordoña, Francia; a una distancia de más de 400 kms), donde una gran abundancia de nódulos afloran dispersos en depósitos secundarios (alteritas) procedentes de la desmantelación de materiales de edad Maastrichtiense (Seronie-Vivien, M. y Seronie-Vivien, M. R., 1987), se

constató la asombrosa semejanza entre ambos tipos. A estos sílex los prehistoriadores franceses los denominan sílex "bergeracois". Como fósil característico aparece el Orbitoides media (Demars, 1982; Geneste, 1991) y como consecuencia de la alteración sufrida presentan un aspecto macroscópico con zonaciones y aureolas de diversos tonos que hace que sus variedades sean abundantes.

Se ha confirmado la similitud mineralógica y textural entre los sílex arqueológicos y los de procedencia geológica. Se trata de sílex microcuarcítico con la presencia de texturas relicto tipo "packstone-grainstone", numerosos "pellets", pequeños granos de cuarzo clásticos y abundantes restos de organismos (fragmentos de briozoos, espículas, etc.). Pueden presentar aureolas (por presencia de óxidos de hierro) o zonas grumoso/globulosas como areas menos silicificadas que aparecen en blanco grisáceo a nivel macroscópico.

Por otra parte se han analizado por FRX (Servicio de análisis de rocas y minerales, Universidad del País Vasco) 3 restos líticos procedentes de los niveles solutrenses de Antoliñako koba, 3 muestras de procedencia natural de sílex del tipo "bergeracois" y otras 5 muestras de sílex de la Cuenca Vasco-cantábrica y Francia, para elementos mayores y 25 trazas.

A la vista de los resultados, no parece que este método ofrezca una identificación inequívoca entre artefactos y sus posible roca fuente. Todas las muestras presentan alta pureza (contenidos en $\text{SiO}_2 > 93\%$), por lo que el resto de los elementos (mayores y traza) aparecen en proporciones muy bajas, en muchos casos por debajo del límite de detección. Únicamente son destacables valores en torno al 1,5% en Fe_2O_3 y 0,02% en P_2O_5 en las muestras arqueológicas, que pueden ser atribuibles a alteraciones producidas durante el enterramiento.

Las similitudes externas de los sílex de Antoliñako koba y los recogidos en la región de Bergerac, así como las coincidencias en los caracteres petrográficos permiten comprobar que no existe ninguna característica que haga pensar que ambos tipos de sílex sean diferentes, por lo que a falta de un mejor conocimiento sobre materias primas al sur de los Pirineos, se puede sugerir una fuente común para ambos. La diferenciación geoquímica basándose en los datos de FRX no parece posible por el momento, habiéndose identificado algunas diferencias debidas a fenómenos postdeposicionales en los útiles de sílex. Dado que en numerosos trabajos la asignación de procedencia mediante elementos traza ha dado buenos resultados (Luedtke, 1979; Thompson *et al.*, 1986), en un futuro se pretende ampliar el número de muestras y variedades, a fin de confirmar los resultados aquí presentados.

Referencias

- Barandiarán J.M. (1947). *Ikuska* 4-5, 134-147.
Demars P. Y. (1982). *Cahiers du Quaternaire*, 5, 253 p.
Geneste J. M. (1991). En Mora R. et al (Eds.). *Treballs d'Arqueologia*, 1, 1-36.
Luedtke B. E. (1979). *American Antiquity*, 44, 744-756.
Seronie-Vivien M. y Seronie-Vivien M. R. (1987). *Bull. de la Soc. Linn. de Bordeaux*, 15, 135 p.
Thompson M.; Bush P. R. y Ferguson J. (1986). En Sieveking and Hart (Eds.) Cambridge U. Press, 243-247.
Este trabajo ha sido parcialmente subvencionado por los proyectos: Gobierno Vasco Ref. PU97/10 y UPV 155.130-HA 116/97

CARACTÉRISATION DES DIFFÉRENTES GÉNÉRATIONS D'APATITES DU MASSIF ALCALIN CARBONATITIQUE DE CATALÃO I (GOIÁS, BRASIL)

M. C. M de Toledo (1), Ph. de Parseval (2),
F. Fontan (2), G. Leroy (3) et C. C. Ribeiro (4)

(1) Inst. Geociencias/Nupegel - Univ. de São Paulo - Brasil; (2) Laboratoire de Minéralogie U.M.R 5563 Univ. Paul Sabatier Toulouse France; (3) INSERM - France; (4) Ultrafertil - Brasil

Introduction

Les apatites des complexes carbonatitiques sont souvent considérées comme des fluorapatites sensu stricto, en réalité elles sont un peu hydroxylées ou un peu carbonatées. Bien que réputée comme minéral résistant à l'altération superficielle, l'apatite, des profils latéritiques développés sur ces complexes, peut être dissoute et nourrir les solutions en P et en Ca pour former des phosphates supergènes de type apatite, où Al est absent.

Les substitutions ioniques dans les apatites peuvent modifier significativement sa structure et ses caractéristiques chimiques et physiques (notamment la solubilité et la densité), avec des conséquences pour les procédés de traitement des minerais. Cette communication présente les variations de composition des apatites de plusieurs générations à Catalão I, (primaires, d'altération pré-météorique ou supergènes), sur la base de résultats de différentes techniques analytiques (microscopie électronique à balayage, microscopie optique, microsonde électronique et microspectrométrie Raman sur lames minces, diffraction des rayons X et Infra-rouge en transformée de Fourier pour des échantillons en poudre).

Les apatites de Catalão I.

Les études micromorphologiques ont permis identifier trois types d'apatites différents, magmatique primaire, pré-météorique et supergène qui représentent sept générations:

Apatite magmatique primaire

(1) en grains ovoïdes à texture en mosaïque;

Apatites pré-météoriques:

(2) à plus forte biréfringence; (3) en liseré; (4) "lamellaire"; (5) en cristaux tabulaires;

Apatites supergènes

(6) fibreuse en agrégats fibroradiés, (7) globulaire

Les apatites pré-météoriques sont plus solubles que les apatites primaires pas ou peu carbonatées qui se rencontrent rarement dans le profil latérisé.

Les formules structurales des apatites ont été calculées à partir des analyses à la microsonde électronique (base 10 cations, OH⁻ calculé par différence avec le fluor et CO₃²⁻ calculé par différence à 100% et confirmé par détermination qualitative ou quantitative par microspectrométrie Raman).

<i>formules structurales typiques</i>		CO ₃ ²⁻ %poids calc.	CO ₃ ²⁻ % poids Raman	OH ⁻ %poids calc.	CaO/P ₂ O ₅
1	Ca _{9,74} Sr _{0,18} La _{0,02} Ce _{0,06} (PO ₄) _{6,00} (F _{1,47} OH _{0,53})	0	0	0,9	1,28
1alt	Ca _{9,97} Sr _{0,03} (PO ₄) _{5,38} (CO ₃) _{0,62} F _{0,62} (F _{1,33} OH _{0,67})	3,72	non determ.	1,14	1,46
2a	Ca _{9,94} Sr _{0,06} (PO ₄) _{5,19} (CO ₃) _{0,81} F _{0,81} (F _{0,98} OH _{1,02})	4,89	4 à 5	1,74	1,51
2b	Ca _{9,97} Sr _{0,03} (PO ₄) _{5,38} (CO ₃) _{0,62} F _{0,62} (F _{1,45} OH _{0,55})	3,72	non determ.	0,94	1,46
2c	Ca ₁₀ (PO ₄) _{5,64} (CO ₃) _{0,36} F _{0,36} (F _{1,48} OH _{0,52})	2,15	non determ.	0,88	1,4
2d	Ca _{9,38} Sr _{0,55} La _{0,02} Ce _{0,05} (PO ₄) _{5,36} (CO ₃) _{0,64} F _{0,64} (F _{1,34} OH _{0,66})	3,72	carb. faible	1,09	1,43
3a	Ca _{9,97} Sr _{0,04} (PO ₄) _{5,44} (CO ₃) _{0,56} F _{0,56} (F _{1,35} OH _{0,65})	5,14	4 à 7	1,08	1,45
3b	Ca _{9,94} Sr _{0,06} (PO ₄) _{5,19} (CO ₃) _{0,81} F _{0,81} (F _{0,87} OH _{1,13})	4,86	carb. forte	1,92	1,51

Ces données montrent des différences de composition significatives entre les sept types d'apatite, en plus des modifications supergènes dans les apatites du type 1, avant sa dissolution totale.

L'apatite primaire (type 1) est normalement une fluor hydroxylapatite strontifère. Le F⁻ est toujours l'anion dominant dans le site monovalent (canaux de la structure) et la présence de CO₃²⁻ en substitution du PO₄³⁻ n'est pas toujours mise en évidence. La présence de OH⁻ a été qualitativement démontré par Lenharo (1994), à partir des analyses IRTF et DRX sur poudres de concentrés d'apatite primaire; ces teneurs ne sont connues que par des calculs par différence.

Les modifications postmagmatiques hydrothermales reflètent la nature des solutions présentes: à Catalão il y a eu une évolution de l'apatite primaire (Fap ou OH/Fap) en carbonate-apatite. Les cations en substitution du calcium ont été en partie remobilisés (REE et parfois Sr) et les types 2 à 5 montrent des variations nettes de compositions. Dans le cadre météorique, l'apatite primaire peut subir des modifications internes avant sa dissolution totale, qui anticipent les tendances géochimiques de l'apatite supergène: perte des cations de substitution au Ca (totale pour les REE et partielle pour le Sr), perte de PO₄³⁻ substitué par du CO₃²⁻ et augmentation du F⁻. Cet ensemble de modifications peut être vu comme une dissolution incongruente, avant la dissolution totale. L'apatite supergène possède, par rapport aux types précédents, un site cationique plus pur et plus carbonatée et donc plus riche en F, cet élément accompagnant la carbonatation.

Discussion

Ces modifications sont en accord avec les tendances géochimiques de la latéritisation, à l'exception de particularités dues au comportement du P et à des problèmes cristallochimiques de la structure apatitique. La formation de ces phases phosphatées dans le profil oblige la fixation (transitoire) du Ca et en partie du Sr (normalement solubles dans le milieu latéritique); ces éléments seraient éliminés du profil seulement dans des stades beaucoup plus évolués, avec la formation de phosphates d'Al, phase ultime dans la séquence latéritique des phosphates supergènes (Altschuler 1973). D'autres éléments se substituant au Ca sont immédiatement lessivés (REE, Na, Mg). D'autre part, l'augmentation en F par rapport aux apatites primaires confirme le mécanisme de compensation de charges dû à la substitution de l'anion PO₄³⁻ par CO₃²⁻ (Regnier *et al.* 1994).

References

- ALTSCHULER, Z.S. - 1973 - Environmental Phosphorous Handbook, Griffith *et al.* eds., John Wiley & sons, N. York, 718p.
- BACQUET, G., TRUONG, V.Q., BONEL, G. & VIGNOLES, M. - 1980 - J. of Solid State Chem. 33:189-195.
- BINDER, G. & TROLL, G. - 1989 - Contr. Miner. and Petrol., 101:394-401.
- GULBRANDSEN, R.A., KRAMER, J.R., BEATTY, L.B. & MAYS, U.S. - 1966 - Am. Min., 51:819-824.
- HOGGARTH, D.D. - 1989 - p. 105-148. In: Bell, K. (ed.) Carbonatites - Genesis and evolution. Unwin Hyman Ltd., London, 618p.
- LENHARO, S.L.R. (1994) Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato. Dissert. Mestrado - Escola Politécnica, Univ. de São Paulo, 131 p., São Paulo.
- McARTHUR, J.M. - 1990 - Fluorine deficient apatite. Mineral. Magazine, 54: 508-510.
- McCLELLAN, G. - 1980 - Mineralogy of carbonate fluorapatites. J. Geol. Soc., London, 137:675-681.
- MONTEL, G. - 1968 - Bul. Soc. Ch. France, 1968, numero special, p. 1693-1700.
- NATHAN, Y. - 1984 - The mineralogy and geochemistry of phosphorites. In Nriagu & Moore eds., Phosphate Minerals, p. 275-291.
- REGNIER, P., LASAGA, A.C., BERNER, R.A., HAN, O.H. & ZILM, K.W. - 1994 - Am. Min., 79: 809-818.
- VIGNOLES & BONEL, G. - 1978 - C. R. Acad. Sc. Paris, t. 287, série C-321, 4p.

LA GÉNESIS DE LOS SULFUROS MASIVOS EN LA FAJA PIRÍTICA IBÉRICA: PROCESOS EXHALATIVOS VS INHALATIVOS

Fernando Tornos

Instituto Tecnológico Geominero de España. c/Azafranal 48 37002 Salamanca email:ftaitge@iponet.es

Las características de los sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica (So-España, S-Portugal) muestran que éstos no se formaron por los mismos procesos que sus equivalentes actuales, que se forman mediante el colapso de chimeneas o por el remplazamiento de la estructura y de las rocas infrayacentes más reactivas o porosas. La ausencia de estructuras lentejonares con brechas de colapso, la poca proporción de sulfatos y el rango muy distinto de isótopos de azufre (-15 a 12‰ en la FPI frente a aprox. 0-10‰ en los océanos actuales) sugieren unos mecanismos de formación distintos.

Algunas de las masas de la Faja Pirítica muestran evidencias de una formación relacionada con el remplazamiento de la roca encajante (mineralizaciones inhalativas). Tienen frecuentes enclaves de la roca caja, contactos remplazantes, están totalmente rodeados por la alteración hidrotermal y muestran un tránsito gradual a una zona de *stockwork*. Los ejemplos mas claros son las masas de Filón Norte (Riotinto), San Miguel, Aguas Teñidas o el muro de Filón Norte (Tharsis).

Sin embargo, en otras abundan las estructuras sedimentarias, como es el caso de Sotiel-Migollas, Planes-San Antonio o la mayor parte de Filón Norte-San Guillermo (Tharsis). En éste último hay múltiples evidencias de que los sulfuros masivos se formaron en el fondo marino sin apenas remplazamiento de las pizarras cloritizadas infrayacentes. En los niveles más inferiores se reconocen cristales de sulfatos remplazados por sulfuros, facies conglomeráticas e incluso fósiles. En los más superiores hay una gran variedad de estructuras sedimentarias indicativas de un ambiente tectónicamente inestable, que incluyen *mass-flows* con fragmentos de pizarras y cherts y turbiditas. Sin embargo, el grueso de los sulfuros masivos está formado por sulfuros de grano fino sin estructuras visibles y brechas heterogéneas con fragmentos de sulfuros de origen proximal y distal (Tornos *et al.*, 1998). Barriga y Fyfe (1991) han propuesto un modelo inhalativo en el que un nivel de chert que se encuentra a techo de la mineralización de Tharsis permitió la acumulación de los sulfuros y los aisló del contacto con el agua oxidante. Sin embargo, la presencia de estructuras sedimentarias, la existencia de pizarras entre el chert y los sulfuros masivos y, sobre todo, la imposibilidad física de explicar cómo se dispersan los fluidos hidrotermales ($>10^{12}$ t) sugieren que un modelo predominantemente inhalativo no es posible en Tharsis.

En Tharsis, la morfología, la temperatura de formación de los sulfuros masivos (70-120°C) y la composición isotópica (siempre mas negativa en los sulfuros masivos que en el *stockwork*; -11.5 a 1.3‰ frente a -4.5 a 1.9‰; Tornos *et al.*, 1998) son compatibles con un origen por precipitación a partir de una acumulación profunda de salmueras (*brine pool*). No se han

encontrado inclusiones fluidas primarias, pero las interpretadas como tales en la Faja Pirítica tienen salinidades de hasta el 12 %NaCl eq., (Nehlig *et al.*, 1998; Almodovar *et al.*, 1998), más que suficientes para la acumulación en el fondo de los fluidos cuando son exhalados o cuando se enfrían en contacto con el agua. Los valores negativos de $\delta^{34}\text{S}$ en los sulfuros masivos sólo pueden ser indicativas de un origen fruto de la reducción biogénica in situ del sulfato marino por bacterias. La presencia de una actividad biológica en los sulfuros masivos se manifiesta en la presencia de posibles lamelibranquios e icnofósiles, que son citados por primera vez en la Faja Pirítica. El mecanismo genético estaría relacionado con la exhalación poco focalizada de fluidos hidrotermales equilibrados con un basamento y su acumulación en una subcuenca anóxica y somera, hipotéticamente generada por la intrusión lateral de rocas ígneas. Parte de los sulfuros masivos precipitarían por enfriamiento instantáneo acumulándose cerca de los venteaderos y otros precipitarían más despacio por decantación de los black smokes. Sin embargo, una elevada proporción de los sulfuros precipitaría por reacción de los metales contenidos en la salmuera con el H_2S generado biogénicamente in situ.

El inusual encuadre paleogeográfico sería quizás equivalente al de los fiordos nórdicos o el Mar Báltico, cuencas someras y restringidas con abundancia de materia orgánica, aguas estratificadas y poca comunicación con el mar abierto. En estas condiciones, la exhalación de fluidos hidrotermales daría lugar a una capa profunda de la que precipitarían los sulfuros masivos, tal como ocurre en el Mar Rojo, pero en condiciones reductoras. En un ambiente extensional con elevados gradientes geotérmicos es posible generar grandes circuitos convectivos y sulfuros masivos superiores a los 100 Mt.

Agradecimientos: Agradezco a Baruch Spiro y Mike Solomon sus comentarios sobre el origen de los sulfuros masivos en la Faja Pirítica y a Alejandro Sánchez por la revisión crítica del manuscrito.

Referencias

- Barriga, F.J.A.S., Fyfe, W.S. (1991), *Chemical Geol.*, 90, 343-352
Nehlig, P., Cassard, D., Marcoux, E., (1998), *Mineralium Deposita*, 33, 1-2, 137-149
Ruiz de Almodovar, G., Sáez, R., Pons, J.M., Maestre, A., Toscano, M., Pascual, E. (1998), *Mineralium Deposita*, 33, 1-2, 111-136
Tornos, F., González Clavijo, E., Spiro, B.F. (1998), *Mineralium Deposita*, 33, 1-2, 150-169

LA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DEL PLOMO EN LAS MINERALIZACIONES DE LA ZONA DE OSSA MORENA (ZOM): IMPLICACIONES METALOGENÉTICAS Y GEOTECTÓNICAS

Fernando Tornos, Massimo Chiaradia y Lluís Fontboté

(1) Instituto Tecnológico Geominero de España. c/Azafranal 48 37002 Salamanca

(2) Dpto. Mineralogía. Universidad Ginebra. Suiza

Se han realizado un total de 49 determinaciones isotópicas de Pb en mineralizaciones ligadas a las orogénias cadomiense y varisca y las etapas extensionales asociadas de la Zona de Ossa Morena (ZOM) (Locutura *et al.*, 1990) en las provincias de Badajoz, Córdoba, Huelva y Sevilla. Los resultados indican una importante variabilidad isotópica; la mayor parte de ellos se sitúan debajo de la curva de evolución cortical de Stacey y Kramers (1975) y son inferiores a los valores típicos para el sector meridional de la Cadena Hercínica. Esto es consistente con una evolución típica de un márgen continental con entrada de material mantélico durante las orogénias cadomiense y hercínica así como la etapa extensional intermedia. Las conclusiones locales más importantes son:

- Las mineralizaciones volcanosedimentarias de Cu-Zn ligadas al arco magmático cadomiense (Puebla de la Reina, María Luisa) tienen composiciones muy variadas que indican que el Pb deriva de dos fuentes, una mantélica y otra crustal, pero que no llegan a homogeneizar.

- Las concentraciones estratiformes de Pb (\pm Zn \pm Ba) de las zonas de Aracena y Usagre, también asociadas a este vulcanismo cadomiense o a procesos sedimentario-exhalativos distales son menos radiogénicas; tienen valores de μ (9.5-9.7) similares a la de los términos más juveniles de las de Zn-Cu.

- Las mineralizaciones estratoides en la Fm Azuaga tienen las firmas más crustales ($\mu=10.1$). Los resultados sugieren que el Dominio de Sierra Albarrana tiene afinidades Centroibéricas y que el Pb se concentró en la galena durante el Proterozoico Superior (edad modelo 730 Ma).

- Los filones sinmetamórficos cercanos a la granodiorita de Monesterio tienen edades modelo coherentes con una edad hercínica, con lavado de los metales de sedimentos poco radiogénicos ($\mu=9.5-9.7$). Los filones con Zn-Pb parecen tener una mayor proporción de la componente profunda que los de Cu.

- Los sulfuros masivos de La Nava-Paredón (Carbonífero Inferior), interpretados como formados en un ambiente equivalente a los de la Faja Pirítica pero al norte de la sutura, se caracterizan por valores más bajos de μ (9.6, frente a 9.7 en la FPI; Marcoux, 1998) lo que vuelve a implicar una fuente más profunda que sus equivalentes en otros dominios.

- Los filones con Cu-(Au) ligados a los granitoides intermedios variscos de Burguillos (Mina Abundancia), Cala (Mina Sultana) e incluso las mineralizaciones intramagmáticas de Cu-Ni de

Aguablanca muestran valores más corticales que la mayor parte de las mineralizaciones anteriores, indicando que el Pb es extraído de los sedimentos encajantes sin una aportación profunda apreciable.

- Una magnetita de un skarn cálcico coetáneo indica una signatura también profunda, aunque quizás ésta pueda ser heredada de la protomineralización volcanosedimentaria cámbrica. Sin embargo, las relaciones Sm/Nd y Rb/Sr indican un equilibrio total con las rocas ígneas asociadas (Darbyshire *et al.*, 1998).

- Los filones con W-Bi de San Nicolás y los remplazamientos con Sn de Oropesa están relacionados con leucogranitos postorogénicos pero muestran signaturas muy distintas; los primeros sugieren que en profundidad hay una corteza de tipo Ossa Morena mientras que los otros tienen valores típicos de la Zona Centro Ibérica.

- Las mineralizaciones de Pb-Zn filonianas encajadas en la Zona de Cizalla Badajoz-Córdoba tienen composiciones similares a los del batolito de los Pedroches (Arribas y Tosdal, 1993). Sin embargo, tienen edades modelo más antiguas que las del Sistema Central Español (San Eusebio y Hiendelaencina). Las mismas mineralizaciones pero ligadas al granito de Santa Marta tienen valores de μ más bajos, lo que indica una contaminación de Pb mantélico en relación con estas granodioritas.

Agradecimientos: A Juan Locutura por la revisión del manuscrito. La contribución de FT se enmarca dentro del proyecto DGES96-0135.

Referencias

- Arribas, A., Tosdal, D.R., (1993), en *Current Research in Geology applied to Ore Deposits*, Fenoll, P., Torres, J., Gervilla, F., (eds.), pp.29-32
- Darbyshire, D.P.F., Tornos, F., Galindo, C., Casquet, C., (1998), abstracts IX ICOG, en prensa
- Locutura, J., Tornos, F., Florido, P., Baeza, L., (1990), en *Pre Mesozoic Geology of Iberia*, Martínez, E., Dallmeyer, R.D.(ed.), Springer Verlag, pp.321-332
- Marcoux, E., (1998), *Mineralium Deposita*, 33, 1-2, 45-58
- Stacey, J.S., Kramers, J.D. *Earth Planet. Sci.Lett*, 26, pp.207-221

SERVIDOR WEB DE MINERALES DE CASTILLA Y LEON

A. del Valle (1), M^a L. Ruiz(2), M^a E. Vicente(2),
L.Llorente(1), P. de la Fuente(2), M.A. González (3)

(1)Dpto de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias

(2)Dpto.de Informática. Universidad de Valladolid

(3)Dpto de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales. Paseo del Cauce S/N. 47011 Valladolid. España. Tfno: 34-83-423371. E-mail: miguel@wfsic.eis.uva.es.

1. Introducción

Internet es la red de ordenadores más importante, que proporciona acceso a enormes cantidades de información almacenada por todo el mundo. De entre los numerosos servicios que proporciona destaca el World Wide Web, que además de proporcionar cualquier tipo de información, permite incluir elementos multimedia, poniendo texto, sonido, imágenes y vídeo digital a disposición de los usuarios. Aprovechando estas características, se ha creado un servidor (caos.eis.uva.es), que permite el acceso a una amplia base de datos de los minerales de Castilla y León, con una amplia y rigurosa información de las propiedades de los minerales, así como de los yacimientos donde han sido localizados.

2. Descripción del Servidor

El sistema operativo elegido es MS Windows NT Server 4.0, incorporación de un servidor Web conocido como Internet Information Server 3.0. El sistema gestor de la base de datos elegido es MS SQL Server 6.5 que es un servidor de bases de datos multiusuario que permite almacenar grandes cantidades de datos. Para la creación de la interfaz de usuario se están usando distintas opciones tales como Java, controles ActiveX, DLL's....

El servidor está instalado en un ordenador Pentium II a 233MHz, con un disco duro de 3.5 Gb UDMA, una unidad de CD-ROM de 24x, además de una unidad reescribible para hacer copias de seguridad.

3. Descripción de la Base de Datos

El núcleo principal del servidor está basado en una base de datos que contiene información de unos 1500 minerales clasificados en función de sus propiedades, además de unas 500 imágenes y de más de 2000 yacimientos en los que se ha localizado alguno de estos minerales. También se ha incluido una serie de Difractogramas de Rayos-X.

Minerales: Se establecen varios grupos de propiedades características de los minerales entre los que podemos citar las siguientes propiedades:

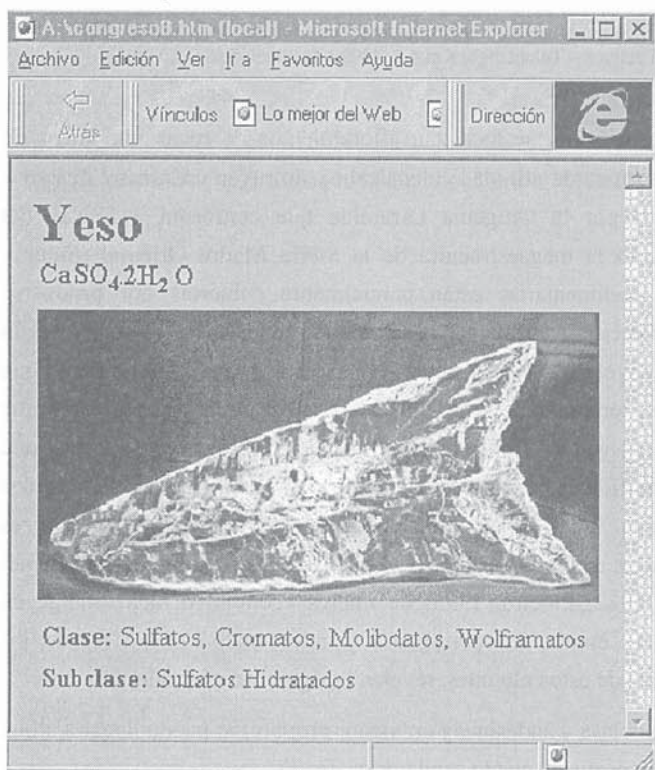
- Sistemática del mineral nombre, fórmula, clase, subclase, tipo estructural...
- Propiedades Físicas: color, raya, brillo, hábito, dureza, densidad
- Propiedades Ópticas carácter, figura de interferencia, índices de refracción, pleocroísmo, signo óptico...
- Propiedades Cristalográficas: sistema cristalino, clase de simetría, parámetros de celda...
- Notas diversas: solubilidad, frecuencia, caracterización, paragénesis, origen, aplicaciones,...
- Además se ha añadido un gráfico que representa el difractograma de Rayos X de los minerales más representativos; esto, como es sabido es de especial interés para determinar la estructura cristalina del mineral.

Difractogramas de Rayos X: Los difractogramas que se incluyen han sido realizados sobre muestras recogidas por los autores en sus yacimientos. Sólo se incluyen los correspondientes a especies puras, habiendo sido excluidas las que poseen impurezas. Todos los difractogramas han

sido realizados en las mismas condiciones con un difractor Philips, tipo PW1710 y con lámpara de cobre.

Consultas: A partir de distintas páginas Web que ofrece este servidor se pueden realizar las siguientes consultas:

- Consulta por nombre de mineral o fórmula: Al realizarla aparecerá una información



completa del mineral y de sus propiedades, además de un pequeño icono representativo de la imagen o imágenes que de ese mineral se disponen. A través de los distintos enlaces hipervínculo podremos obtener información más detallada de cada propiedad.

- Consulta por propiedades: El servidor nos ofrece una página Web con todas las propiedades de los minerales que aparecen en la Base de Datos. Una vez seleccionados los valores deseados se ejecutará la consulta que tendrá como resultado la obtención de una lista de minerales que tengan estas propiedades.

- Consulta por yacimiento: El servidor ofrece un mapa de España con las diferentes provincias a partir de las cuales se puede acceder a la

información de los yacimientos allí situados y de los minerales que han sido encontrados en cada yacimiento o en la totalidad de la provincia.

- En cualquier momento se dispone de una ayuda, clasificada por temas, sobre Mineralogía y sobre el uso y navegación en este servidor, además de los enlaces hipervínculo existentes para proporcionar una ayuda puntual sobre cada propiedad mineral y su significado.

4. Referencias

- 1.- A. del Valle González y V. González Cesteros. "Minerales de Castilla y León". Dpto. de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid 1995.
- 2.- Paul J. Perry. "Los Secretos de World Wide Web". Anaya Multimedia 1996.
- 3.- Bob Branchet, *et al.* "Edición Especial Microsoft SQL Server 6.5". Prentice Hall 1997.
- 4.- A.del Valle González *et al.* "Enciclopedia de Minerales de España". CD-ROM. Universidad de Valladolid 1998.
- 5.- A.del Valle González, J.G.Ribas Bernat. "Curso de Introducción a la Mineralogía y a la Química Mineral". Grupo Mineralógico de Valladolid, ANQUE. 1994.

MICROANÁLISIS (EPMA) DE LOS GRANITOÍDES DE LA REGIÓN NOROCCIDENTAL DEL ESTADO DE HIDALGO, MÉXICO.

Vaquer, R.1, Flores, K.1,2, Piñeiro, F.2, Valenzuela, S.1, Serra, J.1

1. Universitat de Barcelona, Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica. Zona Universitària de Pedralbes, 08071, Barcelona, ESPAÑA.

2. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Tierra - SEP - CONACyT. Ciudad Universitaria, Carr. Pachuca - Tulancingo, Km 4.5, 42090, Pachuca de Soto, Hidalgo, MÉXICO.

Al NO del estado de Hidalgo, México, se localizan afloramientos de rocas plutónicas de composición tonalítica a monzodiorítica de afinidad calcoalcalina. Intruyen en rocas calcáreo - detríticas mesozoicas, deformadas por la Orogenia Laramide que conformó a finales del Cretácico y principios del Terciario la megaestructura de la Sierra Madre Oriental (Suter y Carrillo, 1982). Las secuencias sedimentarias están parcialmente cubiertas por productos volcánicos del Terciario de composición andesítica y basáltica. La edad de los plutones, según dataciones K-Ar en hornblenda, (Kiyokawa, 1981), es de 51.7 ± 2.6 a 40.5 ± 2.0 Ma, rango que indica Eoceno tardío - Oligoceno temprano. Los granitoides forman cuerpos irregulares que dejan en algunos casos, bloques "colgados" (roof pendants) de las fracciones mesozoicas, que son a la vez cortados por diques porfídicos de composición andesítica. La intrusión y los fluidos hidrotermales asociados, producen localmente metamorfismo de contacto y a veces metasomatismo que origina depósitos metálicos de hierro - cobre tipo skarn y bancos de mármol - wollastonita (Suter y Carrillo, 1982; Piñeiro, 1995) de interés económico, actualmente en explotación a pequeña y mediana escala. La petrografía y microanálisis (EPMA) de los minerales petrográficos y accesorios de estos plutones, revelan la siguiente mineralogía.

- Plagioclasa, fluctúa entre oligoclasa y andesina, y en menor proporción puede llegar a albita y labradorita. Es frecuente observar profuso zonado oscilatorio, (fig.1).
- Feldespato potásico, ortoclasa. Forma placas peritítico - poikilíticas que incluyen plagioclasa, anfibol, minerales opacos, apatito, titanita y circón.
- Anfibol, se identificaron y clasificaron cuatro tipos distintos según la nomenclatura de Leake, 1997: actinolita, magnesiohornblenda, tshermakita y ferrotshermakita. Son abundantes y se observan en cristales euhedrales a subhedrales color marrón oscuro a amarillento, (fig. 2).
- Clinopiroxeno, diópsido, verdoso, euhedral a subhedral, (fig. 4).
- Cuarzo $\approx 5\%$, de color gris claro, subhedral, forma parte del mosaico holocristalino.
- Titanita, tamaño variable de 5 a 100 μ m. Euhedral, asociada a la magnetita.
- Apatito, común asociado a opacos (magnetita - manganoilmenita) y a titanita; llega a 350 μ m.
- Opacos: magnetita, magnetita - ilmenita, magnetita - manganoilmenita (pirofanita) y magnetita - hematita. La concentración de V en magnetita 0.5%, Mn en ilmenita, 4 a 20%.
- Biotita, escasa, incluida con anfibol y clinopiroxeno, en planos de exfoliación, (fig. 3).

• Clorita, se clasificaron dos tipos con la nomenclatura de Hey, 1954, ripidolita y picnoclorita.

• Circón, raro, idiomórfico, a veces incluido en magnetita.

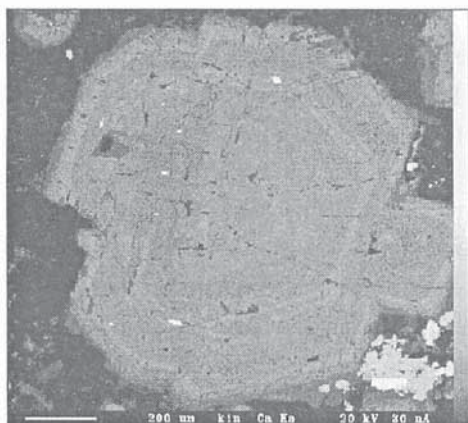


Fig. 1. Fotomicrografía de plagioclasa con zonado oscilatorio y perfil EPMA Na - Ca en la muestra IK14 (diorita mina San José del Oro).

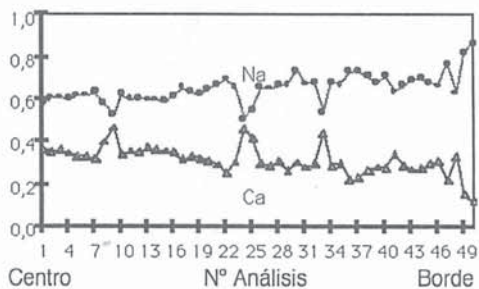


Fig. 2. Anfíboles.

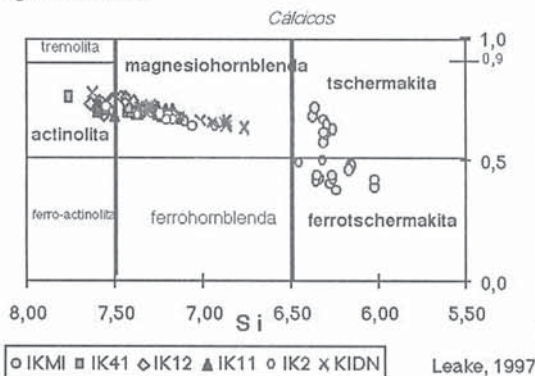


Fig. 3. Diagrama Biotita-Flogopita

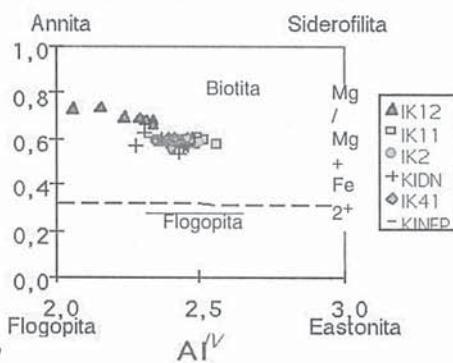


Fig. 4. Clasificación de Piroxenos.
Morimoto *et al.*, 1988

SIMBOLOGÍA:

- IK2 - Intrusivo La Encarnación
- IK12 - Intrusivo mina Los Gallos
- IK12E - Aplita mina Los Gallos
- IK41 - Intrusivo mina Santa Isabel
- KIDN - Intrusivo mina Dulces Nombres
- KINEP - Intrusivo mina Nuevo Encino Prieto
- IK11 - Intrusivo mina La Trinidad
- IKMI - Pórfido arroyo Agua Limpia
- IK14 - Intrusivo mina San José del Oro.



LA RECTORITA, UNA FASE ESTABLE EN LAS ARENISCAS DE LA FORMACIÓN DE GORDEXOLA

M.C. Zuluaga, J. Arostegui y F. García Garmilla

Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea. Ap. 644. 48080 Bilbao.

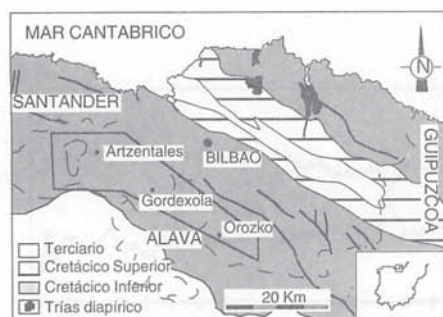


Fig. 1.- Localización geográfica y geológica del área de estudio.

La Formación de Gordexola (Albiense inferior-medio) aflora en dirección NW-SE a lo largo del flanco sur del Anticlinorio de Bilbao, dentro del dominio tectosedimentario del Arco Vasco (Rat, 1988) (fig. 1). Se compone fundamentalmente de lutitas y margas negras y grises en las que se intercalan niveles de areniscas y limolitas (Zuluaga *et al*, 1996), depositadas en un medio marino restringido.

Mediante difracción de rayos X, se han analizado los agregados orientados correspondientes a las fracciones total, 2-20 μ m y <2 μ m de un total de 50 muestras de areniscas, en su mayoría subarcosas y sublitanitas, y de las lutitas confinantes; pertenecientes a tres transversales de la unidad. La mineralogía de arcillas está compuesta por rectorita, clorita y pequeñas cantidades de illita.

La rectorita ha sido identificada, inequívocamente en las areniscas, como un interestratificado regular 1:1 mica-esmectita (Moore y Reynolds, 1997) a partir de la serie integral de reflexiones basales según (001) a 27 \AA en los ensayos de AO+EG.

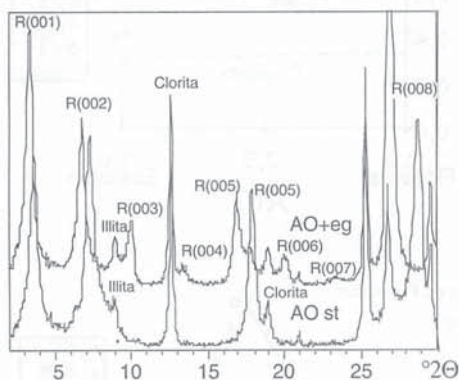


Fig. 2.- Difractogramas de agregado orientado sin tratamiento (AO st) y con etilenglicol (AO+eg) de la fracción <2 μ m de una muestra de arenisca de la sección de Gordexola (R: rectorita).

Se han identificado reflexiones hasta el octavo orden (fig. 2). No obstante, las reflexiones (004), (006) y (007) no se resuelven en el AOst debido a la interferencia con otros minerales y a su baja intensidad. En AO+EG su resolución mejora sustancialmente. Los agregados sometidos a calentamiento a 550 $^{\circ}$ C, muestran la desaparición de todas las reflexiones correspondientes a la rectorita y el consiguiente aumento de las reflexiones correspondientes a la mica.

El valor medio del I.K para las areniscas es de 0.42 y para las lutitas 0.73 sin variaciones apreciables respecto a la profundidad de enterramiento.

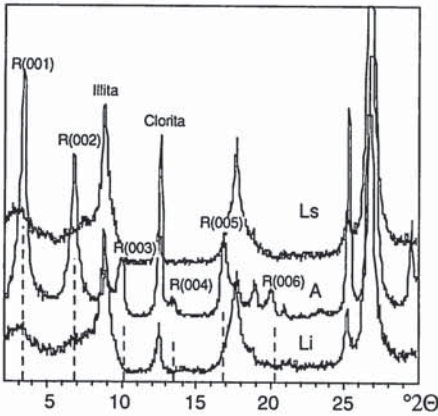


Fig. 3.- Difractogramas de agregados orientados con etilenglicol de las fracción $< 2\mu\text{m}$ de una arenisca (A) y las lutitas adyacentes (Ls, lutita suprayacente y Li, lutita infrayacente) (R:rectorita).

Si bien en las muestras lutíticas se ha podido apreciar la presencia de clorita y de reflexiones a 27\AA y 13\AA correspondientes a la rectorita, todas ellas tienen muy baja resolución particularmente en el caso de la rectorita (fig. 3). La presencia de rectorita ocurre a lo largo de espesores de 2200 m como media lo cual supondría, en términos de incremento de temperatura, valores superiores a los 60°C (programa EASY %Rr de Sweeney y Burnham, 1990). Todo ello implica que la rectorita es una fase estable en la Formación de Gordexola y que la litología ejerce un control sobre su formación.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto PB95-0343 de la DGICYT.

Referencias

- Moore, D.M. y Reynolds, C.R. Jr. (1997): X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press ed., New York, 378 p.
- Rat, P. (1988). Rev. Soc. Geol. España. 1, (3-4). 327-348.
- Sweeney, J.J. y Burnham, A.K. (1990). A.A.P.G. Bull. 74, 1559-1570.
- Zuluaga, M. C., García-Garmilla, F. y Arostegui, J. (1996). Geocaceta. 20, 319-322.

Acevedo, R.D.	28			
Aguarod, C.	122			
Aguirre, M.	200			
Alcalá-García, F. J.	30			
Alfonso, P.	32	56	62	
Alonso-Azcárate, J.	34			
Alonso-Chaves, F.	186			
Alonso-Olazabal, A.	58			
Andonaegui, P.	36			
Arostegui, J.	188	212		
Arriortua, M.I.	82	176		
Astilleros, J.M.	38			
Austrheim, H	1			
Babkine, J	160			
Baldo, E.G.	48			
Barbero, L.	42	40		
Barnes, H.L.	68			
Barrabí, H.	64			
Barrenechea, J.F.	182			
Becker, U.	172			
Bengochea, L.	44			
Benjouali, M.	46			
Bernhardt, H.J.	160			
Bertolino, S.R.	48			
Bertran, J.	194			
Blanc, Ph.	126			
Boiron, M.C.	138			
Boix, A.	120			
Bortolotti, P.	50			
Bosbach, D.	172			
Bravo, J.I.	52			
Caballero, E.	118			
Cadarso, A.	54			
Canals, A.	190	106		
Canet, C.	32	56		
Cardellach, E.	106	192		
Carracedo, M.	22	58	128	
Carter, A.	42			
Casas, J.	100			
Casquet, C.	134			
Castañares, L.M.	60			
Castro, A.	4	184		
Castroviejo, R.	72	96		
Cazañas, X.	62	64		
Cembranos, M.L.	156	158		
Chiaradia, M.	206			
Cobeña, J.C.	66			
Corbella, M.	68			
Cuesta, A.	70	162		
Cuevas, J.	66			
Demoustier, A.	72			
Díaz Peñalver, N.	74	76		
Donaire, T.	80			
Drief, A.	82			
Dusasoy, Y.	160			
Eguiluz, L.	58			
Escobal, J.	82			
Fabre, C.	138			
Fallick, A.E.	32	56	62	
Fanlo, I.	198			
Faz-Cano, A.	84			
Fenoll Hach-Ali, P.	108			
Fernandes, J.P.	178			
Fernández, A.	156	158		
Fernández, C.	182			
Fernández-Caliani, J.C.	182			
Fernández-Díaz, L.	38			
Fernández-González, A.		140		
Fernández-Tapia, M.T.	84			
Fernández, C.J.	52			
Ferret, R.	86			
Flores, K.	210			
Fontan, F.	88	98	180	202
Fontboté, L.	206			
Fortune, J.P.	98			
Fuente, C. de la	102	104	120	208
Galindo, C.	134			
Gallastegui, G.	70			
García, C.	90	92	94	
García del Amo, D.	96			
García Veigas, I. J.	198			
García-Garmilla, F.	212			
García-Veigas, J.	74			
Gargiulo, M.	98			
Gebauer, D.	164			
Gervilla, F.	13	108		
Gil Crespo, P.P.	100			
Gil Ibarguchi, J.I.	148	170		
Gimeno, D.	60	74		
Ginebreda, A.	192			
Godé, Ll.	194			
Goldstein, S.L.	190			
Gomes, C.	178			
González, I.	102	104	120	
González-Velasco, J.R.	86			
González, M.A.	208			
Goñi, A.	82	176		
Grandia, F.	106			
Gutiérrez-Narbona, R.	108			
Gutiérrez-Ortiz, M.A.	86			
Herail, G.	166			
Higuera, P.	110			
Huertas, F.J.	118			
Hurford, A.	42			
Ibáñez, J. A.	86	112		
Irabien, M.J.	114			
Jenner, G.	184			
Jiménez, C.	116	118		
Jordán, M.M.	102	104	120	
Kargel, J.S.	174			
Lapuente, M.P.	122	124	126	
Larrea, F.J.	22	128		
Leal, L.	90	92	94	
Leguey, S.	66			
Lemos de Sousa, M.J.	178			
Leroy, G.	202			

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Comité de Redacción :

Directora: P. Fenoll Hach-Alf (Universidad de Granada)
Comité Editorial: 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)

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.

Para facilitar los trabajos de impresión los autores enviarán copia electrónica en disquete del texto final revisado, en lenguaje interpretable por Wordperfect 5.1 o Microsoft Word para compatibles PC. Se estudiará la posibilidad de recibir copias "adjuntas" al correo electrónico.

Cada manuscrito deberá estar preparado según las siguientes normas. Si no se cumplen le será devuelto a los autores.

Modalidad I- Trabajos originales y revisión de artículos

1. / Planificación

Deberá adjuntarse un plan del trabajo indicando el orden de los diferentes apartados del manuscrito. No será publicado.

Si el manuscrito no está escrito en español, el título y las leyendas de tablas y figuras deberán estar también traducidas al español

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 sino 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 y Amstutz, 1981) o según Arribas (1978) y Fontboté y 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 y Robinson, 1947a y b)

Los nombres de los autores de las referencias se escribirán 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)

Para obtener palabras impresas: en itálica, deberán ir así: *itálica*, en negrita, deberán ir así: **negrita**.

8. / Referencias

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

Bliss, N.W. y 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

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.

____ y 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.

____ y ____ (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 (DIN-A4). 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 b/n: **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.

Modalidad - 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.



FICHA DE INSCRIPCIÓN

Nombre Apellidos

Fecha y lugar de nacimiento

Domicilio

Código postal, población y provincia

Teléfono part..... Teléfono trabajo y extensión

Fax Correo electrónico

Profesión

Dirección del centro de trabajo

.....

Código postal, población y provincia.....

.....

Preferencia para el envío de la correspondencia y la revista: domicilio particular o; dirección del trabajo

Tipo de socio (marcar con una X): ordinario ; estudiante ; colectivo ; protector ; vitalicio .

Temas de interés: Cristalografía ; Mineralogía ; Petrología ; Geoquímica ; Yacimientos ; Restauración ;

Medio ambiente ; Inclusiones Fluidas ; Coleccionismo ; Otros

Firmas de dos socios avalistas

Fdo.:

Fdo.:

Cuotas vigentes para el año 1998

Socio ordinario 6.000 Ptas. Socio Colectivo 12.000 Ptas.

Socio estudiante 3.000 Ptas. (Empresas, Instituciones, etc.)

(adjuntar documento acreditativo) Socio vitalicio 80.000 ptas.

Socio Protector 25.000 Ptas. Socio Honorario: exento

La cuota del año de ingreso debe abonarse en metálico, mediante cheque, transferencia bancaria a nombre de la Sociedad Española de Mineralogía (Bilbao Bizkaia Kutxa c/c 2095-0260-80-5060051108) o autorización de cargo en tarjeta de crédito VISA. Las de años sucesivos se efectuarán por domiciliación bancaria o autorización tarjeta VISA, cumplimentando estos datos:

Sr. Tesorero de la Sociedad Española de Mineralogía

Alenza 1, Despacho 201, 28003 MADRID

Le ruego tramite el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a:

TARJETA VISA Nº: (16 dígitos)

Fecha caducidad :

o a la siguiente cuenta bancaria:

BANCO/CAJA DE AHORROS

Código (4 dígitos)

Sucursal/población

Código oficina (4+2 dígitos)

Nº cuenta (10 dígitos)

Firmado (Nombre y apellidos)

☞

ENVIAR ESTA PARTE AL BANCO

Sr. Director del Banco / Caja de Ahorros

Sucursal y dirección

Le ruego atienda el cobro de la cuota anual de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la cuenta bancaria siguiente:.

Nº cuenta completo (20 dígitos)

Firmado (Nombre y apellidos)

Domicilio

JUNTA DIRECTIVA DE LA SEM PARA EL CUATRIENIO 1994-98

Presidente: Francisco Velasco Roldán	nppverof@lg.ehu.es
Vicepresidente: César Casquet Martín	casquet@eucmax.sim.ucm.es
Secretario: Manuel Caramés Lorite	
Vicesecretaria: Magdalena Rodas González	rodas@eucmax.sim.ucm.es
Tesorero: José Miguel Herrero Rubio	nppheruj@lg.ehu.es

Vocales:

Esteve Cardellach Lopez (Universidad Autónoma de Barcelona)	igmn1@cc.uab.es
Guillermo Corretgé Castañón (Universidad de Oviedo)	corretge@asturias.geol.uniovi.es
Constanza Fernández-Nieto Fernández (Universidad de Zaragoza)	constanza@posta.unizar.es
Emilio Galán Huertos (Universidad de Sevilla)	egalan@cica.es
Rosario Lunar Hernandez (Universidad Complutense de Madrid)	lunar@eucmax.sim.ucm.es
Agustín Martín Izard (Universidad de Oviedo)	amizard@asturias.geol.uniovi.es
Joan Carles Melgarejo (Universidad de Barcelona)	joanc@natura.geo.ub.es
Miguel Ortega Huertas (Universidad de Granada)	mortega@goliat.ugr.es
Emilio Pascual Martínez (Universidad de Huelva)	pascual@uhu.es
Ignacio Queralt (Instituto "Jaume Almera", CSIC)	iqueralt@ija.csic.es
Fernando Rull Pérez (Universidad de Valladolid)	rull@siq.iq.cie.uva.es
Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel (Universidad de Huelva)	almodovar@uhu.es
Fernando Tornos Arroyo (I.T.G.E.)	ftaitge@iponet.es
Angel García Cortés (Fundación Gómez Pardo)	