

Boletín de

ISSN 0210-6558

la Sociedad Española de

Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



Volumen 25-A, 2002

Resúmenes de Comunicaciones
XXII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía
Logroño, 14-17 Septiembre 2002

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía
(integrada en la "European Mineralogical Union")
Sociedad Española de Mineralogía

www.ehu.es/sem

Alenza, 1 - 28003 MADRID

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

**Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía
(integrada en la “European Mineralogical Union”)**

Directora

P. Fenoll Hach-Alí Universidad de Granada
pfnoll@ugr.es

Comité Editorial (2001)

E. Cardellach López	Univ. Autónoma Barcelona
C. Casquet Martín	Univ. Complutense Madrid
E. Galán Huertos	Univ. Sevilla
J.M. González López	Univ. Zaragoza
J. M. Herrero Rubio	Univ. País Vasco
A. López Galindo	Univ. Granada

Suscripciones

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

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

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

Para otra información dirigirse a: Sociedad Española de Mineralogía, C/ Alenza, 1,
28003 Madrid, www.ehu.es/sem

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Vol 25-A

Periodicidad anual

ISSN 0210-6558

Directora de la revista: Purificación Fenoll Hach-Ali

Resúmenes de Comunicaciones XXII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía Logroño, 14-17 Septiembre 2002

Editora de este volumen: Constanza Fernández-Nieto

Volumen 25-A, 2002

**Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía
(integrada en la "European Mineralogical Union")**

**Sociedad Española de Mineralogía
www.ehu.es/sem
Alenza, 1 - 28003 Madrid**

XXII REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA
Logroño, 14-17 Septiembre 2002

Organizan
Sociedad Española de Mineralogía
Universidad de la Rioja

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente y Tesorero:	Félix Pérez Lorente	Universidad de La Rioja
Vicepresidente:	Constanza Fernández Nieto	Universidad de Zaragoza
Secretaria:	Susana Caro Calatayud	Fundación Patronato Paleontológico de La Rioja

Vocales

Francisco Velasco Roldán	Universidad del País Vasco
Nieves Hernández Medrano	Fundación Patronato Paleontológico de La Rioja
Elena Olmos Pérez	Universidad de La Rioja
Blanca Balauz Lázaro	Universidad de Zaragoza
Alfonso Yuste Oliete	Universidad de Zaragoza

COMITÉ CIENTÍFICO

Francisco Velasco Roldán	Universidad del País Vasco
Rafael Arana Castillo	Universidad de Murcia
César Casquet Martín	Universidad Complutense, Madrid
Purificación Fenoll Hach-Alí	Universidad de Granada
Constanza Fernández Nieto	Universidad de Zaragoza
Emilio Galán Huertos	Universidad de Sevilla
José Manuel González López	Universidad de Zaragoza
Félix Pérez Lorente	Universidad de La Rioja
Magdalena Rodas González	Universidad Complutense, Madrid
José Torres Ruiz	Universidad de Granada

ENTIDADES Y ORGANISMOS PATROCINADORES Y COLABORADORES

- * Ministerio de Educación, Cultura y Deportes
- * Universidad de La Rioja
- * Gobierno de La Rioja
- * Instituto de Estudios Riojanos

Depósito Legal: GR-491-1990

I.S.S.N.: 0210-6558

Imprime: Gráficas Fernando, Polígono Juncaril, Parc. 114-K, Albolote (GRANADA)

Índice

Filonos de plata de la mina Ballcoll, Priorato, Tarragona: mineralogía e isótopos estables. / Alfonso, P. / Giménez, F.X. / Canet, C. / Melgarejo, J.C. / Abella, A. / Fallick, A.E. / Ellam, R.	1-2
Etapas de alteración supergénica en la formación del gossan de San Miguel Faja Pirítica Ibérica) / Alvaro, A. / Velasco, F.	3-4
Análisis microestructural por difracción de Rayos X de materiales policristalinos de las fases minerales mayoritarias presentes en porcelanas con aplicaciones electrotécnicas / Amigó, J.M. / Bastida, J. / Ochando, L.E. / Serrano, F.J. / Reventós, M.M.	5-6
El empleo del AFM en el estudio de la cinética de crecimiento de soluciones sólidas a partir de soluciones acuosas multicomponentes. / Astilleros, J.M. / Pina, C.M. / Fernández-Díaz, L. / Putnis, A.	7-8
Mineralogía de arcillas en los sedimentos continentales de la Cuenca de Cameros: implicaciones en la diagénesis y el metamorfismo de bajo grado. / Barrenechea, J.F. / Alonso-Azcárate, J. / Rodas, M.	9-10
Los depósitos de arcillas caoliníferas del Cretácico inferior de la cubeta de Oliete (Teruel). / Bauluz, B. / Mayayo, M.J. / Yuste, A. / Fernández-Nieto, C. / González López, J.M.	11-12
Arseniatos inorgánico-orgánicos porosos de Fe(III): síntesis hidrotermal a temperaturas y presiones moderadas y estudio cristalográfico. / Bazán, B. / Pizarro, J.L. / Mesa, J.L. / Arriortua, M.I. / Rojo, T.	13-14
Ilitización experimental de caolinita en el sistema $K_2O-Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. Estudio de los productos sólidos. / Bentabol, M. / Ruiz Cruz, M.D. / Huertas, F.J. / Linares, J.	15-16
Génesis de arcillas fibrosas en substratos opalinos. / Bustillo, M.A. / García Romero, E.	17-18
Caracterización litológica y mineralógica del gossan de filón Sur (Tharsis, Huelva). / Capitán, M.A. / Nieto, J.M. / Sáez, R. / Almodóvar, G.R.	19-20
El depósito de Au-Cu de Palai-Islica, Carboneras (Almería): ejemplo de la coexistencia de dos tipos de mineralización (de alta y de baja sulfuración) en un ambiente epitermal. / Carrillo Rosúa, F.J. / Morales Ruano, S. / Boyce, A.J. / Fenoll Hach-Alí, P. / Fallick, A.E.	21-22
La minería del hierro en la provincia de Castellón y la siderurgia de Sagunto (Valencia). / Casanova Honrubia, J.M. / Ochando Gómez, L.E.	23-24
Disolución de carbonatos y formación de depósitos MVT por mezcla de fluidos. / Corbella, M. / Ayora, C. / Cardellach, E.	25-26
Texturas y composición de partículas de oro asociadas a depósitos de placeres en el NE de Cuba: evidencias para un debate lixiviación y/o acreción mecánica. / Díaz-Martínez, R. / Melgarejo, J.C. / Proenza, J.A. / Vila, A.R.	27-28
Sulfoarseniuros, diarseniuros y triarseniuros de Ni-Co-Fe de la mina San Carlos (San Juan de Plan, Pirineo Aragonés): tendencias composicionales. / Fanlo, I. / Subías, I. / García, B. / Paniagua, A.	29-30
Nódulos de wollastonita en mármoles de alta temperatura de la banda metamórfica de Aracena (Huelva). ¿Origen metamórfico o metasomático?. / Fernández Caliani, J.C. / Moreno-Ventas, I. / Miras, A. / Requena, A.	31-32
Estudio del comportamiento térmico del complejo de intercalación caolinita-formamida. / Franco Duro, F. / Ruiz Cruz, M.D.	33-34
Disponibilidad actual de As, Cd, Cu, Pb y Zn en suelos afectados por el vertido tóxico de las minas de Aznalcollar (Sevilla). / Galán, E. / Miras, A. / Carretero, M.I. / Gómez Ariza, J.L. / Lorenzo, F.	35-36
Difusión de Al-Cr en espinelas durante la deformación en rocas ultramáficas de los complejos de Cabo Ortegal (NO de España) y de Baragaça (NE de Portugal) / García Izquierdo, B. / Lunar, R. / Capote, R.	37-38
Turmalina en el antiformal de Martinamor (zona Centro-Ibérica, Salamanca): Características petrográficas y variación composicional. / Gil-Crespo, P. -P. / Torres-Ruiz, J. / Pesquera, A.	39-40
Geoquímica de los fluidos asociados a mineralizaciones de Zn-Pb en los diapiros de Orduña y Murgía (Cuenca Vasco-Cantábrica, Álava). / Grandia, F. / Perona, J. / Cardellach, E. / Canals, A.	41-42
Biodisponibilidad y especiación química y mineralógica de los elementos traza de los suelos de la provincia de Sevilla. / González, I. / Galán, E. / Romero, A. / Aparicio, P.	43-44

Caracterización mineralógica y geoquímica de los materiales del Atlas meridional tunecino desde el Cretácico inferior al Mioceno. / Jamoussi, F. / Rocha, F. / López Galindo, A. / Gomes, C. / Bédir, M. / Paquet, H.	45-46
Síntesis hidrotermal a altas temperaturas y presiones, caracterización estructural y espectroscópica del compuesto $Ni_{12}(OH)_6(SeO_3)_8(OH)_2$, con estructura tipo dumortierita. / Larrañaga, A. / Pizarro, J.L. / Mesa, J.L. / Arriortua, M.I. / Rojo, T.	47-48
Efecto de aditivos en la cristalización del sulfato sódico. / Linares-Fernández, L. / Rodríguez-Navarro, C. / Sebastián Pardo, E. / de la Torre López, M.J. / Cultrone, G. / Cazalla, O.	49-50
¿Génesis microbiana de dolomita en sedimentos actuales de la laguna de Gallocanta?. Estudio mineralógico y microecológico. / Luzón, A. / Mayayo, M.J. / Van Bergeijk, J.S. / García de Lomas, J. / Mata, M.P. / Corzo, A. / Castanier, S.	51-52
La mineralización de As-(Ag) de Bustarviejo: un ejemplo de la actividad hidrotermal pérmica en el Sistema Central. / Martín Crespo, T. / Vindel, E. / López García, J.A.	53-54
Condiciones de metamorfismo en el sector de Calañas-Valverde del Camino, Faja Piritica Ibérica. / Martínez, A. / Yusta, I. / Velasco, F.	55-56
Barita y pirita como indicadores paleoceanográficos: aplicación al depósito de sapropeles en el mar Metierráneo. / Marínez-Ruiz, F. / Paytan, A.	57-68
Caracterización mediante TEM de la cookeita asociada a las piritas de la cuenca de Cameros. / Mata, M.P. / López-Aguado, F. / Peacor, D.R.	59-60
El yacimiento de Fe-As-Cu-(Bi) del Barranco de Chinipí, Canfrac, Alto Aragón Occidental. / Mateo, E. / Fanlo, I. / Subías, I.	61-62
Mineralogía, granulometría y propiedades tecnológicas de arcillas de ladrillería de la provincia de Zaragoza. / Mayayo, M.J. / Yuste, A. / Bauluz, B. / Linares, L. / Fernández-Nieto, C. / González, J.M.	63-64
Influencia de la cinética de cristalización en sustancias con actividad biológica-farmacéuticas: estudio microtermométrico. / Morales, S. / Viseras, C.	65-66
Estudio preliminar del quitismo de las mineralizaciones de Ag asociadas al magmatismo del Cretácico inferior en la cordillera de la Costa de la Serena, Chile ($\approx 29^\circ 50'$ Lat. S) / Morata, D. / Morales, S.	67-68
Generación de diques compuestos por fenómenos de asimilación y metasomatismo en la banda metamórfica de Aracena (zona Ossa-Morena). / Moreno-Ventas, I.A. / Fernández Caliani, J.C. / Miras, A. / Requena, A.	69-70
Texturas de metamorfismo de impacto en condritas ordinarias: aplicación a las condritas de Cañelas, Olmedilla de Alarcón, Reliegos y Olivenza. / Muñoz-Espadas, M.J. / Martínez-Frías, J. / Lunar, R.	71-72
Mineralogy and fluids of Cando Pb-Ag mine (Northern Portugal). Some genetic considerations. / Noronha, F. / Ramos, J.M. / Dória, M.A. / Ramos, R.	73-74
Composición isotópica de la calcita de las formaciones tobáceas del Parque Natural del Monasterio de Piedra. / Osácar Soriano, M.C. / Arenas Abad, C. / Auqué Sanz, L. / Sancho Marcén, C.	75-76
Relación entre morfología y contenido en Sr de los cristales de baritina de Purroy (Zaragoza) / Osácar Soriano, M.C. / González Martínez, J. / Pocoví Juan, A.	77-78
Geología y mineralogía de los depósitos peridiapíricos de Zn-Pb de Orduña y Murguía (Cuenca Vasco-Cantábrica, prov. De Álava) / Perona, J. / Grandia, F. / Canals, A. / Cardellach, E. / Maestro, E. / García, J.	79-80
Micas de la serie moscovita-lepidolita asociadas a pegmatitas de Karibib (Namibia). / Pesquera, A. / Roda, E. / Keller, P. / Fontan, F.	81-82
Sobre la cinética de los mecanismos de crecimiento cristalino en sistemas solución sólida-solución acuosa. / Pina, C.M. / Putnis, A. / Astilleros García-Monge, J.M.	83-84
Estudio cristalográfico y espectroscopico del compuesto $[Co(NCO)_2(bpa)_2]$. / De la Pinta, N. / Barandika, M.G. / Cortés, R. / Urtiaga, M.K. / Arriortua, M.I.	85-86
Cromititas ofiolíticas en condiciones metamórficas de alta presión: el ejemplo de Tehuitzingo, complejo Acatlán, sur de México. / Proenza, J.A. / Ortega-Gutiérrez, F. / Camprubí, A. / Tritlla, J. / Elías-Herrera, M. / Reyes-Salsa, M. / Solé, J.	87-88
Metamorphic evolution of the Betic ophiolitic association: comparison with the Alpine-Apenninic ophiolites. / Puga, E. / Díaz de Federico, A. / Nieto, J.M.	89-90
Evolución química y mineralógica de la pegmatita granítica de elementos -raros de Pinilla de	91-92

Fermoselle (Zamora) / Roda, E. / Pesquera, A. / Gil, P.P. / Torres-Ruiz, J. / Fontan, F.	
Evolución química de las fases vermiculíticas en metaclastitas de la zona de Málaga (Cordillera Bética). / Ruiz Cruz, M.D. / Franco, F.	93-94
Condiciones P-T de estabilidad de las fases vermiculíticas en metaclastitas de la zona de Málaga (Cordillera Bética) / Ruiz Cruz, M. / Nieto, J.M.	95-96
Rocas ricas en turmalina en el área de Sierra Nevada (Cordilleras Béticas, España): evidencia de desestabilización de turmalina durante procesos metamórficos. / Torres-Ruiz, J. / Pesquera, A. / Gil-Crespo, P.P.	97-98
Mineralogía y geoquímica de la alteración hidrotermal en el stockwork de Corta Atalaya (Rio Tinto, Huelva). / Toscano, M. / Escobar, J.M. / Nieto, J.M. / Almodóvar, G.R.	99-100
Caolinita retrohidrotermal en la zona de cizalla de la Carolina (Sierra Morena Oriental, Zona Centroibérica, Macizo Ibérico Meridional). / Vazquez, M. / Jiménez Millán, J. / Nieto, F. / Velilla, N. / Azor, A. / Martínez Poyatos, D.J. / Maetín Parra, L.M.	101-102
Evidencias texturales de removilización postmetamórfica y formación de oro visible en la Faja Pirítica Ibérica. / Velasco, F. / Tornos, F. / Herrero, J.M.	103-104
Cambios en las temperaturas de descomposición y fusión del bupropión en mezclas con paliorskita. / Viseras, C. / Lazo, J.C. / Cerezo, P. / López-Galindo, A.	105-106
Litogeoquímica de las pizarras negras de la Faja Pirítica Ibérica: implicaciones en la génesis de los sulfuros masivos. / Yusta, I. / Martínez, A. / Velasco, F.	107-108
Características mineralógicas y geoquímicas de los depósitos aluviales de la zona norte del sector central de la cuenca del Ebro: implicaciones sobre su área fuente y la actividad tectónica. / Yuste, A. / Luzón, A. / Bauluz, B.	109-110

FILONES DE PLATA DE LA MINA BALLCOLL, PRIORATO, TARRAGONA: MINERALOGÍA E ISÓTOPOS ESTABLES

P. Alfonso (1), F. X. Giménez (2), C. Canet (1,3), J. C. Melgarejo (1), A. Abella (4), A. E. Fallick (5) y R. Ellam (5)

1. Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals. Universitat de Barcelona. Martí Franquès s/n Barcelona 08028.
2. Igeotenes, S.L. Poligon industrial Can Barri Nau, 44 Bigues i Riells, Barcelona.
3. Instituto de Geofísica, UNAM, México. Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad universitaria, C.P. 04510 D.F. México.
4. Tres Creus, 262, Sabadell.
5. Isotope Geosciences Unit, SURRC, East Kilbride, Glasgow G75 0QF.

La mina Ballcoll fue explotada desde la Edad Media por su alto contenido en plata, aunque durante el siglo XIX se hicieron algunas labores en otros filones anexos ricos en Pb-Zn. La mina está actualmente inundada.

La mineralización es filoniana y encaja en series de la Unidad de El Molar (Melgarejo, 1987), constituidas por pizarras versicolores, metaevaporitas, mármoles, rocas calcosilicatadas y cuarcitas, de edad probablemente Cámbrico Inferior. Estas rocas pueden contener diseminaciones de sulfuros (esencialmente, pirrotita y calcopirita, con menores cantidades de galena y esfalerita), que en ocasiones llegan a constituir verdaderos niveles de sulfuros, aunque de poca potencia. Estas series fueron deformadas por diversas fases de deformación prehercínicas y hercínicas, e intruidas por el batolito tardihercínico de Falset (granodioritas biotíticas) y su cortejo filoniano de pórfidos, estando afectadas por aureola de contacto (grado medio).

En esta concesión minera existe una red de filones bien caracterizada, que forman dos sistemas diferentes. Los filones del primer sistema son casi paralelos entre sí y tienen una dirección aproximada N-S, y buzamiento hacia el E. La potencia de estos filones varía entre 0.2 y 1.2 m de espesor, incrementándose en profundidad. Las leyes en las zonas mineralizadas llegan hasta el 86-90% de Pb, con un contenido en Ag entre 30 y 100 ppm.

La segunda serie de filones tienen una dirección aproximada E-W y un buzamiento hacia el N. La potencia y la mineralización de esta segunda serie de filones varía entre 0.2 y 0.65 m. Muchos de estos filones contienen sulfuros de Ag y bolsadas de plata nativa. La riqueza de los minerales de plata llega al 20% en los filones y al 40% en las bolsadas. En las bolsadas la plata nativa se presenta en forma de hilos y formas arborescentes, mientras que en los filones se presenta diseminada en la ganga, que está formada principalmente por calcita.

La alteración hidrotermal de la roca encajante consiste en una sericitización y una adularitización de grano fino.

En los filones de Ag se puede establecer una compleja secuencia paragenética que incluye diversos arseniuros, sulfoarseniuros y antimoniuros de Ni-Co, además de los minerales de Ag.

El relleno es de tipo drúsico. La secuencia de cristalización se inicia con la cristalización de ankerita y dolomita, que abre paso a la precipitación de cristales esqueléticos de plata nativa, que se ven reemplazados en su parte terminal por acantita. En este estadio se produce la precipitación de crecimientos botrioidales de arseniuros de níquel. Sigue la cristalización de calcita acompañada de nuevas generaciones de acantita y plata nativa, además de galena, esfalerita y pirita.

Se realizaron análisis de isótopos de plomo de galena procedente de la mineralización de los filones y en muestras de galena diseminada procedente de los materiales en los que encajan los filones. La edad modelo de la galena del filón de la mina Ballcoll, obtenida a partir de la ecuación de Cumming & Richards (1975), es carbonífera. El origen de la galena de estos filones es orogénico, igual que en el resto de mineralizaciones filonianas de Pb-Zn de la zona de Bellmunt del Priorat (Canals y Cardellach, 1997).

Se realizaron análisis de isótopos de S en muestras de galena, argentita y pirita. Los valores de valores de $\delta^{34}\text{S}$ varían entre -7.4 y -1.2 ‰ a excepción de dos muestras de argentita cuyos valores son extraordinariamente bajos, -52.7 y -56.1 ‰. Estos valores extremos son los más bajos encontrados hasta ahora en un depósito de estas características. Boyce et al. (1983) encontraron valores de $\delta^{34}\text{S}$ de -42.5 ‰ en chimeneas fósiles del depósito de Silvermines, Irlanda. Un detalle a destacar es que en este caso las zonas donde aparecen los valores isotópicos de $\delta^{34}\text{S}$ más bajos son las más ricas en Pb-Ag.

Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ de los sulfuros presentes en los depósitos estratiformes o estratoligados del área son de $+2$ a $+6$ ‰ en depósitos carboníferos y mayores de -20 ‰ en los sulfuros de edad cámbrica, silúrica y devónica. Si se acepta la edad modelo carbonífera para estos filones, el origen del azufre que dio lugar a estas mineralizaciones filonianas debe hallarse en la lixiviación de sulfuros de los materiales sedimentarios del área, en los cuales se habría formado anteriormente a partir de un proceso de reducción bacteriológica.

Boyce, A.J., Coleman, M.L. y Russell, M.J. (1983). *Nature*, 306, 545-550.

Canals, A. y Cardellach, E. (1997). *Mineralium Deposita*, 32, 243-249.

Cumming, C.L. y Richards, J.R. (1975). *Earth Planet. Sci. Letters*, 28, 155-171.

Melgarejo, J.C. (1987). *Estudi geològic i metal·logenètic del Paleozoic del Sud de les Serralades Costeres Catalanes*. Tesis Doctoral. Universitat de Barcelona.

ETAPAS DE ALTERACION SUPERGENICA EN LA FORMACION DEL GOSSAN DE SAN MIGUEL (FAJA PIRITICA IBERICA)

A. Alvaro y F. Velasco

Dpto. Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, 48080 BILBAO

El estudio mineralógico y textural del gossan de San Miguel, situado sobre el stockwork de este sulfuro masivo (Faja Piritica Ibérica, FPI), revela un proceso de formación relativamente complejo. Las características de la mineralización primaria son desconocidas (no aflora y las viejas galerías son inaccesibles) pero según Pinedo Vara (1963) este sulfuro masivo presentaba una alta ley en Cu (3%) y muy baja proporción de As (<0.2). No obstante, en la antigua corta puede observarse que parte del gossan se ha desarrollado sobre el stockwork compuesto por sulfuros diseminados y filones centimétricos con piritita, escasa calcopirita y trazas de rutilo, encajados en pórfidos riolíticos intensamente cloritizados. Las dimensiones de este gossan, quizás el mejor conservado de la FPI, son aproximadamente 400 m de este a oeste, 100 m de anchura y un espesor máximo de unos 40-50 m.

El gossan está constituido por agregados masivos y bandeados de óxidos e hidróxidos de hierro, sulfatos y filosilicatos, por lo general muy porosos, presentando en detalle estructuras reticulares y coliformes. La sección tipo, a través de la corta en dirección norte-sur, muestra bajo un suelo ferruginoso un gossan superior rico en jarosita, pasando gradualmente a una zona intermedia especialmente rica en caolinita y una zona inferior, formada por goethita, hematites, algo de caolinita y moldes de cubos de piritita, en contacto neto con el stockwork. En muestra de mano las rocas exhiben colores marrón rojizo, ocre, rojo, amarillo y gris-blanco, según cambia la mineralogía, el tamaño de los cristalitos y/o el tipo de agregación. Las texturas observadas son muy variables, incluso a la escala de la misma muestra, si bien dominan las masivas, laminadas, coliformes, brechoides y oqueroso-celulares (boxworks). Los poros, huecos y fracturas muestran microrevestimientos botroidales secundarios, erosiones y rellenos de "limonita" que evidencian procesos de alteración del gossan primario. Como otros gossans de la FPI (Amorós et al., 1981; Leistel et al., 1994; Capitan et al., 2001), el de San Miguel presenta una mineralogía relativamente simple, constituida mayoritariamente por hematites, goethita (lepidocrocita?) y presencia local de agregados masivos de jarosita o caolinita. Como mineral minoritario es frecuente la barita. En algunos horizontes aparecen abundantes relictos de cuarzo y, ocasionalmente, algún grano de rutilo.

En la mayoría de estas rocas, desde las zonas más internas del gossan masivo a los huecos y poros, y por tanto de más antiguo a más reciente, pueden reconocerse tres secuencias de reemplazamiento y depósito:

- (A) **Secuencia principal:** constituye la mayor parte del gossan masivo y bandeado, e incluye la cementación de fragmentos rocosos y venillas de cuarzo por un agregado afanítico de goethita, hematites y relictos de mica blanca y rutilo (A1), seguida en ocasiones de una delgada capa de goethita coliforme (A2); localmente, esta asociación va acompañada de agregados de barita automorfa. En las zonas más altas del gossan, esta secuencia puede estar sustituida localmente por agregados masivos de jarosita (textura grumosa), identificable por el color amarillo-mostaza y aspecto terroso, mientras que en las zonas intermedias y de muro, cerca del contacto con el stockwork, son frecuentes los agregados de caolinita con colores claros.
- (B) **Secuencia de relleno:** compuesta por depósitos microlaminados y discontinuos de goethita o hematites de espesor milimétrico (generalmente <1-2 mm), adaptándose en poros, huecos y fracturas en régimen geopetal (B1). Se han identificado varios subniveles en secuencia positiva, marcando variaciones en el predominio del hematites o goethita,

colmatados por una delgada capa de goethita botroidal (100-200 μm) muy cristalina y transparente, con textura fibroso-columnar (B2). Sobre esta última capa de goethita puede aparecer un agregado geliforme rojizo rico en hierro y aluminio (B3), cementando ocasionalmente pequeños prismas de barita.

(C) Secuencia final. Los poros y huecos pueden haber sido rellenados por agregados terrosos y pulverulentos de difícil determinación (C1).

Estas características petrográficas evidencian que el gossan de San Miguel se ha desarrollado en tres etapas:

1ª etapa de intensa oxidación. En ella se desarrollaron los reemplazamientos más importantes, formándose jarosita, caolinita y/o goethita-hematites, dependiendo de las características del protolito, alcance de las condiciones de pH, oxidación y actividad del H₂O (Garrels y Christ, 1965). En estos ambientes la mayoría de los sulfuros primarios fueron destruidos, vía disolución, o reemplazados por especies supergénicas. De los minerales de la ganga únicamente se conserva el cuarzo (y rutilo), cementado por una asociación compleja de óxidos de hierro, acompañada de cristales laminares, más o menos corroídos, de mica blanca y localmente barita. Estos procesos (sec. A) implican una pérdida importante de masa (creación de huecos), mayor a medida que avanza la alteración descendente, llevando a la desaparición total de los sulfuros (se han conservado pequeños granos de pirita "blindados" en el interior del cuarzo).

2ª etapa de alteración vadosa(?). Comprende los procesos de meteorización, lixiviación y erosión producidos al circular fluidos meteóricos post-oxidación por las fracturas y poros del gossan primario. La neutralización de las aguas ácidas primarias, por agotamiento de pirita y/o reacción con las rocas de caja, han provocado la alteración parcial de las micas y/o jarosita. De esta manera podemos explicar el desarrollo de nuevos depósitos coliformes de goethita-hematites (sec. B) en las cavidades. Esta etapa se puede corresponder con la de "rejuvenecimiento" del perfil supergénico de Riotinto, que Leistel et al., (1994) relacionan con un rápido descenso del nivel freático.3ª Etapa de erosión y transporte. Finalmente, las rocas del gossan primario fueron removilizadas mecánicamente, dando lugar a sedimentos ferruginosos, brechas polimícticas con fragmentos angulosos y redondeados del gossan primario (gossan transportado), además de suelos limoníticos más o menos cementados o deleznales.

La correlación entre las secuencias de depósito observadas en San Miguel, respecto a las que muestran otros gossans de la FPI (San Telmo, Confesionarios, La Joya, Riotinto, Tharsis), sugieren que se formaron por procesos de alteración supergénica muy similares. Estos datos permiten proponer, para explicar la formación de los gossans de esta región, un proceso de alteración común supergénico, comprendiendo tres etapas: (1) intensa oxidación de los sulfuros, lixiviación y depósito de un gossan primario; (2) alteración meteórica post-oxidación de los óxidos, hidróxidos y sulfatos; y (3) fragmentación, transporte y formación de suelos. Estas etapas se habrían desarrollado, *grosso modo*, a escala regional pero con diferente intensidad y resultados en función de la fisiografía de la región, condiciones de pH, Eh y las características del sulfuro masivo original.

Referencias

- Amoros et al., 1981, Jarosite: A silver bearing mineral of the Gossan of Riotinto (Huelva and La Unión (Cartagena, Spain), 16, 205-213
- Capitan et al., 2001, Mineralogía de gossans: Claves para el remedio del drenaje ácido. Bol. SEM, 24-A, 89-90 Garrels y Christ, 1965, Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row, New York, 450 pp.
- Leistel et al., 1994. Geological setting and distribution of the massive sulphide deposits of the South Iberian Pyrite. Province, Documents du BRGM, n° 234, 236 pp.
- Pinedo Vara, 1963. Piritas de Huelva, Ed. Summa, S.L., 1003 pp.

ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE MATERIALES POLICRISTALINOS DE LAS FASES MINERALES MAYORITARIAS PRESENTES EN PORCELANAS CON APLICACIONES ELECTROTÉCNICAS

J. M. Amigó, J. Bastida, L. E. Ochando, F. J. Serrano y M. M. Reventós

Universidad de Valencia, Departamento de Geología, 46100-Burjassot-Valencia

Introducción

Información microestructural sobre las propiedades físicas de los materiales nanocristalinos tienen importantes aplicaciones tecnológicas. La mineralogía aplicada, de gran importancia en la industria cerámica, tiene como objeto la caracterización de fases minerales con dimensiones nanométricas; de gran importancia en las propiedades físicas de las porcelanas. Muchas propiedades microestructurales (tamaño de los cristalitos y forma, distorsión reticular,...) pueden ser caracterizadas por medio de las técnicas cristalográficas de difracción de materiales policristalinos. El análisis del ensanchamiento de los picos de difracción permite la caracterización de los dominios de difracción (denominados normalmente *cristalitos*) (Warren & Averbach, 1950; Warren, 1959).

En el presente trabajo presentamos el análisis microestructural (tamaño de los cristalitos y distorsión reticular) por difracción de rayos X de las fases mayoritarias (corindón, cuarzo y mullita) presentes en unas porcelanas aluminosas y silíceas con aplicaciones electrotécnicas obtenidas por cocción a unos 1300°C.

Parte experimental

Diagramas de polvo de diferentes porcelanas comerciales molidas han sido obtenidos a temperatura ambiente utilizando un difractómetro de rayos X Bruker D5000, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ y monocromador secundario de grafito. Los espectros han sido tomados por un barrido a pasos en el intervalo 5-90 °2 θ , con tiempos de contaje de 10 seg / paso, siendo controlado el goniómetro por el sistema de programas DIFFRAC *plus* para Windows NT, suministrado por Bruker.

Análisis del ensanchamiento de los picos de difracción

Para analizar el ensanchamiento de los picos de difracción es útil obtener los parámetros siguientes: altura del pico I_0 , área del perfil (donde la anchura integral $\beta = A / I_0$) y anchura a media altura (FWHM o 2ω). Estos parámetros son fácilmente obtenibles por medio de las técnicas de modelización de los perfiles de los picos de difracción, siempre que el solapamiento no sea muy importante. En dichas técnicas las reflexiones de Bragg están representadas por funciones analíticas, las cuales permiten ajustar por mínimos cuadrados los perfiles observados. Las funciones que hemos utilizado han sido Pearson VII, pseudo-Voigt y Voigt, caracterizadas por unos parámetros de forma del perfil: el índice m para la Pearson VII, el factor de mezcla para la pseudo-Voigt y el factor de forma $\phi (= 2\omega / \beta)$ para la Voigt.

En el presente trabajo se ha utilizado para la modelización de los picos de difracción el programa PROFILE, suministrado por Bruker/Socabim. La interpretación física del ensanchamiento de los picos de difracción se basa en que el análisis del perfil experimental observado $h(x)$ es la deconvolución del perfil puro $f(x)$ y del perfil instrumental $g(x)$ (Snyder, Fiala y Bunge, 1999). Los análisis de perfil de la función instrumental han sido obtenidos con un estándar, LaB₆ SRM 660a, de cristalinidad elevada y libre de imperfecciones cristalinas, suministrado por el *National Institute of Standards and Technology*.

Métodos basados en la anchura integral

Scherrer (1918), en los inicios de la difracción de polvo, ya estableció una ecuación para determinar el tamaño del cristalito a partir del análisis del ensanchamiento de los picos de difracción. No obstante, una información más precisa puede obtenerse gracias a las técnicas de modelización de los perfiles de los picos de difracción y al método de convolución, propuesto inicialmente por Stokes (1948). De acuerdo, con esta teoría las tres funciones $h(x)$, $f(x)$ y $g(x)$ están relacionadas matemáticamente por el producto de convolución: $h(x) = f(x) \cdot g(x)$.

Dado que las porcelanas estudiadas son una mezcla policristalina de varias fases minerales, por su simplicidad se ha utilizado para el análisis microestructural el método propuesto por Langford (1978), en el cual se asume que el perfil observado $h(x)$ y el instrumental $g(x)$ son simétricos y que los parámetros de forma del perfil están entre el límite de la función de Cauchy ($\phi = 0.63662$) y de la de Gauss ($\phi = 0.93949$). Al valor para el perfil observado β_o , obtenido por medio del PROFILE, se le corrige la contribución correspondiente al perfil instrumental β_i . Este método se basa en que un pico de difracción puede describirse por una convolución de una función de Cauchy (o de Lorentz) y de una función de Gauss. En general, los perfiles de difracción observados no se ajustan perfectamente a una función de Cauchy (o de Lorentz) ni a una función de Gauss, sino a una función de Voigt. En este trabajo se ha utilizado con resultados satisfactorios para la extracción de la anchura integral por convolución una aproximación propuesta por Halder y Wagner (1966):

$$\beta^2 = \beta_c \beta + \beta^2_G$$

Los resultados del análisis microestructural obtenidos por el método simplificado de la función de Voigt, en el que se basa el método de Langford, son el tamaño del cristalito $\langle D_V \rangle$ y el parámetro de distorsión e .

Agradecimientos

Este trabajo forma parcialmente parte de los proyectos CICYT-FEDER (nº 1DF97-0405 MAT) y OCIT-Generalitat Valenciana (nº GV01-527).

Referencias

- Halder N.C. & Wagner C.N.J. (1966) Acta Crystallogr. 20, 312.
 Langford J.I. (1978) J. Appl. Crystallogr. 11, 10-14.
 Scherrer P. (1918) Nachr. Gött. 2, 98-100.
 Snyder R.L., Fiala J. & Bunge H.J., eds. (1999). Defect and Microstructure Analysis by Diffraction. IUCr Monographs on Crystallography 10. Oxford University Press, Oxford, 785 pp.
 Stokes A.R. (1948) Proc. Phys. Soc. London 61, 382-391.
 Warren B.E. (1969). X-ray Diffraction. Addison-Wesley, New York, 251-314.
 Warren B.E. & Averbach B.L. (1950) J. Appl. Phys. 21, 595-599.

EL EMPLEO DEL AFM EN EL ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE SOLUCIONES SÓLIDAS A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS MULTICOMPONENTES

J. M. Astilleros⁽¹⁾, C. M. Pina⁽²⁾, L. Fernández-Díaz⁽²⁾ y A. Putnis⁽¹⁾

⁽¹⁾Institut für Mineralogie. Universität Münster. Corrensstrasse 24, 48149. Münster. Alemania.

⁽²⁾Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040. Madrid.

La mayoría de los experimentos realizados en el campo del crecimiento de cristales a partir de soluciones acuosas se ha centrado en sustancias de composición fija. Como consecuencia de ello, los mecanismos de la cristalización de este tipo de sustancias son razonablemente bien conocidos. En los últimos diez años, la aplicación del microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscope, AFM) al estudio *in situ* y a escala nanométrica del crecimiento cristalino, ha contribuido notablemente a una mejor comprensión de dichos mecanismos (Hillner et al., 1992). Las recientes observaciones de AFM han permitido contrastar algunas predicciones de las teorías clásicas de crecimiento cristalino y evaluar sus limitaciones y la influencia que ejerce la estructura de las superficies cristalinas. De este modo, se ha confirmado la existencia de escalones monomoleculares y el papel fundamental de los mismos en los procesos de crecimiento cristalino (Bosbach et al., 1998; Pina et al., 1998).

Sin embargo, la mayoría de los cristales naturales no se han formado a partir de soluciones acuosas de composición química simple, sino de soluciones multicomponentes. Como consecuencia, el sólido resultante, tiene una composición variable, esto es, es una solución sólida. El estudio de esta variabilidad composicional puede proporcionar información sobre las condiciones fisicoquímicas, climáticas, hidrológicas, etc., imperantes en ambientes naturales, tanto presentes como pretéritos (Pingitore, 1978; Lorens, 1981; Mucci y Morse, 1983). Además, actualmente el estudio de la formación de las soluciones sólidas es relevante para abordar algunos problemas medioambientales, ya que la incorporación de metales pesados o radiactivos en la superficie de determinados minerales juega un papel importante en la recuperación de suelos y aguas naturales.

En contraste con la cinética de la cristalización de sólidos de composición simple, la interpretación y predicción de la cinética del avance de los escalones de soluciones sólidas a partir de soluciones multicomponentes presenta todavía problemas fundamentales. Con el objeto de estudiar el comportamiento de crecimiento de los escalones monomoleculares de cristales de soluciones sólidas, hemos estudiado un gran número de sistemas solución sólida-solución acuosa, empleado para ello un microscopio de fuerza atómica, equipado con una celda de fluidos (Astilleros, 2001; Astilleros et al., 2002a, b). Nuestras medidas de velocidad de avance de los escalones muestran que el comportamiento de crecimiento de la primera capa cristalina difiere considerablemente de las subsecuentes. Esta capa ejerce, además, una influencia decisiva en la evolución posterior del sistema. Mientras que la primera capa, independientemente de la naturaleza de la solución sólida, crece rápidamente y sin restricciones, los escalones que crecen sobre ella, o bien frenan su avance de manera abrupta o bien lo hacen progresivamente hasta que el crecimiento del último escalón cesa por completo. Estas observaciones entran claramente en contradicción con los modelos propuestos hasta la fecha. Dichos modelos justifican la disminución de la velocidad de avance de los escalones considerando: (i) la adsorción en los bordes de los escalones o sobre las terrazas (Cabrera y Vermilyea, 1958), de aquellos iones distintos de los que forman parte del sólido puro (definidos a menudo como impurezas) o (ii) la variación de la energía libre del cristal, que

puede provocar un incremento de la solubilidad del mismo. Esto último conduce a una disminución de la sobresaturación efectiva de la solución acuosa (van Enckefort y van den Berg, 1998). Nuestras observaciones sugieren, sin embargo, un papel más activo del nuevo sustrato sobre el avance de los escalones y sobre la posterior evolución del sistema.

Referencias:

- Astilleros, J.M. (2001). Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 278 pp (inédita)
- Astilleros, J.M.; Pina, C.M.; Fernández-Díaz L. y Putnis; A. (2002a) *Geochimica et Cosmochimica Acta* (en prensa).
- Astilleros, J.M.; Pina, C.M.; Fernández-Díaz L. y Putnis; A. (2002b) *Chemical Geology* (enviado).
- Bosbach, D.; Hall C. y Putnis, A. *Chemical Geology* (1998)151, 143-160.
- Cabrera, N. y Vermilyea, D. A. (1958) en *Growth and Perfection of Crystals* (Chapman & Hall, London,) p. 393.
- Hillner, P.E.; Gratz, A.J.; Manne, S. y Hansma; P.K. (1992) *Geology* 20, 359-362.
- Pina, C.M.; Becker, U.; Risthaus, P.; Bosbach, D. y Putnis A. (1998) *Nature* 395, 483-486.
- Mucci, A. y Morse, J.W. (1983)*Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 217-233.
- van Enckevort, W. J. P.y van den Berg, A. C. J. F. (1998) *Journal of Crystal Growth* 183, 441-455.

MINERALOGÍA DE ARCILLAS EN LOS SEDIMENTOS CONTINENTALES DE LA CUENCA DE CAMEROS: IMPLICACIONES EN LA DIAGÉNESIS Y EL METAMORFISMO DE BAJO GRADO

J. F. Barrenechea ⁽¹⁾, J. Alonso-Azcárate ⁽²⁾ y M. Rodas ⁽¹⁾

¹Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Fac. Geología, U.C.M. 28040 Madrid.

²Fac. C.C. del Medio Ambiente, Univ. Castilla-La Mancha, Fábrica de Armas. 45004 Toledo

La cuenca de Cameros (Soria-La Rioja) es el único sector de la Cadena Ibérica donde los materiales mesozoicos (jurásico superior - cretácico inferior) están afectados por metamorfismo de bajo grado, que llega a alcanzar la facies de esquistos verdes en las zonas depocentrales. En este trabajo se presenta una síntesis de la evolución de los minerales de la arcilla en los materiales asociados a las zonas afectadas por diagénesis y por metamorfismo de bajo y muy bajo grado, en relación con los medios de sedimentación y con las características litológicas. Para ello, se consideran las diferencias en cuanto a las asociaciones minerales, y los parámetros cristaloquímicos de los filosilicatos, así como sus posibles variaciones composicionales.

El relleno de la cuenca comienza con la secuencia deposicional Titónico-Berriasiense, que abarca los Grupos Tera y Oncala, y en los que predominan los sedimentos de origen fluvial, con frecuentes intercalaciones lacustres. Tanto los datos de cristalinidad de la illita (IC) como las asociaciones minerales indican un progresivo aumento en las condiciones que afectaron a estos materiales desde el NW al SE de la cuenca (Barrenechea et al., 2001). La asociación mineralógica está constituida en la mayoría de las muestras por cuarzo + illita + clorita ± calcita ± albita. Además, en las áreas depocentrales es frecuente la presencia de corrensitita (Barrenechea et al., 2000). Hay que destacar que en esta zona, en contra de lo que cabría esperar, los materiales del grupo Oncala están afectados por condiciones metamórficas menores que las estimadas para las rocas suprayacentes del Grupo Urbión. Esta observación, ya apuntada previamente por Mantilla Figueroa et al. (1998) a partir del estudio de inclusiones fluidas en estos materiales, es una nueva evidencia de la importancia de la circulación de fluidos hidrotermales frente a la profundidad de enterramiento en el desarrollo del metamorfismo. Por otro lado, únicamente en el extremo suroriental de la cuenca se alcanzan condiciones de epizona para estas unidades. Este aumento en las condiciones metamórficas se relaciona con la inversión tectónica que afectó a estos materiales durante el Terciario, con posterioridad al pico metamórfico.

Los materiales del Grupo Urbión corresponden esencialmente a sedimentos siliciclásticos de origen fluvial. En ellos se observa una transición de modo que pasamos progresivamente desde facies proximales, típicas de sistemas entrelazados o braided en el borde noroccidental, a facies más distales características de sistemas meandriformes en las zonas depocentrales. En el borde occidental de la cuenca, la asociación de filosilicatos característica está constituida por illita, caolinita, vermiculita, clorita a 7 Å, e interestratificados irregulares I/S y Cl/Vm. Esta asociación es típica de condiciones de diagénesis profunda, próximas al límite con el anquimetamorfismo. Los datos de cristalinidad de la illita confirman esta estimación. A medida que nos desplazamos hacia las áreas depocentrales, la presencia de cloritoide, paragonita, o interestratificado moscovita/paragonita, junto con otros datos como las composiciones de las cloritas, y el rango de reflectividad de la materia orgánica dispersa, típico de meta-antracitas, indican condiciones de metamorfismo de bajo grado, o epimetamorfismo. Sin embargo, los valores de cristalinidad de la illita para estas muestras son mayores de lo que cabría esperar, debido al solapamiento del pico a 10 Å de la illita con las

reflexiones de paragonita e interestratificado moscovita/paragonita. Por el contrario, las cristalinidades de clorita sí están en el rango esperado. Hay que destacar la influencia de las facies sedimentarias en la asociación mineralógica, ya que se ha observado en las zonas donde predominan materiales lutíticos, típicos de llanura de inundación, un cambio repentino marcado por la brusca desaparición de cloritoide y paragonita, y por la presencia de pirofilita y rectorita. El paso a esta nueva asociación no puede explicarse únicamente en función de la menor profundidad de enterramiento. Así pues, es preciso considerar la influencia de otros factores como la porosidad y permeabilidad, estrechamente ligados a variaciones en las facies sedimentarias, en la circulación de los fluidos responsables del metamorfismo hidrotermal de estos materiales. En el extremo oriental de la cuenca, en las facies más distales, es donde más claramente puede verse esta dependencia de la asociación mineralógica respecto a las facies sedimentarias, ya que además de materiales siliciclásticos hay abundantes niveles ricos en materia orgánica, así como bancos de carbonatos. Con todo, podemos establecer una evolución de las condiciones de formación a lo largo de la cuenca, de modo que pasamos de diagénesis profunda en el extremo occidental a epimetamorfismo en las áreas depocentrales.

Por último, en el Grupo Enciso encontramos una alternancia de materiales carbonatados y siliciclásticos, que corresponden a facies lacustres, aunque hay esporádicas incursiones marinas. La asociación mineral en este caso está constituida casi exclusivamente por illita y clorita, por lo que es preciso recurrir a las cristalinidades de illita y clorita, donde encontramos de nuevo una importante dispersión de los datos. Si consideramos separadamente los datos de muestras siliciclásticas y carbonatadas, vemos que en estas últimas los valores indican una cristalinidad menor de lo que cabría esperar. Esto implica que en las muestras carbonatadas se produce un retardo en el proceso de ilitización, debido probablemente a la menor disponibilidad de Al y K, y a la abundancia de Ca. Estas diferencias son más acusadas en muestras diagenéticas, y llegan a ser casi inapreciables en muestras epimetamórficas. Esta observación es importante, ya que es evidente que la presencia de carbonatos puede conducir a interpretaciones erróneas (Alonso-Azcárate et al., 1995). Por el contrario, el índice de cristalinidad de la clorita no parece verse afectado por la presencia de carbonatos, por lo que puede considerarse un indicador más fiable en este tipo de muestras.

Así pues, la distribución de los filosilicatos en la cuenca puede considerarse como una evidencia adicional de que en esta cuenca se produjo una importante circulación de fluidos hidrotermales sobreimpuesta al metamorfismo incipiente descrito habitualmente en este tipo de cuencas extensionales (Robinson y Merriman, 1999).

Referencias

- Alonso-Azcárate, J., Barrenechea, J.F., Rodas, M., and Mas, J.R. (1995) *Clay Minerals*, 30, 407-419.
- Barrenechea, J.F., Rodas, M., and Mas, J.R. (1995) *Clay Minerals*, 30, 119-133.
- Barrenechea, J.F., Rodas, M.; Frey, M., Alonso-Azcárate, J. and Mas, J.R. (2000) *Clays and Clay Minerals*. 48-2, 256-265.
- Barrenechea, J.F., Rodas, M.; Frey, M., Alonso-Azcárate, J. and Mas, J.R. (2000) *Clay Minerals*. 36, 325-333.
- Mantilla Figueroa, L.C., Casquet, C. and Mas, J.R. (1998) *Geogaceta*, 24, 145-148.
- Robinson, D. y Merriman, R.J. (1999) Low temperature metamorphism: an overview. en: *Low-Grade Metamorphism*, M. Frey y D. Robinson eds., Blackwell Science Ltd. 1-9.

LOS DEPOSITOS DE ARCILLAS CAOLINIFERAS DEL CRETÁCICO INFERIOR DE LA CUBETA DE OLIETE (TERUEL)

B. Bauluz, M.J. Mayayo, A. Yuste, C. Fernández-Nieto, J.M. González López

Departamento de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza.

El Cretácico inferior (Albiense) de la Cubeta de Oliete, que está representado por las formaciones Escucha y Utrillas, contiene importantes depósitos de arcillas caoliníferas que están siendo explotados en la actualidad para producir materiales cerámicos de pasta blanca. Estos niveles se localizan en la formación Escucha y están intercalados con potentes niveles de carbones que también se explotan con fines energéticos. La formación Escucha, que presenta una potencia aproximada de 200 m., está formada por abundantes lutitas de coloraciones oscuras con intercalaciones areniscosas, situándose en los tramos inferior e intermedio los niveles de lignitos anteriormente citados. En contraposición, la formación Utrillas, con una potencia de unos 70 m., es más areniscosa y presenta colores claros, debido a la ausencia de materia orgánica. La sedimentación de la serie albiense comenzó siendo marina costera, con episodios de carbonatos ocasionales, y con el transcurso del tiempo fue evolucionando hacia deltaica, posteriormente a facies de llanuras de barro y, finalmente, se desarrolló un ambiente francamente fluvial. La gran acumulación de materia orgánica en un ambiente de escasa energía y rápida tasa de sedimentación facilitó su preservación y su evolución diagenética que llegó al grado de carbón sub-bituminoso, limitándose así a la etapa de la eogénesis, con temperaturas que no superan los 50°C.

El muestreo se ha realizado en las proximidades de Ariño (Teruel) a partir de sondeos y en los frentes de explotación de los niveles arcillosos. Se han tomado un total de 46 muestras y todas ellas fueron caracterizadas por difracción de rayos-X (DRX), tanto la muestra global como las fracciones entre 20 y 2 μ y la menor de 2 μ . Una selección de estas muestras fue estudiada con microscopio petrográfico y electrónico de barrido (SEM), trabajando tanto con electrones retrodispersados como secundarios, para caracterizar la textura de las rocas y la morfología de los filosilicatos, así como su composición química. Por último, se ha caracterizado por microscopía electrónica de transmisión (TEM) la morfología y composición de las partículas de las fracciones finas de muestras arcillosas.

El estudio de las muestras por las diferentes técnicas indica que se pueden clasificar como lutitas (n=35), limos (n=7) y areniscas (n=4) y están formadas fundamentalmente por cuarzo, fases micáceas y caolinita y, como fases accesorias, se han detectado feldespatos potásico, pirita, siderita, jarosita y clorita (Tabla 1). El tamaño de grano tanto de las caolinitas como de las fases micáceas varía ampliamente y, además, se han identificado en distintas situaciones texturales. El estudio comparado de las fracciones entre 20 y 2 μ y la menor a 2 μ por DRX muestra que, independientemente del tipo de roca, la caolinita se concentra preferencialmente en la fracción más fina; por otra parte, se observa que los niveles areniscosos presentan razones caolinita/fases micáceas más altas que los lutíticos y limosos. Esto indicaría un origen fundamentalmente detrítico para las fases micáceas en las tres litologías diferenciadas. En contraposición, las caolinitas de las rocas de mayor tamaño de grano posiblemente serían, al menos en parte, autigénicas. Estas caolinitas descritas en las rocas areniscosas se presentan en láminas con morfologías hexagonales, con tamaños de hasta 5 micras, recubriendo y reemplazando fragmentos muy alterados de feldespatos potásico, habiéndose observado, ocasionalmente, que constituyen rosetas o agregados vermiculares.

Este tipo de fábricas sugieren un origen *in situ*, ya que es improbable que resistieran el transporte sedimentario. Según el estudio por DRX, estas caolinitas presentan un mayor grado de cristalinidad que las de las fracciones finas de las lutitas. La neoformación de este tipo de caolinita se produciría durante la diagénesis y estaría relacionada con la circulación del agua de poros, de composición ácida, probablemente debido a la presencia de ácidos orgánicos derivados de la descomposición de la materia orgánica; estos fluidos provocarían la hidrólisis de los feldespatos potásicos de las arenas de los canales fluviales.

	Muestra Global			Fracción 20-2 μ		Fracción <2 μ		
	Qz	Fk	M.Ar.	Caolinita	Ilita	Caolinita	Ilita	I.L
Lutitas	37	<5	60	51	49	62	38	0.6
Limos	65	<5	33	43	57	60	40	0.7
Areniscas	92	6	3	65	35	73	28	1.2

Tabla 1. Composición mineralógica, por DRX, de las muestras estudiadas. I.L.= Índice de Lietard (cristalinidad de las caolinitas, I.L.>1.2 ordenadas, I.L.<0.7 desordenadas).

Por otra parte, en las muestras limosas y, ocasionalmente en las lutíticas, es característica la presencia de abundantes micas detríticas, de composición moscovítica y con tamaños de hasta 200 μ , junto con la de intercrecimientos moscovita/caolinita, con tamaños similares a las micas detríticas. Es relativamente habitual que los intercrecimientos de caolinita y mica presenten un característico aspecto en abanico; en ocasiones se observa que los paquetes que constituyen estos intercrecimientos no son exactamente paralelos, sino que la caolinita parece haber desplazado en su crecimiento a la mica. El proceso de caolinitización de mica ha sido descrito en diversos ambientes geológicos: algunos autores indican que este proceso tendría lugar con la formación de fases intermedias de tipo ilita, esmectita o ilita/esmectita (Jiang y Peacor, 1991), otros sugieren una transformación sin la formación de filosilicatos tipo 2:1 (Sing y Gilkes, 1991) y, finalmente, cabe apuntar la posibilidad apuntada por Arostegui et al. (2001) que sugieren que la mica actuaría como sustrato para una cristalización epitáctica de la caolinita. Los datos de DRX y SEM muestran que los limos y las lutitas presentan una fracción de tamaño de grano fino constituida por caolinita e ilita. En el TEM se observa que presentan morfologías irregulares, en ocasiones subhexagonales, y composiciones correspondientes a caolinita, ilita y, ocasionalmente, de interestratificados ilita/esmectita. Estas caolinitas, según el estudio por DRX, presentan una baja cristalinidad. La composición y morfología de estos filosilicatos sugiere un origen distinto al de las caolinitas de los niveles areniscosos, pudiéndose tratar, posiblemente, de fases heredadas generadas por la removilización y el transporte de los perfiles de meteorización desarrollados en el área fuente sobre rocas probablemente félsicas, en condiciones climáticas cálidas y húmedas. Las diferentes proporciones de las fases micáceas y caolinitas que presentan los niveles más finos de las series se podrían atribuir a procesos de asentamiento diferencial de las partículas de morfologías similares pero tamaños diferentes, ya que, como se ha comentado anteriormente, la caolinita presenta generalmente tamaños de partículas inferiores a las micas detríticas.

Arostegui, J., Irabiren, M.J., Nieto, F., Sangüesa, J., Zuluaga, M.C. (2001) *Clays Clay Min.*, 49, 529-539.

Jiang, W. y Peacor, D.R. (1991) *Clays Clay Miner.*, 39, 1-13.

Sing, B. y Gilkes, R.J. (1991) *Clays Clay Min.*, 39, 571-579.

ARSENIATOS INORGÁNICO-ORGÁNICOS POROSOS DE Fe(III): SÍNTESIS HIDROTERMAL A TEMPERATURAS Y PRESIONES MODERADAS Y ESTUDIO CRISTALOGRAFICO

B. Bazán, J. L. Pizarro, J. L. Mesa[✉], M. I. Arriortua y T. Rojo[✉]

Dpto. de Mineralogía y Petrología y [✉]Dpto. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco/EHU, Apdo. 644, 48080-Bilbao.

El concepto de sólido poroso se conoce desde el descubrimiento, en el siglo XVIII, por Crönstedt¹ de las propiedades zeolíticas del mineral *estilbita* ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$). Las zeolitas son una clase de aluminosilicatos hidratados de metales alcalinos o alcalinotérreos, que exhiben una red tridimensional formada por tetraedros que comparten vértices. Estas estructuras delimitan una red de huecos y túneles interconectados donde se insertan las moléculas de agua y los cationes (Na^+ , K^+ ...). La eliminación de las moléculas de agua deja intacta la red inorgánica y el sólido se vuelve poroso.

Durante muchos años las zeolitas han sido muy útiles como intercambiadores catiónicos; empleándose como ablandadores de agua o como tamices moleculares para la separación de moléculas de diferentes formas y tamaños (por ejemplo, como agentes desecantes). En la actualidad, la investigación se ha enfocado hacia su capacidad para actuar como catalizadores en una gran variedad de reacciones, utilizándose extensamente en la industria para este propósito.

Pronto se vio la necesidad de diseñar nuevos materiales microporosos, con propiedades más adecuadas para estos usos, o ampliar su campo de aplicación². La primera estrategia de síntesis empleada con este fin fue la sustitución de $2\text{Si}^{4+} \square \text{Al}^{3+} + \text{P}^{5+}$, dada la similitud que poseen los cationes, obteniéndose aluminofosfatos microporosos. En estos compuestos, el aluminio no siempre adopta coordinación tetraédrica, tal y como ocurre con el silicio en las zeolitas, sino que es frecuente encontrarlo con número de coordinación cinco o seis, lo que da lugar a una mayor diversidad en la forma y tamaño del poro. Este hecho ha abierto el camino al empleo de otros cationes en lugar del aluminio y a reemplazar los fosfatos por arseniatos, selenitos, germanatos, etc. Además, se ha observado que introduciendo diaminas orgánicas, éstas actúan como relleno si la estructura es flexible y, como un agente director, cuando la forma de la amina y la estructura están relacionadas.

Las primeras zeolitas requerían para su síntesis temperaturas mayores de 200 °C, y presiones mayores de, aproximadamente, 100 bares. Con el empleo de diaminas orgánicas como "*templates*" (plantillas) se han conseguido suavizar las condiciones de síntesis, permitiendo la obtención de los materiales a temperaturas comprendidas en el intervalo de 100 y 180 °C, y presión autógena (entre 10 y 20 bares). Para este tipo de síntesis se emplean unos recintos de reacción constituidos por un recipiente de tetrafluoroetileno (teflón). Este material, completamente inerte, libre de metales y de silicio, presenta unas características mecánicas (como el grado de expansión térmica) bien conocidas. Este recinto se aloja dentro de otro recipiente cilíndrico fabricado en una aleación de acero inoxidable, que posee una alta capacidad calorífica y además impide la deformación del teflón (Figura 1). La presión que se alcanza dentro del recinto reaccional depende del grado de llenado que, generalmente, se realiza con agua destilada. El recinto de reacción se introduce dentro de una estufa (Figura 1), y se mantiene a una determinada temperatura durante el tiempo que sea necesario.

Los parámetros que influyen en la síntesis de este tipo de materiales son muy variados³. Dos de los factores a tener en cuenta son el *tiempo* y la *temperatura* de síntesis. El *pH* juega un papel importante en la preparación de estos compuestos, ya que la misma síntesis a pH diferentes puede dar lugar a distintos tipos estructurales. Otro factor a tener en cuenta es el

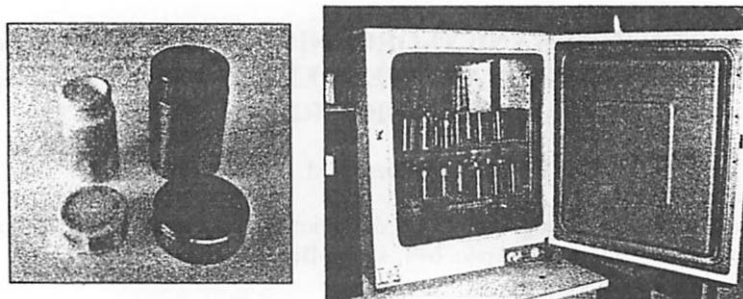


Fig. 1.- Detalle de la síntesis de los compuestos.

tipo de disolvente utilizado, siendo a veces necesario añadir un codisolvente para mejorar la formación de cristales. La introducción de ácido fluorhídrico (HF) en la reacción puede actuar como un buen mineralizador pero además, en condiciones ácidas, éste puede llegar a formar parte de la estructura cristalina.

Los compuestos que se presentan en este trabajo se han preparado en el sistema $\text{Fe}/\text{AsO}_4/(\text{HF})/\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$. Todos ellos se han sintetizado a una temperatura de 170 °C durante cinco días. Como se refleja en la Tabla 1, partiendo de los mismo reactivos pero en distinta relación molar y, variando la diamina orgánica y/o el pH, se han obtenido diferentes compuestos.

Tabla 1.- Reactivos, parámetros cristalográficos y tipos estructurales de los compuestos sintetizados.

Compuestos	Reactivos	Parámetros Cristalográficos	G.E.	Estruct.
$(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Fe}(\text{HAsO}_4)_2(\text{H}_2\text{AsO}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}^1$	FeCl_3 , As_2O_5 , $\text{H}_2\text{O}/\text{Butanol}$, pH=3	$a=8.705(3)$, $b=16.106(4)$, $c=4.763(1)\text{Å}$, $\beta=90.63^\circ$, $V=667.7(3)$, $Z=2$	$\text{P}2_1$	1-D
$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)[\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2\text{F}_2(\text{H}_2\text{O})]^5$	FeCl_3 , As_2O_5 , HF, H_2O , pH=3	$a=10.094(1)$, $b=10.492(2)$, $c=20.576(1)\text{Å}$, $V=2179.2(2)$, $Z=8$	Pcab	3-D
$(\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2)[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{AsO}_4)_6\text{F}_6]^8$	FeCl_3 , As_2O_5 , HF, H_2O , pH=3	$a=7.566(3)$, $b=11.034(4)$, $c=13.223(5)\text{Å}$, $V=1103.9(6)$, $Z=2$	Imam	3-D
$(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_2[\text{Fe}_2(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)\text{F}_3]^6$	FeCl_3 , As_2O_5 , HF, H_2O , pH=1.5	$a=18.323(7)$, $b=10.118(4)$, $c=20.623(1)\text{Å}$, $\beta=106.033(2)^\circ$, $V=667.7(3)$, $Z=2$	C2/c	2-D
$(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2)[\text{Fe}_3(\text{HAsO}_4)_2(\text{AsO}_4)]\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^7$	FeCl_3 , As_2O_5 , HF, H_2O , pH=1.5	$a=8.357(1)$, $b=21.942(6)$, $c=10.828(3)\text{Å}$, $\beta=96.24(2)^\circ$, $V=667.7(3)$, $Z=2$	$\text{P}2_1/\text{c}$	3-D

[[$(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)$: etilendiamina; ($\text{C}_3\text{H}_{12}\text{N}_2$): 1,3-diaminopropano; ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$): piperazina; ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$): 1,4-diazobicyclooctano]

Las fases obtenidas se presentan con estructuras monodimensionales (1-D, cadenas), bidimensionales (2-D, capas) o tridimensionales (3-D), estando la diamina orgánica situada en el espacio interlamilar o en los huecos que se forman en las estructuras.

1 Crönstedt, A. F., (1756), *Akad. Handl. Stockholm*, 17, 120.

2 Cheetham, A. K., Férey, G., Loiseau, T., (1999), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, 3268.

3 Férey, G., (2001), *Chem. Mater.*, 13, 3084.

4 Bazán, B., Mesa, J.L., Pizarro, J.L., Lezama, L., Arriortua, M.I., Rojo, T., (2000), *Inorg. Chem.*, 39, 6056.

5 Ekambaram, S., Sevov, S.C., (2000), *Inorg. Chem.*, 39, 2405.

6 Luo, S-H, Jiang, Y-C, Wang, S-L, Kao, H-M, Lii, K-H., (2001), *Inorg. Chem.*, 40, 5381.

7 Bazán, B., Mesa, J.L., Pizarro, J.L., Goñi, A., Lezama, L., Arriortua, M.I., Rojo, T., (2001), *Inorg. Chem.*, 40, 5691.

8 Bazán B., Jubera V., Mesa J.L., Pizarro J.L., Arriortua M.I., Rojo T., Rencontre Franco-Espagnole sur la Chimie et Physique de L'État Solide. Sant Feliu de Guixols (Gerona), 20-23 Marzo 2002.

B. Bazán agradece a la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea su Beca Predoctoral.

ILITIZACIÓN EXPERIMENTAL DE CAOLINITA EN EL SISTEMA $K_2O-Na_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$. ESTUDIO DE LOS PRODUCTOS SÓLIDOS

M. Bentabol¹, M. D. Ruiz Cruz¹, F. J. Huertas² y J. Linares²

¹Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga.

²Estación Experimental del Zaidín. C.S.I.C. Granada

Introducción

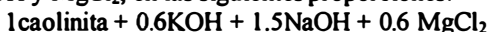
La estabilidad de la caolinita en presencia de potasio ha sido ampliamente investigada en sistemas naturales y en condiciones experimentales (*p. ej.*, Velde, 1965; Bjorlikke, 1980; 1984; Bjorkum & Gjelsvik, 1988; Huang, 1993). Los estudios experimentales se han realizado generalmente en sistemas químicos sencillos ($K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$) y conducen a ilitas que sólo contienen Al en las posiciones octaédricas. En estudios experimentales que parten de ilitas naturales conteniendo Mg, se ha estudiado el efecto de este catión en los equilibrios químicos (Aja *et al.*, 1991) aunque las modificaciones que introduce en los campos de estabilidad se consideran despreciables. Por otra parte, Güven & Huang (1991) estudiaron el efecto de la adición de Mg a las reacciones de caolinita en presencia de KOH, deduciendo que a 300 °C no se formaba ilita, incluso tras 90 días de reacción, sino una esmectita. En ninguno de estos experimentos se ha detectado la formación de clorita (clinocloro), a pesar de que la formación simultánea de ilitas y cloritas es un hecho frecuentemente observado en condiciones diagenéticas.

Ya que en los sistemas naturales la transformación de caolinita en ilita ocurre por debajo de 200 °C, el presente estudio fue diseñado para investigar el proceso de ilitización de la caolinita a 200 °C, en soluciones acuosas conteniendo KOH, NaOH y $MgCl_2$, sistema con una composición química próxima a los sistemas naturales.

Metodología

En los experimentos se utilizó caolinita de baja cristalinidad (patrón KGa-2), sometida a una intensa molienda. Esta molienda origina partículas redondeadas de caolinita, con tamaño medio $<0.1 \mu m$, que muestran además un amplio grado de amorfización (González Jesús *et al.*, 1999).

En cada caso se añadieron 2.7 g de caolinita a 25 mL de soluciones acuosas conteniendo KOH, NaOH y $MgCl_2$, en las siguientes proporciones:



Los experimentos se realizaron en reactores de Teflón de 50 mL (Parr 4744), que se mantuvieron a temperatura constante de 200 °C ($\pm 3^\circ C$) y tiempos de reacción de 5 a 90 días.

Resultados y discusión

Los diagramas de difracción de rayos X (DRX) de los productos sólidos obtenidos a tiempos de reacción crecientes (Fig. 1) revelan la presencia de ilita tras 15 días de reacción, acompañada por una pequeña proporción de analcima. A tiempos crecientes de reacción (entre 30 y 60 días), se observa un aumento de la proporción de ilita, acompañada por un aumento importante en la proporción de analcima. Tras 90 días de reacción, la analcima desaparece y la ilita es la fase dominante, si bien se conserva una cierta proporción de caolinita. La presencia de una reflexión a 3.66 \AA indica que el politipo dominante es el 1M.

El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM/AEM) revela cambios morfológicos significativos en la caolinita y la ilita, a medida que aumenta el tiempo

de reacción. Por una parte, la ausencia de partículas redondeadas y la presencia de partículas hexagonales de caolinita en los productos de las reacciones, pone de manifiesto la recristalización de la caolinita durante la reacción hidrotermal. Por otra parte, las partículas de illita muestran un mayor grado de orden y un mayor tamaño, especialmente debido al aumento del número de láminas por paquete, a tiempos de reacción crecientes.

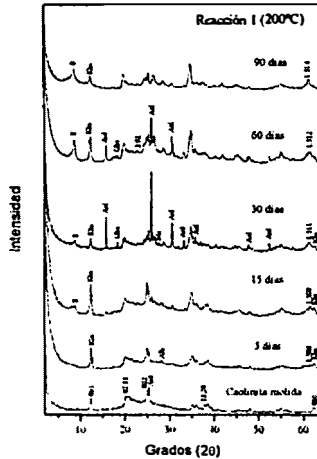


Figura 1.- Diagramas de DRX de los productos sólidos de la reacción estudiada, a tiempos de reacción crecientes.

Las imágenes de alta resolución de los paquetes de illita, caracterizados por un espaciado basal de 10 Å, aparecen cubiertos, a ambos lados, por láminas con espaciado basal de 14 Å, que se interpretan como láminas de clorita. La presencia de láminas superficiales de clorita no se detecta mediante DRX, pero se puede deducir a partir de los datos químicos (AEM) de los paquetes de illita y de la composición química de las soluciones.

Referencias

- Bjorkum, P.A. & Gjelsvik, N. (1988) *J. Sedim. Petrol.*, 58, 506-511.
 Bjorlikke, K. (1980) *Revista del Instituto de Investigaciones Geológicas. Diputación Provincial. Univ. de Barcelona*, 34, 21-44.
 Bjorlikke, K. (1984) In: McDonalds, D.A. & Surdam, R.C. Eds. *Clastic Diagenesis. Am. Ass. Petroleum Geol. Mem.*, 37, 277-286.
 González Jesús, J.; Huertas, F.J.; Linares, J. & Ruiz Cruz, M.D. (2000) *App. Clay Sci.*, 17, 245-263.
 Güven, N. & Huang, W-L (1991) *Clays Clay Miner.*, 39, 387-399.
 Huang, W.J. (1993) *Clays Clay Miner.*, 41, 645-654.
 Velde, B. (1965) *Am. Mineral.*, 50, 436-449.

GÉNESIS DE ARCILLAS FIBROSAS EN SUBSTRATOS OPALINOS

M. A. Bustillo ⁽¹⁾ y E. García Romero ⁽²⁾

(1) Dpto. de Geología. Museo Nacional de Ciencias Naturales. CSIC. José Gutiérrez Abascal, 2. Madrid 28006.

(2) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. UCM. Madrid 28014.

Introducción

Los estudios geológicos realizados sobre rocas formadas en todo tipo de ambientes han revelado que existe una relación genética entre las arcillas fibrosas (sepiolita y palygorskita) y los minerales de la sílice (SiO₂). Una revisión de diferentes trabajos sedimentológicos y mineralógicos realizados en las cuencas terciarias continentales españolas revela que existen dos mecanismos de formación de estos minerales fibrosos: (i) precipitación directa a partir del agua del lago o a partir de fluidos intersticiales en ambiente diagenético o edáfico y ii) transformación de otras arcillas previas. En este trabajo vamos a describir otro mecanismo de formación de sepiolita, y a veces palygorskita, a partir de un substrato opalino previo. Este mecanismo de génesis se pone en evidencia cuando se estudian determinadas rocas de la sílice y silcretas formadas por silicificación.

En general, durante un proceso de silicificación en un ambiente continental, los minerales que constituyen la roca caja se disuelven por aguas meteóricas o freáticas y precipita cuarzo, moganita u ópalo según los casos. Normalmente, en la mineralogía de la roca silíceas resultante se encuentran, además de los minerales de la sílice, otros minerales que corresponden a los relictos sin sustituir de la roca caja. En las rocas silíceas de la localidad de Magan (cerro del Monte), Toledo, la situación es más compleja, por lo que se hizo un estudio mineralógico y petrológico comparado entre la roca caja y la roca silícea resultante del reemplazamiento, con el fin de determinar las peculiaridades que se dan en dichas rocas.

Materiales y métodos

El techo de la serie miocena del cerro del Monte esta formado fundamentalmente por calizas que presentan facies lacustres poco profundas y palustres que sufren en determinados momentos subaerismo (Bustillo 1984). Sobre estas calizas se dan varios tipos de procesos de silicificación (Bustillo, 1984), pero destaca de una forma especial, uno de ellos, que tiene lugar en los momentos previos a la desecación y que genera ópalos masivos con estructura Liesegang. El carácter efímero y local del ambiente de sedimentación origina que las diferentes secuencias varíen en pequeñas distancias, pudiéndose observar diferentes cambios de facies. Con objeto de constatar mejor los procesos se ha hecho un muestreo en tres secciones (A, B y C) de la columna, donde una roca caja carbonática, que se presenta en estratos de 40 a 80 cm, aparece en su parte superior, silicificada por un nivel opalino de entre 20 y 40 cm.

Las características mineralógicas y petrológicas de las rocas caja y los niveles opalinos fueron estudiados con DRX junto con microscopía óptica y electrónica (MEB y TEM).

Resultados

Mediante DRX se determinó que los niveles opalinos están constituidos por ópalo CT (del 45 al 70 %) y proporciones variables de sepiolita (del 10 al 30%) y palygorskita (del 5 al 15%),

además de cuarzo (< 10%). Las rocas caja son calizas formadas por calcita (85-95%), sepiolita (< de 10 %), paligorskita (< de 5%) e indicios de cuarzo.

En lámina delgada las rocas caja son microsparitas con characeas, gasterópodos, y ostrácodos fundamentalmente. Presentan, en ciertos casos, pseudomorfo de cristales lenticulares de yeso, formados por calcita. Aunque los ópalo son isotropos, estos presentan una gran birrefringencia estriada de colores beige y amarillo correspondiente a los minerales fibrosos de la arcilla. Es factible, por la birrefringencia observada, que la proporción de los minerales fibrosos sea mayor de la que se cuantifica en DRX. Las láminas realizadas en la zona de contacto entre la roca caja y el ópalo muestran como se pasa gradualmente de una microsparita (con bioclastos y pseudomorfo de yesos pero sin zonas arcillosas) a este ópalo con mucha arcilla, sin que exista una discontinuidad que separe las dos litologías.

En el MEB, el ópalo masivo es inusual porque no es compacto, como le corresponde, sino que presenta una estructura general fibrosa similar a la que se obtiene en una visión de los minerales fibrosos de la arcilla (sepiolita y palygorskita) con esta técnica. Es un conjunto muy uniforme y no se advierten zonas con mayor o menor proporción de fibras. Con TEM, se han encontrado partículas silíceas esféricas de entre 0,5 y 1 μ que hacia la periferia muestran crecimiento de fibras a la vez que un enriquecimiento en Mg y Al.

Discusión y conclusiones

En los otros tipos de procesos de silicificación de las calizas del cerro del cerro del Monte, y en general en la mayoría de los procesos de silicificación que se dan en calizas es frecuente que se conserven bastantes características de la fábrica y estructura de la roca caja. En el caso estudiado no es así. La causa fundamental es la gran proporción de arcillas fibrosas que se acumulan en estos ópalo y que no son relictos de la roca caja. Debido a ello hay que pensar en tres posibilidades: i) la caliza palustre sufre en ambiente subaereo una alteración a sepiolita y palygorskita y luego se da el proceso de silicificación o transformación a sílice de estas arcillas, ii) los minerales fibrosos se neoforman con la sílice durante el procesos de silicificación, y iii) son posteriores y crecen sobre un sustrato silíceo ya formado que podría ser incluso de ópalo A. La primera hipótesis consideramos que no es probable porque tendríamos que encontrar discontinuidades que marcaran la zona de alteración previa. El segundo proceso sería relativamente factible si fueran cambiando las concentraciones de Mg y el pH de las disoluciones silicificantes, pero pensamos que la distribución de los minerales fibrosos no sería tan uniforme y habría zonas de mayor o menor concentración de ellos. Por otra parte, no hay referencias de un proceso de reemplazamiento que genere una proporción tan grande de minerales arcillosos fibrosos junto con las fases opalinas. La tercera posibilidad, que es la que consideramos mas factible, consiste en que una vez que la caliza es reemplazada por fases amorfas de la sílice que encierran todavía mucho agua, se dan procesos de difusión de Mg y Al dentro de la fase opalina amorfa y se genera la neoformación de los minerales fibrosos de la arcilla. (Nechiporenko et al., 1993). Este proceso de difusión explicaría también la estructura Liesegang que tienen estos ópalo.

Referencias

- Bustillo, M.A. (1984) Estudios Geol., 40, 137-151.
Nechiporenko, G.O, Bondarenko, G.P. y Gorshkova, Ye.A. (1993) Geochemistry International 30, 75-83.

Agradecimientos: El presente trabajo ha sido financiado por el proyecto PB98-0668-CO2-01

CARACTERIZACIÓN LITOLÓGICA Y MINERALÓGICA DEL GOSSAN DE FILÓN SUR (THARSIS, HUELVA)

M. A. Capitán, J. M. Nieto, R. Sáez y G. R. Almodóvar

Departamento de Geología, Universidad de Huelva. 21071 Huelva

La Faja Pirítica Ibérica (FPI) se extiende desde Sevilla hasta la costa atlántica portuguesa, con una longitud de unos 230 Km. y en torno a 40 Km. de anchura media. Los numerosos yacimientos de sulfuros polimetálicos que configuran esta gigantesca provincia metalogenética, han estado en su mayoría cubiertos por potentes monteras de gossan, hoy en día desmanteladas casi en su totalidad como consecuencia de las intensas labores mineras llevadas a cabo en toda la región desde épocas prehistóricas (Pinedo Vara, 1963).

La magnitud de las mineralizaciones primarias de sulfuros, ha centrado en ellos la mayor parte de los estudios realizados en la región. De esta forma, el interés que en épocas romanas despertaron los gossans como fuente de Au y Ag, quedó en un segundo plano. La bibliografía existente sobre gossans en la FPI está relacionada básicamente con la evaluación de las reservas de Au y Ag en estos depósitos, a consecuencia de la caída del precio del Cu en los años ochenta. Con estos fines, han sido explotados en los últimos años los gossans de Cerro Colorado, Filón Sur, San Miguel-Valdelamusa y La Zarza (Arribas, 1998). Además de los datos de reservas, se conoce la mineralogía y su distribución vertical a grandes rasgos, pero no existen estudios que aporten una información más precisa, relacionada con la madurez, tipos litológicos y evolución de los mismos.

Se ha realizado un muestreo sistemático en un perfil completo de gossan en el área de Filón Sur (Tharsis). A techo de este perfil no existen materiales suprayacentes y el muro se encuentra en contacto directo con los sulfuros masivos primarios. Se han descrito diferentes litologías, y se ha caracterizado la mineralogía mayoritaria de cada tipo litológico, configurándose un perfil sintético del gossan representado en la Figura 1. De techo a muro se diferencian los siguientes tipos: "Gossan brechoide", "Gossan irisado", "Gossan limonítico", "Gossan rico en cuarzo" y "Gossan abigarrado".

El gossan brechoide, consiste en una brecha formada por fragmentos angulosos de cuarzo de diferente tamaño en una matriz de oxi-hidróxidos de hierro muy homogénea. Se trata de una brecha muy porosa con gran cantidad de huecos. En ellos puede apreciarse la textura botroidal de la goethita, así como cristales de jarosita, que hacia la parte inferior de este nivel desarrolla ocasionalmente cristales de tamaño milimétrico. Localmente se observan texturas de relleno de venas, en las que cristales de cuarzo idiomorfo, deformados y fracturados, se disponen en bandas. La parte central de estas venas está ocupada por cristales de cuarzo de tamaño variable (centimétero a milimétrico), cuya proporción disminuye hacia los bordes, cementados por una matriz de oxi-hidróxidos de hierro. La mineralogía esencial se compone de cuarzo, goethita, y como minerales minoritarios de han identificado rutilo, circón, oxi-hidróxidos de hierro-titanio de baja cristalinidad, iodargirita, plata nativa y xenotima.

Por debajo del gossan brechoide se encuentra un nivel caracterizado por la abundancia de goethita, que se ha denominado gossan irisado por la tonalidad tomasol-irisada que presenta. Se trata de un gossan homogéneo y masivo, compuesto por oxi-hidróxidos de hierro con textura botroidal-coloforme. La goethita es la fase más abundante, existiendo además otros oxi-hidróxidos de hierro y de hierro-titanio de baja cristalinidad, así como casiterita y

rutilo. De forma muy dispersa también aparecen iodargirita y circón. La jarosita cristaliza en zonas localizadas, normalmente en huecos y fracturas.

El gossan limonítico es el más heterogéneo, y su componente fundamental es una matriz de color ocre constituida por cuarzo y oxi-hidróxidos de hierro de baja cristalinidad. En su parte alta, la matriz limonítica está cementada por costras botroidales de goethita. De forma irregular aparecen dominios jarosíticos a modo de venas continuas de hasta un centímetro de espesor. La proporción de goethita botroidal disminuye hasta desaparecer hacia la parte media del perfil, donde predominan venillas de cuarzo englobadas en una matriz limonítica masiva. La mineralogía mayoritaria de este litotipo es cuarzo y goethita, junto con cantidades menores de otros oxi-hidróxidos de hierro y de hierro-titanio de baja cristalinidad, rutilo y circón. A lo largo de este nivel, la plata se presenta en diferentes fases, tales como iodargirita, clorargirita y plata nativa. La jarosita es muy abundante en la parte media-alta del mismo, pero no está presente hacia la zona baja. Hacia la base de este nivel y a techo del siguiente, se ha identificado además monacita.

El incremento en sílice hacia la parte inferior del gossan limonítico es progresivo, pasando a ser un gossan rico en cuarzo. La matriz deja de ser limonítica y presenta en cambio un color muy oscuro y un tamaño de grano muy fino. Esta matriz cementa los granos dispersos de cuarzo. Por último, a muro del perfil se distingue un gossan terroso, masivo, poco compacto, y de color violáceo oscuro, al que se ha denominado gossan abigarrado. Estos dos últimos niveles se diferencian por el color de la matriz y por el contenido en cuarzo, que disminuye progresivamente hacia la parte inferior. Desde el punto de vista mineralógico son muy similares, ya que están formados por cuarzo, goethita, casiterita, rutilo, circón, oxi-hidróxidos de hierro-antimonio de baja cristalinidad, iodargirita, jarosita y caolinita.

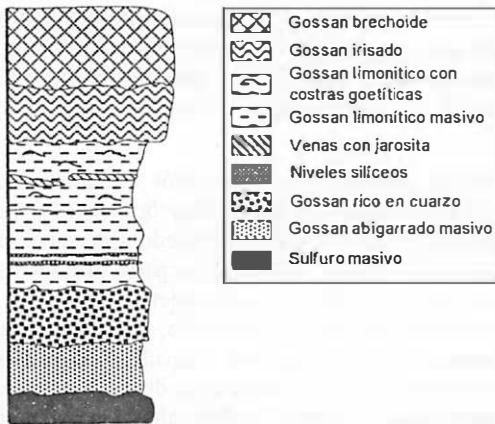


Figura 1. Columna litológica sintética del gossan de Filón Sur (Tharsis), en la que se muestra la disposición de los distintos tipos de gossan diferenciados.

Referencias

- Arribas, A. (1998). Bol. Geol. Min. Esp., 109, 429-434.
 Pinedo Vara, I. (1963). Piritas de Huelva. Su historia, minería y aprovechamiento. Ed. Summa, Madrid, 1003 pp.

EL DEPÓSITO DE Au-Cu DE PALAI-ISLICA, CARBONERAS (ALMERIA): EJEMPLO DE LA COEXISTENCIA DE DOS TIPOS DE MINERALIZACIÓN (DE ALTA Y DE BAJA SULFURACIÓN) EN UN AMBIENTE EPITERMAL

F. J. Carrillo Rosúa*, S. Morales Ruano*, A. J. Boyce**, P. Fenoll Hach-Ali* y A. E. Fallick**

* Dpto. Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Avda Fuentenueva s/n, 18002 Granada.

** Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, Reino Unido.

El depósito de Palai-Islica se encuentra situado en el cinturón volcánico de Cabo de Gata, encajado en rocas volcánicas calcoalcalinas (andesitas-dacitas) de edad Miocena que han sufrido una fuerte alteración hidrotermal (Morales *et al.*, 2000). En dicho depósito se han caracterizado fundamentalmente dos tipos de mineralización de posible potencial económico: venas y venillas de cuarzo con sulfuros y silicificación masiva.

Venas y venillas de cuarzo con sulfuros. Esta es la mineralización volumetricamente más abundante. Presenta una mineralogía muy variada que mayoritariamente está constituida por pirita y en menor medida por calcopirita, esfalerita y galena. Minerales minoritarios son: aleaciones de Au-Ag (la principal fase portadora de Au), cobres grises, sulfosales de Ag-Bi-Pb-(Cu), acantita, pirargirita, polibasita, telururos de Ag, bismutinita, tetradimita, marcasita, pirrotina, bornita, calcosina, covellita, estannita, niquelina y distintos óxidos de Ti, Fe y Sn son también comunes. Como minerales de la ganga, es muy frecuente que, además de cuarzo, las venas contengan abundante sericita y clorita. También son frecuentes los sulfatos (barita y yeso) y carbonatos (dolomita y siderita), comúnmente de carácter tardío.

La roca volcánica en la que encajan estas venas presenta un grado de alteración variable, que está caracterizada por una transformación de la roca volcánica a cuarzo, sericita y clorita fundamentalmente. También son comunes dolomita, albita (formada a partir de plagioclasas) y en menor medida epidota. Destaca pues la ausencia de minerales, como la caolinita, que indican condiciones de alta acidez. Estas rocas alteradas hidrotermalmente presentan diseminaciones de fases sulfuradas, casi siempre pirita, aunque en las zonas más profundas aparecen otras fases como bornita, calcopirita y marcasita indicando un cambio notable en las condiciones del depósito que hacen pensar en la posibilidad de una transición en profundidad hacia una mineralogía propia de un ambiente de tipo "porphyry".

Se han podido obtener datos microtermométricos a partir de inclusiones fluidas mayoritariamente en *cuarzo* (Th entre 120-435°C y salinidades entre 0.2-41.9% peso eq. NaCl; modificado de Morales *et al.*, 2000). Las inclusiones fluidas son mayoritariamente bifásicas existiendo una pequeña población de inclusiones polifásicas con cristales de halita, hematites e incluso fases opacas. En menor medida se han estudiado inclusiones bifásicas en *esfalerita* (Th entre 134-251°C y salinidades entre 3.5-7.9 eq. NaCl), *dolomita* (Th entre 118-199°C y salinidades entre 1.6-7.2 % peso eq. NaCl), *barita* (Th entre 109-465°C y salinidades entre 0.2-16.9% peso eq. NaCl) e incluso en *yeso* (salinidades entre 0.7-2.4% peso eq. NaCl). Cabe destacar que asociado al oro visible y a anomalías geoquímicas en Au y otros metales existen fluidos que presentan un cambio brusco de salinidad (entre 2.0-29.3% peso eq. NaCl) en un rango de temperatura estrecho (25-50°C) situado entre 200-300°C. Este fluido no aparece nunca en zonas estériles (Morales *et al.*, 2000).

Los valores isotópicos (Carrillo *et al.*, 2001) para sulfuros son muy variables, $\delta^{34}\text{S}$ entre -8.3 y 12.5‰, aunque el máximo de frecuencias se sitúa a 8‰. Para la barita los valores de $\delta^{34}\text{S}$ oscilan entre 19.3-22.1‰. Cabe reseñar que posiblemente no existe equilibrio isotópico sulfuro-sulfato. En cuanto a la fuente principal del azufre de los sulfuros, éste parece

ser azufre hidrotermal reducido con un origen inicialmente magmático, mientras que para el caso de la barita el origen del azufre parece ser marino. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ para el cuarzo de las venas oscilan entre 10,1 y 14,1‰ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ calculado oscila entre -0,4 y 5,5‰ (considerando los valores de Th medios). Estos resultados indican que los fluidos que dan lugar a las venas mineralizadas son mezclas de aguas magmáticas y aguas superficiales, probablemente marinas dado los valores isotópicos y el ambiente marino costero del vulcanismo (Fernandez Soler, 1996).

Silicificación masiva. Aparece exclusivamente en las zonas más altas del depósito por encima de la zona de venas y venillas de cuarzo con sulfuros. Este tipo de mineralización consiste en finas diseminaciones de sulfuros y oro en la roca volcánica completamente transformada a cuarzo que se suelen concentrar en los espacios dejados por antiguos fenocristales volcánicos. La mineralogía metálica es simple, estando constituida principalmente por piritita, siendo el oro nativo, calcosina, covellita y cobre nativo fases minoritarias. Cabe destacar también la presencia de venas de distintos sulfatos (barita, yeso, jarosita±natrojarosita y natroalunita). Rodeando a la silicificación masiva aparecen zonas con alteración argilitica y argilitica avanzada, caracterizadas por la presencia de caolinita, esmectita, interstratificados illita-esmectita e illita.

Las inclusiones fluidas encontradas en los cristales de cuarzo son bifásicas, aunque ocasionalmente se han encontrado alguna inclusión trifásica con cristales posiblemente de silvita y halita. Los datos microtermométricos de estas inclusiones fluidas indican Th entre 222 y 375°C y salinidades mayoritariamente entre 0,4 y 11,2 eq. NaCl, aunque puntualmente puede llegar hasta 41,1% peso eq. NaCl.

La piritita en esta mineralización presenta $\delta^{34}\text{S}$ entre 2,8-5,7‰, mientras que la barita entre 23,4-24,2‰. Estos valores indican equilibrio isotópico entre sulfuro-sulfato a una temperatura en torno a 300°C y que se han formado por un proceso de "disproportion" de SO_2 de origen directamente magmático. Este proceso explicaría la alta acidez del fluido que provocaría la silicificación masiva de la roca y que, con una mayor tasa de neutralización del fluido por reacción con la roca, daría lugar a la alteración arcillítica. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ para el cuarzo oscilan entre 12,2 y 17,8‰ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{fluido}}$ calculado oscila entre 4,2 y 8,9‰ (considerando los valores de Th medios). Estos valores de isótopos de oxígeno también son congruentes con un origen esencialmente magmático para los fluidos que dan lugar a esta mineralización.

Del presente estudio se concluye que existen dos partes bien diferenciadas en el depósito de Palai-Islica. Por una parte están las venas y venillas de cuarzo con sulfuros que presentan características de una mineralización de tipo epitermal de alta temperatura con intervención de fluidos magmáticos y superficiales (tal como indican los datos de inclusiones fluidas e isotópicos) y de una baja sulfuración (como señalan las características mineralógicas). Por otro lado está la silicificación masiva, que presenta características de un depósito epitermal también de alta temperatura pero, en este caso, de alta sulfuración con intervención de fluidos fundamentalmente magmáticos.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos PB-97-1211, y BTE 2001-3308 de la DGICYT y el Grupo de Investigación RNM 131 de la Junta de Andalucía. Los autores agradecen a SERRATA RESOURCES S.A. por facilitar parte de las muestras de este estudio.

Carrillo Rosúa F.J., Morales Ruano S., Boyce A.J., Fenoll Hach-Alí, P. y Fallick A.E. (2001) Bol. de la Soc. Esp. de Mineralogía, 22-A, 25-26.

Fernández Soler, J.M. (1996) Tesis doctoral, Univ. Granada. Soc. Alm. Hist. Nat., 295 pp.

Morales Ruano S., Carrillo Rosúa, F.J., Fenoll Hach-Alí, P., de la Fuente Chacón, F. y Contreras López, E. (2000) Can. Mineral., 38, 553-566.

LA MINERÍA DEL HIERRO EN LA PROVINCIA DE CASTELLÓN Y LA SIDERURGIA DE SAGUNTO (VALENCIA)

J. M. Casanova Honrubia y L. E. Ochando Gómez.

Dpto. de Geología. Universidad de Valencia. C/ Doctor Moliner, 50. 46100 Burjassot-Valencia.

En el año 1900 los empresarios vascos Ramón de la Sota y Eduardo Aznar constituyeron la Compañía Minera de Sierra Menera (CMSM), con el objetivo de explotar las minas de hierro de Ojos Negros (Teruel) y Setiles (Guadalajara). El único, pero gran inconveniente en su explotación, era que estas minas se encontraban a 200 Km del mar. Para comercializar el mineral, la CMSM decidió construir sus propias infraestructuras tanto ferroviarias como portuarias, prescindiendo de las ya existentes. Esto obligó a construir un ferrocarril minero de 204 Km que unía las minas con la playa de Sagunto, lugar elegido para el embarque del mineral y en donde construyó su propio muelle-embarcadero. Así, la CMSM se planificó como una empresa integral encargada de la explotación, transporte, embarque y comercialización del mineral.

Desde el mismo momento de su creación los gerentes de la CMSM, Sota y Aznar, tenían la idea de completar su proyecto con una fábrica de hierros. Disponían del mineral, el ferrocarril, los barcos y la organización comercial que les permitía vender y comprar por todo el mundo. Sólo les faltaba una industria siderúrgica con la que revalorizar el mineral y alcanzar así un mayor beneficio, siendo la playa de Sagunto el emplazamiento idóneo.

En 1917, cuando el ferrocarril y el embarcadero ya funcionaban a un rendimiento óptimo, se constituyó la Compañía Siderúrgica del Mediterráneo (CSM), cuyo Horno Alto núm. 1 proporcionó su primera colada a principios de 1923. Nace así la industria siderúrgica de Sagunto que curiosamente lo hace en un lugar sin tradición minera, en el que no se dispone de carbón y al que llega el mineral a través del ferrocarril más largo de la minería española.

Para el buen funcionamiento de los Hornos Altos, es imprescindible que el mineral tenga una composición química adecuada y una determinada granulometría. Desde el inicio de la explotación, se comprobó que el mineral extraído era mayoritariamente pulverulento, el cual no era apto para su consumo directo en la industria siderúrgica. Ésta necesitaba una cantidad mínima del denominado *grueso* que era el mineral de tamaño superior a 3 pulgadas. Este grave problema, no previsto inicialmente, obligó de forma inmediata a la aglomeración del mineral *fino* mediante la construcción de fábricas de briquetas, nódulos y sinterizados.

En sus primeros años la CSM consumió principalmente este tipo de material, pero a partir de la década de los años 50 se fue incorporando mineral *grueso* de hierro procedente de otros yacimientos, tanto nacionales como extranjeros. (Girona, 1989; Girona & Vila, 1991; Sarasola, 1999; Altos Hornos, 1955-1966)

La importante industria siderúrgica de Sagunto a pesar del largo periodo de tiempo en que permaneció activa y de su privilegiada situación geográfica en la Comunidad Valenciana, incidió de forma muy escasa en el desarrollo de la minería en la zona. De las materias primas utilizadas en la siderurgia, sólo se consumieron de forma importante calizas procedentes de canteras situadas en Sagunto, Segorbe, Gilet y Navajas, todas ellas próximas al ferrocarril minero que era el medio utilizado para su transporte hasta Sagunto. Éstas se utilizaron como material para la construcción del puerto y principalmente como fundente; también se utilizó como fundente cuarzo procedente de la zona de Lliria (Girona, 1989; Girona & Vila, 1991).

Sólo entre la década de los años 50 y 60 se dieron las condiciones favorables para explotar diversos yacimientos de hierro en la provincia de Castellón que suministraron mineral *grueso* a la siderurgia. Esto fue debido al gran impulso que durante este periodo tuvo

tanto la siderurgia nacional como extranjera, con la constitución de la Comunidad Económica del Carbón y Acero (CECA) y el programa de desarrollo siderúrgico nacional, situación que supuso un aumento considerable en el consumo de mineral de hierro. Sin embargo y a pesar de su proximidad, las escasas reservas, la baja ley del mineral, su calidad y los problemas de transporte, provocaron el cierre paulatino de estas minas al no ser competitivas.

Las minas de la provincia de Castellón que suministraron mineral de hierro a la siderurgia de Sagunto durante este periodo fueron: (Altos Hornos, 1955-1966; Consejo de Minería, 1950-1968; Dirección General de Minas, 1971)

- La mina *Protestants* en Caudiel, que lo hizo desde 1960 hasta 1963.
- Las minas *Inmaculada*, *Segunda Inmaculada* y *Ampliación Segunda Inmaculada* situadas en la partida de Peñarroya en Eslida, que lo hicieron desde 1956 hasta 1960.
- La mina *Noemí* en Zucaina, que lo hizo desde 1958 hasta 1963.
- La mina *La Esperanza* en la Torre d'En Besora, que lo hizo desde 1952 hasta 1963.
- Las minas *María Fernanda* y *María Fernanda Segunda*, situadas en el paraje de Santa Bárbara en Villavieja; propiedad de la empresa Minas del Mediterráneo, S.A., suministraron mineral a la siderurgia desde 1956 hasta 1966.
- La mina *Virgen del Amparo*, también conocida como *El Coto Minero* en Artana, que lo hizo desde 1953 hasta 1966. Ésta fue la más importante, tanto por su extensión como por el volumen de mineral suministrado. Aunque estaba denunciada como mina de hierro, empezó a explotarse en 1949 para extraer baritina, no extrayéndose mineral de hierro hasta 1953. Fue la última mina de hierro activa y paralizó sus labores debido al alto contenido en azufre del mineral. En esta explotación se combinan cavidades cársticas con galerías artificiales, siendo la explotación minera de interior más importante de toda la Comunidad Valenciana, con más de 5 Km de recorrido y un desnivel máximo de unos 235 metros, con siete bocas, tres de ellas naturales.

En esos años hubo otras minas de hierro en explotación y que por su proximidad a las anteriores se puede suponer que también suministraron mineral a la siderurgia de Sagunto, aunque el consumo de mineral procedente de estas minas no figure como tal en los archivos de la compañía. Éstas fueron las minas de *Les Coronetes* y *La Cova del Ocre* en Lucena del Cid, la mina *Chimo* en les Useres, la mina *María del Carmen* en la Torre d'En Besora, la mina de *Les Ferreries* en Borriol o la mina *Vista Alegre* en Quart de Les Valls.

Referencias:

- Altos Hornos de Vizcaya. Fábrica de Sagunto. (1955-1966): Informes de minerales consumidos. Archivo de la Fundación para la Protección del Patrimonio Histórico Industrial de Sagunto (inédito).
- Dirección General de Minas (1971): Programa nacional de explotación minera. Minería de hierro. Plan Nacional de la minería. 167 pp. Ed. Ministerio de Industria. Madrid.
- Consejo de Minería (años 1950-1968): Estadística Minera y Metalúrgica de España. Ed. Dirección General de Minas y Combustibles. Ministerio de Industria. Madrid.
- Girona Rubio, M. (1989): Minería y siderurgia en Sagunto. 510 pp. Ed. IVEI. Valencia.
- Girona Rubio, M. & Vila Vicente, J. (1991): Arqueología industrial en Sagunto. 222 pp. Ed. IVEI. Valencia.
- Sarasola, A. (1999): Minas y ferrocarril Ojos Negros-Sagunto. Siderurgia integral. 137 pp. Barcelona.

DISOLUCIÓN DE CARBONATOS Y FORMACIÓN DE DEPÓSITOS MVT POR MEZCLA DE FLUIDOS

M. Corbella*, C. Ayora** y E. Cardellach*

* Departament de Geologia, Universitat Autònoma de Barcelona.

** Institut de Ciències de la Terra Jaume Almera, CSIC, Barcelona

La presencia de cavidades, rellenas de nuevos minerales, en rocas carbonáticas es una característica frecuente en reservorios de hidrocarburos y en depósitos de Pb-Zn como son los de tipo Mississippi Valley (MVT). La formación de estas cavidades en carbonatos profundos es una paradoja ya que las aguas subterráneas se equilibran prontamente con carbonato debido a su rápida cinética. Dos procesos geoquímicos se habían propuesto para justificar la creación de esta porosidad, la oxidación de ácido sulfhídrico (Barnes, 1983) y la precipitación de sulfuros metálicos (Anderson, 1975). Sin embargo, las texturas y las proporciones de minerales observadas en las mineralizaciones indican que las cavidades se han formado de manera independiente a la precipitación de sulfuros. Por una parte, los minerales de relleno crecieron en espacios abiertos; por otra, las cavidades contienen otros minerales además de sulfuros, como son sulfatos y carbonatos, y también, en muchos distritos MVT existen brechas de disolución estériles.

Mediante modelización numérica comprobamos que la mezcla de dos fluidos de química distinta, pero ambos saturados en carbonato, proporciona un tercer fluido que no está saturado en carbonato. En la mezcla se producen unos efectos que son similares a los que ocurren a baja temperatura (Wigley and Plummer, 1976). El efecto algebraico, debido al distinto contenido en Ca en los fluidos extremos, causa sobresaturación respecto al carbonato. El efecto de salinidad o de fuerza iónica, originado por el contraste de salinidades de las soluciones iniciales, resulta en una mezcla subsaturada en carbonato. El efecto de pH causado por aguas con distinto contenido en CO₂ también produce una mezcla subsaturada en carbonato, excepto cuando los dos fluidos extremos son básicos. Estos tres efectos se combinan en la misma mezcla, de forma que prever el grado de saturación en carbonato en cada caso concreto no es fácil, ya que algunas de las variables involucradas no son lineales (pH, coeficientes de actividad, concentración de cada especie química).

La mezcla, en una roca carbonática, entre un agua subterránea regional y una salmuera causa disolución del carbonato pero también su precipitación, a diferentes proporciones de los fluidos iniciales. Nosotros proponemos precisamente, que la mezcla entre tales fluidos no es solamente la responsable de la precipitación de sulfuros metálicos como en los depósitos MVT (Brown, 1970; Anderson, 1975), sino también de la creación de las cavidades a ellos asociadas, y además, de su relleno de carbonatos. Simulaciones de transporte reactivo a escala de un cuerpo mineralizado como los MVT ilustran estas afirmaciones. Estos cálculos numéricos se realizan con el programa RETRASO (Ayora et al. 1998), a una temperatura constante de 150°C, y con un flujo constante para los fluidos iniciales. La química escogida para las soluciones iniciales proviene de los datos de inclusiones fluidas para estos depósitos y de las relaciones catiónicas en los fluidos de cuenca presentadas por Hanor (2001). Así, se modeliza la interacción entre un agua regional diluida y básica, que impregna una roca calcárea, con una salmuera ligeramente ácida y rica en metales, también saturada en calcita, que sube por una fractura vertical. Su mezcla produce una zona de disolución del encajante calcáreo en forma de V (figura 1, donde sólo se ve la mitad de la V), y también precipitación de calcita en la porosidad de la roca en una zona externa a la anterior V. Esta morfología la

presentan las brechas de disolución de algunos distritos MVT como el de Upper Mississippi Valley, EUA (Heyl et al. 1959), o el de Tri-State, EUA (Hagni, 1976). Cambios en la proporción de flujo de las soluciones extremo hacen variar la abertura de la V, y por lo tanto, permiten explicar el relleno de las cavidades por carbonatos, frecuente no solo en depósitos MVT sino también en otros encajados en rocas carbonáticas.

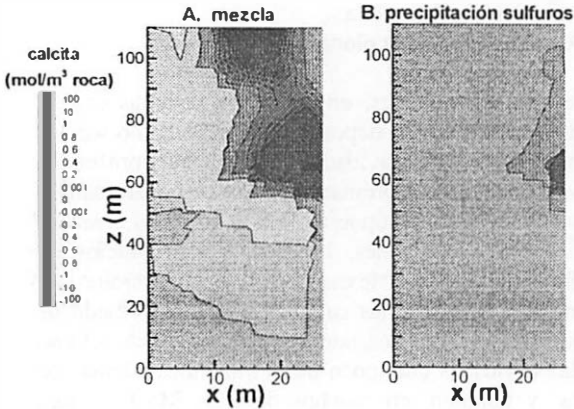


Figura 1. Gráficos de contorno que muestran la cantidad de calcita disuelta (tonos oscuros) y precipitada (tonos claros) en la zona de formación de un cuerpo mineralizado MVT al cabo de 0.150 Ma de tiempo de simulación. Se compara el modelo de mezcla (A.) con el de precipitación de sulfuros (B.).

El modelo de oxidación de ácido sulfhídrico propuesto por Barnes (1983) produce disolución del encajante que es mayoritariamente debido a la mezcla de las soluciones y en menor medida, a la especiación de azufre en la mezcla. El modelo de precipitación de sulfuros metálicos (Anderson, 1975) también genera disolución del encajante, pero a su vez, es mayoritariamente debido a los efectos de mezcla.

En comparación, el modelo de mezcla genera mayor disolución de calcárea que los modelos de reactividad de fluidos (oxidación de sulfhídrico y precipitación de sulfuros). Además, las cavidades generadas son de formas similares a las observadas en los grandes depósitos MVT. Finalmente, este modelo de mezcla explica la existencia de brechas estériles y la diversidad de proporciones de minerales que rellenan la porosidad creada.

Referencias

- Anderson, G.M. (1975). *Econ. Geology* 70, 937-942.
- Ayora, C., Taberner, C., Saaltink, M.W. and Carrera, J. (1998). *J. of Hydrology* 209, 346-365.
- Barnes, H.L. (1983). In: *International Conference on Mississippi Valley type lead-zinc deposits. Proceedings volume*, 77-85.
- Brown, J.S. (1970). *Mineral. Deposita* 5, 103-119.
- Hagni, R.D. (1976). In: *Handbook of stratabound and stratiform ore deposits. Volume 6: Cu-Zn-Pb and Ag deposits*, 457-493.
- Hanor, J.S. (2001). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65-21, 3721-3732.
- Heyl, A.V., Agnew, A.F., Lyons, E.J. and Behre, C.H. (1959). *USGS Prof. Paper* 309.
- Wigley, T.M. and Plummer, L.N. (1976). *Geoch. et Cosmoch. Acta* 40, 989-995.

TEXTURAS Y COMPOSICIÓN DE PARTÍCULAS DE ORO ASOCIADAS A DEPÓSITOS DE PLACERES EN EL NE DE CUBA: EVIDENCIAS PARA UN DEBATE SOBRE LIXIVIACIÓN Y/O ACRECIÓN MECÁNICA

R. Díaz-Martínez ⁽¹⁾, J. C. Melgarejo ⁽²⁾, J. A. Proenza ⁽²⁾ y A. R. Vila ⁽¹⁾

(1)Departamento de Geología. Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa, Las Coloradas, s/n, 83329, Cuba.

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

En el NE de Cuba Oriental, en asociación a rocas ofiolíticas y volcánicas, existen varios depósitos de placeres fluviales y marinos, en los cuales se han encontrado cantidades importantes de partículas de oro (oro nativo, electrum, aleaciones Au-Cu), de oro mercurial, así como minerales de elementos del grupo del platino (Díaz-Martínez et al., 1998). En este trabajo se han estudiado las texturas y las variaciones composicionales de las partículas de Au con el objetivo de discutir sus posibles mecanismos de formación: acreción química vs. acreción mecánica.

Las partículas de Au estudiadas muestran morfologías muy complejas, con rasgos claros de fenómenos de corrosión (bordes cóncavos y convexos,ariado de los granos). Las imágenes de electrones retrodispersados y los mapas de distribución de elementos a partir de rayos X ponen de evidencia que la composición química de estas partículas es muy heterogénea. Las partículas están compuestas por subgranos de composición diversa (Figura 1), los cuales frecuentemente se encuentran alterados en sus bordes. Esta alteración consiste en un empobrecimiento o enriquecimiento en oro con relación a la plata. Sistemáticamente, una generación tardía de oro puro forma finas películas en las juntas de subgranos. Algunos de los subgranos presentan composiciones correspondientes a electrum, mientras que otros son de composiciones próximas al oro puro o a la plata pura. Además, otros subgranos de electrum se encuentran reemplazados por otra generación de electrum más pobre en oro. La generación tardía de oro es de composición muy homogénea y muy rica en Au. Por su parte las partículas de oro mercurial se presentan como granos subredondeados con bordes que muestran evidencias de corrosión. Su composición química es bastante homogénea.

Las características texturales y composicionales más importantes de las partículas analizadas son: (1) la diferente composición química interna de los granos, (2) la existencia de subgranos de diferente composición en una misma partícula, (3) la presencia de subgranos con alteraciones diferentes. Estas características son difíciles de explicar a partir de un mismo proceso. En cambio, sugieren un proceso multiepisódico de formación de las partículas. Es decir, ellas no pueden haberse formado por un proceso simple de acreción química (ej: Clough y Craw, 1989; Mann, 1984). Para explicar las texturas observadas, como mínimo deben tenerse en cuenta las siguientes etapas: (1) lixiviación de oro sobre los minerales primarios, (2) coalescencia de partículas, y (3) enriquecimiento supergénico de oro en las partículas.

La existencia de diversos subgranos de diferente composición dentro de una misma partícula es más coherente con un origen de las partículas a partir de un proceso de acreción mecánica de partículas de oro, favorecidas por la maleabilidad de este metal. Eyles y Kocsis (1989) también sugieren un mecanismo similar para explicar la formación de granos mayores en los placeres.

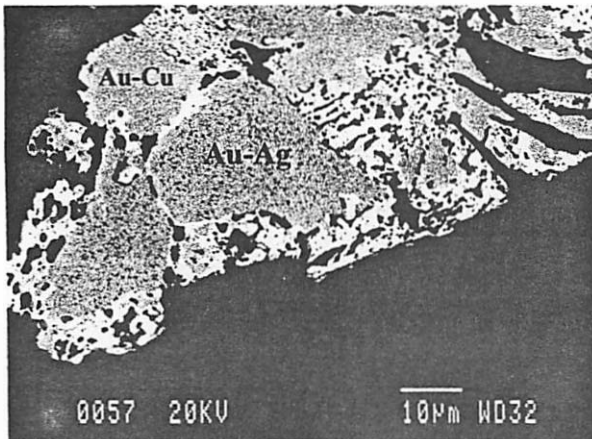


Figura 1. Imagen de electrones retrodispersados de una partícula de oro de composición compleja. Se distinguen granos de oro de diferentes composiciones en los sistemas Au-Cu y Au-Ag. El conjunto está cementado por oro muy puro (color claro).

Referencias:

- Díaz-Martínez, R., Proenza, J.A., Comas, J., Fernández-Bellon, O., Fabra, J.M., Guinart, O. y Melgarejo, J.C. (1998). *Acta Geologica Hispanica*, 33, 351-371.
- Clough, D.M. y Craw, D. (1989). *Economic Geology*, 84, 953-958.
- Eyles, N. y Kocsis, S.P. (1989). *Sedimentary Geology*, 65, 45-68.
- Mann, A.W. (1984). *Economic Geology*, 79, 38-49.

SULFOARSENIUROS, DIARSENIUROS Y TRIARSENIUROS DE Ni-Co-Fe DE LA MINA SAN CARLOS (SAN JUAN DE PLAN, PIRINEO ARAGONÉS): TENDENCIAS COMPOSICIONALES.

I. Fanlo, I. Subías, B. García y A. Paniagua

Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza

En la zona axial del Pirineo Aragonés se encuentran mineralizaciones de Co-Ni-Fe-Cu asociadas a diferentes litologías paleozoicas, con variadas morfologías y asociaciones minerales. Este es el caso del yacimiento estratoligado San Carlos (San Juan de Plan) constituido por sulfoarseniuros, diarseniuros y triarseniuros de Co-Ni-Fe y asociado a un nivel ankerítico silúrico; del yacimiento estratiforme de sulfuros de Co-Fe-Ni de Parzán, asociado a calizas devónicas y formado fundamentalmente por linneitas, piritas ricas en Ni y calcopirita y, por último, del yacimiento filoniano del Pico Gallinero (Benasque) constituido por niquelita, maucherita y anabergita principalmente y encajado en pizarras silúricas. De todos ellos, el más conocido es la mina San Carlos, puesto que ha sido explotada intermitentemente en diversas etapas desde el siglo XVIII y, en la década de 1980 fue objeto de estudio por parte de ENADIMSA. En esta comunicación nos centraremos en este último depósito puesto que los resultados mineralógicos obtenidos parecen indicar cambios en los sistemas experimentales establecidos.

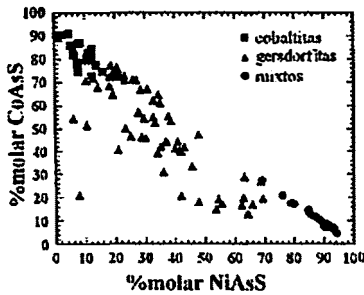
La mineralización objeto de estudio se halla en el límite meridional de la zona axial del Pirineo Central, incluida en la serie de San Juan de Plan, constituida por rocas ordovícicas y silúricas. De todos estos materiales cabe destacar la presencia, a techo de la serie ordovícica, de un nivel de unos 25m constituido por cuarcitas blancas y que sirve como nivel guía de las mineralizaciones (Castroviejo y Nodal, 1985). A techo de este nivel se encuentran las pizarras ampelíticas silúricas con potencia variable por efectos de la tectónica y que presenta intercalado un nivel ankerítico en el que se distribuye, de manera irregular, la mineralización. A techo de las pizarras se depositaron calizas y pizarras devónicas y discordantemente sobre estos últimos encontramos materiales triásicos que, como consecuencia de la tectónica alpina, en esta área aparecen cabalgados por el Silúrico y el Devónico.

Castroviejo (1985) cita como asociación mineralógica principal cobaltita, eskutterudita, gersdorffita y piritita, siendo relativamente frecuentes parammelsbergita, glaucodoto, alloclasita y calcopirita y como minerales accesorios o escasos, linneita, bravoita, rammelsbergita, niquelina, bismutinita, bismuto nativo y marcasita.

En este trabajo se ha podido constatar que la rammelsbergita es casi tan abundante como cobaltita, eskutterudita y gersdorffita y, que por lo general, constituye las partes centrales de muchos cristales bordeados por eskutterudita aunque en ocasiones puede darse la situación inversa o intercrecimientos de ambos minerales. La eskutterudita también forma halos alrededor de la cobaltita. Las piritas se pueden presentar de dos maneras totalmente diferentes: son frecuentes restos de framboides, la mayor parte recrecidos posteriormente y bordeados por cristales mixtos de cobaltita-gersdorffita, o bien, formar grandes cristales idiomorfos, con exfoliación cúbica y con numerosas inclusiones de ganga que siguen los planos de crecimiento. La arsenopirita se presenta como grandes cristales idiomorfos, aislados o creciendo a partir de antiguos cristales de cobaltita o mixtos cobaltita-gersdorffita.

87 eskutteruditas analizadas por microsonda presentan la siguiente composición media $\text{Co}_{0.68\pm 0.11}\text{Ni}_{0.20\pm 0.07}\text{Fe}_{0.11\pm 0.05}\text{As}_{2.89\pm 0.15}\text{S}_{0.09\pm 0.06}$, y los 43 análisis realizados en rammelsbergitas arrojan unos valores de $\text{Ni}_{0.87\pm 0.11}\text{Co}_{0.10\pm 0.11}\text{Fe}_{0.01\pm 0.01}\text{As}_{1.89\pm 0.08}\text{S}_{0.12\pm 0.08}$.

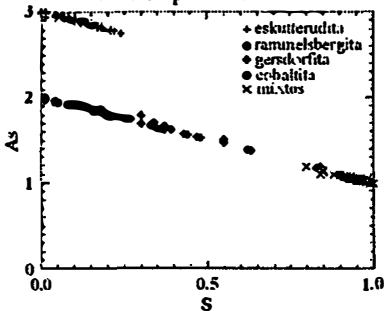
A la vista de estos datos se puede afirmar que la extensión de la solución sólida es mayor en la rammelsbergita (admite hasta un 49.17% molar en CoAs_2) que en la eskutterudita (máximo de 32.83%



molar en NiAs_3), si bien ésta última presenta una mayor miscibilidad con el Fe (22.39% molar en FeAs_3 , frente a un 4.26% mol. FeAs_2 de la rammelsbergita). Respecto a los sulfoarseniuros, en la gráfica de la izquierda se puede observar la extensión de la solución sólida entre cobaltita y gersdorfitas de las muestras estudiadas. Las muestras con menores contenidos en Ni y Co, correspondientes a composiciones intermedias, son las que presentan los mayores contenidos en FeAs_3 . Los rangos composicionales de Co, Ni, Fe, As y S obtenidos a partir de 106 análisis son: $\text{Co}_{0.05-0.97}\text{Ni}_{0.01-0.93}\text{Fe}_{0.00-0.70}\text{As}_{0.99-1.76}\text{S}_{0.25-1.00}$.

Un hecho que llama la atención es la considerable variación en las relaciones As/S, tanto para los diarseniuros como para los sulfoarseniuros. Roseboom (1962) en su trabajo experimental constató que las eskutteruditas sintéticas presentan siempre un déficit en el contenido en As con valores máximos de 2.95 atómico, es decir, siempre por debajo de 3.0, que sería el estequiométrico. Por otra parte, Yund (1962) afirma que la pararammelsbergita no admite en su estructura S, mientras que la rammelsbergita admitiría un máximo de 1.1% en peso de S a 700°C, disminuyendo este valor para T° inferiores. Por su parte, la gersdorfitas puede presentar un intervalo composicional mucho mayor admitiendo hasta 1.77 at de As.

Como se puede observar en la siguiente gráfica, en la que se han representado los contenidos de



As vs S, todos estos minerales caen en los límites establecidos a excepción de algunas eskutteruditas que no presentan déficit en As, por lo que quizá sea necesario revisar la estequiometría de este mineral. Respecto a rammelsbergitas y gersdorfitas, se produce una variación lineal y continua entre As-S con una línea de regresión para rammelsbergitas que responde a la fórmula $y = -0.929x + 2.004$ y para gersdorfitas $y = -1.021x + 2.027$. El punto de intersección de ambas líneas indicaría el máximo y mínimo en S y As para ambos minerales, esto es (1.75, 0.25). Podemos establecer, por tanto, el tránsito rammelsbergita-gersdorfitas en 7 átomos de As por celdilla

unidad: entre 7 y 8, rammelsbergita, menor de 7 átomos, gersdorfitas. La composición química de gersdorfitas, cobaltitas y mixtos con respecto al solvus en el sistema CoAsS-NiAsS-FeAsS (Klem, 1965), define tres grupos formados a tres diferentes temperaturas: menos de 400° para gersdorfitas, hasta 450 para cobaltitas y entre 450 y 600 para los cristales mixtos, siendo los que presentan mayor proporción molar en FeAsS los que también presentan una mayor temperatura. Estas temperaturas, excesivamente altas indicarían, según Yund (op.cit.) situaciones de desequilibrio, especialmente para los cristales mixtos CoAsS-NiAsS .

Referencias

- Castroviejo, R. (1986). Bol. Geol. Min., XCVIII, 25-41.
 Castroviejo, R. y Nodal, T. (1985). Bol. Geol. Min., XCVI, 607-625.
 Roseboom, E. (1962). Am. Mi., 47, 310-327.
 Yund, R.A. (1962). Am. J. Sci., 761-782.
 Klem, D. (1965). Neues Jahrb. Mineral. Abh., 103, 205-255.

Este proyecto ha sido financiado por la D.G.A., proyecto P2000/013.

NÓDULOS DE WOLLASTONITA EN MÁRMOLES DE ALTA TEMPERATURA DE LA BANDA METAMÓRFICA DE ARACENA (HUELVA). ¿ORIGEN METAMÓRFICO O METASOMÁTICO?

J. C. Fernández Caliani¹, I. Moreno-Ventas¹, A. Miras² y A. Requena³

- 1) Dpto. de Geología, Universidad de Huelva, 21819-Palos de la Frontera (Huelva)
- 2) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Sevilla, Apdo. 553, 41071-Sevilla
- 3) Dpto. de Ingeniería Minera, Universidad de Huelva, 21819-Palos de la Frontera (Huelva)

La wollastonita es un mineral común en las rocas calcosilicatadas de las aureolas de contacto, donde se origina normalmente por metamorfismo térmico de calizas portadoras de cuarzo, con el concurso de soluciones hidrotermales (Fernández Caliani y Galán, 1998). A veces, las intrusiones ígneas producen, además de la anomalía térmica, la sílice acuosa necesaria para completar la reacción de formación ($\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$), dando origen a depósitos típicamente metasomáticos (Gerdes y Valley, 1994). No obstante, también se conocen mineralizaciones en terrenos metamórficos de alta temperatura (Rumble et al. 1982), donde la wollastonita se ha formado por metamorfismo regional de calizas impuras, en condiciones de alta fugacidad de CO_2 .

En la zona de alto grado de la Banda Metamórfica de Aracena (BMA) concurren distintos ambientes y condiciones geológicas favorables para la formación de mineralizaciones masivas de wollastonita, tanto de origen metamórfico como metasomático. Las rocas de esta zona han soportado un metamorfismo regional, de facies granulitas, y varias fases de deformación hercínica, que actuaron antes y después del pico térmico (Díaz Azpiroz, 2001). Asimismo, en el sector occidental de la BMA se localiza un complejo magmático, tardicinemático, constituido por cuerpos plutónicos ácidos y básicos que han interactuado en múltiples etapas con mármoles de alta temperatura, desarrollando importantes frentes de reacción metasomática. Concretamente, en las proximidades de Aroche (Huelva) existen skarns con wollastonita y granate asociados a diques compuestos (Moreno-Ventas et al. 2002), y un extenso skarn infiltracional de wollastonita relacionado con el sistema hidrotermal del complejo magmático, que constituyen magníficos ejemplos de interacción fluido-roca (Fernández Caliani et al. 2001). El objetivo de este trabajo se centra, sin embargo, en dilucidar la génesis de unos nódulos de wollastonita que aparecen intercalados en los mármoles, sin relación espacial directa con los cuerpos intrusivos.

Las mineralizaciones de wollastonita consisten en cuerpos nodulosos, discretamente alineados, de dimensiones variables desde varios centímetros hasta algo más de un metro de diámetro. Los nódulos están encajados en mármoles calcíticos con impurezas de cuarzo, diópsido y flogopita, que localmente definen un bandeo composicional. En las inmediaciones de los nódulos, los mármoles presentan una microestructura blastomilonítica, con los cristales de calcita estirados e individualizados en subgranos con bordes suturados, y numerosas lamelas o maclas secundarias, lo que evidencia una intensa deformación por flujo plástico. Las relaciones isotópicas de los mármoles encajantes ($\delta^{13}\text{C}$ en torno a 0‰ y $\delta^{18}\text{O}$ entre 22 y 24‰) se incluyen dentro del rango de variación normal de la calizas marinas cámbricas, lo cual indica que el protolito carbonatado no ha experimentado modificaciones importantes, a pesar de su intensa recristalización metamórfica.

Los nódulos son esencialmente monominerálicos, están constituidos por un entramado de cristales idioblásticos de wollastonita con finas inclusiones de diópsido si bien localmente, en

algunas zonas marginales, se encuentran granatitas de composición próxima a grosularia (Gr_{90-100}). Entre las fases accesorias diseminadas en las masas wollastoníticas, se ha detectado mediante SEM-EDS la presencia de titanita, apatito, clorargirita y sulfuros metálicos (pirita, calcopirita, esfalerita, galena y arsenopirita).

Las relaciones de campo sugieren, a priori, la posibilidad de interpretar estas mineralizaciones de wollastonita como un skarnoide, atendiendo a su aparente desconexión espacial con los diques, y a la ausencia de zonación metasomática. Originalmente, podrían tratarse de nódulos o niveles cuarcíticos aboudinados, y posteriormente transformados en wollastonita por difusión bimetasomática local, en condiciones metamórficas regionales. Sin embargo, la composición mineralógica de los nódulos es incongruente con la paragénesis metamórfica de los mármoles encajantes, donde coexisten establemente el cuarzo y la calcita, mientras que el granate está ausente. La formación de wollastonita tuvo lugar en un sistema abierto relacionado, probablemente, con la interacción metasomática de los diques compuestos, durante su infiltración canalizada a través de las fracturas de los mármoles. La presencia de menas metálicas acompañantes refuerza la hipótesis de la participación activa de soluciones hidrotermales de derivación magmática. Así, pues, los nódulos podrían tener su origen en la zona wollastonítica del exoskam asociado a los diques. La morfología nodulosa que presenta actualmente y la desvinculación con las rocas ígneas es el resultado de una intensa deformación dúctil que afectó al skarn de granate y wollastonita en determinadas zonas miloníticas, especialmente en la etapa final del proceso metasomático, durante la blastesis de la wollastonita.

Referencias

- Díaz Azpiroz, M. (2001). Tesis Doctoral. Universidad de Huelva, 556 pp. (inérita)
- Fernández Caliani J.C. y Galán E. (1998). Mineral. Petrol, 62, 247-267
- Fernández Caliani J.C., Miras A., Moreno-Ventas I. y Requena A. (2001). Bol. Soc. Esp. Min. 24-A, 125-126
- Gerdes M.L. y Valley J.W. (1994). J. Metamorph. Geol. 12, 589-608
- Moreno-Ventas I., Fernández Caliani J.C., Miras A. y Requena A. (2002). Bol. Soc. Esp. Min. (este volumen)
- Rumble D., Ferry J.M., Hoering T.C. y Boucot A.J. (1982). Am. J. Sci. 282, 886-919

Agradecimientos

Este trabajo es una contribución al Proyecto PB98-0945 concedido por la DGEIC del MEC.

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL COMPLEJO DE INTERCALACIÓN CAOLINITA-FORMAMIDA.

F. Franco Duro y M. D. Ruiz Cruz

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga. 29071, Málaga, España.

Introducción

En las últimas décadas las reacciones de intercalación de minerales de la arcilla han recibido una gran atención pues representan un importante área de investigación dentro del campo de los nuevos materiales que, por sus propiedades, pueden ser utilizados como catalizadores o como adsorbentes selectivos.

Una buena parte de los trabajos publicados se centran en el estudio de los complejos de los minerales del caolín. Estos estudios realizados en gran medida a partir de XRD y IR, han llevado a un mejor conocimiento de las interacciones entre las moléculas intercaladas y las superficies reactivas de las láminas de caolinita. En este sentido, se ha revelado muy importante el estudio del comportamiento térmico mediante análisis termodiferencial y termogravimétrico (DTA-TG) y difracción de rayos X de alta temperatura (HTXRD) para la obtención de nuevos datos acerca de estos complejos (Franco, 2000). El objetivo de este trabajo es evaluar la aplicabilidad de la combinación de estas técnicas en el estudio del comportamiento térmico de uno de los complejos de intercalación más ampliamente estudiados, el complejo caolinita-formamida (Ledoux y White, 1966; Churchman et al., 1984)

Materiales y método de preparación del complejo

Para la obtención del complejo se ha utilizado una caolinita relativamente bien ordenada (I.H.=1.19) procedente de Georgia (estándar KGa-1). El reactivo fue "formamida pura para síntesis" (MERCK-Schuchardt). El complejo caolinita-formamida (K-FAM) se preparó añadiendo 300 mg de caolinita a 5 ml de formamida y manteniéndolos en agitación a temperatura ambiente durante una semana. La suspensión se centrifugó para recuperar el sólido y posteriormente se mantuvo a 60°C durante 12 horas para eliminar el exceso de formamida adsorbido superficialmente. Los análisis de DTA-TG y HTXRD del complejo se realizaron antes y después del secado de la muestra; sin embargo los resultados que aquí se presentan corresponden únicamente a los obtenidos a partir del complejo tras el proceso de secado.

Resultados y discusión

La intercalación de formamida en caolinita conduce a la expansión del espaciado basal, de 7,14 a 10,15 Å. Esta expansión es similar a la observada previamente por diferentes autores (Ledoux y White, 1966; Churchman et al., 1984; Frost et al, 1999). El grado de intercalación conseguido tras una semana de tratamiento es del 70%. Además de la reflexión 001 del complejo, el diagrama de difracción de rayos X del complejo muestra otras reflexiones 00/ siendo más intensas aquellas con valores de l impares.

Tanto los resultados de DTA-TG como los obtenidos a partir de HTXRD aportan nuevos datos acerca del proceso de remoción de la formamida, que no habían sido previamente descritos. Así, las curvas de DTA-TG del complejo indican que la eliminación de las moléculas de formamida se produce entre temperatura ambiente y 280°C a través de diferentes etapas, que se ponen de manifiesto en las curvas de DTA como cuatro efectos

endotérmicos centrados a 74, 114, 200 y 252°C (Fig. 1). Admitiendo que el primer endotérmico se debe a la eliminación de las moléculas de formamida débilmente enlazadas a la superficie de las partículas del complejo, es posible deducir de las curvas de TG una relación $(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4):\text{CHONH}_2$ en el intercalado igual a 1:3.4. Esta relación es ligeramente superior a la obtenida por Frost et al (1999) (0.98 moléculas por grupo OH de superficie). Tras el efecto endotérmico centrado a 114°C la relación $(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4):\text{CHONH}_2$ pasa a ser 1:2.46, mientras que esta relación se hace igual a 1:0.45 tras el efecto endotérmico centrado a 200°C. Este sistema de efectos endotérmicos viene inmediatamente seguido por un pequeño efecto endo-exotérmico a 308°C que probablemente corresponde a la reorganización de las láminas de caolinita tras la desintercalación total de las moléculas de formamida.

Igualmente, los diagramas de HTXRD obtenidos a temperaturas crecientes muestran que la desintercalación de las moléculas de formamida se realiza gradualmente a partir de 70°C. El difractograma obtenido a 80°C muestra la desaparición de la reflexión a 10 Å del complejo así como la aparición de estructuras intermedias parcialmente desintercaladas. En el difractograma obtenido a 90°C aún se mantiene una banda a 7.74 Å que muestra que la desintercalación no es completa. A partir 100°C los diagramas sólo muestran la reflexión a 7 Å de la caolinita que, sin embargo, va aumentando de intensidad hasta 400°C, indicando que la organización de las láminas de caolinita sólo se produce cuando toda la formamida ha sido evacuada.

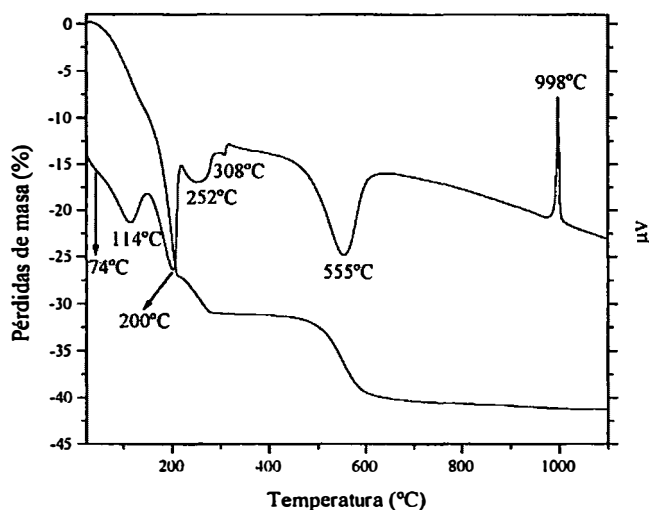


Figura 1. Curvas de DTA y TG del complejo caolinita-formamida

Referencias

- Churchman, G.J.; Whitton, J.S.; Claridge, G.G.C. y Theng, B.K.G. (1984) *Clays Clay Miner.*, 32, 241-248.
- Franco, F (2000) Tesis doctoral, Universidad de Málaga, 241 pp. (inérita)
- Kristof, J., Frost, R.L., Klopogge, J.T., Horvath, E. y Gabor, M. (1999) *J. Thermal Anal.*, 56, 885-891.
- Ledoux, R.L. y White, J.L. (1966) *J. Colloid. Interface. Sci.*, 21, 127-152.

DISPONIBILIDAD ACTUAL DE As, Cd, Cu, Pb y Zn EN SUELOS AFECTADOS POR EL VERTIDO TÓXICO DE LAS MINAS DE AZNALCOLLAR (SEVILLA)

E. Galán*, A. Miras*, M.I. Carretero*, J.L. Gómez Ariza** y F. Lorenzo**

*Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Q. Agrícola. Universidad de Sevilla. 41071-Sevilla.

**Dpto. Química y Ciencia de los Materiales. Escuela Politécnica Superior. Universidad de Huelva. 21819-Palos de la Frontera (Huelva).

Con objeto de conocer el estado actual de movilidad de As, Cd, Cu, Pb y Zn en los suelos de la zona norte de la cuenca del río Guadiamar, afectada por el vertido de la presa de residuos de Aznalcóllar en abril de 1998, se tomaron 38 muestras (1 muestra/Ha), en muestreo al azar, a 30 cm de profundidad, y en la fracción <2mm se realizaron las siguientes determinaciones: 1) pH y análisis químico de los contenidos totales de As, Cd, Cu, Pb y Zn, 2) análisis químico de los extractos obtenidos con agua, EDTA y HNO₃ a pH 1, 3) extracciones secuenciales siguiendo el esquema de Tessier et al., (1979), modificado, y análisis de las fracciones obtenidas. Los análisis químicos se realizaron por FAAS con llama de aire/acetileno para Cu, Pb y Zn, usando cámara de grafito (GFAAS) para Cd, y mediante generación de hidruro por inyección de flujo (FI-HG-FAAS) para As.

De los resultados obtenidos se puede deducir que:

Arsénico: Es el elemento que presenta las anomalías más significativas respecto al fondo regional, con valores que pueden oscilar entre 28 y 370 ppm (\bar{x} : 117 ppm). Sin embargo no está disponible de forma inmediata. Su biodisponibilidad es prácticamente insignificante (inferior al 3%, \bar{x} : 0,8 ppm) y no es lixiviable en medio ácido. Se encuentra mayoritariamente en el residuo insoluble (>50%) y son discretas las fracciones unidas a la materia orgánica y a los oxi-hidróxidos de hierro y manganeso.

Plomo: Los valores de este elemento oscilan entre 37 y 594 ppm (\bar{x} : 226 ppm), lo que apenas supone importantes desviaciones respecto a los valores estándares permitidos. Al igual que As, se encuentra principalmente asociado al residuo insoluble. Su biodisponibilidad actual es muy baja (\bar{x} : 15,4 ppm), aunque en algún caso puede alcanzar valores del 20% de su contenido total.

Cadmio: Al igual que As y Pb no es soluble en agua, sin embargo si es significativo el porcentaje extraído con EDTA y en medio ácido, pero en todo caso la liberación de este elemento no es importante porque los valores totales son muy bajos (<2,9 ppm, \bar{x} : 1,3 ppm).

Cobre: Con contenidos totales entre 18 y 342 ppm (\bar{x} : 108 ppm), apenas es extraído con agua (<13 ppm), y con EDTA (\bar{x} : 26 ppm), pero si con ácido nítrico (entre el 10 y 40% del total). Este elemento se encuentra muy repartido: asociado a la materia orgánica, con sulfuros fácilmente oxidables y con oxi-hidróxidos de hierro, e inclusive como carbonato.

Cinc: Es fácilmente soluble en agua cuando los suelos presentan pH ácido por lo que también es fácilmente liberable en la extracción ácida. Es moderadamente biodisponible (extracción con EDTA, \bar{x} : 73 ppm). Todo ello es consecuencia de su variada especiación. Puede estar

como catión intercambiable, asociado a oxi-hidróxidos de hierro y manganeso, y en menor cantidad como carbonato. Sus contenidos totales oscilan entre 98 y 800 ppm (\bar{x} : 341 ppm).

Teniendo en cuenta los resultados anteriores se pueden avanzar las siguientes conclusiones:

1. Los valores totales de los elementos analizados no superan, excepto para el As, los límites genéricamente previstos para proceder a una intervención.
2. No existe facilidad para la extracción o movilización de los elementos tóxicos estudiados, y cuando su biodisponibilidad es alta (Cd y Zn), las cantidades extraídas son pequeñas y no pueden llegar a considerarse peligrosas.
3. Es recomendable controlar el seguimiento en el tiempo de la estabilidad de las fases minerales a las que en mayor o menor grado están asociados los elementos tóxicos estudiados (sulfuros y sulfosales, oxi-hidróxidos de hierro y manganeso, minerales de la arcilla, carbonatos) ante los procesos meteóricos que pueden producir su liberación.

Referencia citada

Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. (1979). Anal. Chem. 51, 844-851.

DIFUSION DE Al – Cr EN ESPINELAS DURANTE LA DEFORMACIÓN EN ROCAS ULTRAMÁFICAS DE LOS COMPLEJOS DE CABO ORTEGAL (NO DE ESPAÑA) Y DE BRAGANÇA (NE DE PORTUGAL)

B. García Izquierdo ¹, R. Lunar ² y R. Capote ¹.

1. Departamento de Geodinámica, Facultad de CC Geológicas, Universidad Complutense Madrid, 28040 Madrid.
2. Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de CC Geológicas, Universidad Complutense Madrid, 28040 Madrid.

El objetivo principal de este trabajo es mostrar cómo la deformación a alta temperatura es capaz de inducir un zonado químico de Al – Cr en las espinelas. De los cinco complejos alóctonos máfico /ultramáficos del NO peninsular, los complejos de Cabo Ortegal (NO de España) y Bragança (NE de Portugal) son los que presentan litologías más favorables para la aparición de mineralizaciones de cromita. Los complejos alóctonos fueron emplazados en el margen occidental de Gondwana en las primeras etapas de la orogenia Hercínica, durante el Devónico inferior- medio, y han sido preservados como *megaklippers* en cinco sinformes (Ries y Shackelton, 1971). Estos complejos están constituidos por unidades alóctonas yuxtapuestas, imbricadas tectónicamente mediante cabalgamientos. De muro a techo estas unidades son: unidad paraulóctona, unidad alóctona inferior, unidad ofiolítica y unidad alóctona superior; en ésta última afloran las rocas ultramáficas (Iglesias *et al.* 1983; Ribeiro *et al.* 1990). Dentro de la asociación de rocas ultramáficas se incluyen diferentes litologías, entre las que destacan las harzburgitas, dunitas, piroxenitas y horblenditas.

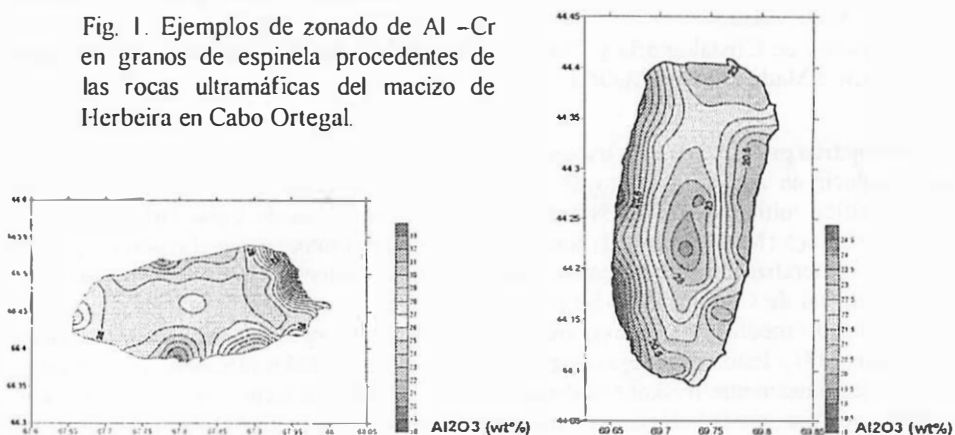
Las harzburgitas presentan un aspecto típico de tectonitas mantélicas, con una fábrica planar de tipo L-S en la que la lineación está definida por granos de espinela y por ortopiroxeno. Las espinelas y las mineralizaciones de cromita se encuentran asociadas a las harzburgitas y a las dunitas, apareciendo en forma de granos individuales diseminados, en schlieren discontinuos y en pods de dunita incluidos en las harzburgitas (Moreno *et al.* 1999, 2000, 2001). Los granos de espinela tienen formas elongadas según la dirección de la lineación y presentan típicas fracturas frágiles del tipo “pull – apart”.

El principal mecanismo de deformación a alta temperatura es el creep por difusión. En otros complejos ultramáficos se ha propuesto un modelo de zonación de Al- Cr en cromoespinelas elongadas (Ozawa, 1989). Estas espinelas muestran regiones ricas en Al y regiones pobres en Cr distribuidas de manera consistente con la dirección de la lineación mineral y con la forma elongada del grano. Según este autor, el Al tiende a concentrarse en las zonas de mínimo esfuerzo, mientras que el Cr actúa de manera contraria concentrándose en las zonas de máximo esfuerzo. Por lo tanto si el zonado es consistente con el actual estado de deformación las mayores concentraciones de Al estarán localizadas en los extremos del eje mayor del grano y el Cr se concentrará en el eje menor.

Hemos analizado muestras de dunitas, tanto en Cabo Ortegal como en Bragança, con el fin de estudiar la difusión del Al – Cr en las espinelas durante la deformación. El estudio se ha llevado a cabo en cinco muestras del macizo de Herbeira (Cabo Ortegal) y otras cuatro procedentes de las bandas de dunitas aflorantes en las inmediaciones de Alimonde (Bragança), de las que se han analizado un total de doce granos hasta el momento. En mapas de distribución de Al y Cr obtenidos por medio de análisis realizados por microsonda electrónica (figura 1) se puede observar una zonación de Al-Cr. Sin embargo, esta distribución de elementos no es consistente con la forma elongada de las espinelas. Otro

hecho destacable es que los ejes de máximo y mínimo esfuerzos interpretados mediante las concentraciones de Cr y Al no se encuentran perpendiculares entre sí, lo que nos hace pensar en procesos de cizalla posteriores. En base a los resultados obtenidos suponemos que la zonación de Al - Cr, encontrada en estos macizos, corresponde a un estadio inicial de la deformación a alta temperatura (posiblemente condiciones mantélicas) donde la difusión por creep es el mecanismo de deformación dominante. Por el contrario la forma elongada de los granos de espinela y el desarrollo de las fracturas frágiles de tipo "pull-apart" serían el resultado de deformaciones posteriores a más baja temperatura.

Fig. 1. Ejemplos de zonado de Al -Cr en granos de espinela procedentes de las rocas ultramáficas del macizo de Herbeira en Cabo Ortegal.



BIBLIOGRAFÍA

- Abalos B, Gil Ibarguchi JI, Azcárraga J (1998) Boletín Geológico y Minero. 109: 1: 53-68
- Arenas R, Gil Ibarguchi J.I., González Lodeiro F, Klein E, Martínez Catalán JR, Ortega Girones E, de Pablo Macia JG, Peinado M (1986) *Hercinica*. 2:2, 87-110
- Bridges J, Prichard H, Meireles C (1995) *Geological Magazine*. 132: 1: 39-49
- Bridges J, Prichard H, Neary CR, Meireles C (1993) *Transactions Institution Mineral Metallurgy* 102: 103-113
- Girardeau J, Gil Ibarguchi JI (1991) *Journal of Petrology* 135-154
- Girardeau J, Gil Ibarguchi JI, Ben JN (1989) *Science*. 245: 4923: 1231-1233
- Iglesias M, Ribeiro M, Ribeiro A (1983) *Libro Jubilar J. M. Ríos. Geología de España; Tomo 1*. 459-466
- Marques F, Ribeiro A, Pereira E (1992) *Geodinámica Acta*. 5: 1-2: 135-151
- Martínez Catalán JR, Arenas R, Díaz García F, Abati J (1997) *Geology*. 25:12: 1103-1106
- Monterrubio S, Lunar R (1992) *Recursos minerales de España*. 291-317.
- Moreno T (1999) PhD Thesis, Cardiff University, UK.
- Moreno T, Lunar R, Prichard H, Monterrubio S, Ortega L (1999) *Geogaceta* 25: 135-138
- Moreno T, Lunar R, Prichard H, Gibbons W (2000). *Geotemas* 1:4: 47-50
- Moreno T, Gibbons W, Prichard H, Lunar R (2001) *Journal of the Geological Society of London*. 158, Part 4: 601-614
- Moreno T, Prichard H, Lunar R, Monterrubio S, Fisher P (1999) *European Journal of Mineralogy*. 11: 2: 363-378
- Ozawa K (1989) *Nature*. 338: 141-144
- Ribeiro A (1983) *Libro Jubilar J. M. Ríos. Geología de España; Tomo 1*, 450-455
- Ribeiro A, Pereira E, Dias R (1990) *Pre-Mesozoic geology of Iberia*. 220-236
- Ries A, Shackleton R (1971) *Nature Physical Science*. 234:47, 65-68
- Santos JF, Schärer U, Gil Ibarguchi JI, Girardeau J (2002) *Journal of Petrology* 43: 17-43

TURMALINA EN EL ANTIFORME DE MARTINAMOR (ZONA CENTRO-IBÉRICA, SALAMANCA): CARACTERÍSTICAS PETROGRÁFICAS Y VARIACIÓN COMPOSICIONAL

P. P. Gil-Crespo ⁽¹⁾, J. Torres-Ruiz ⁽²⁾ y A. Pesquera ⁽¹⁾

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Univ. de Granada. Fuentenueva s/n, 18002 Granada.

(2) Dpto. de Mineralogía y Petrología. Univ. Del País Vasco. Apdo. 644, 48080, Bilbao

El antifforme de Martinamor se sitúa a unos 15 Km al Sur de Salamanca, dentro del denominado Dominio de los Pliegues Verticales (Diez Balda et al., 1990). En él pueden distinguirse tres conjuntos litológicos principales: (1) materiales del complejo esquistograuwáckico (CEG) de edad Precámbrico superior al Cámbrico inferior (Diez Balda, 1986); (2) rocas ígneas; y (3) sedimentos terciarios cerca de Morille. Los materiales del CEG se agrupan dentro de las formaciones de Monterrubio y Aldeatejada (Diez Balda, 1986). La primera de ellas consta de esquistos, cuarcitas, conglomerados y algunos niveles calcosilicatadas, mientras que la segunda está compuesta fundamentalmente por metasedimentos pelíticos. Tales materiales han sido afectados por tres fases de deformación Hercínica, con un metamorfismo regional que ha evolucionado desde unas condiciones de presiones intermedias durante D₁, alcanzando la facies de anfibolita con granate, a un metamorfismo de bajo grado y bajas presiones durante D₂ (Diez Balda, 1986; Diez Balda et al., 1990). Las rocas ígneas incluyen al ortogneiss pre-hercínico de San Pelayo y rocas graníticas representadas por los granitos de Martinamor (sin-D₂) y Sta Genoveva (post-D₂) que afloran mayormente en la parte oriental del antifforme. Asimismo, cuerpos pegmatoides, aptitas y filones de cuarzo pueden ser observados por todo el antifforme.

De particular interés en el antifforme de Martinamor es la abundancia de turmalina, que aparece en tres ambientes distintos: (1) turmalinitas; (2) granitos y rocas relacionadas; y (3) venas.

Las turmalinitas poseen un contenido variable de turmalina (hasta un 90%) y presentan un aspecto masivo o bandedado donde alternan lechos finos de turmalina con lechos claros compuestos principalmente de cuarzo. La deformación y metamorfismo regional hercínico han dado lugar a diversos estilos de pliegues, estructuras porfiroclásticas, foliación, recristalización, boudinage y fracturación. La turmalina exhibe una débil zonación con un pleocroísmo marrón amarillento o rojizo a verdoso. La presencia de texturas celulares y golfos de corrosión denota cierta desestabilización durante los procesos metamórficos.

En el granito de Martinamor, la turmalina aparece como pequeños granos negros (< 2mm) diseminados en la roca granítica, y también formando nódulos más o menos elongados de tamaño inferior a 1.5 cm. En lámina delgada muestra normalmente un hábito prismático subautomorfo a xenomorfo con un color marrón amarillento a verde azulado.

Asociadas con las turmalinitas existen numerosas venas de turmalina ± cuarzo de dimensión variable, y de las que se pueden reconocer diferentes generaciones y estilos relacionados con la deformación y metamorfismo regional. También pueden observarse venas de cuarzo ± turmalina asociadas con rocas graníticas.

Los análisis de microsonda correspondientes a turmalinas de los tres ambientes definidos reflejan en general variaciones notables en FeO (4.42-12.87%), MgO (1.9-8.41%) y TiO₂ (<2.66%). Las variaciones son relativamente menores para SiO₂ (34.57-38.86%), Al₂O₃ (29.52-36.12%), Na₂O (1.21-2.50%) y CaO (0.03-1.00%). Los contenidos en MnO (< 0.39%) y K₂O (< 0.20%) son muy bajos, el porcentaje de F pueden llegar hasta 1.23% y las cantidades de Cr y Cl son despreciables. En base a estos datos, la turmalina del antifforme de Martinamor puede describirse en el espacio composicional pobre en Li, donde se requieren

cinco componentes (chorlo, dravita, uvita, foitita y olenita) para expresar su variación química. De esta manera, mientras el contenido en dravita y olenita de la turmalina es similar en los distintos ambientes, la cantidad de foitita aumenta en el orden: turmalinitas (16-33%), granitos (25-35%) y venas (33-43%), reflejando el mayor número de vacancias en posiciones X de estas últimas. Por el contrario, la cantidad de uvita es mayor en las turmalinitas (hasta un 18%) que en los granitos (3-8%) o venas (4-5%). Y el porcentaje de chorlo es inferior en las venas (7-13%) que en las turmalinitas (17-20%) o granitos (15-24%). Los modelos de zonación química encontrados en turmalina de turmalinitas envuelven tres tendencias principales: (1) zonación continua de núcleo a borde donde el Na, Ti y F aumentan cuando el Al disminuye; (2) zonación discontinua definida por la existencia de gradientes en Al, Ti, Mg, Fe, Na, Ca y F pero sin ninguna variación sistemática a través de los cristales; y (3) fluctuaciones composicionales, particularmente en Al, Na, Mg, Ti y F, asociadas al desarrollo de "fuzzy-bands" y recrecimientos en cristales deformados. La turmalina de rocas graníticas exhibe zonación, comúnmente con un modelo de dos zonas, donde la transición de núcleo a borde conlleva una discontinuidad a través de la cual el Mg, Ti y Na aumentan mientras que el Al y Fe disminuyen. Por su parte, la turmalina de venas ostenta una zonación química compleja donde fluctuaciones composicionales se superponen a un modelo de dos zonas.

Todos estos datos son consistentes con: (1) la existencia de niveles turmalíferos pre-hercínicos; (2) un reciclaje importante de boro durante la deformación y metamorfismo regional hercínico, así como durante la evolución de los granitos, y (3) una relación directa o indirecta entre turmalinitas y mineralizaciones de wolframio.

Diez Balda, M.A. (1986): Tesis Doctoral, Univ. de Salamanca, Acta Salmanticensia. Sec. Ciencias. Univ. de Salamanca, 56, 152 p.

Diez Balda, M. A., Vegas, R., González Lodeiro, F. (1990): Structure. In "Pre-Mesozoic Geology of Iberia, Part IV: Central Iberian Zone" (Dallmayer, R. D. and Martínez García, E., Eds.), Springer Verlag, p. 172-189.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el proyecto nº PB 98-0150 de la CICYT.

GEOQUÍMICA DE LOS FLUIDOS ASOCIADOS A MINERALIZACIONES DE Zn-Pb EN LOS DIAPIROS DE ORDUÑA Y MURGÍA (CUENCA VASCO-CANTÁBRICA, ÁLAVA)

F. Grandia ⁽¹⁾, J. Perona ⁽²⁾, E. Cardellach ⁽²⁾ y À. Canals ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departament de CMDM. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona.

⁽²⁾ Departament de Geologia. Facultat de Ciències. Universitat Autònoma de Barcelona.

Los depósitos asociados a los diapiros de Orduña y Murgía (Prov. de Alava) se clasifican en 4 tipos (Perona et al., 2002): (1) reemplazamientos de sulfuros de Zn, Pb y Fe en rocas siliciclásticas de edad Albiense (Formación Valmaseda; localidades de Altube, Jugo), (2) reemplazamientos y relleno de filones con sulfuros de Zn, Pb y Fe, barita y bitumen en dolomías de edad Jurásica (Aperregui, Jugo, Monteleón, Iturlum), (3) filones de barita con sulfuros de Zn y Pb, cortando rocas de edad comprendida entre el Albiense y el Turoñense (Jugo, Beluntza), y (4) diseminaciones de pirita y esfalerita de grano fino (<2 mm) en arcillas negras del tránsito Cenomaniense-Turoñense (Paúl).

Los datos de inclusiones fluidas en esfalerita y cuarzo indican temperaturas de los fluidos mineralizantes entre 130 y 295°C en el yacimiento de Altube. De acuerdo con las temperaturas eutécticas y de fusión de hielo y hidrohalita, se deduce que estos fluidos eran polisalinos con salinidades entre el 12 y 25% en peso equivalente de NaCl. En las mineralizaciones encajadas en dolomías jurásicas, las temperaturas de homogeneización son ligeramente inferiores, hasta 205°C, mientras que el rango de salinidades es similar (entre 15 y 25% en peso equivalente de NaCl), excepto en la barita de Iturlum, que registra el fluido con las salinidades más bajas (entre 5 y 24% en peso equivalente de NaCl). Los filones de barita con sulfuros de Zn-Pb de Jugo (tipo 3) presentan fluidos de temperatura inferior, entre 125 y 170°C, con salinidad variable, entre el 11 y el 20 % en peso equivalente de NaCl. Las temperaturas de homogeneización más bajas, entre 80 y 120°C, se han encontrado en esfalerita procedente del nivel anóxico de Paúl (tipo 4), aunque en los filones encajados en las rocas subyacentes (posible zona de alimentación), las temperaturas son más altas (hasta 196°C); la salinidad en ambos casos es similar, desde entre el 13 y el 25% en peso equivalente de NaCl. En la mayoría de muestras analizadas se han observado la formación de clatratos de CO₂ o CH₄.

Los fluidos atrapados en las muestras estudiadas han sido analizados mediante la técnica de *crush-leach*, permitiendo determinar los contenidos relativos de Cl, Br, Na, K y Li. Los resultados indican que los fluidos mineralizantes presentaban relaciones (Cl/Br)_{molar} notablemente mayores que la del agua del mar (~660) pero menores que las de la halita (~entre 6000 y 20000); sólo tres muestras procedentes del diapiro de Murgía (indicios de Altube, Jugo y Iturlum) presentan valores inferiores a 660. En el caso de la mineralización de Altube, se observa un amplio rango de valores, desde 402 a 7368. Las relaciones (Cl/Br)_{molar} en las mineralizaciones encajadas en dolomías jurásicas son mayores en el diapiro de Orduña (Monteleón), entre 1987 y 3537, que en las de Murgía, de 514 a 2032. Los valores correspondientes a la mineralización de Paúl son variables dependiendo del tipo de mineralización analizada, desde relaciones mayores de 2000 en los filones a valores inferiores a 1000 en la esfalerita del nivel anóxico. La relación (Na/K)_{molar} es en todos los casos notablemente inferior a la de la halita (>500), y con frecuencia más baja que la del agua del mar (~46), siendo comparable con la de fluidos altamente evaporados (<20) o procedentes de disolución de sales de K y Mg o con la de fluidos empobrecidos en Na por interacción con las

rocas encajantes. Los valores más altos han sido hallados en Monte León y en los filones de Paúl, mientras que los más bajos corresponden al nivel anóxico de Paúl, a Altube y a los indicios en dolomías jurásicas del diapiro de Murgía (Aperregui, Iturlum). De manera similar al K, la relación Na/Li es significativamente más baja que la de la halita ($(\text{Na/Li})_{\text{molar}} > 300$) o que la del agua del mar ($(\text{Na/Li})_{\text{molar}} \sim 18500$). En algunas muestras de Altube, Jugo, Iturlum, Monte León y Paúl se alcanzan relaciones $(\text{Na/Li})_{\text{molar}}$ inferiores a 50.

La composición isotópica del azufre de los sulfuros (esfalerita, galena) presenta pequeñas variaciones aunque existen diferencias significativas entre las distintas tipologías. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ más bajos corresponden a muestras procedentes de filones (tipo 3), oscilando entre +4.1 a +7.2‰ en la galena y entre +7.8 a +11‰ en la esfalerita. Valores similares pero sistemáticamente más ricos en ^{34}S se encuentran los depósitos encajados en dolomías jurásicas, entre +5 a +8.4‰ en la galena y entre +7.4 a +12.4‰ en la esfalerita, y en Paúl, desde +8.3 hasta +8.7‰ en la galena y desde +10.8 hasta +12‰ en la esfalerita. Las muestras de Altube (tipo 1) presentan los valores más altos, entre +6.8 a +12‰ en la galena y +8.2 a +14.6‰ en la esfalerita.

Las variaciones observadas de temperatura, salinidad y relaciones Cl/Br de los fluidos atrapados en inclusiones fluidas apuntan a la presencia de varias salmueras durante la formación de las mineralizaciones estudiadas. Los valores de Cl/Br obtenidos indican la presencia de un fluido que ha disuelto halita (muy probablemente del diapiro) aunque los amplios rangos en mineralizaciones como Altube implican la presencia de un fluido con valores inferiores a la del agua marina. El origen de este segundo fluido podría ser la disolución de niveles evaporíticos ricos en cloruros de magnesio y potasio ya que, en tal caso, se pueden generar relaciones Cl/Br similares a la del agua marina. Esta hipótesis podría explicar también las bajas relaciones Na/K de los fluidos. Sin embargo, la existencia de tales sales en los diapiros de Murgía y Orduña no ha sido descrita en la literatura. Una segunda hipótesis sería la existencia de fluidos marinos altamente evaporados ($(\text{Cl/Br})_{\text{molar}} < 200$), los cuales también presentan valores de Na/K muy bajos y que han sido descritos en los depósitos epigenéticos de Zn-Pb, tipo MVT, de la Cuenca Vasco-Cantábrica, principalmente en los del sector oriental de Vizcaya (mineralizaciones de Txomin, Matienzo, Treto; Grandia et al., 2001). De acuerdo con este modelo de mezcla, la salmuera formada por evaporación de agua marina tendría menor salinidad y temperatura y estaría empobrecida en ^{34}S . La proporción de esta salmuera sería mayor en las mineralizaciones de tipo filoniano mientras que en los reemplazamientos (tipos 1 y 2), el fluido dominante procedería de la lixiviación del diapiro.

Referencias

- Grandia, F., Cardellach, E., Banks, D. A. y Canals, À. (2001). SGA-IAGOD 2001 meeting Extended Abstracts, 133-136.
 Perona, J., Grandia, F., Canals, À. y Cardellach, E. (2002). (este volumen).

BIODISPONIBILIDAD Y ESPECIACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LOS ELEMENTOS TRAZA DE LOS SUELOS DE LA PROVINCIA DE SEVILLA

I. González, E. Galán, A. Romero y P. Aparicio

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. 41071. Sevilla. España.

La presencia de algunos metales como Zn, Cu, Se, es esencial para la fertilidad de los suelos, otros como Pb y Cd, no están dentro del grupo de los micronutrientes, pero en bajas cantidades pueden ser tolerados por el ecosistema. El problema aparece cuando sus concentraciones y llegan a ser tóxicas. Por ello, es de gran interés en los países desarrollados, conocer los contenidos regionales en elementos traza de los suelos, para definir los valores de referencia con los que se pueda comparar cualquier área en estudio y, en una fase primaria de exploración, identificar posibles zonas contaminadas. Este conocimiento es básico para evaluar las respuestas de los suelos ante la implantación de un determinado tipo de actividad, planificar las actuaciones que deben realizarse, en caso de presencia de contaminantes y valorar el impacto que puede producirse y sus consecuencias.

Las actividades humanas desarrolladas sobre los suelos (agrícolas, industriales, mineras, etc.) son las principales fuentes contaminantes que modifican los valores regionales, incrementándolos hasta niveles peligrosos, y añadiendo en ocasiones una gran cantidad de elementos tóxicos, que convierten con frecuencia al suelo en un medio peligroso para la salud. En estos casos es de gran interés un estudio de la mineralogía de los suelos, ya que puede ser uno de los factores que controle la distribución en superficie y en profundidad de los elementos contaminantes, así como conocer la forma en que se encuentran retenidos en los suelos y valorar su biodisponibilidad para reducir los riesgos posibles a corto y medio plazo.

Las investigaciones efectuadas en los suelos de la provincia de Sevilla han ido encaminadas a cubrir al menos parcialmente los siguientes aspectos:

- Identificar el tipo de contaminación y las posibles fuentes
- Valorar la disponibilidad de los elementos tóxicos en función de la mineralogía de los suelos, sus parámetros físicos y químicos
- Seleccionar zonas de investigación recomendable en áreas que resultaron con valores anómalos

Metodología

En una primera fase es de gran interés definir el protocolo metodológico, en relación con el muestreo y los métodos y técnicas analíticas más convenientes para la investigación del contenido en elementos traza de los suelos, así como definir los criterios para establecer los valores máximos (umbrales de contaminación) de los principales elementos traza que pueden ser contaminantes en un suelo (Aguilar et al 1999). En una segunda etapa, es de gran importancia determinar el contenido en elementos traza y controlar la biodisponibilidad de los elementos contaminantes para reducir los problemas toxicológicos que pueden derivarse. En este trabajo se ha seguido la siguiente metodología:

- Toma de muestras (128) de 60 perfiles de suelos (a dos niveles 0-25 m y 25-40 m) distribuidas de forma homogénea por toda la provincia, en algunos casos se ha recogido la roca madre (8).
- Medidas de las cantidades totales de elementos traza por espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).
- En los puntos donde se han obtenido niveles anormalmente altos (posibles puntos contaminados) se ha realizado: a) el estudio mineralógico, por difracción de rayos-X

(DRX) b) los ensayos de biodisponibilidad y de especiación, y c) determinación de algunos de los factores condicionantes de la movilidad y disponibilidad de los elementos contaminantes.

- Tratamiento estadístico de los datos obtenidos.

Resultados y discusión

En función del contenido en metales pesados se han diferenciado dos zonas una correspondiente al Macizo Hespérico (zona Surportuguesa y Ossa Morena) con suelos forestales y pastizales y la correspondiente a la zona Subbética y a sedimentos Neógenos y Cuaternarios de uso predominantemente agrícola. En la primera predominan, como roca madre las pizarras y rocas ígneas y en la segunda calizas y arcillas y gravas.

Los resultados de composición mineralógica en la zona norte de las muestras que tienen niveles por encima de los umbrales generalmente permitidos, son muy variados en función de la litología, predominando el cuarzo (20-70%) y los filosilicatos (illita y clorita rica en hierro/vermiculita), y hematites minoritaria, aunque esporádicamente los feldespatos o carbonatos puedan ser mayoritarios, en la zona norte. En la zona central y sur, los filosilicatos (illita, e interstratificados illita-esmectitas con clorita y caolinita subordinada) y carbonatos son los minerales mayoritarios. Los valores de pH están en un rango muy amplio (4-9.4)

El contenido en hierro en la zona norte puede llegar al 22% en algunas muestras, con una media superior al 6%. Los valores de elementos traza superan en algunos casos (45 muestras) los límites definidos para suelos no contaminados en Andalucía (Galán et al 2000), aunque en la mayoría de los casos no son valores alarmantes. El Cd está siempre por debajo de 2 ppm, Co (< 50 ppm), Cu (< 200 ppm), Cr (< 300 ppm), Ni (< 90 ppm), Pb (< 180 ppm) y Zn (< 450 ppm) y arsénico (< 140 ppm). Las correlaciones obtenidas para los suelos indican una asociación Fe-(Fe+Mg)-(Fe+Al)-Ni; As-Cr y Pb-Zn. El Ni puede estar asociado a oxi-hidróxidos de hierro y aluminio pobremente cristalizados. El As, no está relacionado con el contenido en hierro ni en filosilicatos, lo que puede indicar que no se encuentra adsorbido en los geles o en los minerales de la arcilla. Los datos de extracciones secuenciales pone de manifiesto que, a pesar de que este elemento presente valores altos en varias muestras, se encuentra en el residuo insoluble, por lo que no es fácilmente intercambiable. El resto de metales Cd, Cu, Pb, Zn, no presentan valores peligrosos, excepto en algunas zonas en las que están parcialmente asociados a oxi-hidróxidos de hierro y pueden liberarse fácilmente a pH ácidos. En resumen, las concentraciones elevadas de metales en los suelos pueden ser de origen geogénico consecuencia de la meteorización de la roca madre rica en metales pesados y a fuentes antropogénicas, como las zonas de extracción minera. El problema no es especialmente grave, por la baja disponibilidad de los elementos contaminantes, y por el uso forestal de los suelos. De cualquier modo, se han seleccionado 4 áreas para un estudio más detallado: Castillo de las Guardas, Castilblanco de los Arroyos, Guadalcanal y Almadén de la Plata.

Los suelos de la zona sur se pueden considerar no contaminados por arsénico y plomo, el cromo y níquel están ligeramente por encima del límite de los valores máximos permitidos en casi todas las muestras estudiadas, y sólo dos puntos presentan contaminación para cadmio y cinc. Las correlaciones encontradas son las siguientes Ni-Fe-(Fe+Al)-(Fe+Mg). En estos casos los elementos contaminantes están muy bien relacionados con los filosilicatos. Pueden estar adsorbidos en las arcillas, pero la disponibilidad no es muy alta. En resumen, se puede decir que, con los datos actualmente disponibles no existe contaminación en la zona de mayor intensidad agrícola, como es la vega del Guadalquivir.

Aguilar J., Dorrnsoro C, Galán E., Gómez Ariza J.L. (1999). Los criterios y estándares para declarar un suelo como contaminado en Andalucía y la metodología y técnica de toma de muestras y análisis para su investigación. En: "Investigación y Desarrollo Medioambiental en Andalucía", OTRI, Univ. Sevilla: 61-64.

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y GEOQUÍMICA DE LOS MATERIALES DEL ATLAS MERIDIONAL TUNECINO DESDE EL CRETÁCICO INFERIOR AL MIOCENO

F. Jamoussi¹, F. Rocha², A. Lopez Galindo³, C. Gomes², M. Bédir¹ y H. Paquet⁴

- 1 Laboratoire Géoresource, INRST BP 95, 2050 Hamam-lif. Túnez.
- 2 Dep. Geociências, Univ. Aveiro. Campo de Santiago, 3810 Aveiro, Portugal.
- 3 Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC – Univ. Granada. 18002 Granada.
- 4 Centre de Géochimie de la Surface, EOST 1. Rue Blessig, F 67084 Strasbourg, Francia.

Se estudian las secuencias de Jebel Orbata y Jebel Stah, bastante representativas del acúmulo acaecido entre el Cretácico inferior y el Mioceno en el dominio conocido como Atlas meridional, y localizadas en las proximidades de Gafsa (Túnez central). Aquí, este dominio se estructura en dos cadenas plegadas principales: la cadena norte de los Chotts, hacia el sur, y la de Gafsa, hacia el norte, ambas limitadas por extensas llanuras constituidas por depósitos continentales neógenos. Las secuencias estudiadas están formadas por una alternancia de niveles arenosos, arcillosos y carbonatados, en donde aparecen frecuentes intercalaciones de yeso.

Se ha analizado la mineralogía total y de arcillas en un centenar de muestras, utilizando para ello un difractor Siemens Kristalloflex 810. Igualmente se ha determinado la composición química de elementos mayores en un equipo Perkin-Elmer de absorción atómica, los elementos traza y tierras raras mediante un equipo ICP-MS Perkin-Elmer SCIEX Elan-5000, y la microcomposición de partículas de arcilla en microscopía electrónica de transmisión (Philips CM20 STEM, equipado con EDX). Los datos obtenidos se recogen en la tabla 1.

Tabla 1. Composición mineralógica y química media de las secuencias estudiadas

Secuencias	Mineralogía total					Mineralogía de arcillas						Análisis químicos (elementos mayoritarios)											
	Filitositos	Calcita	Dolomita	Cuarzo	Yeso	Yedepapato	Essexita	Illita	Cuonita	Illita / Essexita	Paigorskita	Serpulita	Clonita	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₄	p.p.c	
Jebel Orbata																							
Mioceno	42	29	0	27	tr	tr	16	12	9	0	53	10	0	38.11	7.90	2.57	20.45	2.01	0.37	1.35	0.00	26.30	
Paleoceno	52	46	0	<5	0	0	63	7	17	0	8	5	0	32.75	9.92	3.29	22.14	2.06	0.32	0.67	0.42	28.01	
Campanense-Maestrichtense	74	18	Tr	6	0	tr	59	12	9	0	17	5	0	41.14	16.08	5.41	8.51	2.17	0.97	1.15	2.90	21.03	
Campanense inferior	47	49	0	5	0	0	40	10	16	0	17	17	0										
Coriáceense-Santonense	38	44	7	5	6	0	65	9	13	0	9	5	0	25.43	8.67	2.40	25.60	3.07	0.20	1.77	3.63	29.23	
Cenomanense	52	22	5	10	11	tr	5	29	26	0	34	8	0	35.05	11.62	4.15	18.20	2.43	0.33	2.50	5.49	22.48	
Barremense-Aptense	60	tr	12	23	<5	<5	5	25	9	0	44	18	0	53.90	14.57	4.43	3.59	3.49	0.69	4.65	1.66	13.38	
Valanginiense-Hauteriviense	48	tr	<5	45	0	5	0	46	10	0	33	11	0	69.68	13.24	4.52	0.69	1.37	1.12	3.95	0.00	5.23	
Jebel Stah																							
Mioceno	60	<5	tr	33	0	<5	35	13	27	0	18	7	0	56.53	15.64	5.90	2.77	1.98	1.02	2.23	0.00	12.65	
Paleoceno	69	24	5	<5	0	0	40	17	28	0	10	5	0	37.02	15.16	5.94	10.36	3.39	1.38	1.05	0.84	25.02	
Campanense-Maestrichtense	93	tr	0	<5	0	tr	43	7	40	0	9	5	0	48.12	20.27	7.08	2.86	1.83	1.20	1.58	0.00	16.70	
Campanense inferior	76	5	<5	13	0	<5	71	8	10	0	8	5	0	46.84	16.66	6.24	5.55	1.99	2.34	1.68	0.40	17.76	
Coriáceense-Santonense	27	49	20	<5	tr	0	50	13	16	<5	12	7	0	17.45	9.11	3.15	26.77	5.31	0.54	0.86	2.28	33.04	
Cenomanense	39	37	10	6	9	0	8	23	15	0	27	27	0	21.37	9.45	5.29	26.60	3.66	0.44	1.66	0.43	30.26	
Barremense-Aptense	63	32	0	0	0	5	0	40	18	0	37	5	0	37.78	12.28	4.50	10.34	7.97	0.24	3.33	0.45	21.79	
Valanginiense-Hauteriviense	56	tr	0	40	0	<5	0	41	9	0	41	7	2	61.99	17.82	4.53	0.41	1.66	0.52	5.02	0.21	7.17	

El análisis factorial permite encontrar 3 factores que explican el 74% de la varianza total. El factor 1 está claramente influenciado por el detritismo, y asocia cuarzo y feldespatos. El factor 2 enfrenta a la calcita y los filosilicatos, señalando la evolución hacia medios más marinos. El factor 3 explica la dolomita, acumulada en ambientes marinos más confinados, o incluso transicionales. Se pueden definir 4 asociaciones minerales: 1) cuarzo + feldespatos (factor 1-); 2) calcita (factor 2+); 3) filosilicatos (factor 2-) y 4) dolomita (factor 3-). En la fracción arcilla se encuentran, igualmente, 3 factores que explican el 64% de la varianza: 1) El factor 1 agrupa a las esmectitas y caolinita frente a la paligorskita; 2) el factor 2 asocia illita y clorita; y 3) el factor 3 enfrenta a sepiolita y esmectita. Definimos 5 asociaciones minerales: 1) Caolinita + (Esmectita), en relación con el factor 1+; 2) Paligorskita (factor 1-); 3) Illita (+ Clorita) (factor 2-); 4) Sepiolita (factor 3+) y 5) Esmectita (factor 3-). La relación entre estas asociaciones y el paleoambiente de depósito se recoge en la tabla 2.

Tabla 2. Principales asociaciones minerales e interpretación medioambiental

Stratigraphic Unit	Total	Arcillas	Interpretación paleoambiental
Mioceno	Phyll, Qz, Ca	Paly, Sm	Litoral marina, episodios continentales -sebkha (?)
Paleoceno	Phyll, Ca, Dol	Sm, Kaol, (Paly)	Litoral marina, episodios continentales - playa-lake
Campanense-Maastrichtense	Phyll, Ca	Sm, Kaol, Ill, Paly	Litoral marina, recifal
Coniaciense-Santorienne	Ca, Phyll, Dol	Sm, Kaol, Paly	Marina (profundo)
Cenomanense	Ca, Phyll	Paly, Sep, Kaol, Ill	Marina, plataforma, salobre
Barremense-Aptense	Phyll, Qz, Fel	Ill, Paly, Sep	Continental, aporte detritico limitado
Valanginiense-Hauteriviense	Qz, Phyll, Fel	Ill, Paly, Kaol, Sep	Continental, deltaica, aporte detritico masivo

El contenido en elementos traza y en tierras raras muestra una distribución similar en ambas secciones, y en determinados intervalos estratigráficos, evidenciando una cierta constancia en la naturaleza de los aportes y del área fuente, así como un relativo similar grado de evolución post-deposicional. La presencia de una débil anomalía negativa en Ce permite poner de manifiesto el predominio de un ambiente deposicional marino.

Agradecimientos

Este trabajo es parte de los proyectos "Identificación y valorización de las arcillas fibrosas en Túnez" (SERST, Túnez, y AECI 99TN0002) y DGI-BTE2000-0777.

SÍNTESIS HIDROTHERMAL A ALTAS TEMPERATURAS Y PRESIONES, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y ESPECTROSCÓPICA DEL COMPUESTO $\text{Ni}_{12}(\text{OH})_6(\text{SeO}_3)_8(\text{OH})_2$, CON ESTRUCTURA TIPO DUMORTIERITA.

A. Larrañaga, J. L. Pizarro, J.L. Mesa[♠], M.I. Arriortua y T. Rojo[♠].

Dpto. de Mineralogía-Petrología y Dpto. de Química Inorgánica[♠], Facultad de Ciencias, Universidad del País Vasco-EHU, Apdo. 644, 48080 Bilbao.

Desde el año 1839 se ha estudiado un gran número de oxocompuestos de selenio. Aunque se conocen alrededor de cien especies minerales con contenidos significativos de selenio, únicamente son quince los selenitos descritos en la naturaleza. De entre ellos, sólo trece minerales son selenitos y están formados por un único metal como Ni, Co, Cu, Fe, Pb, Zn y U, siendo los dos restantes, sales compuestas con dos grupos aniónicos¹.

La escasez de este tipo de minerales radica en las bajas concentraciones de selenio presentes en los ambientes formadores de minerales. La formación de los selenitos naturales abarca distintas condiciones de presión y temperatura bajo ambientes tanto ígneos, sedimentarios, como hidrotermales. Estas últimas condiciones pueden ser reproducibles en el laboratorio, por lo que hemos utilizado esta vía de síntesis hidrotermal² para sintetizar selenitos de metales de transición.

Las técnicas experimentales para generar presiones estáticas de varios kilobares requieren diseños sofisticados. La complejidad instrumental varía, desde el sistema que suministra presión sobre una muestra por acción de pistones colocados en línea, conectados normalmente a una bomba hidráulica, hasta reactores fabricados con acero refractario al que se suministra la presión mediante una bomba hidráulica que inyecta agua a través de un capilar. Este último dispositivo se puede calentar hasta un máximo de 800°C permitiendo alcanzar presiones de hasta 4000 bares (Fig. 1).

Los recintos de acero refractario utilizados constituyen sistemas cerrados, al encontrarse aislados del resto del circuito mediante válvulas. La presión, controlada por manómetros tipo Bourdon, se transmite mediante capilares de acero de ¼ de pulgada de diámetro. La unión de los capilares se realiza mediante juntas cónicas de aleación y cabezas de sellado (Fig. 2).

En los estudios que se han llevado a cabo con este sistema, se utilizan fases minerales previamente sintetizadas en el laboratorio (precursores), las cuales se someten a condiciones hidrotermales próximas a las que se dan en la naturaleza. De esta manera, se favorece la progresiva condensación de los clusters catiónicos, mediante la eliminación de las moléculas de agua existentes en los precursores, dando lugar a estructuras cristalinas condensadas.

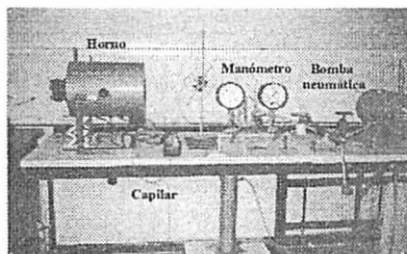


Fig. 1.- Dispositivo de síntesis hidrotermal.

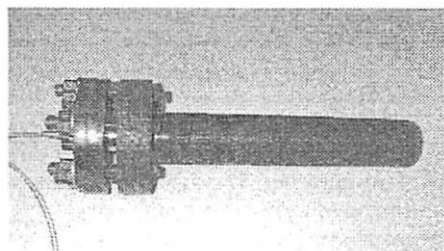


Fig. 2.- Recinto reaccional.

Como resultado de esta investigación y empleando el níquel como metal, se ha obtenido el compuesto de fórmula $Ni_{12}(OH)_6(SeO_3)_8(OH)_2$, a partir del precursor $NiSeO_3 \cdot 2H_2O$ disgregado en agua a pH neutro y sometido a 500°C y 300 bares. En estas condiciones, se ha recogido un polvo de color verde susceptible de ser estudiado por difracción de rayos X.

El compuesto cristaliza en el grupo espacial $P6_3mc$, con parámetros de celda unidad, $a=12.6995(3)$, $c=4.9211(2)\text{Å}$, $Z=1$. La estructura cristalina del compuesto $Ni_{12}(OH)_6(SeO_3)_8(OH)_2$ ha sido afinada a partir de los datos de difracción de rayos X en muestra policristalina, utilizando el método de Rietveld. Con el modelo estructural publicado por Amoros y col.³, se han afinado las coordenadas, así como, el resto de parámetros estructurales y de perfil. El último afinamiento Rietveld condujo a un buen acuerdo entre los diagramas de difracción observado y calculado, obteniéndose unos factores de desacuerdo de $R_B=6.94$, $R_p=14.6$, $R_{wp}=14.7$ y $\chi^2=2.5$. El compuesto estudiado pertenece a la familia de compuestos tipo Dumortierita, isoestructural con fases como hidroxiteluritos $[M_3Te_2O_6(OH)_2]$, $M=Co, Ni$, hipofosfitos $[Zn_{11}(HPO_3)_8(OH)_6]$ y $[M_{12}H_6(HPO_3)_8(OH)_6]$, $M=Co, Ni$, así como con el vanadato de cobalto $[Co_{12+x}H_{6-2x}(VO_4)_8(OH)_6]$.

La estructura de la fase $Ni_{12}(OH)_6(SeO_3)_8(OH)_2$ consiste en un entramado tridimensional formado por octaedros NiO_6 y aniones selenito, $(SeO_3)^{2-}$, con geometría de pirámide trigonal. Cada octaedro comparte dos aristas con otro octaedro para formar cadenas $[NiO_4]_n$ de tipo piroxeno. La unión de dos cadenas compartiendo caras genera dobles cadenas $[Ni_4O_{12}]_n$ a lo largo del eje c . Los grupos $(SeO_3)^{2-}$ ocupan los canales triangulares y hexagonales generados por el empaquetamiento de las cadenas de octaedros de níquel (Fig. 3).

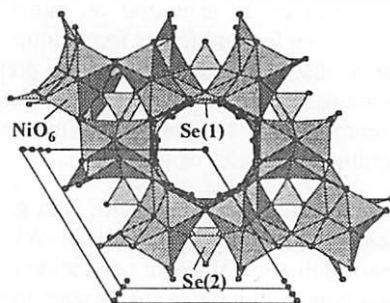


Fig 3.- Estructura de la fase $Ni_{12}(OH)_6(SeO_3)_8(OH)_2$.

El espectro infrarrojo muestra las bandas de vibración correspondientes a los modos de deformación δ (SeO_3), tensión simétrica ν_s (SeO_3) y antisimétrica ν_{as} (SeO_3), desdobladas a frecuencias aproximadas de 470-510, 670-770 y 960-1060 cm^{-1} , respectivamente. Las bandas de tensión de los grupos OH aparecen a frecuencias de 3500 cm^{-1} . El espectro Raman muestra las vibraciones de tensión de los enlaces metal-oxígeno, en el intervalo 100-250 cm^{-1} , así como las correspondientes a los grupos selenito, a frecuencias similares a las observadas en el espectro infrarrojo.

El espectro de reflectancia difusa muestra bandas asignables a las transiciones electrónicas desde el estado fundamental $^3A_{2g}$ a los niveles excitados de los iones níquel(II) en coordinación octaédrica. El parámetro de desdoblamiento del campo cristalino Dq y los parámetros de repulsión interelectrónica de Racah, B y C, calculados mediante el ajuste de las bandas al diagrama de niveles de energía de un catión de configuración d^8 , son 820, 855 y 3450 cm^{-1} , respectivamente.

1 Mandarino J. A. (1994), Eur. J. Mineral., 6, 337-349.

2 Ulmer G.C.; Barnes H.L., (1987). Hydrothermal Experimental Techniques", John Wiley & Sons: New York.

3 Amoros P., Marcos M. D., Roca M., Porter A. B., Porter D. B., (1996). J. Solid State Chem., 126, 169-176.

A. Larrañaga agradece al Gobierno Vasco/Eusko Jaurlaritzza la concesión de una beca predoctoral.

EFFECTO DE ADITIVOS EN LA CRISTALIZACIÓN DEL SULFATO SÓDICO

L. Linares-Fernández^(*), C. Rodríguez-Navarro^(*), E. Sebastián Pardo^(*), M. J. de la Torre López^(**), G. Cultrone^(*) y O. Cazalla^(*)

^(*)Dpto. de Mineralogía y Petrología, F. de Ciencias, Fuentenueva s/n, 18002 Granada.

^(**)Dpto. Geología, Universidad de Jaén, c/Alfonso X el sabio 28, 23700 Linares, Jaén.

El sulfato sódico es considerado una de las sales más nocivas que afectan al Patrimonio Histórico debido sobre todo a su elevada presión de cristalización y a las variaciones de volumen (del 315%) que se producen al transformarse la tenardita (fase anhidra) en mirabilita (fase hidratada), lo que provoca graves tensiones en el interior de la roca⁽¹⁾. El objetivo de este trabajo es determinar cómo se produce la cristalización del sulfato sódico en solución y cómo este proceso se ve afectado por la adición de aditivos (KNO₂ y (NH₄)CNS). Se sabe desde hace tiempo que la presencia de ciertas impurezas en las disoluciones salinas pueden generar cambios importantes en el hábito cristalino e incluso llegar a la inhibición completa del crecimiento del cristal⁽²⁾, por lo que dicho efecto podría ser utilizado para evitar los daños causados por el sulfato sódico al cristalizar en un material pétreo ornamental, o incluso para su extracción (desalinización).

Se efectuaron ensayos de cristalización de disoluciones saturadas de Na₂SO₄·10H₂O (i.e. 200 g de sal por litro de agua), que fueron preparadas con agua desionizada y a las cuales se dejó reposar para decantar el exceso de Na₂SO₄. Los aditivos se añadieron en concentraciones de 0,11 M (KNO₂) y 0,13 M ((NH₄)CNS). Se vertieron 30 ml de disolución (sin aditivos –blanco– y con los aditivos) en vasos de precipitado que fueron colocados en una zona protegida del sol directo y otras fuentes de calor, a temperatura de 20±1°C, y 45%±5% de humedad relativa, procediéndose al estudio de los cristales formados una vez evaporadas las disoluciones.

La tenardita (Na₂SO₄) cristaliza en el sistema rómbico (Fddd; a=9,815 Å; b=12,304 Å; c=5,863 Å), y presenta una línea de intensidad máxima de DRX a 2,763 Å, que corresponde a los planos 113, que junto a los planos 111 generan caras bipiramidales (fig 1a). A T < 32,4°C en condiciones de equilibrio, se produce la cristalización de la mirabilita, Na₂SO₄·10H₂O, (P2₁/a; a=12,82 Å; b=10,35 Å; c=11,85 Å) que se deshidrata rápidamente a tenardita cuando la humedad relativa es inferior al 71%⁽³⁾, generando agregados microcristalinos (fig 1d). En presencia de KNO₂ se produjo una reducción de la intensidad de algunas líneas de difracción características de la tenardita (fig. 1b), detectándose además la presencia de mirabilita. En este caso las microfotografías de SEM mostraron un crecimiento de cristales de tenardita con morfologías bipiramidales, que en algunos casos desarrollan caras huecas y hábito planar, constatándose también la presencia de cristales de mirabilita ya deshidratados (fig. 1e). El (NH₄)CNS provoca un incremento de la intensidad de las reflexiones correspondientes a las caras pinacoidales (040) y una importante reducción de la intensidad del resto de las líneas, en particular los de las reflexiones *hkl* correspondientes a formas bipiramidales (fig. 1c), tal y como se aprecia al SEM (fig. 1f).

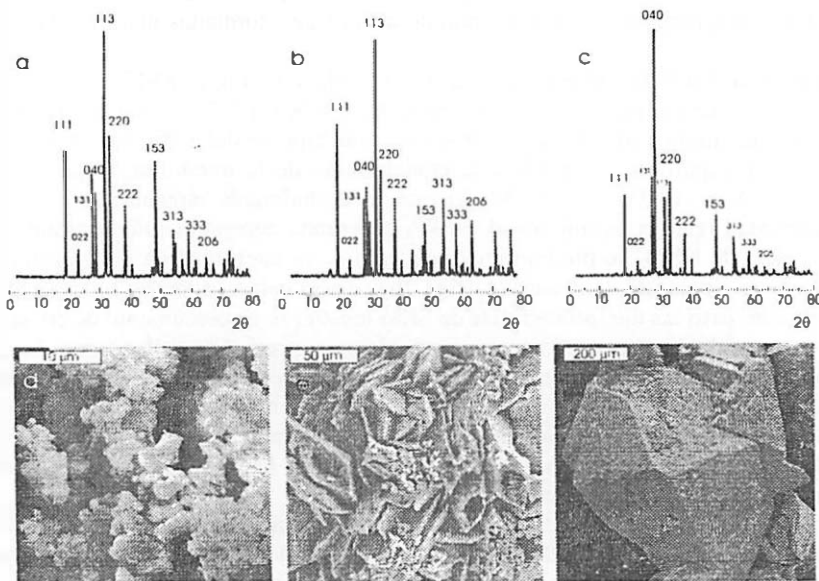
De los cambios morfológicos detectados se puede deducir que en presencia de KNO₂, el sulfato sódico precipita directamente como tenardita en condiciones ambientales y lejos de las condiciones de equilibrio (alta sobresaturación) ya que este aditivo inhibe la cristalización de mirabilita por lo que se alcanza una alta sobresaturación que provoca la precipitación directa de la fase anhidra, la tenardita. La presencia de mirabilita en queñas proporciones pone de manifiesto que este aditivo, en la concentración empleada, no inhibe completamente la formación de mirabilita. Por el contrario, el CNS(NH₄) inhibe completamente la

precipitación completa de mirabilita e induce la precipitación directa de tenardita. Además produce una modificación del hábito, desarrollándose caras preferentemente pinacoidales lo que se traduce en un aumento de las intensidades de la reflexión correspondiente a los planos $0k0$, donde es mayor la densidad de carga en la estructura de este sulfato y donde preferentemente se adsorben los iones CNS^- . Ello contribuye a la disminución de la velocidad de crecimiento de estas caras, y a su mayor desarrollo relativo. Aparentemente existe una gran afinidad esteroquímica entre los iones CNS^- y las caras $(0k0)$, lo que provoca la inhibición de la nucleación en etapas iniciales (es decir, cuando existen agregados con tamaño menor al radio crítico)⁽⁴⁾ y la posterior reducción de la velocidad de crecimiento de las caras.

Se demuestra por tanto que dichos aditivos al inhibir las formación de mirabilita y retardar la precipitación de tenardita, podrían ser utilizados para mermar los efectos de la cristalización del sulfato sódico en el interior de materiales pétreos porosos. El crecimiento de criptoeflorescencias en el interior del material lapídeo, que en la mayoría de los casos genera la destrucción de los materiales que integran el patrimonio arquitectónico, puede ser minimizado si al retardar la cristalización de la fase salina se promueve la formación de eflorescencias (que no provoca daños en el sistema poroso de la roca).

Bibliografía:

- (1) Goudie, S. (1977); *Earth Surface Processes*, vol. 2, 75-86.
- (2) Mullin, J.W. (1993); *Crystallization*, 3. Edition, Butterworth-Heimann, London.
- (3) Rodríguez-Navarro, C.; Doehne, E.; Sebastián E.; (2000); *Cement and Concrete Research*, 30, 1527-1534.
- (4) Veintemillas-Verdaguer, S. (1996), *Prog. Cryst. Growth Charact. of Mat.*, 32, 1-3, 75-109.



Figural: Diagramas de difracción de rayos X de las muestras de sulfato sódico, en fase tenardita (a) y su microfotografía al SEM (d), con el aditivo KNO_3 (b y e) y con el $(\text{NH}_4)_2\text{CNS}$ (c y f).

¿GÉNESIS MICROBIANA DE DOLOMITA EN SEDIMENTOS ACTUALES DE LA LAGUNA DE GALLOCANTA? ESTUDIO MINERALÓGICO Y MICROECOLÓGICO

A. Luzón¹, M. J. Mayayo¹, J. S. Van Bergeijk², J. García de Lomas², M. P. Mata³, A. Corzo² y S. Castanier⁴

¹Dpto. Ciencias de la Tierra. Univ. Zaragoza. Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza. ²Dpto. Biología y ³Dpto. Geología. Fac. Ciencias del Mar y Ambientales. Univ. Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz). ⁴Lab. Biogéol. et Microbiogéol. Univ. Nantes. F-44072 Nantes. Cedex 03 (France).

La laguna de Gallocanta se localiza en una depresión endorreica en el sector central de la Cordillera Ibérica. Se sitúa sobre carbonatos y evaporitas Triásicas y está rodeada por relieves paleozoicos al noreste y por materiales mesozoicos al suroeste, desde los que recibe aportes aluviales. La recarga de agua tiene lugar por flujos subterráneos (que atraviesan formaciones salinas y calcáreas mesozoicas) y por aguas meteóricas, si bien el balance hídrico es muy negativo y normalmente la laguna se deseca en verano. Estas condiciones dan lugar a una composición del agua de tipo Na-Mg-Cl-(SO₄). El relleno sedimentario es Holoceno, con predominio de carbonatos y sales hacia la superficie, y en él se identifican cinco facies cuya sucesión vertical permite diferenciar tres estadios evolutivos (Pérez *et al.*, 2002). El estadio actual se corresponde con un lago salino carbonatado con alta producción de materia orgánica. Mineralógicamente los sedimentos más recientes se caracterizan por altos contenidos en halita y, entre los carbonatos, un predominio de calcita con bajo contenido en magnesio acompañada de dolomita cálcica con alto grado de orden, aragonito y magnesita cálcica hidratada, en este orden de abundancia (Mayayo *et al.*, 2002); estos contenidos pueden variar en función de la localización dentro de la laguna. En el presente estudio se analizan la mineralogía y las características microecológicas de los sedimentos más superficiales de esta laguna mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microelectrodos de oxígeno, los cuales permiten obtener variaciones muy precisas en la vertical, de la concentración de oxígeno en el agua intersticial. La utilización conjunta de técnicas mineralógicas y microbiológicas puede aportar nuevos datos sobre las condiciones de formación de minerales de génesis controvertida como la dolomita y la magnesita.

Las muestras analizadas (Tabla 1) corresponden a los 3 cm superiores de sedimento y proceden de tres de los subambientes identificados en la laguna por Pérez *et al.* (2002): lacustre central (GLC), rico en lutitas negras y sales, lacustre marginal externo (GLM), con lutitas y margas marones y grises, y palustre (GP), margoso y con vegetación enraizada. En campo se determinó la salinidad y el pH del agua correspondiente a cada zona.

	Ar	Ca	Do	MgH	HMC	Ys	Det	pH	sal gr/l
GLC	<5	11	5	12	<5	<5	68	7.78	116
GLM	17	26	<5	<5	0	0	51	7.98	25
GP	0	20	0	0	0	0	80	8.66	5

Tabla 1. Composición mineralógica de las muestras por DRX, pH y salinidad del agua (en gr/l) en los tres sectores muestreados. Ar: aragonito; Ca: calcita; Do: dolomita; MgH: magnesita cálcica hidratada; HMC: calcita con alto contenido en Mg; Ys: yeso; Det: detriticos (cuarzo + feldespatos + minerales de la arcilla).

Estos resultados muestran que los carbonatos magnésicos se localizan preferentemente en la muestra GLC (subambiente lacustre central), por lo que el estudio con microelectrodos de oxígeno se centró en dicha muestra. Este subambiente se encuentra generalmente inundado por ascenso de aguas subterráneas. El análisis microbiológico revela una ausencia de organismos fotosintéticos oxigénicos (por lo que no hay producción de oxígeno en el sedimento), y un alto contenido en bacterias sulfatoredutoras en los 3 cm superficiales de sedimento (1.2×10^{10} bact./mg). El oxígeno que se difunde es consumido en superficie por respiración aerobia, de manera que por debajo de 1,5 mm se encuentran activos organismos que utilizan aceptores alternativos de e^- . A partir del perfil de concentración de oxígeno se tomaron tres muestras coincidentes con las variaciones más significativas, con objeto de determinar posibles cambios en la mineralogía. Las zonas con mayor concentración de oxígeno (parte superior) coinciden con la presencia del mayor contenido en carbonatos de Ca y en yeso, y las de menor, (parte inferior) con la presencia de la mayor cantidad de carbonatos de Ca-Mg, (calcita con alto contenido en magnesio, dolomita y magnesita cálcica hidratada).

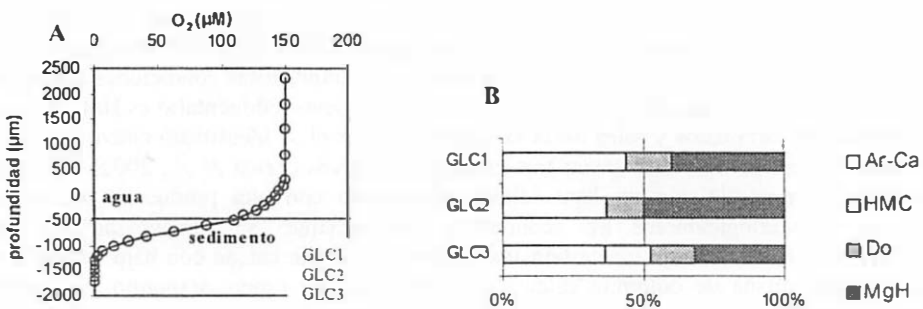


Fig. 1. A. Diagrama de variación de la concentración de oxígeno para la interfase sedimento agua y para los dos primeros milímetros de sedimento. B. Mineralogía de carbonatos (DRX) de las muestras (GLC)

Del tipo de carbonatos presentes así como de su correlación con los datos de tipo microecológico, se deduce que parte de los carbonatos del estadio actual de la laguna podrían ser ncoformados y diagenéticos tempranos, algunos de ellos generados por influencia bacteriana. Los datos obtenidos en este trabajo permiten plantear que, parte de la dolomita y magnesita cálcica hidratada, pudieran originarse de forma similar al modelo de precipitación bacteriana primaria propuesto por Vasconcelos *et al.*, (1995). En el presente estudio, se ha constatado que existe un alto contenido en bacterias sulfatoredutoras y en materia orgánica, un notable descenso del contenido de oxígeno muy próximo a la superficie sedimentaria, así como un aporte continuado de iones sulfato y magnesio en el agua, condiciones similares a las descritas por Vasconcelos *et al.*, (1995) en la laguna Vermelha (Brasil). Por otra parte, la presencia de yeso en las zonas con mayor contenido en oxígeno puede deberse al producto de la oxidación en superficie del H_2S generado por reducción bacteriana en los niveles inferiores.

Referencias

- Mayayo, M.J.; Luzón, A.; Soria, A., Roc, A., Sánchez, J.A., y Pérez, A. (2002) Libro homenaje a Kerry Kelts.(en preparación).
- Pérez, A., Luzón, A., Roc, A., Soria, A., Mayayo, M.J., y Sánchez, J.A. (2002) *Sedimentary Geology*, 148, 185-202.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J., Bernasconi, S., Gruyic, D. y Tien, A.J. (1995) *Nature*, 377: 220-222.

LA MINERALIZACIÓN DE As-(Ag) DE BUSTARVIEJO: UN EJEMPLO DE LA ACTIVIDAD HIDROTHERMAL PERMICA EN EL SISTEMA CENTRAL

T. Martín Crespo, E. Vindel y J. A. López García

Dpto. Cristalografía y Mineralogía, F. C.C. Geológicas, U. Complutense, 28040 Madrid

La mineralización de As-(Ag)

La mina Mónica de Bustarviejo (As-Ag), objeto de este estudio, se ha seleccionado como representativa de mineralización de edad pérmica, pues en ella ha quedado un excelente registro de este episodio hidrotermal. Se está realizando un estudio completo de la paragénesis, inclusiones fluidas, geoquímica isotópica y edad de la mineralización, y se ha establecido una comparación con otros fluidos contemporáneos atrapados en otras mineralizaciones y alteraciones hidrotermales del Sistema Central.

Esta mineralización rellena pequeños filoncillos (<10cm) y cavidades que siguen un dirección predominante N30-35°E y que encajan en ortogneises bandeados de edad Pre-ordovícica. Tanto la roca caja como las venas mineralizadas presentan una brechificación característica y se reconoce una importante sericitización y cloritización como resultado de la interacción fluido roca. La mineralización está caracterizada por la circulación y deposición de tres estadios hidrotermales: estadio I (As-Fe) constituido por arsenopirita, pirita I, moscovita y cuarzo I; estadio II (Zn-Cu-Sn) en el que se han depositado esfalerita, calcopirita, pirrotina, estannina, cubanita y pirita II, y estadio III (Pb-Zn) representado por la presencia de galena, matildita, bismuto nativo y cuarzo II. Esta mineralización se caracteriza por el desarrollo de numerosas texturas e intercrecimientos entre sulfuros (Martínez Frías et al., 1984). Destacan en el estadio II la presencia de gotas, laminillas y estrellas de calcopirita, esfalerita, estannina, pirrotina y cubanita. Los coeficientes de reparto de Fe y Zn entre esfalerita y estannina indican temperaturas de formación entre 270 y 290°C (Nakamura & Shima, 1982). El estadio III está caracterizado por la formación de matildita, como producto de exolución en galena.

A partir de las relaciones texturales, y de los análisis microtermométricos y de espectroscopía Raman de las inclusiones fluidas del cuarzo QI, se han distinguido dos tipos principales de fluidos: (i) fluido acuoso-carbónico H₂O-NaCl-CO₂-CH₄ representado por las inclusiones Lw-c, y (ii) fluido acuoso H₂O-NaCl representado por dos tipos de inclusiones, Lw1 y Lw2 (Tabla 1). Se detectan procesos de mezcla y dilución entre el fluido acuoso-carbónico y el acuoso de mayor temperatura (315-365°C), así como un enfriamiento progresivo hasta temperaturas de 160°C correspondientes al fluido acuoso tardío. Se ha reconocido un fluido hipersalino Lw-s de menor temperatura (≈70°C), escasamente representado, que correspondería a una circulación hidrotermal claramente posterior al proceso mineralizador.

La composición isotópica del azufre de los sulfuros del estadio I: arsenopirita y pirita, y del estadio II: calcopirita y esfalerita, es homogénea y presenta valores de δ³⁴S entre 1.9 y 3.6‰. Estos datos sugieren una fuente para el azufre relacionada con las litologías graníticas y/o ortogneísicas de la zona de estudio. La datación del estadio temprano I de As-Fe en moscovitas hidrotermales mediante el método Ar³⁹/Ar⁴⁰ y la técnica del calentamiento escalonado establece una edad de 286±4 Ma., sincrónica con las últimas fases de emplazamiento del macizo granítico próximo de La Cabrera.

El hidrotermalismo en el Pérmico del Sistema Central

El evento hidrotermal relacionado con la formación de la mineralización de As-(Ag) ha sido reconocido en mineralizaciones coetáneas de Sistema Central Español (Tabla 1).

Tipo de mineralización	Edad (Ma)	Tipos de fluido	Composición global					Th (°C)	Composición isotópica		
			H ₂ O	CO ₂	CH ₄	N ₂	%peso NaCl		δS (‰)	δD (‰)	δO (‰)
Greisen de W-(Sn) ^(1,2)	295±10	H ₂ O-NaCl-CO ₂ -CH ₄ H ₂ O-NaCl	71/95	nd/28	nd/12	nd/4	0.1-5.1	210-380	-4.3/	-35/	4.7/
			91/97	-	-	-	3-9	90-380	-4.6	-33	6.9
Sulfuros de As-(Ag)	286±4	H ₂ O-NaCl-CO ₂ -CH ₄ H ₂ O-NaCl	94/99.5	nd/4.8	nd/4.1	nd/0.2	0.4-8	335-365	1.9/	-	-
			93/99.5	-	-	-	0.5-7	160-360	3.6	-	-
Skarns de Sn-W ⁽²⁾	284±3	H ₂ O-NaCl-(CO ₂ -CH ₄) H ₂ O-NaCl	99/100	nd/0.1	nd/0.1	Nd	<1	-	-	-77/	7.3/
			94/93.5	-	-	-	4.5-6	400-625	-	-74	7.8
Episienitas ⁽²⁾	274±6	H ₂ O-NaCl	93.8/ 96.4	-	-	-	3.6-6.2	350-620	-	-77/	-3.6/ 9.3
Alteración moscovítica (Filones de cuarzo) ⁽³⁾	274±5	H ₂ O-NaCl	99/ 100	-	-	-	<1	>300	-	-54/ -34.5	-9/ -1
Venas de sulfuros, scheelite y greisen ⁽²⁾	267±7	H ₂ O-NaCl-KCl-(CaCl ₂ -MgCl ₂)	88.5/ 100	-	-	-	0-11.5	250-380	-	-51/ -40	2.1/ 4.9

Tabla 1.- Características de las principales mineralizaciones hidrotermales pérmicas del Sistema Central Español. Bibliografía: (1) Vindel et al., (1995), (2) Tornos et al., (2000) y (3) Martín Crespo et al., (2002).

En el Sistema Central se pueden distinguir dos estadios hidrotermales de edad pérmica caracterizados por dos tipos de fluidos: (1) fluidos acuoso-carbónicos: mineralizaciones datadas en 300-280 Ma., y (2) fluidos acuosos: mineralizaciones y alteraciones hidrotermales datadas alrededor de 270 Ma. Los fluidos acuoso-carbónicos están relacionados con las mineralizaciones más antiguas: greisen de W-(Sn), sulfuros de As-(Ag), y skarns de Sn-(W). En todas ellas, los fluidos muestran salinidad y Th similares, aunque en los sulfuros de As-(Ag) se reconocen menores cantidades de gases. El evento del Pérmico medio (≈ 270 Ma, episienitas, scheelita y venas ricas en sulfuros y greisens), que estuvo dominado por fluidos acuosos H₂O-NaCl de baja a media salinidad. Está bien definido en el Sistema Central Español, habiendo sido reconocido en todas las mineralizaciones pérmicas y procesos de alteración (moscovitización). Esto último se corrobora con las dataciones mediante Ar³⁹/Ar⁴⁰ llevadas a cabo en moscovitas asociadas a filones de cuarzo estéril.

La composición isotópica de las mineralizaciones del primer estadio hidrotermal pérmico parece tener relación con la circulación de los fluidos por litología ígneas. Las firmas isotópicas de las mineralizaciones formadas en el segundo estadio hidrotermal indican un origen claramente meteórico, aunque los valores más positivos de $\delta^{18}\text{O}$ podrían estar relacionados con las interacciones fluido-roca.

La evolución general de los fluidos Pérmicos estaría caracterizada por fenómenos de dilución, partiendo de fluidos tempranos ricos en C-H-N-O controlados por las interacciones agua-roca, y finalizando con fluidos de tipo H₂O-NaCl dominados por la presencia generalizada de aguas meteóricas.

Bibliografía

- Martín Crespo, T., Delgado, A., Vindel, E., López, J.A., Fabre, C. (2002). *Marine and Petroleum Geology* (en prensa).
- Martínez Frías, J., Vindel, E., Lunar, R. (1984). *Rev. Mat. Proc. Geol.* 2, 177-192.
- Tornos, F., Delgado, A., Casquet, C., Galindo, C. (2000). *Min. Deposita* 35, 551-569.
- Vindel, E.; López, J.A.; Boiron, M.C.; Cathelineau, M., Prieto, A.C. (1995). *Eur. Jour. Mineralogy* 7, 675-688.

CONDICIONES DE METAMORFISMO EN EL SECTOR DE CALAÑAS-VALVERDE DEL CAMINO, FAJA PIRÍTICA IBÉRICA

A. Martínez, I. Yusta y F. Velasco

Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apdo. 644. E-48080 Bilbao.

La investigación del metamorfismo Hercínico que afecta a la Faja Pirítica Ibérica (FPI) ha sido objeto de varios trabajos de índole petrográfica y por técnicas de difracción de rayos X, cuyo resultado principal ha sido el establecimiento de un metamorfismo regional de grado bajo (zona de clorita). Aunque no hay discrepancia al asignarle a la región unas condiciones de anquimetamorfismo en transición a la epizona, sí existe una contradicción entre la propuesta de gradientes de intensidad de metamorfismo decreciente de norte a sur (Schermmerhorn, 1971; Routhier et al., 1978; Munhá, 1983), de este a oeste (Fernández-Caliani et al., 1994), o ausencia de gradientes apreciables (Sánchez-España y Velasco, 1999). Algunos autores también han propuesto un control tectónico en la cristalinidad de los filosilicatos en función de la proximidad a zonas de cizalla (Fernández-Caliani y Galán, 1992). Como resultado de estas propuestas surge una controversia sobre la existencia de gradientes metamórficos.

En el presente trabajo se ha abordado el estudio de las metapelitas ($n=44$) de un área situada entre Calañas y Valverde del Camino, centrada en el yacimiento de Sotiel-Migollas, con objeto de comparar los nuevos resultados de cristalinidad de la illita y clorita, y el valor del parámetro b_0 de la illita, con los procedentes de áreas situadas en el extremo norte (Sánchez-España y Velasco, 1999), centro (Fernández-Caliani et al., 1994) y oeste (Abad et al., 2001) de la FPI.

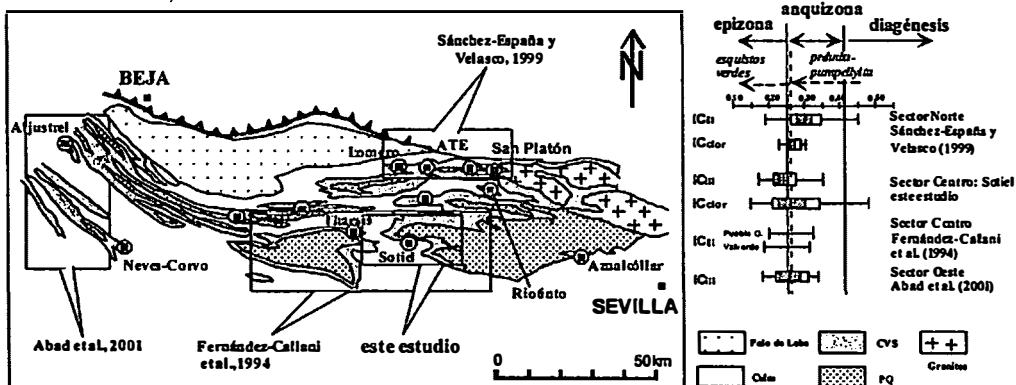


Fig. 1.- Valores de los índices de cristalinidad de la illita y clorita en la FPI.

Desde un punto de vista mineralógico no se aprecian diferencias entre las metapelitas del PQ, CVS y Culm de la zona de Sotiel, si bien las pizarras del CVS son algo más heterogéneas, con presencia de hematites y materia carbonosa (pizarras moradas y black shales). Según estimaciones basadas en el análisis difractométrico, los contenidos medios en los minerales mayoritarios son similares al del resto de las áreas estudiadas por otros autores (cuarzo 56%, filosilicatos 36%, plagioclasa 6%, y presencia de pirita, hematites, feldespato potásico y caolinita como accesorios).

La asociación mineral más frecuente es qz+ill+clo+alb, típica de un metamorfismo de grado bajo, presentando illita con un índice de cristalinidad (IC_{ill}) entre 0,17 y 0,35 $^{\circ}2\theta$, compatible con el de la clorita (IC_{clor}) entre 0,15 y 0,48 $^{\circ}2\theta$, lo que confirma que la zona de Sotiel se corresponde con el límite anquizona-epizona (según límites de Kubler, 1968). En detalle, se comprueba que las pizarras del CVS presentan unos IC_{ill} ligeramente inferiores al resto de las unidades litoestratigráficas (PQ y Culm), sin que se aprecien en estas rocas indicios de haber soportado una deformación más intensa.

El valor medio del parámetro b_0 de la illita es de 8.997 Å, correspondiente a un régimen metamórfico de bajas presiones (Guidotti y Sassi, 1986). No obstante, se ha observado una dispersión del b_0 hacia valores más altos, encontrándose las pizarras moradas del CVS dentro de estos valores extremos. Algunos autores (Fernández-Caliani et al., 1994) explican estas anomalías en las pizarras hematíticas por el elevado grado de sustitución de $Al_{(V7)}$ por Fe en posiciones octaédricas. En cualquier caso, las determinaciones del b_0 en las metapelitas de Sotiel indican valores relativamente más altos para las pizarras del CVS, respecto a las del PQ y Culm.

Para la estimación de las condiciones de metamorfismo se ha aplicado el geotermómetro de la clorita de Cathelineau y Nieva (1985), el cual ofrece un rango de temperaturas de 270-360 $^{\circ}C$, con una media de 310 $^{\circ}C$. Asumiendo la temperatura máxima y utilizando el valor medio del parámetro b_0 de la illita como indicador geobarométrico (Guidotti y Sassi, 1986), la presión máxima durante el metamorfismo no debió ser superior a 3 Kb. Estos valores son compatibles con la asociación mineral investigada y con los datos de cristalinidad de las micas.

Comparando los datos de cristalinidad y b_0 obtenidos en el área de Sotiel con el resto de áreas de estudio (Fig. 1) se comprueba que las diferencias están dentro del margen de error de la metodología aplicada. En conclusión, con la información disponible es difícil proponer la existencia de gradientes metamórficos reseñables, al menos en el sector oriental de la FPI. En cualquier caso, no parece objeto de discusión el que las rocas de la FPI soportaron condiciones de metamorfismo de bajo grado (anquizona-epizona).

Referencias

- Abad, I. et al. (2001). *Can. Mineral.*, 39: 1571-1589.
 Cathelineau, M. & Nieva, D. (1985). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 91: 235-244.
 Fernández-Caliani, J.C. & Galán, E. (1992). *Clay Minerals*, 27: 385-388.
 Fernández-Caliani, J.C. et al. (1994). *Bol. Geol. Miner.*, 105-2: 213-220.
 Guidotti, C. & Sassi, F. (1986). *Neues Jb. Min. Ab.*, 153: 363-380.
 Kubler, B. (1968). *Bull. Centre Rech. Pau*, 2: 385-397.
 Munhá, J. (1983). *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 69-1: 3-35.
 Routhier, P. et al. (1978). *Memorie du BRGM n° 94*; 265 pp.
 Sánchez-España, J. y Velasco, F. (1999). *Bol. Soc. Esp. Miner.*, 22-A: 103-104.
 Schermerhorn, L.J.G. (1971). *Bol. Geol. Min.*, 82-84: 239-268.

BARITA Y PIRITA COMO INDICADORES PALEOCEANOGRÁFICOS: APLICACIÓN AL DEPÓSITO DE SAPROPELES EN EL MAR MEDITERRÁNEO

F. Martínez-Ruiz ⁽¹⁾ y A. Paytan ⁽²⁾

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR). Facultad de Ciencias. Campus Fuentenueva s/n. 18002 Granada (España).

(2) Department of Geological and Environmental Science. Stanford University. Stanford, CA 94305-2115. USA.

La composición de los minerales autigénicos que se forman en cuencas marinas puede ofrecer información sobre las condiciones del medio en el cual se han originado. Especialmente interesante, en relación con la reconstrucción de condiciones paleoceanográficas, resulta su aplicación en la caracterización de dos parámetros estrechamente relacionados: las condiciones de paleoproductividad biológica y oxigenación.

Algunos de los indicadores clásicos de productividad, como el contenido en carbonato u ópalo biogénicos, las asociaciones faunísticas, o la composición isotópica de C y N no siempre aportan una información fiable. La materia orgánica, por ejemplo, se oxida fácilmente y la calcita, mineral frecuentemente utilizado en estudios paleoceanográficos, también es susceptible de recristalizar y variar así su composición química e isotópica. Por ello, es necesario un indicador más fiable, que no se modifique durante los procesos diagenéticos y que pueda reflejar las condiciones de productividad en el momento del depósito. Investigaciones recientes en este campo han demostrado que el Ba, cuando deriva de baritas biogénicas originadas en la columna de agua marina, está estrechamente asociado a una alta tasa de productividad biológica, y por tanto, puede considerarse el mejor de los indicadores directos de paleoproductividad en medios sedimentarios marinos (p. ej., Dymond et al., 1992; Paytan et al., 1996). Teniendo esto en cuenta, un incremento en Ba puede correlacionarse con un aumento de la productividad biológica cuando se demuestra su origen en relación con la presencia de barita biogénica, y no como consecuencia de un aumento en el aporte de Ba detrítico o de una concentración diagenética de Ba en los sedimentos.

La utilidad de este indicador han sido probada en la interpretación del origen de los sapropeles registrados en el Mediterráneo. Los sapropeles son capas de color oscuro, de espesor normalmente centimétrico, y con un contenido en carbono orgánico, de origen fundamentalmente marino, superior al 2% (Kidd et al., 1978). Las numerosas campañas oceanográficas realizadas en el Mediterráneo, como las del "Deep Sea Drilling Program-DSDP-", las del "Ocean Drilling Program-ODP-" y otras para toma de testigos de pistón y gravedad, así como estudios de afloramientos en áreas mediterráneas, han demostrado que estos sedimentos ricos en materia orgánica se han depositado cíclicamente en el Mediterráneo desde el Mioceno. Sin embargo, y a pesar de la cuantiosa información acumulada sobre su naturaleza, edad y distribución, su origen ha sido muy debatido y se han formulado numerosas hipótesis para explicarlo. De entre ellas, dos modelos contrapuestos han adquirido mayor relevancia, en relación con un incremento en la productividad biológica (p. ej., Calvert, 1983), o con una mayor preservación de la materia orgánica en condiciones anóxicas (p. ej., Sarmiento et al., 1988; Aksu et al., 1995).

Los resultados obtenidos del análisis del Ba y barita biogénica en el sapropel más reciente seleccionado para este estudio, han demostrado que el Ba procede de barita biogénica, similar, en cuanto a morfología y tamaño de cristal, a la encontrada en zonas de alta productividad biológica (Paytan et al., 1996). Este hecho, no bien establecido en estudios

previos sobre Ba en sapropeles, se interpreta como una prueba conclusiva del aumento de la productividad biológica durante el depósito de los sapropeles (Martínez-Ruiz et al., 2000), y permite descartar la existencia de condiciones anóxicas. Este último aspecto se comprueba, además, mediante el uso de otro indicador mineralógico: los framboides de pirita. Wilkin et al. (1997) demostraron que el tamaño de los framboides de pirita puede ser un indicador directo de las condiciones de oxigenación de los medios de depósito. Los framboides con diámetros inferiores a 7µm se originan habitualmente a partir de la nucleación en la propia columna de agua en medios anóxicos, mientras que en los sedimentos depositados en estos ambientes se originan framboides de mayor tamaño, dando como resultado una distribución bimodal de tamaños. Por otro lado, en sedimentos depositados en ambientes oxigenados, los framboides suelen tener un tamaño intermedio. A estos últimos corresponden los framboides que se han observado en el sapropel más reciente. La presencia, por tanto, de framboides de pirita con un tamaño comparable a los desarrollados en sedimentos depositados en aguas oxigenadas y diferentes, en cuanto a tamaño, a los de sedimentos depositados en aguas anóxicas apoya la hipótesis de un aumento de productividad para explicar el depósito de estos sedimentos, sin que necesariamente tuviera lugar un estancamiento de las aguas profundas y el desarrollo de condiciones anóxicas.

Agradecimientos: Proyectos REN2000-0798, REN2001-3868-CO3-CO1, BTE 2000-1493 y Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía RNM-0179.

Referencias

- Aksu, A. E., Yasar, D., y Mudie, P. J. (1995): Paleoclimatic, Paleooceanographic conditions leading to development of sapropel layer S1 in the Aegean Sea. *Palaeogeog., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 116, 71-101.
- Calvert, S. E. (1983). Geochemistry of Pleistocene sapropels and associated sediments from the Eastern Mediterranean. *Oceanol. Acta*, 6, 255-267.
- Dymond, J., Suess, E., y Lyle, M. (1992). Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanography*, 7, 163-181.
- Kidd, R. B., Cita, M. B. y Ryan, W. B. F. (1978). Stratigraphy of Eastern Mediterranean sapropel sequences recovered during DSDP Leg 142 and their paleoenvironmental significance. In: *Init. Repts. DSDP*, 42, 421-443.
- Martínez-Ruiz, F., Kastner, M., Paytan, A., Ortega Huertas, M. y Bernasconi, S. (2000). Geochemical evidence for enhanced productivity during S1 sapropel deposition in the Eastern Mediterranean. *Paleoceanography*, 15, 200-209.
- Paytan, A., Kastner, M., y Bavez, F. P. (1996). Glacial to interglacial fluctuations in productivity in the Equatorial Pacific as indicated by marine barite. *Science*, 274, 1355-1357.
- Sarmiento, J., Herbert, T., y Toggweiler, J. (1988). Mediterranean nutrient balance and episodes of anoxia. *Global Biogeochemical Cycles*, 2, 427-444.
- Wilkin, R. T., Arthur, M. A., y Dean, W. E. (1997). History of the water-column anoxia in the Black Sea indicated by pyrite framboid size distributions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 148, 517-525.

CARACTERIZACIÓN MEDIANTE TEM DE LA COOKEITA ASOCIADA A LAS PIRITAS DE LA CUENCA DE CAMEROS

M. P. Mata¹, F. López-Aguayo¹ y D. R. Peacor²

¹Dpto. Geología. Fac. Ciencias del Mar y Ambientales. Univ. Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz). Dep. Geological Sciences. The University of Michigan. Ann Arbor, MI-48109, USA.

La cookeita fue descrita por Mata *et al.* (1991), en los materiales continentales de edad Jurásico superior - Cretácico inferior de la Cuenca de Cameros (Soria - La Rioja). La fórmula calculada por estos autores correspondía a: $(\text{Si}_{3.32} \text{Al}_{0.68}) (\text{Al}_{3.78} \text{Fe}_{0.04} \text{Mg}_{0.03} \text{Ca}_{0.02} \text{K}_{0.03} \text{Na}_{0.03} \text{Li}_{1.04}) \text{O}_{10} (\text{OH})_8$ donde Ca, Na y K se consideraron impurezas. Esta clorita constituye una delgada lámina, con un espesor desde varias micras a <3 milímetros, que se dispone envolviendo los cristales de piritita. Tanto el desarrollo de los cristales de piritita como el de la cookeita están relacionados con circulación local de fluidos sin o post-metamórficos en (Mata, 1997 y Alonso-Azcárate *et al.* 1999). La cookeita es característica de ambientes pegmatíticos, pero se ha descrito en ambientes metamórficos e hidrotermales de baja T en el contexto mediterráneo Europeo, principalmente en la zona de los Alpes, la Cordillera Bética y el Rif de Marruecos. De igual modo, se encuentra asociada a sulfuros en mineralizaciones de tipo hidrotermal. La cookeita de origen metamórfico ha sido objeto de detallados estudios mediante microsonda y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, debido a encontrarse una relación entre el politipo y el incremento de la presión en ambientes de baja T (Jullien *et al.* 1996). Sin embargo, no existen demasiados datos acerca de las características de la cookeita ligada a sulfuros.

En este trabajo se ha caracterizado la cookeita de la Cuenca de Cameros, y se discute su utilidad como indicador de condiciones de presión propuestas por Jullien *et al.* (1996) dentro del ambiente del metamorfismo de baja T. La metodología seguida ha sido el análisis por microscopía electrónica de barrido y de transmisión de alta resolución utilizando para ello un microscopio de barrido Hitachi S-670 de la Universidad de Michigan, con sistema de análisis de energía dispersiva (EDS) Noran, un Philips CM-20 con sistema de microanálisis EDAX del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada y un Philips CM-12, de la Universidad de Michigan. Las muestras proceden de afloramientos con piritita situados en las localidades de Ambas Aguas y Navajún.

Los resultados del estudio por microscopía electrónica de barrido indican que la cookeita se encuentra aislada o junto con clorita (chamosita), moscovita, caolinita, pirofilita y barita. El estudio por microscopía electrónica de transmisión (TEM) pone de manifiesto que la cookeita se presenta tanto en cristales libres de defectos (Fig.1), como en cristales con alto grado de deformación y abundantes dislocaciones. El espesor de los cristales de cookeita es alto y puede ser de hasta 200 nm. También se han observado secuencias de individuos maclados, cada uno de no más de 30 nm. En el interior de la cookeita se han detectado capas de caolinita, pirofilita y bertierina. Así mismo, los paquetes de cookeita se encuentran en intercrecimientos con chamosita, bertierina, caolinita, pirofilita, moscovita y paragonita. La paragonita y la rectorita son abundantes, y se han encontrado junto a la cookeita áreas formada por intercrecimientos de paragonita y cookeita ($\sim 24 \text{ \AA}$), que pudieran ser saliotita (Goffé *et al.* 1994, Mata *et al.* 2000,).

Los diagramas de difracción de electrones (SAED) indican que, tanto la cookeita como la clorita de naturaleza ferrosa, chamosita, muestran politipos desordenados como

perfectamente ordenados en la misma muestra, con secuencias de repetición de 1 capa. Tanto la existencia de politipos ordenados en la cookeita como la presencia de saliotita, han sido interpretadas como indicadores de condiciones de $>8\text{Kb}$ en otros puntos del contexto alpino (Jullien *et al.*, 1996, Goffe *et al.* 1994).

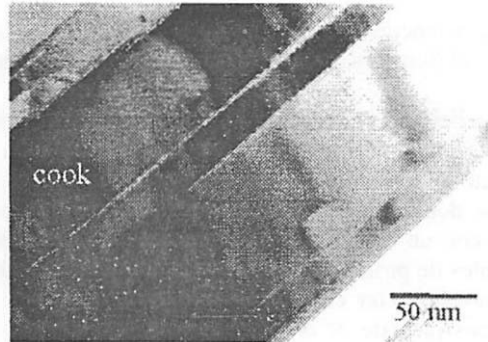


Fig. 1. Imagen de TEM en la que se observan cristales con contactos paralelos de cookeita (cook)

Aunque la asociación mineral de la roca, la presencia de saliotita, así como los politipos encontrados en estas cloritas, son similares a aquellas encontradas por Jullien *et al.*, (1996) y Goffé *et al.* (1994) en ambientes metamórficos de baja T y alta P, la textura, el tamaño de los cristales y su íntima génesis con los cristales de pirita, apunta a que la génesis de este mineral no solo es función de la presión y la temperatura, sino también a la presencia de fluidos en relación con la mineralización de pirita. Así mismo, con los datos de TEM, las impurezas de Ca, Na K y Fe, así como variaciones en las relaciones Si/Al, se pueden interpretar como intercrecimientos con caolinita, pirofilita, moscovita y bertierina, esta última no detectada por DRX.

Aunque el politipismo en filosilicatos ha sido usado en varios casos como geotermómetro o geobarómetro, otros factores deben ser tenidos en cuenta a la hora de evaluar la aparición de uno u otro politipo, como estos procesos de disolución/cristalización dominados por factores puramente cinéticos. En contra de lo establecido por algunos autores de que politipos ordenados pueden ser indicadores de alta presión, la presencia en la misma muestra de politipos ordenados y desordenados es compatible con la idea de que la diferencias de energía libre entre los politipos es tan pequeña que no puede ser indicadora de condiciones de equilibrio. La aparición de secuencias ordenadas en este ambiente de baja presión, es indicadora que aunque secuencias de apilamiento de una o varias capas puede aparecer en ambientes de alta presión, es igualmente indicadora de baja presión y no debe ser usada como indicadores geobarométricos.

Referencias

- Alonso-Azcárate, J. Rodas, M. Botrell, H., Raiswell, R., Velasco, F. y Mas, J.R. (1999) *J. Met. Geol.* 17, 339-348.
 Goffé, B. Baronnet, A., y Morin, G. (1994) *Eur. J. Min.* 6, 897-911.
 Jullien, M. Baronnet, A., y Goffé, B. (1996) *Am. Mineral.* 81, 67-78
 Mata, M.P., Prieto, A.C., Rull, F. Alía, J.M. y López-Aguayo, F. (1991) *Est. Geol.* 41, 129-135.
 Mata, M.P. (1997) Tesis Doctoral, Univ. Zaragoza. 350 pp.
 Mata, M.P., Nieto, F. y López-Aguayo, F. (2000) *Geotemas*, 1, 43-46.

EL YACIMIENTO DE Fe-As-Cu-(Bi) DEL BARRANCO DE CHINIPI, CANFRANC, ALTO ARAGÓN OCCIDENTAL

E. Mateo⁽¹⁾, I. Fanlo⁽²⁾ e I. Subías⁽²⁾

⁽¹⁾Dpto. Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Universidad de Zaragoza.

⁽²⁾Dpto. Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza.

Introducción

El yacimiento objeto de estudio se ubica en el Alto Aragón; en concreto, en la parte noroccidental de la provincia de Huesca, a 2.5 Km. al norte de Canfranc Estación; en el margen derecho del barranco de Chinipi.

El objetivo de este trabajo es aportar una serie de precisiones y nuevos datos geológicos y mineralógicos que permitan avanzar en establecer un modelo genético para un tipo de yacimiento bastante peculiar si consideramos los tipos descritos en el conjunto del Pirineo.

Contexto geológico

Desde el punto de vista geológico, el área de estudio se sitúa en el extremo occidental del sector central de la Zona Axial Pirenaica. Litológica y estructuralmente se pueden diferenciar dos unidades. La primera unidad, constituida por el zócalo hercínico, incluye materiales pelíticos con fauna marina del Devónico inferior; materiales del Devónico Medio compuestos principalmente por calizas compactas; un amplio afloramiento de materiales carbonatados fosilíferos, generalmente bien estratificados, del Carbonífero inferior y materiales detríticos pertenecientes a facies Culm del Carbonífero superior (Lingen, 1960). Debido a una transgresión del Tournaisiense superior sobre el Devónico superior, se observa en el área de estudio una laguna importante que abarca a éste y a parte del Devónico medio. Todo este conjunto litológico está afectado por la orogenia Hercínica provocando un intenso plegamiento, anquimetamorfismo (Subías et al., 1999) y manifestaciones magmáticas (IGME, 1989).

En la segunda unidad, y en discordancia angular con las unidades Carboníferas, se encuentran las molasas posthercínicas de edad Estefaniense - Pérmico superior/Triásico, formadas por materiales detríticos azoicos de color rojo, caracterizados por la presencia de episodios volcánicos de naturaleza diversa. Este conjunto litológico está afectado por pliegues ONO-ESE con vergencia S (Bichot, 1986).

Descripción del yacimiento

La mineralización objeto de estudio está relacionada con un cabalgamiento de dirección E-O que, en general, constituye el contacto entre los materiales carbonatados carboníferos y los materiales detríticos del Pérmico y del Devónico inferior.

El yacimiento, que encaja en las calizas carboníferas, tiene morfología filoniana con una potencia de 3.5-4 m. y una corrida visible de 16.5 m. El filón, constituido principalmente por piritita y arsenopiritita, con dirección y buzamiento 150°, 54° NE, está afectado por numerosas fracturas de dirección N-S de tamaño centimétrico, rellenas por cuarzo y menas metálicas.

Las rocas carboníferas encajantes en contacto con la mineralización se encuentran recrystalizadas, originándose un nivel de calcita (\pm dolomita) espática blanca de unos 10 cm. de espesor en el hastial N, siendo este proceso mucho más atenuado en el hastial S. Asimismo, se observa la formación de cloritas diseminadas tanto en los hastiales carbonatados, como en las lutitas del Devónico inferior próximas al hastial S.

En contra de lo afirmado por otros autores (Lingen, 1960), no es la arsenopirita la mena más abundante sino la pirita. La arsenopirita tiende a desarrollarse en forma de cristales idiomorfos que muestran una marcada textura cataclástica debido principalmente a la intensa fracturación que la afecta. Se observan inclusiones de pirrotita, bismutinita, galenobismutinita, bismuto nativo y kobellita en los cristales de arsenopirita, disponiéndose en zonas donde las evidencias de recristalización/deformación son menores.

La pirita presenta, como característica principal, una acentuada anisotropía que, según Lingen (op. cit.), está provocada por una alta concentración de As en la pirita. Sin embargo, en los análisis de microsonda electrónica realizados, el contenido de As es siempre inferior a 0.2%, por lo que posiblemente la anisotropía de la pirita está provocada por la intensa deformación a la que ha sido sometida, dando así un marcado aspecto cataclástico. Hecho éste que queda perfectamente contrastado tras los ataques químicos realizados a cristales de pirita; en efecto, la existencia de contactos curvados y serrados, irregulares y estilolíticos indican disolución por presión, mientras que inclusiones de calcopirita con morfología lenticular definiendo límites de granos e intercrecimientos granulares desarrollando puntos triples evidencian procesos de recristalización dinámica. Por último, hay que destacar que también en pirita se observan inclusiones de pirrotita.

Las fracturas presentes en pirita y arsenopirita están rellenas por una asociación de calcopirita, tenantita rica en Bi, proustita, enargita, goethita y cuarzo.

Teniendo en cuenta la ausencia de minerales transparentes en las asociaciones dominadas por arsenopirita y pirita, y la ausencia de inclusiones adecuadas para su estudio en el cuarzo relacionado con las menas de cobre, vamos a realizar una aproximación a las condiciones de formación del yacimiento basándonos en la composición de arsenopirita y en los campos de estabilidad de algunos minerales. En el caso de la asociación arsenopirita-pirrotita-minerales de Bi, la ausencia de löllingita y la presencia de bismutinita, limitan el campo de estabilidad de arsenopirita, por lo que su relación As/S corresponde a un rango de temperaturas entre 475° y 550°C, aplicando el geotermómetro de Sharp et al. (1985). Si consideramos las diferentes estabildades térmicas (Craig y Scott, 1974) de la asociación de minerales de Cu-Ag-As, última etapa de formación de sulfuros, únicamente el punto de inversión enargita-luzonita nos permitiría limitar su temperatura de formación por encima de 300°C.

En resumen, la temperatura máxima para el inicio del depósito de los sulfuros sería de unos 550°C, mientras que la mínima no puede establecerse con precisión (superior a 300°C).

Bibliografía

- Bichot, F. (1986) These Univ. Bourdeaux III, 1-230.
 Craig, J.R. y Scott, S.D. (1974). Reviews in Mineralogy 1, CS1-CS110.
 IGME (1989) Mapa Geológico de España, 1:50.000, nº 145 (29-8), Sallent.
 Lingen, G.J. (1960) Geologie en Mijnbouw, 12, 729-736.
 Sharp, Z.D.; Essene, E.J.; Kelly, W.C. (1985). Canadian Mineralogist, 23, 517-534.
 Subías, I.; Yuste, A.; Fanlo, I.; Fernández-Nieto, C.; González López; J.M. (1999) Geologie in Mijnbouw, 78, 87-102

Este proyecto ha sido financiado por la D.G.A, proyecto P013/2000.

MINERALOGÍA, GRANULOMETRÍA Y PROPIEDADES TECNOLÓGICAS DE ARCILLAS DE LADRILLERÍA DE LA PROVINCIA DE ZARAGOZA

M. J. Mayayo¹, A. Yuste¹, B. Bauluz¹, L. Linares², C. Fernandez-Nieto¹ y J. M. González¹

¹ Dpto. Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza. ² Dpto. Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada.

En el presente trabajo se han estudiado la mineralogía, granulometría y composición química de catorce muestras de materiales arcillosos del Terciario de la cuenca del Ebro, utilizados para la fabricación de ladrillos en cuatro industrias ladrilleras de la provincia de Zaragoza de las zonas de Muel, Alagón, Mallén y Calatayud. Con estos materiales se fabricaron probetas por extrusión al vacío que fueron cocidas a 800, 900 y 1000°C, con el fin de determinar diversas propiedades tecnológicas.

En la Tabla 1 se recoge la mineralogía de las materias primas (DRX), su distribución granulométrica (fracciones arcilla, limo y arena), los valores de la plasticidad (índice de Pfefferkorn, IPF) y los valores de la contracción lineal de secado (Cls) de las probetas correspondientes. Las materias primas utilizadas corresponden, según la clasificación de Shepard (1954), a arcillas, arcillas limosas y arcillas arenosas. Mineralógicamente están constituidas por cuarzo e ilita, junto con porcentajes variables de calcita, dolomita y clorita y, como constituyentes minoritarios, se detectan yeso, caolinita y esmectita. La plasticidad de estos materiales es adecuada para su procesado por extrusión. Se ha observado que los valores del IPF están correlacionados con el contenido en cuarzo+feldespatos ($r=-0,91$) y con el contenido en fracción arcilla ($r=0,82$) y que la contracción lineal por secado presenta correlaciones poco significativas con el IPF ($r=0,52$), con el contenido en cuarzo + feldespatos ($r=-0,40$) y con el contenido en fracción arcilla ($r=0,40$), por lo que en el comportamiento de este parámetro deben influir también otros factores como por ejemplo la composición mineralógica de las fracciones finas.

Tabla 1: Mineralogía global y de la fracción arcilla, distribución granulométrica, índice de plasticidad de Pfefferkorn y contracción lineal de secado de los materiales estudiados (* : no determinado).

Muestra	Qz	Ftos	Cal	Dol	Ys	M.Ar	Ilita	Ka	Cl	Sm	>20 μ	20-2 μ	<2 μ	IPF	Cls
AC	38	<5	0	18	0	41	83	8	9	0	15,9	43,6	40,5	24,2	3,9
ACR	48	<5	0	9	0	40	74	5	12	9	17,4	49,3	33,3	23,0	4,5
ACM	64	7	0	11	0	18	85	6	9	0	16,7	54,0	29,3	19,8	2,4
ACN	35	9	0	10	0	46	86	5	9	0	1,9	56,7	41,4	30,4	7,6
CO	39	11	0	7	8	35	94	0	6	0	24,7	43,3	32,0	26,3	*
COAN	65	5	5	<5	0	21	91	<5	5	0	7,7	52,2	40,1	22,3	4,2
COAC	26	<5	0	14	5	52	75	0	15	10	3,5	49,9	46,5	34,3	3,0
COPI	61	0	0	0	0	39	94	<5	<5	0	53,0	27,8	19,3	23,5	3,8
BE	21	6	20	5	0	48	80	0	14	6	2,2	48,7	49,1	29,1	3,4
BEA1	17	8	23	6	0	46	77	0	15	8	0,2	43,5	56,3	33,5	5,6
BEA3	24	8	18	<5	0	46	89	0	11	0	1,1	51,2	47,7	28,6	4,4
CB	15	11	0	12	7	55	89	0	11	0	4,8	39,2	56,0	33,8	4,9
CBT	25	10	<5	19	0	43	87	0	13	0	0,9	53,2	45,9	30,5	5,9
CBV	9	7	0	21	12	51	80	0	12	8	7,6	37,8	54,6	36,3	6,4

Tras la cocción de las probetas a 800, 900 y 1000 °C se han determinado la pérdida de peso (Pp), la contracción lineal por cocción (Clc) y diferentes parámetros hídricos. En la

Tabla 2 se presentan los resultados de dichos ensayos correspondientes a las probetas fabricadas con los "todo uno" de cada una de las cuatro empresas. Se observa que tanto la pérdida de peso como la contracción lineal aumentan ligeramente con la temperatura de cocción. Las mayores pérdidas de peso las presentan las muestras con contenidos en carbonatos relativamente altos (BE), probablemente debido a que en estas muestras a la pérdida de peso producida por la deshidroxilación de los minerales de la arcilla se sumaría la pérdida del CO₂ resultante de la descomposición de los carbonatos. Por otra parte, las muestras BE y CB, que son las que han sufrido una mayor contracción lineal, presentan los mayores porcentajes en minerales de la arcilla. En estas muestras predomina la fracción <2 μ , mientras que en las muestras AC y CO predomina la fracción limo. Las diferencias mineralógicas y granulométricas serían la causa de la distinta respuesta a la cocción (Pp y Clc) que se observa entre ambos pares de muestras.

Los resultados de las pruebas hídricas revelan que con el incremento de la temperatura de cocción disminuye la absorción forzada (Af) y la porosidad total (Pt) y, en consecuencia, aumenta la densidad total, probablemente debido al desarrollo de vitrificación. Las cuatro muestras estudiadas se comportan de forma similar en los ensayos de absorción, si bien, AC y BE presentan una porosidad ligeramente más alta, quizá por la microfisuración producida por descomposición de los carbonatos. Por otra parte, las muestras CO y CB presentan valores negativos para la desorción (D), lo cual indica una pérdida de material, probablemente por la disolución de alguna fase (anhidrita?) durante el ensayo de absorción. Los valores del índice de interconexión de poros (Ax) aumentan con la temperatura de cocción en las muestras BE y CB, lo que indica una disminución en la conexión de los poros por el aumento de la vitrificación con la T. Las muestras AC y CO presentan menores valores para este índice lo que indicaría una mayor interconexión entre los poros que podría ser debida a los altos contenidos en cuarzo de estos materiales y a que presentan una granulometría más gruesa.

Tabla 2: Resultados de los ensayos de cocción, hídricos y porosimetría de intrusión de Hg.

Muestra	Clc	Pp	Af	Pt	Dt	D	Ax	R	As
AC800	0.02	9.02	21.11	36.66	1.74	5.15	1.62	0.20	10.80
AC900	0.03	9.42	20.89	36.79	1.76	3.42	1.02	0.27	14.59
AC1000	0.16	9.76	18.35	33.43	1.82	2.51	2.23	1.21	4.73
CO800	0.03	8.24	14.82	28.15	1.90	-1.03	1.77	0.24	16.58
CO900	0.10	8.46	13.90	26.78	1.93	-0.71	1.40	0.27	7.89
CO1000	0.10	8.78	13.78	26.54	1.93	-1.20	1.24	0.35	6.73
BE800	2.17	12.11	18.14	33.06	1.82	3.85	3.22	0.14	8.39
BE900	2.16	12.33	17.86	32.43	1.82	0.91	4.09	0.24	5.60
BE1000	2.29	12.35	17.83	32.72	1.84	-0.02	4.70	0.27	4.42
CB800	0.34	9.57	17.04	30.36	1.78	-1.59	1.89	0.09	7.19
CB900	0.94	10.07	13.33	25.23	1.89	-1.03	3.01	0.15	8.03
CB1000	1.46	11.52	11.29	21.77	1.93	-0.41	5.03	0.20	8.91

Mediante porosimetría de intrusión de Hg se han determinado el tamaño de los poros (R) y la superficie específica (As) (Tabla 2). Se observa en todas las muestras que, con el incremento de la temperatura de cocción, el tamaño de los poros aumenta y el rango de distribución se reduce. La superficie específica disminuye para CO y BE, mientras que las muestras AC y CB presentan un comportamiento errático para este parámetro. Las variaciones texturales se observan también en las imágenes de microscopía electrónica de barrido donde se aprecia que con el aumento de la temperatura disminuye el número de poros pero éstos aumentan de tamaño y se hacen más redondeados.

INFLUENCIA DE LA CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN SUSTANCIAS CON ACTIVIDAD BIOLÓGICO-FARMACÉUTICA: ESTUDIO MICROTERMOMÉTRICO

S. Morales¹ y C. Viseras²

¹ Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva, s/n. 18002. Granada.

² Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, Granada.

La microtermometría o “microscopía termo-óptica” es una técnica de uso cotidiano en la mayoría de los laboratorios dónde se realizan estudios de mineralogía y yacimientos minerales. De forma sucinta, dicha técnica permite observar con un microscopio óptico los cambios de fase que se producen en muestras minerales que se introducen en una cámara calentadora-refrigeradora instalada en la platina del microscopio. A este dispositivo es frecuente que se le adapte un sistema de captación de imágenes y un ordenador que permite el almacenamiento y posterior tratamiento de las mismas.

El uso más frecuente de la microscopía termo-óptica es el seguimiento microtermométrico de los cambios de fase inducidos en las inclusiones fluidas contenidas en los minerales transparentes. La información obtenida es de gran utilidad en la determinación de las condiciones genéticas de diferentes depósitos minerales. No obstante, una utilidad poco desarrollada de este dispositivo es su empleo en el campo de la cristalografía aplicada al estudio de cristales de naturaleza orgánica, que son de empleo cotidiano en la industria farmacéutica por corresponder con moléculas que presentan actividad biológica.

Los principios activos o fármacos son, por lo general, moléculas orgánicas que presentan grupos funcionales capaces de interactuar con receptores biológicos. La presencia de numerosos grupos funcionales en su estructura hace muy probable la formación de puentes de hidrogeno entre moléculas, lo que origina la posibilidad de distintos empaquetamientos para formar cristales, lo que hace que algunos principios activos puedan cristalizar de manera diferente en función de las condiciones de crecimiento. En consecuencia, es posible decir que el polimorfismo es un fenómeno habitual cuando se trata de cristales de principios activos.

Por otra parte, es relativamente frecuente que en la estructura de los principios activos entren a formar parte moléculas del solvente empleado en su obtención. Los correspondiente solvatos o hidratos (cuando el disolvente es agua) presentan asimismo distintas formas cristalinas.

El estudio de dichos cristales de naturaleza orgánica suele llevarse a cabo de forma combinada mediante un conjunto de técnicas que incluyen la difracción de rayos X (DRX) y la calorimetría diferencial de barrido (CDB). Sin embargo, el uso combinado de DRX y CBD no permite caracterizar otras propiedades de los cristales diferentes a la forma cristalina, y que también son de interés en la industria farmacéutica, como el hábito o el grado de cristalinidad, que pueden afectar a propiedades derivadas de gran importancia biofarmacéutica, como la velocidad de disolución, o farmacotécnica, como el flujo de un polvo constituido por agregados de estos cristales

Otra carencia que presenta el uso de DRX más CDB se refiere a los aspectos cinéticos de los procesos. Así por ejemplo, en trabajos anteriores (Viseras et al., 1995) se han puesto de manifiesto las diferencias en algunas propiedades fisicoquímicas (solubilidad, estabilidad química) que presentan algunas moléculas orgánicas con actividad biológica como resultado de cambios inducidos mediante procesos de calentamiento y enfriamiento. En este caso se pudo establecer que la solubilidad de distintos cristales del antifúngico ketoconazol, obtenidos por fusión y recristalización en distintas condiciones, variaba aún cuando se tratase de formas cristalinas iguales (Viseras et al., 1995; Apperley et al., 1999; Anwar et al., 1989; Hughes et al. 1997). Estas variaciones se asocian a diferencias de hábito y grado de cristalinidad, pero no fue posible, en cambio, determinar las condiciones precisas de temperatura en las que ocurren estos cambios, ya que el uso combinado de DRX y CDB no permite seguir con precisión los cambios inducidos por las variaciones de temperatura (Morales y Viseras, 1998). La microscopía termo-óptica permite, en cambio, seguir las modificaciones inducidas en los cristales de un fármaco de forma controlada a lo largo de un experimento.

El objetivo del trabajo consistió en establecer las correlaciones entre las determinaciones hechas empleando DSC (Mettler™, FP 85 mod.), DRX (PW1710, Phillips™) y TOM (Platina Linkam™ 600 THMSG-600; microscopio de luz polarizada y registro en video de las imágenes) y evaluar su aplicación conjunta en la caracterización del estado de cristales formados a partir de dos principios activos modelo (ketoconazol y diclofenac sódico).

Se deduce pues la eficacia del uso de la microscopía termo-óptica para la caracterización del estado y la tipología de los cristales, puesto que es una técnica capaz de dar respuesta a estos interrogantes por la facilidad que ofrece para variar de forma muy controlada tanto la temperatura como la velocidad de calentamiento y enfriamiento.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte del proyecto "Depósitos circum-mediterráneos de arcillas especiales: estudio genético, composicional y textural. Aplicaciones técnicas como soporte de sustancias con actividad biológico-farmacéutica" de la Dirección General de Enseñanza Superior e Investigación Científica (MEC).

Referencias

- Anwar, J., Tarling, S.E. and Barnes P. J. (1989) *Pharm. Sci.*, 78, 4, 337-342.
Apperley D. C., Fletton R. A., Harris R. K., Lancaster R. W., Tavener S. and Threfall T. L. (1999) *J. Pharm. Sci.*, 88, 12, 1275-1280.
Hughes D., Hursthouse M. B., Lancaster R. W. and Tavener S. J. (1997) *Pharm. Pharmacol.*, 49, S4, 20.
Morales, S y Viseras C. (1998) *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 6, 1, S47, 188.
Viseras, C., Ismail, I., Rodriguez-Galan, I. C., Cerezo, A. y Lopez-Galindo, A. (1995) *Thermochemica Acta*, 2319, 1-9

**ESTUDIO PREMILINAR DEL QUIMISMO DE LAS
MINERALIZACIONES DE Ag ASOCIADAS AL MAGMATISMO DEL
CRETACICO INFERIOR EN LA CORDILLERA DE LA COSTA DE LA
SERENA, CHILE ($\approx 29^{\circ}50'$ Lat. S).**

D. Morata⁽¹⁾ y S. Morales⁽²⁾

⁽¹⁾Departamento de Geología, Fac. Cs. Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. Plaza Ercilla 803, Santiago de Chile (Chile) (dmorata@cec.uchile.cl)

⁽²⁾Departamento de Mineralogía-Petrología. Fac. Ciencias, Universidad de Granada. Avda. Fuentenueva s/n. 18002, Granada, España (smorales@ugr.es)

El Cretácico Inferior en la Cordillera de la Costa de Chile conforma una estrecha banda de unos 30 km y 1200 km de longitud, en dirección N-S, desde las latitudes $25^{\circ}20'$ a los $35^{\circ}40'S$, con espesores promedio del orden de los 3 a 5 km. En general, la secuencia cretácica comienza con un miembro inferior, caracterizado por la presencia de rocas volcánicas ácidas depositadas en ambientes marinos, y un miembro superior dominado por lava básicas subaéreas y rocas sedimentarias intercaladas. Asociado a esta secuencia mesozoica se observan importantes depósitos estratoligados de Cu-(Ag) conocidos como "Mantos tipo Chile" (Maksaev y Zentilli, 2002)

En el sector de La Serena ($\approx 29^{\circ}50'$ Lat. S.), la secuencia cretácica está representada por la *Formación Arqueros* (≈ 1000 m de lavas andesíticas e intercalaciones de calizas), de edad Hauteriviano-Barremiano, la *Formación Quebrada Marquesa* (≈ 1500 m de andesitas, tobas y brechas y minoritarias intercalaciones sedimentarias) de edad Barremiano-Albiano y la *Formación Viñita*, del Cretácico Superior, constituida por ≈ 1400 m de secuencias de lavas y sedimentos clásticos continentales. Toda esta secuencia está intruida por numerosos plutones del Cretácico Superior. Las rocas volcánicas del Cretácico Inferior (en donde encajan las mineralizaciones estudiadas) son andesitas basálticas y andesitas, áltamente porfídicas, con fenocristales de plagioclasa cálcica ($An_{57-54}Ab_{40-42}Or_{3-4}$), clinopiroxeno ($Wo_{40}En_{43}Fs_{17}$), Ti-magnetita y cantidades accesorias de olivinos idiomórficos, completamente alterados. Una característica de estas lavas es la presencia de un metamorfismo de grado bajo a muy bajo, de carácter pervasivo y no deformativo, que se traduce en la albitización y sericitización parcial de los fenocristales de plagioclasa primarios, así como en la neoformación de minerales metamórficos en espacios abiertos de la roca (vacuolas y rellenando fracturas) así como en la matriz de éstas. Geoquímicamente, estas lavas presentan una gran homogeneidad composicional, con altos contenidos de Al_2O_3 y bajos valores de MgO, y afinidad calcoalcalina alta en potasio hacia shoshonítica. Los contenidos de elementos trazas muestran un típico patrón de lavas de arco, con enriquecimiento en elementos incompatibles tipo LILE y un sistemático empobrecimiento en los elementos tipo HFSE, con una marcada anomalía negativa de Nb-Ta. Los patrones de tierras raras son relativamente homogéneos, con relaciones $(La/Lu)_N < 10$ y las relaciones isotópicas iniciales $((^{87}Sr/^{86}Sr)_o \approx 0.7036, \epsilon Nd = +2.9 - +4.7$ y $(^{143}Nd/^{144}Nd)_o \approx 0.5127)$ indican una génesis de estos magmas en relación con un contexto geodinámico extensional en una cuenca de intra-arco atenuada (Morata & Aguirre, 2002).

En el sector de La Serena es posible diferenciar tres tipos de mineralizaciones (e.g. Oyarzun *et al.*, 1998):

- Mineralizaciones estratiformes de Mn, presentes en los niveles más altos de la Formación Arqueros, así como en la base de la Formación Quebrada Marquesa (Aguirre & Mehech, 1964)

- Mineralizaciones estratoligadas (“Mantos tipo Chile”) de Cu-(Ag), asociadas a tobas de lapilli con bitumen de la Formación Quebrada Marquesa (Boric, 1985; Makshev & Zentilli, 2002)
- Mineralizaciones filonianas de Ba-Ag que cortan la secuencia de lavas de la Formación Arqueros (Aguirre & Egert, 1965).

Los minerales de Ag objeto de este estudio aparecen asociados a los dos últimos tipos de mineralización. En el caso de las mineralizaciones de “Manto tipo Chile”, la plata aparece como elemento minoritario en la red de los cobres grises, los cuales se encuentran asociados a mineralizaciones de bornita, galena y calcopirita. La mineralización aparece diseminada en la roca volcánica, en filones frecuentemente bandeados o rellenando vacuolas y está asociada a la alteración hidrotermal de la roca volcánica. Estudios preliminares mediante SEM-EDX indican que en estas sulfosales existe un rango composicional entre tetradrita y tenanita y que el contenido en Ag puede llegar hasta el 2%.

Las mineralizaciones de Ba-Ag (que fueron explotadas hasta finales del s. XIX) aparecen a modo de filones de barita en donde es posible encontrar fases portadoras de Ag (Cucurella et al., 1991). El estudio que estamos realizando en este tipo de mineralizaciones ha permitido identificar mediante SEM-EDX la existencia de, al menos, cuatro variedades de Ag: Ag nativa, aleaciones de Ag-Hg, cloruros-(bromuros) de Ag y sulfuros de $Ag_{\pm}(Cu)$.

La presencia de estos tres tipos de mineralización en un área relativamente pequeña, junto al magmatismo básico, el desarrollo de un metamorfismo de grado bajo a muy bajo y la intrusión de cuerpos graníticos hace pensar en algún tipo de relación genética entre estos fenómenos. La presencia de bitumen en los depósitos estratoligados de “Manto tipo Chile” de Cu-(Ag) parece ser una característica en el transporte y precipitación del Cu (Wilson & Zentilli, 1999). Por otro lado, es común en estos tipos de depósitos la superposición de una alteración hidrotermal a un fenómeno de alteración regional de muy bajo grado. La restricción de estas mineralizaciones a rocas del Cretácico Inferior indica que éstas se desarrollaron en una etapa posterior al depósito de la *Formación Quebrada Marquesa*. Las condiciones de formación de las mineralizaciones de Ag deducidas a partir del estudio paragenético hacen pensar en una fluctuación de los fluidos mineralizadores entre condiciones oxidantes y reductoras a lo largo del proceso mineralizador.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del Proyecto DID de la Universidad de Chile I001-99/2, del Proyecto de Cooperación CSIC-Universidad de Chile CSIC/2001/02-0 y del proyecto BTE-2001-3308 (DGI del MCYT).

Referencias

- Aguirre, L. & Egert, E. (1965). Cuadrángulo Quebrada Marquesa, Provincia de Coquimbo. *Inst. Inv. Geol.*, escala 1:50.000, 92 pp.
- Aguirre, L. & Mehech, S. (1964). *Econ. Geol.*, 59, 428-442.
- Boric, R. (1985). *Rev. Geol. Chile*, 25-26, 57-75.
- Cucurella, J.; Flores, I. & Oyarzun, J. (1991). *Est. Geol.*, 47, 149-155.
- Makshev, V. & Zentilli, M. (2002). In: Porter, T.M. (Ed.), *Hydrothermal Iron Oxide Copper-Gold & Related deposits: A Global Perspective*, Vol. 2, PGC Publishing, Adelaide, pp. 185-205.
- Morata, D. & Aguirre, L. (2002). *Jour. South Amer. Earth Sc.*, (submitted).
- Oyarzun, R.; Ortega, L.; Sierra, J.; Lunar, R. & Oyarzun, J. (1998). *Mineral. Dep.*, 33, 547-559.
- Willson, N.S.F. & Zentilli, M. (1999). *Econ. Geol.*, 94, 1115-1136.

GENERACIÓN DE DIQUES COMPUESTOS POR FENÓMENOS DE ASIMILACIÓN Y METASOMATISMO EN LA BANDA METAMÓRFICA DE ARACENA (ZONA OSSA-MORENA)

I. A. Moreno-Ventas¹, J. C. Fernández Caliani¹, A. Miras² y A. Requena³

1) Dpto. de Geología, Universidad de Huelva, 21819-Palos de la Frontera (Huelva)

2) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Sevilla, Apdo. 553, 41071-Sevilla

3) Dpto. de Ingeniería Minera, Universidad de Huelva, 21819-Palos de la Frontera (Huelva)

La Banda Metamórfica de Aracena (BMA) es un estrecho cinturón metamórfico de alta temperatura y baja presión que recorre el borde meridional de la Zona Ossa-Morena (Bard, 1969). En el extremo occidental de la BMA existen cuerpos gabro-dioríticos de dimensiones kilométricas, uno de los cuales aparece encajado en mármoles, con un cortejo de diques compuestos asociados. Los diques compuestos son cuerpos intrusivos formados por una distribución heterogénea de distintas fácies ígneas, habitualmente de naturaleza máfica y félsica, que generalmente se interpretan en relación con procesos de mezcla de magmas (Didier y Barbarin, 1991). En este trabajo se describen las relaciones de campo y petrográficas de los diques compuestos encajados en los mármoles de alta temperatura de la BMA, con la finalidad de investigar los procesos de interacción entre fundidos máficos y rocas carbonatadas.

Los diques tienen una potencia métrica y están formados por distintas fácies, en cuanto a tamaño de grano y composición, que se distribuyen muy heterogéneamente formando bandas y bolsadas irregulares y de tamaños muy variables, con desarrollo de venas de unas fácies en otras. No obstante, las fácies con máficos hidratados tienden a ocupar los dominios internos del dique, y las fácies con máficos anhidros los dominios externos. Asimismo, las fácies de grano fino ocupan las zonas centrales y las de grano grueso las zonas más externas. Los contactos entre las fácies son de tipo magma-magma en su mayor parte, aunque también existe *back-veining*. La heterogeneidad que presentan los diques, en cuanto a mineralogía y tamaño de grano, también se observa a la escala de la lámina, donde la distribución de máficos, plagioclasas, cuarzo, feldespatos poiquilíticos, y nódulos de plagioclasa y diópsido puede ser muy irregular y en dominios. Esta tendencia en la distribución del tamaño de grano es contraria a la que se esperaría en un modelo típico de enfriamiento de un dique. Además, es frecuente que las fácies situadas en el borde del dique intruyan en las fácies del centro del dique, sugiriendo una secuencia de cristalización inversa a la que se produce en un modelo de enfriamiento simple. En el exterior de los diques, en contacto con el mármol, aparecen unas bandas de reacción metasomática que, en conjunto, definen un skarn con granate, wollastonita y diópsido. Durante la deformación plástica que siguió a la intrusión de los primeros diques, y con anterioridad a su completa cristalización, un proceso de boudinage originó unos glóbulos magmáticos que reaccionaron con el mármol encajante, dando lugar a una zonación metasomática similar.

Se han distinguido dos tipos de diques compuestos: I) con fácies de composición félsica y máfica; y II) con fácies graníticas de distinto tamaño de grano y contenido de máficos. Más detalladamente, los diques de tipo I y sus glóbulos correspondientes presentan fácies de distinto tamaño de grano con las siguientes litologías: 1) fácies oscuras: cuarzogabros hornbléndicos, dioritas con anfíbol y biotita, dioritas diopsídicas y biotíticas con anfíbol, dioritas con biotita y diópsido, y dioritas diopsídicas; 2) fácies granudas verdosas: cuarzodioritas diopsídicas, monzogranitos diopsídicos, sienogranitos diopsídicos, monzonitas

con biotita y diópsido, granodioritas diopsídicas, dioritas diopsídicas, sienitas diopsídicas, monzonitas diopsídicas, y melanomonzonitas diopsídicas; 3) fácies félsicas de grano grueso a muy grueso: sienogranitos diopsídicos, pegmatoides de cuarzo y diópsido; y 4) venas que atraviesan distintas fácies en el interior de los glóbulos: granitos de feldespato alcalino (ocasionalmente con texturas gráficas) y leucotonalitas. Además, las fácies oscuras están cortadas por fracturas rellenas de diópsido, en el centro, y diópsido, plagioclasa y titanita en el borde. El contacto de estas fracturas con las facies oscuras está marcado por una melanodiorita diopsídica. Por otro lado, los diques de tipo II presentan las siguientes fácies: 1) fácies de grano medio de granitos de feldespato alcalino con diópsido; 2) fácies de grano grueso a muy grueso (pegmatoides) de granitos de feldespato alcalino con diópsido, wollastonita y granate. Las fácies que aparecen en los diques de tipo II también están presentes en los diques de tipo I y en los glóbulos. Además, existe otro tipo de dique, no compuesto y posterior a los diques compuestos, constituido por leucotonalitas similares a las que aparecen dentro de los diques de tipo I y sus glóbulos asociados.

Las fácies descritas se interpretan como el registro de los procesos de asimilación que tuvieron lugar en la cámara magmática y en el propio dique durante su emplazamiento. Las reacciones de descarbonatación implicadas en los fenómenos de asimilación y metasomatismo produjeron un aumento de los contenidos de CO₂ en el magma, y por tanto de su fase vapor, induciendo así un aumento en el tamaño de grano durante la cristalización de las fácies granudas verdosas, que predominantemente ocupan las zonas más próximas a los contactos, tanto en los diques como en los glóbulos. Las fácies oscuras, con máficos hidratados, probablemente representan el magma original, mientras que el resto de las facies, y especialmente las granudas verdosas, son productos de los procesos de asimilación y metasomatismo.

En relación con estos procesos, en el fundido máfico original se produjeron los siguientes cambios mineralógicos: 1) desaparición de biotita y anfíbol (aunque existe blastesis de anfíbol asociada a una etapa de retrogradación post-magmática); 2) formación de diópsido; 3) formación de feldespato potásico; 4) consumo de plagioclasa; 5) formación de coronas ricas en anortita en torno a los cristales de plagioclasa; 6) saturación de sílice y formación de cuarzo; 7) formación de wollastonita; 8) formación de granate. Estos cambios mineralógicos se desarrollaron gradualmente, generando la secuencia de fácies magmáticas, característica de un proceso de asimilación, que se observa en los diques y glóbulos, los cuales a su vez reflejan los procesos que se estaban produciendo en la cámara magmática. Esta secuencia de fácies no es compatible con procesos de diferenciación ni de mezcla de magmas. La disminución de la actividad del agua por entrada de CO₂ induce una recombinación de los componentes del magma, en la que ya no se forman las fases máficas hidratadas, y en su lugar se produce la formación de nuevas fases máficas anhidras junto con el feldespato potásico, que recombina el K y el Al de la biotita.

Referencias

- Bard, J.P. (1969). Thèse d'Etat, Université de Montpellier, 398 pp.
 Didier J. y Barbarin B. -editores- (1991). *Enclaves and Granite Petrology*. Elsevier, 625 pp.

Agradecimientos

Este trabajo es una contribución al Proyecto PB98-0945 concedido por la DGESIC del MEC.

TEXTURAS DE METAMORFISMO DE IMPACTO EN CONDRITAS ORDINARIAS: APLICACIÓN A LAS CONDRITAS DE CAÑELLAS, OLMEDILLA DE ALARCÓN, RELIEGOS Y OLIVENZA

M. J. Muñoz-Espadas (1), J. Martínez-Frías (2) y R. Lunar (3)

(1) Departamento de Geología, Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC, José Gutiérrez Abascal 2, 28006 Madrid, España.

(2) Centro de Astrobiología, CSIC-INTA, Carretera de Torrejón a Ajalvir, 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid, España.

(3) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Avenida Complutense s/n, 28040 Madrid, España.

El término metamorfismo de impacto también se denomina metamorfismo de choque o "shock metamorphism" cuando se refiere a colisiones entre cuerpos asteroidales. Muchos meteoritos asteroidales están afectados por metamorfismo de impacto como consecuencia de las colisiones que afectaron a su cuerpo padre. El choque de dos cuerpos que viajan a velocidades de varios kilómetros por segundo produce inmensas presiones instantáneas, de hasta 75 y 90 GPa, que persisten durante sólo unos pocos segundos (Stöffler *et al.*, 1988), acompañadas de aumentos de la temperatura, que superan incluso los 1.000°C. Los meteoritos impactados experimentan intensas deformaciones en su estructura cristalina, y pueden llegar a fundir. Casi el 17% de las condritas caídas presentan claros efectos de este proceso, ya sea en forma de cambios texturales, por la aparición de minerales de alta presión (ringwoodita, majorita), de vidrio (maskelynita), o de venas de fundido. Para facilitar el estudio de estos procesos se utiliza una escala, desde S1 a S6 (Tabla 1), que permite clasificar las condritas en función de la intensidad de los efectos del metamorfismo de impacto, evaluados principalmente en lámina delgada sobre los olivinos, y menos frecuentemente sobre los ortopiroxenos y plagioclasas (Stöffler *et al.*, 1991; Scott *et al.*, 1992; Rubin *et al.*, 1997). El grado de choque será el mostrado por una fracción significativa de granos (al menos el 25%).

En este trabajo se ha determinado el grado de metamorfismo de impacto de tres condritas ordinarias españolas (Cañellas H4, Olmedilla de Alarcón H5, Reliegos L5), y se revisa la clasificación ya existente de una cuarta (Olivenza LL5). Estas condritas se seleccionaron por presentar "de visu" rasgos indicativos de que estuvieron sometidas a elevadas presiones en su formación. Así, Cañellas es una brecha de fragmentos, con textura clara-oscuro, atravesada, en algunas zonas, por venas oscuras de fundido (Casanova *et al.*, 1990). Olmedilla de Alarcón es también una brecha regolítica con textura clara-oscuro (McCoy *et al.*, 1990). Reliegos presenta pequeñas venas de fundido apreciables en lámina delgada. Olivenza ha sido descrita como una brecha de fragmentos, y ya había sido clasificada previamente en un nivel de metamorfismo de impacto S3 (Stöffler *et al.*, 1991).

En Cañellas, los cristales de olivino seleccionados presentan extinción ondulante, fracturas irregulares, abundantes fracturas planares, e incluso, aunque de forma muy minoritaria, se ha apreciado mosaicismo. Por ser las fracturas planares el rasgo más frecuentes de deformación en los cristales de olivino, a este meteorito le correspondería un grado de deformación por impacto de S3 (15-20 GPa). Los olivinos de Olmedilla de Alarcón muestran extinción ondulante en algunos cristales, fracturas irregulares y frecuentes fracturas planares, además de algunos cristales con mosaicismo y PDFs. Todos estos rasgos reflejarían un nivel de deformación por impacto de S3 (15-20 GPa). En Reliegos se han observado, aunque

escasamente, cristales de olivino con extinción ondulante, mientras que la mitad de los granos estudiados presentan fracturas planares, unos pocos muestran mosaicismo, frente a uno sólo en que se han detectado PDFs. Se observa también una vena de vidrio. Por todo ello corresponde clasificarla en un grado de deformación por impacto S4 (15-20 GPa). La clasificación previa de Olivenza en el grado de choque S3 (15-20 GPa), realizada por Stöffler (1991), se re-confirma en este trabajo, basándonos en la presencia de fracturas irregulares, y principalmente fracturas planares, como rasgos más frecuentes de deformación en los cristales de olivino. Se ha constatado la presencia de algunos granos con extinción ondulante, abundantes fracturas irregulares, y fracturas planares.

Tabla 1: Esquema de clasificación para el metamorfismo de choque en las condritas (De Stöffler *et al.* (1991) y Rubin *et al.* (1997)).

Intensidad	Efecto resultante de la presión de choque máxima.			Presión (GPa)*
	OLIVINO	PLAGIOCLASA	ORTOPIROXENO	
S1 (no afectada)	<i>Extinción óptica brusca, fracturas irregulares.</i>			<4-5
S2 (muy débil)	<i>Extinción ondulante, fracturas irregulares.</i>	<i>Extinción ondulante, fracturas irregulares.</i>	<i>Extinción ondulante, fracturas irregulares, algunas fracturas planares.</i>	5-10
S3 (débil)	<i>Fracturas planares, extinción ondulante, fracturas irregulares.</i>	Extinción ondulante.	<i>Lamelas de clinoenstatita según {100}, fracturas planares, extinción ondulante, fracturas irregulares.</i>	15-20
S4 (moderada)	<i>Mosaicismo débil, fracturas planares.</i>	Extinción ondulante, isotropía parcial, rasgos de deformación planar.	<i>Mosaicismo débil, maclado según {100}, fracturas planares.</i>	30-35
S5 (fuerte)	Mosaicismo intenso, fracturas planares, PDF	<i>Maskelynita.</i>	Mosaicismo intenso, fracturas planares	45-55
S6 (muy fuerte)	<i>Recristalización en estado sólido, ringwoodita, fusión.</i>	Fusión por choque.	<i>Majorita, fusión.</i>	75-90
Fusión por choque	Fusión total (brechas de fundido)			

El principal criterio para cada nivel está en cursiva.

*Para las condritas ordinarias.

PDF: rasgos de deformación planar, de 20 a 40 μm de longitud.

Mosaicismo: bajo el microscopio se aprecia el cristal con aspecto moteado o de mosaico durante la extinción.

Los dominios individuales son de unas pocas micras de tamaño y su orientación varía de 3 a 5°.

Maskelynita: vidrio diaplético de composición plagioclásica.

Referencias

- Casanova, I., Keil, K., Wieler, R., San Miguel, A. y King, E.A. (1990). *Meteoritics*, 25, 127-135.
- McCoy, T.J., Casanova, I., Keil, K. y Wieler, R. (1990). *Meteoritics*, 25, 77-79.
- Rubin, A.E., Keil, K. y Scott, E.R.D. (1997). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 847-858.
- Scott, E.R.D., Keil, K. y Stöffler, D. (1992). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 4281-4293.
- Stöffler, D., Keil, K. y Scott, E.R.D. (1991). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3845-3867.

MINERALOGY AND FLUIDS OF CANDO Pb-Ag MINE (NORTHERN PORTUGAL). SOME GENETIC CONSIDERATIONS

F. Noronha ⁽¹⁾, J. M. F. Ramos ⁽²⁾, M. A. Dória ⁽¹⁾ and R. Ramos ⁽¹⁾

⁽¹⁾GIMEF, Centro de Geologia Univ. Porto, Fac. Ciências, Praça Gomes Teixeira, 4099-002 Porto, Portugal. ⁽²⁾Instituto Geológico e Mineiro (IGM), Rua da Amieira, 4465-021 S. Mamede de Infesta, Matosinhos, Portugal.

The old mine of Cando is located immediately SE of Vila Cova (Vila Real-Trás-os-Montes) close to the ancient iron (magnetite) mine of Vila Cova.

In Cando mine, during the first half of the XX century a brecciated quartz vein was exploited, bearing macroscopically visible sulphides, essentially arsenopyrite, pyrite and Ag-bearing galena.

The main goal of this study is to improve the knowledge of the Pb-(Ag) vein mineralizations of Northern Portugal through the characterization of its geological context, mineralogy and genetic conditions.

The Cando mine area belongs to the autochthonous units of Central-Iberian Zone. The area comprises essentially metasedimentary rocks and granites of different types, syn-tectonic two-mica granite (Vila-Real granite) and post-tectonic biotite granite (Lamas do Olo granite), occurring to the north and east respectively. The mineralized vein crosscuts the Arenig formations. Nearby a thrust occurs, striking N130°E and dipping 30° SW, separating this formation from the "Complexo Xisto-Grauváquico" (Desejosa formation). The main foliation (S1) strikes from N120°E to N140°E dipping 30 to 40° NE. The effect of the thermal metamorphism, due to the emplacement of the two-mica granite, is not distinguishable from the regional metamorphism (Pereira, 1989). The maximum P-T conditions of the metamorphism are defined by the presence of andalusite and garnets within the autochthonous schistose rocks as well as in some metasedimentary country rocks enclaves within the Vila Real granite. This also supported by the andalusite-sillimanite and andalusite-cordierite assemblages.

The mineralization occurs in a brecciated quartz vein (chiefly on footwall), with a visible extension of 200 m, 50 cm mean thick, crosscutting S1 foliation. The mineralized quartz vein fills a fracture oriented NW-SE, parallel to the thrust, but dipping 45° NE. The ore minerals are essentially arsenopyrite, pyrite, and galena being quartz the main gangue mineral. The mineralogical and geochemical electron microprobe studies, allowed the further identification of sphalerite, chalcopyrite, pyrrhotite, hematite, violarite, freibergite, stephanite, pyrargyrite as hypogene mineral assemblage and ankerite, scorodite, covellite as secondary alteration products. The mineralogical and chemical analysis (Table 1) helps to establish a chronological depositional sequence composing of four main stages. *The first stage* (Ni,Co,As,Fe) is characterized by deposition of pyrrhotite, arsenopyrite I, pentlandite and some pyrite. *The second stage* (As,Fe,Zn,Cu) is characterized by arsenopyrite II, pyrite II, sphalerite I and chalcopyrite I. *The third stage* (Zn,Pb,Ag) contains sphalerite II, galena, freibergite, stephanite, pyrargyrite, pyrite, chalcopyrite. Secondary alteration products as Pb-sulphates, Cu-sulphides, Fe-arsenates and ankerite characterize the *late stage*.

As previously mentioned quartz is the main gangue mineral, usually brecciated, being almost always xenomorphic, rarely idiomorphic that happens when crystallized in small geodes. It occurs associated with almost all the observed minerals, sometimes infilling their fractures suggesting that the quartz started its deposition in the earliest vein stage and continued to precipitated until late stage of mineralization.

Table I

	As	S	Zn	Fe	Pb	Cu	Cd	Ag	Sb	Ni	Co
Arsenopyrite	44.0	21.0	0.1	35.3	nd	0	0	0	nd	0	nd
(Violarite)	0.1	40.8	0.1	17.3	nd	0.1	0	0.1	nd	31.0	5.8
Pyrrhotite	0	39.9	nd	59.4	nd	0.1	nd	nd	nd	nd	nd
Pyrite	0.5	53.5	0.1	45.8	nd	0	nd	nd	nd	0	0
Sphalerite I	0	32.4	58.8	7.2	nd	0.1	0.8	0	nd	0	nd
Chalcopyrite	0	35.3	nd	29.7	nd	34.0	nd	nd	nd	0	nd
Sphalerite II	0	31.4	67.1	1.2	nd	0.3	0.6	0	nd	0	nd
Galena	0	13.2	nd	0	86.0	0.1	0.1	0.1	nd	nd	nd
Pyrrargyrite	0.3	18.7	0	0	0	0	0	57.9	23.0	0	0.1
Stephanite	0.3	17.6	0	0	0	0	0	62.5	19.1	0	0
Freibergite	0.4	20.4	nd	4.8	3	16	nd	28.8	25.9	nd	nd

The fluid inclusion studies were carried out in two types of quartz, a clear quartz associated with arsenopyrite II (QII) and hyaline quartz spatially associated with galena (QIII). No microthermometric analyses have been made on the fluid inclusions in the earliest milky quartz (QI) due to small size and deformation. Microthermometric and microspectroscopic Raman studies revealed the presence of three fluid types: (1) aqueous-carbonic $H_2O-CO_2-CH_4-N_2-NaCl$; (2) aqueous fluids, low salinity $H_2O-NaCl$ (Lw_1) and (3) aqueous fluids with high salinity $H_2O-NaCl-CaCl_2$ (Lw_2).

The aqueous-carbonic fluids have been observed in primary fluid inclusions Lc-w type in QII, and as Lw-c in pseudosecondary fluid inclusions in QIII. All the fluid inclusions have two phases at room temperature with a degree of filling (Flw), varying from 0.50 to 0.70. The T_{m1} is in the range 10 to 14°C. Total homogenization (Th) occurs in the liquid phase ranging from 240 to 360°C (Lc-w) and 160 to 320°C (Lw-c) corresponding to the minimum trapping temperature of the fluids.

The Lw_1 fluids occur as planes of fluid inclusions (FIPs) and/or as clusters in all types of quartz. The salinity varies from 0.18 to 8.55 wt% NaCl eq. (Bodnar 1993). The Flw varies from 0.70 to 0.95. Th occurs in the liquid phase in the range 120 to 200°C. The later fluids Lw_2 have the highest salinity, 27.3 to 29.6 wt% eq. $CaCl_2$ (Goldstein & Reynolds, 1994) with T_e around -70°C. Th occurs in the liquid phase in the range 60 to 100°C.

We assume that the aqueous-carbonic fluids associated with earlier sulphides result from the interaction fluids/host rocks and the aqueous fluids related to galena represent superficial fluids and brines.

References

- Goldstein, R.H. & Reynolds, T.J. (1994). SEPM Short course 31.
 Pereira, E. (1989). Carta Geológica de Portugal à escala 1/50 000, Folha 10-A Celorico de Basto. Serv. Geol. Portugal, Lisboa.
 Bodnar, R. J. (1993). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57: 683-684.

COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DE LA CALCITA DE LAS FORMACIONES TOBÁCEAS DEL PARQUE NATURAL DEL MONASTERIO DE PIEDRA

Osácar Soriano, M.C.; Arenas Abad, C.; Auqué Sanz, L.; y Sancho Marcén, C.

Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza

Introducción

A lo largo del río Piedra, en la rama castellana de la Cordillera Ibérica, existe un desarrollo tobáceo importante, una de cuyas manifestaciones más espectaculares puede observarse en el Parque natural del Monasterio de Piedra. Allí se pueden distinguir varios niveles tobáceos que parecen corresponderse con los periodos cálidos del Pleistoceno superior y Holoceno. En la actualidad el proceso de formación sigue activo, por lo que constituye un laboratorio natural en el que pueden compararse el registro fósil con los precipitados actuales. El análisis de isótopos estables es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de estos procesos.

Metodología

Se han estudiado muestras tanto de las formaciones tobáceas fósiles como de las actuales. Para el muestreo de las tobas fósiles se han considerado diferentes facies sedimentarias distribuidas espacial y temporalmente. Para las muestras actuales se han escogido 5 puntos a lo largo del curso fluvial teniendo en cuenta las diferentes condiciones

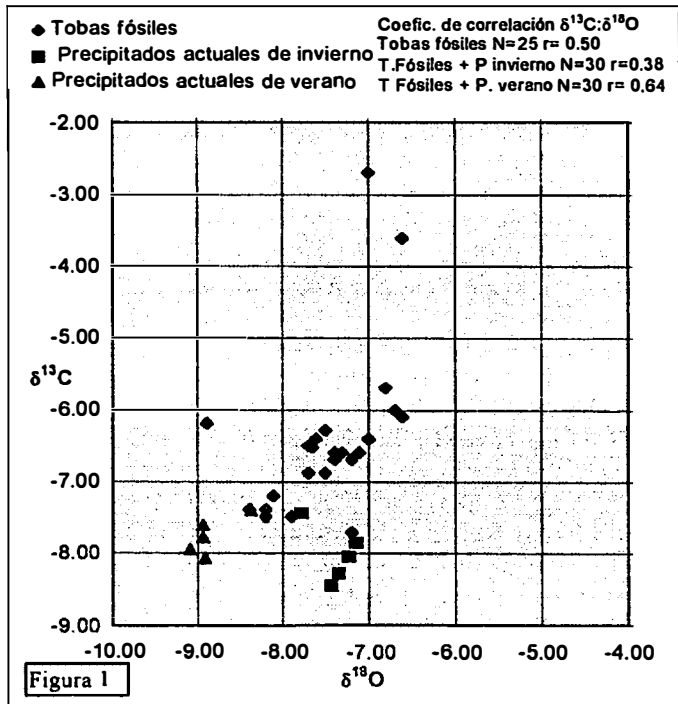
hidrodinámicas y la distribución de la vegetación; cada punto se muestreó en invierno y en verano (2001). La composición mineralógica de las muestras sólidas, comprobada por difracción de rayos X, era calcita baja en Mg, con trazas de cuarzo, tanto en las fósiles como en las recientes. Los análisis fueron realizados en el Servicio de análisis de Isótopos estables de la Universidad de Salamanca.

Geoquímica isotópica

Se han analizado $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de las tobas fósiles (N=25) y también de los

	Tobas fósiles N=25		Precipitados actuales N=10	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
MÁXIMO	-2.70	-6.60	-7.40	-7.15
MÍNIMO	-7.70	-8.90	-8.45	-9.10
MEDIA	-6.430	-7.470	-7.879	-8.121
DESV. TÍPICA	1.117	0.584	0.365	0.841

Tabla 1. Algunos parámetros estadísticos de los análisis de $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ PDB de las tobas fósiles y actuales del Monasterio de Piedra.



precipitados actuales (N=10). También se ha analizado $\delta^{18}\text{O}$ en el agua. Los valores obtenidos para los precipitados son similares a los de otras formaciones tobáceas españolas [1, 2]. El rango de $\delta^{13}\text{C}$ de las tobas fósiles corresponde a la calcita precipitada con influencia biológica variable en aguas continentales corrientes [3]. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ reflejan también la precipitación a partir de aguas meteóricas (Tabla 1 y Fig. 1). Los valores obtenidos para los precipitados actuales son similares a los de los fósiles aunque algo más ligeros, sobre todo en $\delta^{13}\text{C}$. Los precipitados de verano presentan también valores de $\delta^{18}\text{O}$ algo más bajos que los de invierno y las tobas fósiles, mientras que los de invierno están ligeramente empobrecidos en $\delta^{13}\text{C}$. Estas variaciones son coherentes con otros datos estacionales de depósitos semejantes [4].

En el conjunto de las tobas fósiles $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ presentan una covariación significativa. La adición a la población de los datos de los precipitados recientes de verano contribuye de manera positiva a la correlación mientras que los de invierno la hacen decrecer. Esto se puede atribuir a un fraccionamiento isotópico cinético producido, por ejemplo, por una desgasificación rápida [5].

Discusión de los resultados

Las tobas fósiles presentan un rango de variación relativamente amplio tanto de $\delta^{13}\text{C}$ como de $\delta^{18}\text{O}$. Esto puede corresponder a una variación de las condiciones de precipitación a lo largo del tiempo de formación del edificio tobáceo. En conjunto la tendencia de variación es más semejante a la del precipitado de verano.

El aumento de $\delta^{13}\text{C}$ en verano respecto al invierno es compatible con el aumento de la extracción biológica de ^{12}C del agua. Además, la desgasificación rápida debida al aumento de temperatura incrementaría la pérdida de ^{12}C y ^{16}O . No obstante, en aguas corrientes la magnitud de esta pérdida no se refleja totalmente en el precipitado por la continua renovación del agua.

La interpretación de $\delta^{18}\text{O}$ es problemática, ya que el oxígeno del precipitado puede proceder no sólo del agua de las precipitaciones sino de otras fuentes que incluyen el CO_2 atmosférico y el procedente de la disolución de calizas [6]. A partir del coeficiente de fraccionamiento del oxígeno entre agua y calcita, para la temperatura correspondiente a cada uno de los meses, y el valor de $\delta^{18}\text{O}$ del precipitado, se ha calculado $\delta^{18}\text{O}$ del agua para un fraccionamiento en equilibrio [7]. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ calculados para el agua son más ligeros que los medidos. La diferencia es mayor en verano que en invierno, lo que está en acuerdo con la mayor importancia del fraccionamiento cinético en verano.

Agradecimientos: Agradecemos a la dirección del Parque la autorización para la realización de este estudio. Este trabajo ha sido parcialmente financiado por dos proyectos de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza (años 1999 y 2001) y uno del M. C. y T. PB97-0882-C03-02.

- 1: Ordóñez, S.; García del Cura, M.A., Cañaveras, J.C., Hoyos, M.; Sánchez-Moral, S. y Sanz Rubio, E. (1995) VI Congreso Geoquímico de España, 1077-1085.
- 2: Andrews, J.R.; Pedley, M. & Dennis, P.F. (2000) *Sedimentology*, 47, 961-978.
- 3: Andrews, J.E.; Riding, R. & Dennis, P.F. (1993) *Sedimentology*, 40, 303-314.
- 4: Chafetz, H.S.; Utech, N.M. & Fitzmaurice, S.P. (1991) *J. Sedim. Petrol.*, 61 (6), 1015-1028.
- 5: Faure, G. (1991) *Inorganic Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey.
- 6: Macleod, G.; Fallick, A.E. & Hall, A.J. (1991) *Chem. Geol.*, 86, 335-343.
- 7: Hendy, C.H. (1971) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 801-824.

Media de los valores de $\delta^{18}\text{O}$	Calculado	Medido
Invierno (T=10°C)	-8.76	-8.46
Verano (T=15°C)	-9.04	-8.62

Tabla 2: comparación entre los valores de $\delta^{18}\text{O}$ medidos y calculados para el agua correspondiente a los precipitados actuales

RELACIÓN ENTRE MORFOLOGÍA Y CONTENIDO EN Sr DE LOS CRISTALES DE BARITINA DE PURROY (ZARAGOZA)

Osácar Soriano, M.C.¹; González Martínez, J.¹ y Pocoví Juan, A.²

1: Cristalografía y Mineralogía. 2: Geodinámica. Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza

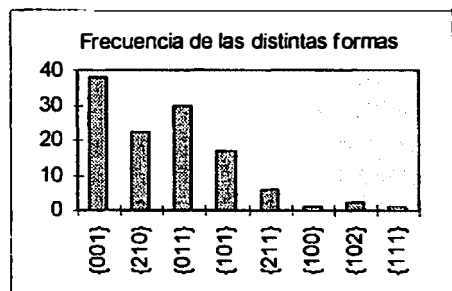
Introducción

La baritina es uno de los minerales sobre cuya morfología se han hecho mayor cantidad de estudios teóricos y experimentales. Hartmann aplica su teoría sobre los PBC a la estructura de la baritina y compara los resultados con la morfología determinada experimentalmente (Hartman & Strom, 1989). Otros estudios experimentales de síntesis de BaSO₄ relacionan la morfología final obtenida con las condiciones de crecimiento (Prieto et al., 1992). La distribución zonal de los elementos traza de la baritina, específicamente del contenido de Sr, es otro de los rasgos que ha sido también objeto de numerosos estudios en función de su relación con las condiciones de crecimiento; el amplio conocimiento existente sobre las características de la solución sólida BaSO₄ - SrSO₄ permite interpretar el patrón de la distribución de Ba-Sr en función de la existencia de distintos estadios de crecimiento.

En este trabajo se pretenden aplicar las relaciones establecidas entre la morfología cristalina y la zonación de Sr de la baritina natural de un depósito concreto, el de Purroy (Cordillera Ibérica), en el que existen tanto cristales con morfologías variadas y bien desarrolladas como cristales que han sufrido deformaciones y procesos de disolución y recristalización. Esta mineralización ya había sido objeto de un estudio previo de tipo general (Osácar et al., 1991). Se ha estudiado la morfología de un conjunto de cristales de baritina de tamaño centimétrico, procedentes de bolsas. Los contenidos de Sr se han determinado por microanálisis en el microscopio electrónico de barrido (SEM) sobre cristales orientados y texturas seleccionadas para intentar establecer la influencia de los procesos de deformación sobre dichos contenidos.

Morfología

Se estudiaron cerca de 40 cristales de baritina, procedentes de bolsas, de hasta 7 cm de longitud y 3 cm de grosor. La forma más frecuente y de mayor desarrollo es la {001}, que determina el hábito tabular. Le sigue en frecuencia la {011} y, con valores mucho menores, la {101} y {210}. Ocasionalmente aparecen otras caras como la {211}. Es destacable la relativamente baja frecuencia de {210} que aparece a menudo como exfoliación pero no como cara de crecimiento.



Análisis de Sr

Se han realizado análisis sobre dos tipos de cristales:

- * Cristales centimétricos, procedentes de bolsas, sobre los que se han realizado perfiles del contenido de Sr en distintas orientaciones. En este caso los contenidos en %SrSO₄ molar resultaron bajos (<2%); no se han observado variaciones significativas para distintos puntos dentro del mismo cristal.
- * Cristales de escala microscópica correspondientes a los tres tipos de aspectos más destacables presentes en la mineralización: agregados radiales, baritina masiva y baritina

cataclazada. En estos casos el %SrSO₄ molar oscila del 0 al 5%; aparecen variaciones en el contenido de Sr, pero con una distribución irregular, que puede estar influenciada por procesos de disolución y re-cristalización acaecidos posteriormente a la precipitación de la baritina.

En ninguno de los casos se ha observado un patrón de zonado concéntrico u oscilatorio semejante a los que aparecen en los trabajos experimentales sobre la solución sólida BaSO₄ - SrSO₄, ni que reprodujera las zonaciones obtenidas a escala centimétrica en los filones.

Discusión de los resultados

Tanto el hábito tabular como la morfología son similares a las de otros cristales de bari-tina de distintas localidades Hartman & Strom (1989). Las frecuencias de aparición de las dis-tintas caras son semejantes, aunque destaca la mayor importancia relativa de la forma {110} en los cristales de Purroy; por el contrario, la forma {210} tiene una importancia menor y no es tan ubicua. La frecuencia de {110} es difícil de explicar mediante los rasgos estructurales de la baritina, por lo que se suele atribuir a circunstancias del crecimiento, entre ellas a una alta so-bresaturación. Sin embargo esto no parece muy probable en este caso ya que la morfología es diferente de la que normalmente se atribuye a crecimiento en alta sobresaturación (Prieto et al., 1992)

La ausencia de zonados oscilatorios en los cristales indica una tasa de difusión mayor que la velocidad de crecimiento (Prieto et al., 1997). Además también es compatible con so-bresaturaciones bajas (Prieto et al., 1993).

Los valores de Sr no presentan zonación regular a la escala microscópica estudiada. Los valores mayores parecen corresponder a las zonas internas de los cristales; los valores me-nores a las zonas que han sufrido recristalizaciones posteriores. Existen dos posibilidades que permiten explicar este fenómeno:

- una reprecipitación a partir de un fluido procedente de la redisolución por presión a escala lo-cal; su composición sería la de la baritina disuelta, así que el contenido de Sr sería muy bajo;
- una redisolución diferencial del SrSO₄ que dejara una baritina empobrecida en Sr.

Los bajos contenidos de Sr de los cristales grandes de bolsas se pueden explicar atribuyendo su origen a fluidos procedentes de redisolución de baritina ya precipitada con un mayor contenido de Sr. La ausencia de zonados indicaría que la proporción Sr/Ba del fluido ha permanecido constante durante todo el crecimiento del cristal.

Tanto los datos de morfología como los de composición indican un crecimiento lento a partir de soluciones con bajo contenido en Sr y baja sobresaturación, cuya composición no ha sufrido variaciones importantes en el transcurso de la formación de los cristales individuales si-no sólo a la escala de formación del filón.

Agradecimientos: Los autores agradecen al Dr. D. Miguel Calvo y a D. Jesús Clemente el material cedido para este estudio. Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el pro-yecto PB97-0997.

- Hartman, P & Strom, C.S. (1989) *J. Crystal Growth*, 97, 502-512.
 L'Heureux, I. & Jamtveit, B. (2002) *Geoch. Cosmoch. Acta*, 66, 417-429.
 Osácar, M.C., Besteiro, J y Pocovi, A. (1991) *Acta Geol. Hisp.*, 26 (1), 1-15.
 Pina, C.M. & Putnis, A. (2002) *Geoch. Cosmoch. Acta*, 66, 185-192.
 Prieto, M.; Putnis, A. & Fernández-Díaz, L. (1992) *Min.Mag.*, 56, 587-598.
 Prieto, M.; Putnis, A & Fernández-Díaz, L. (1993) *Geol. Mag.*, 130, 289-299.
 Prieto, M.; Fernández-González, A.; Putnis, A & Fernández-Díaz, L. (1997) *Geochim. Cosmochim Acta*, 61, 3383-3397.

GEOLOGÍA Y MINERALOGÍA DE LOS DEPÓSITOS PERIDIAPÍRICOS DE Zn-Pb DE ORDUÑA Y MURGUÍA (CUENCA VASCO-CANTÁBRICA, PROV. DE ÁLAVA)

J. Perona², F. Grandia¹, À Canals¹, E. Cardellach², E. Maestro² y J. García³

(1)Dept. de CMDM. Facultat de Geologia. Universitat de Barcelona.

(2)Dept. de Geologia. Universitat Autònoma de Barcelona.

(3) Ente Vasco de Energía. Bilbao

En la cuenca Vasco-Cantábrica existe un conjunto de mineralizaciones de Zn-Pb asociadas a estructuras diapíricas de materiales Triásicos, las más importantes de las cuales se sitúan alrededor de los diapiros de Murguía y Orduña (provincia de Álava). A diferencia de otros tipos de depósitos tipo MVT de esta cuenca, las mineralizaciones peridiapíricas no han sido estudiadas en detalle, a pesar de constituir una fuente potencial importante de Zn y Pb. En este trabajo se presentan los primeros datos sobre la geología y mineralogía de las distintas tipologías de dichas concentraciones metálicas a partir de información recogida en los afloramientos y de sondeos proporcionados por EVE-Outokumpu Mínera.

A diferencia de la mayoría de mineralizaciones de Zn-Pb de la Cuenca Vasco-Cantábrica que encajan en dolomías de edad Aptiense, las asociadas a diapiros, lo hacen en dolomías Jurásicas, en la serie detrítica del Albiense (fm. Valmaseda) y en niveles lutíticos anóxicos del tránsito Cenomaniense-Turoniense. En base a dichos encajantes, se pueden distinguir las siguientes tipologías de depósitos:

- **Reemplazamientos en calizas y areniscas.** Son mineralizaciones de Zn-Pb-Fe, que aparecen reemplazando a los materiales de la serie detrítica de la fm Valmaseda (Albiense) en las localidades de Altube y Jugo. La paragénesis consiste en esfalerita, pirita, galena, calcita, dolomita y cuarzo. Se observa la presencia de bitúmenes, pero no se han encontrado criterios que permitan asociarlos al proceso mineralizante, a diferencia de otras tipologías.
- **Reemplazamientos y relleno de brechas.** Se trata de mineralizaciones de Zn-Pb-Ba asociadas a enclaves de dolomías jurásicas, emplazados alrededor de los contactos diapíricos, y localizadas en los indicios de ~~Aperregu~~, Jugo, Monteleón e Iturlum. La paragénesis está formada por esferita, pirita, galena, dolomita, calcita, cuarzo, barita y albita, además de bitumen.
- **Filones.** Están constituidos por barita, esfalerita y galena, junto con cantidades menores de pirita, calcita y cuarzo. Estos filones se hallan cortando las calizas del Turoniense inferior (Beluntza), y la serie detrítica del Albiense (Jugo).
- **Diseminaciones en arcillas negras.** Se trata de diseminaciones en las lutitas negras del evento anóxico correspondiente al tránsito Cenomaniense-Turoniense. La paragénesis está constituida por pirita y esfalerita, junto con galena, dolomita y calcita. La localidad tipo es la de Paúl. Es importante destacar que cortando los sedimentos subyacentes al nivel anóxico aparecen también filones con la misma paragénesis.

Las paragénesis de las diferentes tipologías se han determinado mediante el estudio de láminas delgadas en el microscopio petrográfico y de catodoluminiscencia. Ello ha permitido poner de manifiesto la presencia de dos generaciones sucesivas de esfalerita,

situar las distintas fases carbonatadas en cada uno de los estadios mineralizantes y establecer una correlación temporal entre los mismos.

Aunque sin haber observado la estructura típica descrita por Posey et al (1994) en los diapiros del Golfo de México, resulta interesante destacar la presencia de niveles carbonatados que resultan del reemplazamiento de evaporitas del diapiro especialmente en las proximidades de las mineralizaciones de Zn-Pb del indicio de Altube, y que han sido interpretados como un *cap-rock*.

Una característica de los depósitos peridiapíricos de la Cuenca Vasco-Cantábrica es que, a diferencia de los de tipo MVT de la misma cuenca, encajan en rocas de diferente naturaleza y edad, a pesar de su muy probable contemporaneidad. Ello parece indicar que el papel jugado por el diapirismo en la aparición de depósitos de Zn-Pb alrededor de los mismos ha sido el de canalizar los fluidos a lo largo de las estructuras peridiapíricas. Los fluidos circularían hacia los materiales encajantes permeables (areniscas de la fm. Valmaseda; brechas relacionadas con el emplazamiento de los diapiros...). La relación entre los sulfuros y la presencia de bitumen indica que la presencia de materia orgánica ha sido un factor determinante en la formación de algunos de los depósitos. Teniendo en cuenta además las similitudes que existen (tanto morfológicas como mineralógicas) con los yacimientos del N de Africa (Túnez y E de Argelia), las zonas peridiapíricas de la cuenca Vasco-Cantábrica constituyen un objetivo interesante de exploración.

BIBLIOGRAFÍA

Posey, H.H., Kyle, J.R. y Agee, W.N. (1994) En "Sediment Hosted Zn-Pb Ores"; Fontboté, L. Y Boni, M. (eds.) Spec. Publ. No. 10 Soc. Geol. Applied to Mineral Deposits. Springer-Verlag.

MICAS DE LA SERIE MOSCOVITA-LEPIDOLITA ASOCIADAS A PEGMATITAS DE KARIBIB (NAMIBIA)

A. Pesquera¹, E. Roda¹, P. Keller², and F. Fontan³

¹Departamento de Mineralogía y Petrología, Univ. País Vasco/EHU, Apdo. 644, E-48080 Bilbao, Spain.

²Institut für Mineralogie und Kristallchemie, Univ. Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart, Germany

³Laboratoire Cristallographie et Minéralogie, URA-067-Univ. Paul Sabatier de Toulouse, Allées Jules-Guesde 39, F-31400, Toulouse, France

Las micas estudiadas se encuentran asociadas a distintos cuerpos pegmatíticos pertenecientes al cinturón de Karibib, que se localiza en el sector sur de la zona central del orógeno Pan-Africano de Damara, en la región centro-occidental de Namibia. En esta zona, las pegmatitas encajan principalmente en mármoles dolomíticos de alta temperatura y baja presión, pertenecientes a la formación de Karibib, y en menor medida en esquistos de la formación de Kuiseb. Aunque de forma poco frecuente, también es posible observar pegmatitas encajando dentro de rocas graníticas pertenecientes al basamento (formación Abbabis), constituido por gneisses graníticos, de edad comprendida entre 1700 a 2000 Ma.

Las pegmatitas presentan generalmente una forma filoniana con un tamaño muy variable, desde 6 m de largo por 4 m de ancho de la pegmatita Okatjimukuju-III, hasta 350 m por 150 m, como es el caso de la pegmatita Karlsbrunn. La mayoría de los cuerpos pegmatíticos presentan una zonación interna bien desarrollada con núcleos de cuarzo prominentes. El grado de evolución es muy variable, desde pegmatitas estériles hasta pegmatitas enriquecidas en Li, Cs, Be, Sn, Nb y Ta, que han sido objeto de explotación minera.

En este trabajo se han seleccionado 36 muestras de micas representativas y asociadas a los doce cuerpos pegmatíticos más importantes del cinturón de Karibib, con objeto de evaluar sus variaciones químicas y su significado geológico. Para ello, además de las relaciones de campo y el estudio petrográfico, se han realizado análisis químicos por microsonda electrónica, ICP y absorción atómica en el caso del litio; así como estudios de Difracción de rayos-X y espectroscopia de infrarojos (FTIR).

La moscovita presenta cinco tipos petrográficos diferentes, algunos de los cuales son también típicos de la mica de litio: 1) moscovita "book", con láminas de tamaños que varían entre \approx 1 cm hasta $>$ 8 cm de lado; 2) textura "fishbone", en muestras de tamaño en general inferior al de la moscovita "book"; 3) intercrecimiento gráfico de moscovita con cuarzo, con cristales de mica de tamaño fino a intermedio ($<$ 2 cm); 4) formas en "V", donde dos grupos de láminas de mica se acuñan con un ángulo de \approx 60°; y, 5) moscovita de color gris oscuro con textura reniforme. Por su parte, la mica de litio, de color rosa a púrpura, además de poder aparecer con texturas "book" y reniforme, suele presentar textura "pencil", donde pequeñas escamas hexagonales a subredondeadas de mica rosa (0,5 - 1 cm) se superponen dando lugar a formas columnares, de hasta 8 cm de longitud.

El politipo de todas las moscovitas estudiadas, así como el de algunas micas intermedias, es el 2M1. En el caso de las micas más ricas en litio (términos intermedio a lepidolita), se observa una mezcla de dos politipos, el 2M1 y el 1M. La presencia de los dos politipos en estas muestras se puede explicar por la sustitución de Li^{VI} por Al^{VI} en posiciones octaédricas, lo que produce caracteres intermedios (mixed-forms) en estas micas de litio.

La composición química de estas micas se corresponde mayoritariamente con miembros de la serie moscovita-trilitionita, aunque algunas de las muestras analizadas muestran una composición de polilitionita. Es también destacable el enriquecimiento en Fe, y en menor medida, en Zn, que presentan algunas de las muestras, de manera que se observa una línea composicional intermedia entre las series moscovita-trilitionita y trilitionita-zinnwaldita. Por otra parte, existe una clara correlación positiva entre F y Li, lo que permite determinar los contenidos en Li de las muestras, a partir de los datos de F obtenidos por microsonda electrónica. También es buena la correlación negativa entre el Al y el F. De ello se deduce que la sustitución de Li^{VI} por Al^{VI} en posiciones octaédricas en las micas de litio, iría acompañado a su vez por un aumento en el contenido en F hacia el término lepidolítico.

Aunque existen diferentes tipos de pegmatitas en el cinturón de Karibib, desde cuerpos estériles hasta pegmatitas altamente evolucionadas, los datos recabados hasta el momento no permiten definir una clara zonación dentro del campo pegmatítico. Algunas pegmatitas presentan una secuencia evolutiva normal, con un aumento del grado de diferenciación hacia el núcleo, mientras que otros cuerpos muestran la superposición de distintas unidades que confieren una mayor complejidad a su historia.

SOBRE LA CINÉTICA DE LOS MECANISMOS DE CRECIMIENTO CRISTALINO EN SISTEMAS SOLUCION SÓLIDA-SOLUCIÓN ACUOSA

C. M. Pina¹, A. Putnis² y J. M. Astilleros García-Monge²

¹Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid. España.

²Institut für Mineralogie. Universität Münster. Corrensstrasse 24. D-48149. Alemania.

La cristalización de minerales a partir de soluciones acuosas es un fenómeno frecuentemente observado en la superficie de nuestro planeta. Salvo casos excepcionales, tanto los cristales formados como las soluciones mineralizadoras, presentan una variabilidad composicional más o menos amplia. Este hecho sugiere que muchos aspectos de la cristalización en ambientes exógenos – entre los que se puede mencionar, por ejemplo, las relaciones de composición entre la fase cristalina y la fase acuosa (coeficientes de distribución o reparto) o la influencia de la composición en el hábito de los cristales – pueden ser abordados desde la perspectiva de la teoría de los sistemas solución sólida-solución acuosa (SS-SA).

Aunque los fundamentos de la termodinámica del equilibrio de los sistemas SS-SA están relativamente bien establecidos (Lippmann, 1980; Glynn & Reardon, 1990), el efecto de la composición sobre la conducta de cristalización en este tipo de sistemas se presenta como un tema bastante inexplorado (Prieto et al., 1997; Astilleros, 2001). En particular, las relaciones observadas entre la variabilidad composicional de los sistemas SS-SA y la cinética de los diferentes mecanismos de crecimiento (nucleación bidimensional, crecimiento en espiral) carecen en la actualidad de una explicación teórica enteramente satisfactoria (Pina et al., 2000). Esta carencia podemos atribuirla a dos razones fundamentales. Por una parte, a la dificultad que plantea la evaluación del alejamiento del equilibrio (sobresaturación) en los sistemas SS-SA (Prieto et al. 1993; Astilleros et al., 2002) y, por otra, al enfoque tradicional que suele considerar los componentes minoritarios presentes en la solución acuosa como impurezas que perturban la cinética “normal” del crecimiento de cristales con composición pura.

En el trabajo que aquí se presenta, proponemos un modelo teórico basado en la generalización de las ecuaciones clásicas del crecimiento cristalino para el caso de la cristalización en sistemas SS-SA. Dicha generalización se ha llevado a cabo analizando en detalle los parámetros fundamentales que rigen las ecuaciones de crecimiento en espiral y por nucleación bidimensional (sobresaturación, energía libre interfacial, etc.) y considerándolos como funciones dobles de la composición del sólido y de la solución acuosa. Nuestro modelo combina de este modo las ideas de la teoría de los sistemas SS-SA con la teoría del crecimiento cristalino a partir de soluciones acuosas (O'Hara & Reid, 1973). Ello constituye un enfoque alternativo en el que no resulta necesario el concepto de impureza isomorfa, pues entre las variables del sistema se incluye la composición. La aplicación del modelo al caso concreto del crecimiento cristalino en el sistema (Ba,Sr)SO₄-H₂O produce resultados consistentes con nuestras observaciones previas de microscopía de fuerza atómica (Pina et al., 2000). En particular, las relaciones entre velocidades de crecimiento calculadas para el rango completo de composiciones de la solución sólida han permitido justificar teóricamente la variación de la sobresaturación transicional entre los dos mecanismos de crecimiento a sobresaturaciones bajas y moderadas (Pina et al., 2000).

Referencias

- Astilleros, J.M. (2001) Estudio integrado de la cristalización de soluciones sólidas no ideales: $(Ca,M)CO_3$ (M= Ba, Sr, Mn). Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Astilleros, J.M. Pina, C.M., Fernández-Díaz, L. and A. Putnis (2002) enviado a *Geochim.Cosmochim. Acta*
- Glynn, P.D. and Reardon, E.J. (1990) *American Journal of Science* 290, 164-201.
- Lippmann F. (1980) *N. Jb. Mineral. Abh.* 139 (1), 1-25.
- O'Hara M. and Reid, P.C.: "Modeling Crystal Growth Rates from solution" Prentice Hall Englewood Clifs (1973)
- Pina, C.M., Enders M. and Putnis A. (2000) *Chem. Geol.* 168, 195-210.
- Prieto M., Putnis A., and Fernández-Díaz L. (1993) *Geol. Mag.* 130, 289-299.
- Prieto M., Fernández-González A., Putnis A. and Fernández-Díaz L. (1997) *Geochim.Cosmochim. Acta* 61, No.16 , 3383-3397

ESTUDIO CRISTALOGRAFICO Y ESPECTROSCOPICO DEL COMPUESTO $[\text{Co}(\text{NCO})_2(\text{bpa})_2]$.

N. de la Pinta (2), M.G. Barandika (2), R. Cortés (2), M. K. Urriaga (1) y M. I. Arriortua (1)

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología y (2) Dpto. de Química Inorgánica, Facultad de Farmacia, Univ. del País Vasco/EHU, Apdo. 450, 01080-Vitoria, España

El estudio de nuevos sistemas magnéticos moleculares de dimensionalidad elevada, formados por compuestos de coordinación, ha captado una gran atención en los últimos años, por su interés intrínseco y por el posible establecimiento de correlaciones magneto-estructurales. Así, existe una relación entre las propiedades magnéticas de un material y sus características estructurales y químicas.

En los últimos años, se han realizado grandes esfuerzos para comprender las interacciones de intercambio que tienen lugar entre centros paramagnéticos en compuestos que van desde dímeros a compuestos 1-D, 2-D y 3-D. Aspectos tales como la identidad de los puentes intermetálicos, la distancia intermetálica, las distancias y ángulos de enlace de los ligandos que actúan a modo de puente intermetálico, son imprescindibles para la comprensión de las propiedades magnéticas.

Debido a la gran versatilidad que presenta el ligando orgánico bpa, nos propusimos la obtención de diferentes sistemas, todos ellos de cobalto, para poder observar su diferente comportamiento en función de la relación molar empleada. A su vez, nos resultó interesante estudiar también el comportamiento que presenta el ligando cianato en coordinación con el bpa. En este sentido, y con óptimos resultados se presenta en esta comunicación el compuesto.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, este trabajo ha sido encaminado a la preparación de un compuesto polinuclear de Co(II)-bpa-pseudohaluro, en concreto al complejo monodimensional de fórmula $[\text{Co}(\text{NCO})_2(\text{bpa})_2]$, bpa [1,2-di-(4piridil)etano]. Este compuesto cristaliza en el sistema monoclinico, C2/c, con $a=18.814(3)$, $b=9.945(3)$, $c=13.995(2)$, $\beta=107.77(1)$. La estructura del compuesto consiste en cadenas lineales que se extienden en la dirección [010] en las que los átomos metálicos están unidos por puentes dobles *gauche*-bpa situados en el plano ecuatorial de la esfera de coordinación octaédrica. En las posiciones axiales se encuentran dos grupos cianato terminales N-coordinados (Fig. 1).

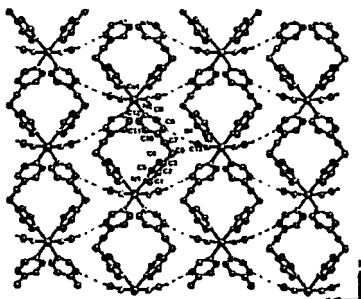


Figura 1. Empaquetamiento de las cadenas en los planos xy para el compuesto $[\text{Co}(\text{NCO})_2(\text{bpa})_2]$. Las líneas discontinuas representan enlaces de hidrógeno.

La distancia intermetálica a través de los grupos bpa es de 9.945 Å. Las cadenas $\text{Co}(\textit{gauche}\text{-bpa})_2\text{-Co}$ están conectadas en los planos xy (Figura 1) y en los planos yz (Figura 2) a través de enlaces de hidrógeno. En la figura 1 se muestran las cadenas lineales y su empaquetamiento en los planos xy. Los enlaces de hidrógeno intermoleculares más significativos en estos planos se producen entre el átomo de oxígeno de los grupos cianato y el C9 de los ligandos bpa. En los planos yz (Figura 2), las cadenas se unen mediante puentes de hidrógeno entre el C1 de los ligandos bpa y el N de los grupos cianato.

La distancia media de enlace Co-N_{bpa} (2.203(4) Å) resulta ligeramente mayor que la distancia Co-N_{NCO} (2.091(4) Å). Los ligandos cianato son prácticamente lineales ($\text{N-C-O}=178.9(6)^\circ$). El valor del ángulo de torsión $\text{py-C}_{\text{etano}}\text{-C}_{\text{etano}}\text{-py}$ para los ligandos bpa en esta estructura es de 71.17° .

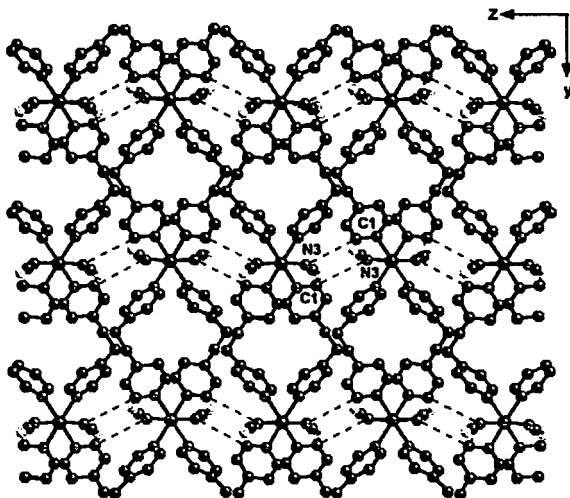


Figura 2. Empaquetamiento de las cadenas en los planos yz para el compuesto $[\text{Co}(\text{NCO})_2(\text{bpa})_2]$. Las líneas discontinuas representan enlaces de hidrógeno.

Las medidas de susceptibilidad magnética para el compuesto $[\text{Co}(\text{NCO})_2(\text{bpa})_2]$ indican la existencia de débiles interacciones antiferromagnéticas entre los iones metálicos.

CROMITITAS OFIOLÍTICAS EN CONDICIONES METAMÓRFICAS DE ALTA PRESIÓN: EL EJEMPLO DE TEHUITZINGO, COMPLEJO ACATLÁN, SUR DE MÉXICO

J. A. Proenza (1), F. Ortega-Gutiérrez (2), A. Camprubí (3), J. Tritlla (3), M. Elías-Herrera (2), M. Reyes-Salas (2) y J. Solé (2)

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

(2)Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán 04510, México, D.F., México.

(3)Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México. Carretera Qro.-S.L.P. km 15.5, Campus UNAM-Juriquilla, 76230 Santiago de Querétaro, Qro. México

Existe una extensa literatura sobre las condiciones de alteración de las cromitas (presentes en las cromititas y peridotitas) durante los procesos de reequilibrio subsólidos, alteración hidrotermal y metamorfismo de alto grado (facies de anfibolitas y granulitas). En cambio, disponemos de pocos datos sobre las condiciones de alteración de las cromitas bajo los efectos del metamorfismo de alta presión, y menos aún sobre el comportamiento de los elementos del grupo del platino (EGP) presentes en las cromititas. El complejo Acatlán (sur de México) alberga cuerpos de cromititas que han experimentado un metamorfismo de alta presión, siendo una localidad prometedora para investigar los efectos de este tipo de metamorfismo sobre la composición de la cromita y, en particular, sobre la distribución de EGP en las cromititas.

El complejo Acatlán forma parte del basamento paleozoico del terreno Mixteco. En este complejo se han reconocido dos unidades tectónicas principales. La unidad inferior consiste en una secuencia de rocas metasedimentarias (formaciones Cosoltepec, Chazumba y Magdalena), mientras que la unidad superior está compuesta por rocas ultramáficas y máficas eclogitizadas, rocas metasedimentarias silíceas y pelíticas (formación Xayacatlán), así como rocas graníticas y migmatitas (granitoides Esperanza). Este complejo ha sido interpretado como una zona de sutura (Ortega-Gutiérrez et al., 1999).

Las rocas ultramáficas presentes en el complejo Acatlán se han interpretado como rocas de afinidad ofiolítica, y presentan una completa transformación a serpentinitas. En estas serpentinitas se pueden reconocer varios estadios de serpentinización, aunque existe un predominio de la antigorita con respecto a la lizardita y al crisotilo. Otros minerales presentes son: tremolita, cloritas, fuchsita, stichtita y varias generaciones de carbonatos.

Estas rocas ultramáficas encajan cuerpos de cromititas, mínimamente explotados durante las décadas de 1950 y 60. Los cuerpos de cromititas son de pequeño tamaño y presentan mayoritariamente texturas masivas y cataclásticas. Todos los silicatos primarios han sido transformados a minerales del grupo de la serpentina y a cloritas (incluyendo clinocloro rico en Cr, hasta 7 % en peso de Cr_2O_3).

Los cristales primarios de cromita están reemplazados, en mayor o menor grado, por fases de alteración (principalmente ferricromita). A partir de una minuciosa inspección petrográfica se seleccionaron cristales de cromita libres de alteración para realizar los análisis de microsonda electrónica, y sólo los análisis realizados en el centro de estos cristales fueron utilizados en la interpretación petrogenética. Las cromitas ígneas primarias de Tehuitzingo presentan valores del #Cr [$\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$] entre 0.50 y 0.66 (esto supone unos contenidos en Cr_2O_3 entre 40 y 50.8 % en peso, y de Al_2O_3 entre 17.4 y 26.5 % en peso) y del #Mg [$\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$] entre 0.54 y 0.76. Los valores de Fe_2O_3 oscilan entre 2.28 y 4.0 % en peso, mientras que los contenidos en TiO_2 son normalmente inferiores a 0.18 % en peso. Estos

valores de TiO_2 son similares a los descritos en otras cromitas podiformes, los cuales no suelen sobrepasar el 0.25 % (Leblanc y Nicolas, 1992). Por otra parte, los valores de V_2O_3 , MnO , NiO y ZnO presentes en las cromitas de Tehuiztingo son extremadamente bajos, muchas veces por debajo del límite de detección de la microsonda.

Varias muestras de cromitas masivas con diferentes grados de alteración fueron escogidas para determinar sus contenidos de EGP (*Genalysis Laboratory Services Pty. Ltd. at Maddington, Western Australia*). La ΣEGP en las cromitas analizadas varía entre 102 y 303 ppb, siendo el Ru el elemento más abundante, con una concentración media de 58 ppb. Estas cromitas exhiben un patrón de EGP normalizado a los valores condriticos similares a los descritos en otras cromitas ofiolíticas. Este patrón se caracteriza por una pendiente negativa desde el grupo del Ir (IEGP: Os-Ir-Ru) al grupo del paladio (PEGP: Pt-Pd). La porción de la curva correspondiente al grupo del Ir es relativamente variable, asociada a variaciones en las proporciones de laurita-erlichmanita ($\text{RuS}_2\text{-OsS}_2$) y de aleaciones de Ru-Os-Ir. Asimismo las cromitas presentan valores muy bajos de la relación Pd/Ir (media = 0.22). Los contenidos de Au son también muy bajos (< 6 ppb). De manera general, no se observan diferencias significativas entre la morfología de los patrones normalizados a condritos y el grado de alteración de las cromitas.

La composición en elementos mayores de las cromitas y los patrones de EGP de las cromitas de Tehuiztingo se corresponden con típicas cromitas ofiolíticas. Los valores de #Cr y TiO_2 son similares a las cromitas presentes en el distrito de Sagua de Tánamo en Cuba oriental (Proenza et al., 1999), y representan composiciones intermedias entre cromitas cristalizadas a partir de magmas tipo MORB y boniniticos. Teniendo en cuenta la composición del magma en equilibrio con la cromita, y que los depósitos de cromita son un rasgo característico de las ofiolitas de zona de suprasubducción, las cromitas de Tehuiztingo pueden haber sido formadas en un manto litosférico debajo de una cuenca de *back arc* inmadura.

La correspondencia entre los patrones de EGP de las cromitas de Tehuiztingo con otras cromitas ofiolíticas no metamorizadas (ej: Leblanc, 1991) indica que la distribución de EGP está controlada por la cromita ígnea primaria, más que por las fases de alteración. Un resultado similar fue encontrado en las cromitas estratiformes del complejo máfico/ultramáfico de Ipanema en Brasil (Angeli et al., 2001) el cual ha experimentado un metamorfismo de alto grado. En conclusión, nuestros datos sugieren que las cromitas ofiolíticas no sufren una importante redistribución de los EGP durante el metamorfismo de alta presión.

Referencias:

- Angeli, N., Fleet, M.E., Thibault, Y., Candia, M.A.F. (2001). *Mineralogy and Petrology*, 71, 173-194.
- Leblanc, M. (1991). En: Peters, T.J., Nicolas, A. y Coleman, R.G. (eds.), *Ophiolite Genesis and Evolution of Oceanic Lithosphere* Kluwer Academic. Publ., Dordrecht: 231-260.
- Leblanc, M., Nicolas, A. (1992). *Chronique de Recherche Minière*, 507, 3-25.
- Ortega-Gutiérrez, F., Elías-Herrera, M., Reyes-Salas, M., Macías-Romo, C., López, R. (1999). *Geology*, 27, 719-722.
- Proenza, J., Gervilla, F., Melgarejo, J.C. y Bodinier, J.L. (1999). *Econ. Geol.*, 94, 547-566.

METAMORPHIC EVOLUTION OF THE BETIC OPHIOLITIC ASSOCIATION: COMPARISON WITH THE ALPINE-APENNINIC OPHIOLITES

E. Puga⁽¹⁾, A. Díaz de Federico⁽²⁾ and J. M. Nieto⁽³⁾

- (1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR). Fac. Ciencias. Univ. Granada.
 (2) Dpto. Mineralogía y Petrología. Fac. Ciencias. Univ. Granada. 18002 Granada.
 (3) Dpto. Geología. Univ. Huelva. 21071 Huelva.

The Betic Ophiolitic Association (BOA), cropping out within the Mulhacén Complex (Betic Cordillera), is made up of numerous metre- to kilometre-sized lenses of mafic and/or ultramafic and meta-sedimentary rocks, which derive (according to available petrological, geochemical and geochronological data) from a Mesozoic oceanic lithosphere (Puga et al., 1989, 1995, 1999, 2002a, b).

TABLE 1.- SEQUENCE OF PETROGENETIC PROCESSES ORIGINATING THE DIFFERENT METAMORPHIC LITHOTYPES COMPOSING THE BOA

Metamorphic event and probable time stage	Process and metamorphic facies	Rock types			
		Iherzolitic ultramafites and clinopyroxenites		Dolerite dykes, basalts and gabbros	
		UM-1	UM-2	B-1	B-2
Upper Jurassic Ocean-floor metamorphism and metasomatism	Serpentinization Chloritization Rodingitization Amphibolitization	Slightly serpentinized Iherzolites	Cl-bearing serpentinite and chlorite rocks with scarce Cl relics	Metabasic rocks	Rodingites
Late Cretaceous- Paleocene Eo-Alpine event	Eclogite facies	Ti-Chm-Cl bearing meta-Iherzolites	Spinelifer-like secondary harzburgites	Eclogites	Meta- rodingites
Eocene- Late-Oligocene Meso-Alpine event	Ab-Ep amphibolite facies. Continental serpentinization	Cpx-bearing serpentinites with Chl and Tr	Atg-T-Chl bearing secondary harzburgites	Partly amphibolitized eclogites	Meta- rodingites

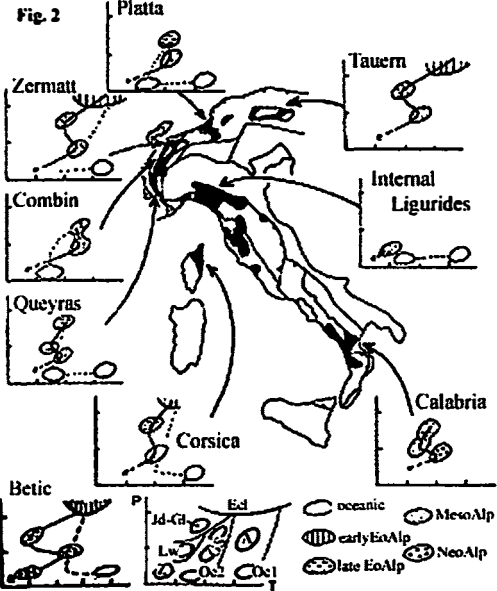
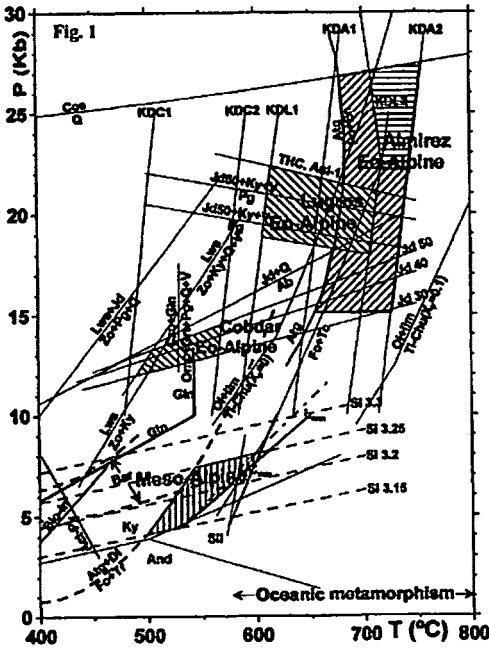
Table 1 shows the main ultramafic and basic lithotypes of the BOA and their differential evolution from the pre-alpine oceanic floor stage to the Alpine orogenic processes, which is constrained by the different degree of oceanic metasomatism affecting the igneous lithotypes. In UM-1 and B-1 columns are represented the metamorphic evolutions corresponding, respectively, to ultramafic and basic lithotypes which were slightly affected by metasomatism during the oceanic stage, whereas UM-2 and B-2 columns would correspond to other portions of the same lithotypes severely metasomatized before the Alpine metamorphism.

The metasomatism in oceanic-floor metamorphic conditions originated: a) the first serpentinization stage in the primary Iherzolites and the concomitant and complementary rodingitization of their hosted dolerite dykes (Puga et al., 1999); b) a high-gradient amphibolite to greenschists assemblage in volcanic and plutonic lithotypes (Puga et al., 2002b). The eo-Alpine metamorphic event evolved from eclogite facies conditions, originated during a first intra-oceanic subduction process, to a retrograde glaucophane-schists facies due to the quick exhumation of a little part of the subducted lithosphere. The meso-alpine event was originated by a second intra-continental subduction to collisional process which developed Ab-Ep-amphibolite facies conditions during the metamorphic climax and was followed by a retrogression stage, in greenschists facies conditions, originated by quick exhumation during a neo-Alpine early-Miocene stage (Puga et al., 1999, 2000, 2002a).

In Fig. 1 the estimated climax conditions corresponding to the different parageneses developed during the oceanic, eo-Alpine and meso-Alpine events both in the BOA mafic and ultramafic rocks have been represented. The P-T conditions attained during the eo-Alpine event were higher in the western zone of the BOA (Lugros area) than in the eastern zone (Córdoba area) (Cf. Puga et al., 2000); whereas the stability field deduced for the eo-Alpine ultramafic assemblages (Almirez area), which lowest T limit is given by the reaction $Atg = Fo+En$, vary following different authors from the upper right horizontal ruled field to the upper right inclined ruled field (Cf. Puga et al., 1999).

Petrogenetic and age similarities between the BOA and the Alpine-Apeninic ophiolites (Desmons, 1989; Puga et al., 1989, 1995, 2002), as well as palaeogeographic reconstructions of the Tethys and Atlantic Oceans for the Mesozoic (Lemoine et al., 1987), suggest that the Betic Ophiolites may have originated along the oceanic junction existing during the Jurassic between these two oceans (Fig. 2 in Lemoine et al., op. cit.). This oceanic zone was strongly affected by strike-slip transform faults similarly to the zone from which de Central Alps ophiolites derive.

Fig. 2 schematically shows the metamorphic evolution in different ophiolitic units of the Alpine-Apeninic belt according to Desmons (1989). In the lower left corner has been represented a schema of the metamorphic evolution of the BOA, which shows the highest similarities existing between these ophiolites and those from the Western and Central Alps than with those from the Apennines in which the eclogite facies was not developed.



References

Desmons, J. (1989) *Chem. Geol.*, 77, 229-250.
 Lemoine, M., Tricart, P. & Boillot, G. (1987) *Geology*, 15, 622-625.
 Puga, E., Díaz de Federico, A., Bargossi, G.M. & Morten, L. (1989) *Geodin. Acta*, 3, 17-36.
 ----, ----, & Demant A. (1995) *Terra Nova*, 7, 31-43.
 ----, Nieto, J.M., Díaz de Federico, A., Bodinier, J.L. & Morten, L. (1999) *Lithos*, 49, 23-56.
 ----, Díaz de Federico, A. & Nieto, J.M. (2002a) *Geodin. Acta*, 15, 23-43.
 ----, Ruiz Cruz, M.D. & Díaz de Federico, A. (2002b) *Canadian Mineralogist*, 40, 1, 200-217.

EVOLUCIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE LA PEGMATITA GRANÍTICA DE ELEMENTOS-RAROS DE PINILLA DE FERMOSELLE (ZAMORA)

E. Roda¹, A. Pesquera¹, P. P. Gil¹, J. Torres-Ruiz², y F. Fontan³

¹Departamento de Mineralogía y Petrología, Univ. País Vasco/EHU, Apdo. 644, E-48080 Bilbao, Spain.

²Departamento de Mineralogía y Petrología, Univ. Granada, E-18002 Granada, Spain.

³Laboratoire Cristallographie et Minéralogie, URA-067-Univ. Paul Sabatier de Toulouse, Allées Jules-Guesde 39, F-31400, Toulouse, France

La pegmatita granítica de elementos raros estudiada se localiza entre el granito hercínico, peraluminico, de dos micas, de Pinilla de Fermoselle y las rocas metamórficas del Complejo Esquisto-grauváquico. Este cuerpo pegmatítico constituye una cúpula sobre el leucogranito, de manera que dentro de la pegmatita se puede observar una completa evolución desde el contacto con dicho cuerpo granítico, hasta las corneanas de la roca encajante, de manera que se desarrolla la siguiente secuencia:

(1) Zona de borde inferior, en contacto con el granito, compuesta principalmente por feldespato potásico, cuarzo, moscovita, albita y biotita, con turmalina subordinada. El tamaño de grano varía desde medio hasta muy grueso (0,5-10cm). En esta zona son comunes los intercrecimientos gráficos de cuarzo y feldespato potásico. En algunas zonas es posible observar una reducción en el tamaño de grano hacia el contacto con el granito.

(2) Zona intermedia, donde aparecen nódulos centimétricos de fosfatos de Fe-Mn. Aquí, los principales componentes son el cuarzo y la moscovita, aunque también son comunes la albita y la turmalina.

(3) Zona de borde superior, la más estrecha de ellas, en contacto con las corneanas. Consiste principalmente en cuarzo, micas de la serie moscovita-lepidolita, albita y feldespato potásico, con turmalina de litio como minoritario. Como minerales accesorios encontramos ambligonita, casiterita, berilo, circón y apatito.

En este trabajo, se han estudiado la mineralogía y quimismo de las diferentes zonas, con objeto de establecer la evolución interna de este cuerpo pegmatítico. Algunos de los minerales, tales como micas, turmalina y feldespato están presentes en todas las zonas. El análisis químico de estas fases revela un incremento en el contenido en Li, Rb y Cs hacia las corneanas encajantes, con un descenso simultáneo de la razón K/Rb. Tal es el caso de la mica. En la zona de la pegmatita más cercana al granito, la moscovita es la mica más común, coexistiendo con biotita. Por el contrario, en la zona más cercana a la roca de caja, la lepidolita es abundante, coexistiendo con moscovita, mientras que la biotita es escasa. La turmalina también presenta una evolución similar. El chorlo es muy común en las zonas más cercanas al leucogranito, mientras que la elbaita rosa coexiste con lepidolita en la facies más evolucionada, cerca de las corneanas. Esta distribución mineral es consistente con un modelo de cristalización fraccionada a partir de composiciones similares a las del leucogranito, para dar lugar a composiciones propias de una pegmatita de elementos-raros. Además, la presencia de una facies pegmatítica caracterizada por la abundancia de fosfatos de Fe-Mn en una zona

situada entre la facies estéril (cerca del granito) y la más evolucionada (cerca de la roca encajante), se correlaciona con la secuencia comúnmente aceptada para los campos pegmatíticos relacionados con granitos.

EVOLUCIÓN QUÍMICA DE LAS FASES VERMICULÍTICAS EN METACLASTITAS DE LA ZONA DE MÁLAGA (CORDILLERA BÉTICA)

M. D. Ruiz Cruz y F. Franco

Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga

Introducción

En materiales Ordovícico-Devónicos del Complejo Maláguide son comunes las fases "vermiculíticas", que incluyen minerales interestratificados mica/clorita, minerales interestratificados 1:1 clorita/vermiculita y vermiculita (o biotita de baja carga, hidratada) (Ruiz Cruz, 1999, 2001). En su primera aparición, las fases "vermiculíticas" coexisten con clorita e illita con índices de cristalinidad del orden de 0.45. En las rocas Ordovícicas más profundas, las fases "vermiculíticas" coexisten con cloritoide, paragonita o granate y las micas asociadas presentan un índice de cristalinidad de 0.23.

El Paleozoico más inferior (y probable Precámbrico) en la zona de Málaga muestra un mayor grado metamórfico y se ha incluido dentro de la Unidad de Benamocarra. El estudio de metaclastitas de esta Unidad también revela la presencia de fases "vermiculíticas", que evolucionan hacia biotita.

En este trabajo se analiza la evolución química de estas fases trioctaédricas, en función del grado metamórfico.

Materiales y métodos

A partir de un estudio previo de numerosas muestras pertenecientes al Paleozoico inferior del Complejo Maláguide y a la Unidad de Benamocarra, se seleccionaron tres muestras para este estudio, una de ellas (N-4A) perteneciente al Complejo Maláguide y otras dos (N-5A y N-6A) pertenecientes a la Unidad de Benamocarra.

Las muestras se estudiaron mediante fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD), microsonda electrónica (EMPA) y microscopía electrónica de transmisión (TEM/AEM), aunque en este trabajo sólo se exponen los resultados obtenidos mediante EMPA.

Resultados y discusión

La mineralogía de estas muestras viene caracterizada por la asociación cuarzo + plagioclasa + granate + moscovita + "vermiculita" ± clorita. Además, s muestra N-5A y N-6A contienen andalucita. Los datos texturales y mineralógicos indican un metamorfismo creciente en el sentido N-4A → N-5A → N-6A. Las fases "vermiculíticas" aparecen, en las muestras N-4A y N-5A como láminas cortas (entre 0.05 y 0.2 mm), paralelas a la esquistosidad S_1 . En la muestra N-6A, estas fases muestran características ópticas muy próximas a biotita y forman láminas del orden de 1mm de largo, intercrecidas con moscovita.

Los datos químicos obtenidos a partir de microsonda electrónica son uniformes para las distintas fases minerales, dentro de cada muestra, excepto para las fases "vermiculíticas" (Fig. 1). La mayor variabilidad química afecta al contenido en SiO_2 , que se sitúa entre 26 y 32 % en la muestra N-4A, entre 34 y 38% en la muestra N-5A y muestra un intervalo composicional mucho más amplio (26-38%) en la muestra N-6A. Algunos de los análisis obtenidos para estas fases en

la muestra N-4A dan lugar a fórmulas muy próximas a clorita, en tanto que los análisis con mayor contenido en SiO_2 de la muestra N-6A son muy próximos a biotita. Sólo el TiO_2 y la suma $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ correlacionan positivamente con SiO_2 . La correlación positiva entre SiO_2 y $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ se debe fundamentalmente a la variación de K_2O , y en menor medida a la variación de Na_2O . El FeO muestra una clara correlación negativa con el SiO_2 mientras que MgO y MnO muestran una correlación negativa menos clara con SiO_2 . El contenido en Al_2O_3 no muestra, en cambio una tendencia definida.

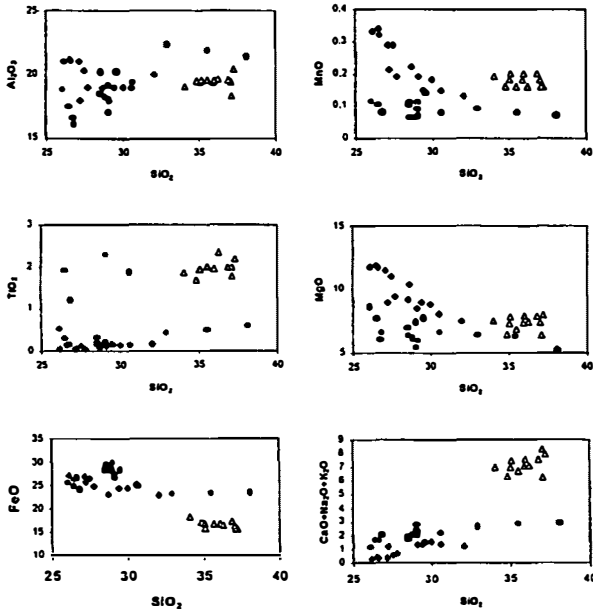


Figura 1.- Variaciones químicas significativas para las fases "vermiculíticas". Círculos: Muestra N-4A; rombos: muestra N-5A; triángulos: N-6.

Los datos obtenidos mediante microsonda electrónica indican, en conjunto, que el campo composicional de las fases "vermiculíticas" se extiende desde el campo propio de las cloritas al de las biotitas, aunque de forma discontinua, ya que tanto el contenido en SiO_2 como el contenido en $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ muestran varios máximos bien definidos de densidad de puntos.

Referencias

- Ruiz Cruz, M.D. (1999) *Eur. J. Mineral.*, 11, 533-548.
 Ruiz Cruz, M.D. (2001) *Clay Miner.*, 36, 307-324.

CONDICIONES P-T DE ESTABILIDAD DE LAS FASES VERMICULÍTICAS EN METACLASTITAS DE LA ZONA DE MÁLAGA (CORDILLERA BÉTICA)

¹M. D. Ruiz Cruz y ²J. M. Nieto

¹Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga.

²Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva.

Introducción

Fases con características ópticas similares a las “vermiculitas metamórficas” son comunes en materiales Ordovício-Devónicos del Complejo Maláguide así como en la Unidad de Benamocarra (considerada como transicional entre los complejos Maláguide y Alpujárride). El estudio mediante microscopía electrónica de transmisión ha puesto de manifiesto que este tipo de fases incluyen minerales interstratificados mica/clorita, minerales interstratificados 1:1 clorita/vermiculita y vermiculita (o biotita de baja carga, hidratada) (Ruiz Cruz, 1999, 2001).

La coexistencia de estas fases con diferentes tipos de minerales metamórficos, en las zonas más profundas del Complejo Maláguide y en la Unidad de Benamocarra, ha permitido estimar las condiciones P-T de estabilidad de estas fases, que se describen en este trabajo.

Materiales y métodos

A partir de un estudio previo de numerosas muestras pertenecientes al Paleozoico inferior de Complejo Maláguide y a la Unidad de Benamocarra, se seleccionaron tres muestras para este estudio, una de ellas (N-4A) perteneciente al complejo Maláguide y las otras dos (N-5A y N-6A) pertenecientes a la Unidad de Benamocarra.

La composición química de las fases vermiculíticas y del resto de las fases minerales que constituyen estas muestras se determinó mediante microsonda electrónica, con un equipo Cameca SX, utilizando un voltaje de 20 kV y una intensidad de 20 nA.

Resultados y discusión

La mineralogía de estas muestras viene caracterizada por la asociación cuarzo + albita + granate + moscovita + “vermiculita” ± clorita. Además, las muestras N-5A y N-6A contienen andalucita. En las muestras N-4A y N-5A la “vermiculita” coexiste con clorita y en la muestra N-6A, con biotita. Los datos texturales y mineralógicos (presencia de clorita y composición de las fases vermiculíticas) indican un metamorfismo creciente en el sentido N-4A → N-5A → N-6A.

Algunos de los datos químicos más significativos para las fases metamórficas aparecen recogidos en la Tabla 1. La moscovita se hace menos fengítica a medida que aumenta el grado metamórfico. El granate muestra composiciones muy similares en las tres muestras estudiadas (almandino). La mayor variabilidad química observada corresponde a las fases vermiculíticas (especialmente en relación con el contenido en SiO₂ y en Na₂O+K₂O+CaO).

	N-4A				N-5A				N-6AA			
	Ms	Chl	Vrm	Gr _t	Ms	Chl	Vrm	Gr _t	Ms	Vrm	Bt	Gr _t
SiO ₂	47.82	26.15	32.03	37.02	46.68	26.10	38.07	37.15	46.44	34.86	37.27	36.90
Al ₂ O ₃	33.86	21.02	20.01	20.90	36.57	18.74	21.47	21.13	35.80	19.55	20.37	20.83
TiO ₂	0.26	0.05	0.17	0.08	0.34	4.93	0.59	0.12	0.37	1.69	2.19	0.13
FeO	1.85	27.19	22.85	26.73	0.91	25.62	23.61	31.69	0.86	17.00	15.64	24.23
MnO	0.02	0.33	0.13	10.28	0.00	0.11	0.07	0.35	0.00	0.16	0.16	10.08
MgO	1.25	11.76	7.43	1.39	0.59	8.63	5.25	1.87	0.59	6.35	8.03	0.83
CaO	0.06	0.13	0.57	3.68	0.01	0.18	0.60	7.57	0.01	0.40	0.14	6.00
Na ₂ O	0.58	0.04	0.13	0.00	0.75	0.03	0.16	0.03	0.68	0.21	0.10	0.03
K ₂ O	9.46	0.13	0.49	0.01	9.93	0.05	2.18	0.01	9.55	5.69	7.70	0.00
Total	95.15	86.83	83.84	100.10	95.81	85.34	87.00	99.96	95.81	85.91	91.60	99.03

El cálculo de las condiciones P-T de estabilidad de las fases vermiculíticas se ha realizado con el programa THERMOCALC (Powell & Holland, 1988).

En el caso de la muestra N-5A, la paragénesis considerada ha sido Ms + Chl + Grt + And + Qtz + H₂O. Con esta paragénesis no se obtiene un suficiente número de reacciones entre los distintos componentes minerales para calcular simultáneamente P y T, pero, el rango de temperaturas obtenido para presiones entre 2 y 8 kb es bastante estrecho (535 ± 30 °C). Por otro lado, considerando una temperatura de 500 °C y un contenido medio en Si en la moscovita de 3.1, se obtiene una presión mínima de 3-4 kb a partir del geobarómetro de Massone & Schreyer (1987)

En el caso de la muestra N-6 A, la paragénesis considerada ha sido Ms + Bt + Grt + And + Qtz + H₂O. Con esta paragénesis se obtienen temperaturas de 500 ± 50 °C y presiones de 5 ± 1.5 kb.

Por último, en la muestra N-4A, la ausencia de andalucita impide la obtención de un suficiente número de reacciones para estimar P y T con THERMOCALC, aunque la paragénesis, las características texturales y la composición química de las “vermiculitas”, similares a las de la muestra N-5 A, apuntan a un rango de P y T similares o ligeramente inferiores a los determinados en esta muestra. Así, las temperaturas obtenidas con el geotermómetro Grt-Ms, para distintas calibraciones y distintos modelos de solución del Grt, oscilan entre 400 y 475 °C.

Las estimaciones de P y T realizadas ponen de manifiesto dos hechos importantes:

- El cambio composicional de la “vermiculita” (especialmente el aumento del contenido en cationes interlaminares), claramente observable en el paso N-5 A → N-6A parece no depender únicamente de las condiciones físicas del metamorfismo, similares en ambas muestras.
- El campo de estabilidad de la “vermiculita metamórfica” se extiende hasta la zona de la biotita, solapándose en gran medida con éste.
- Las características físicas del metamorfismo en la Unidad de Benamocarra parecen ser muy similares a las del miembro paleozoico más inferior del Complejo Maláguide, sugiriendo que dicha Unidad podría representar la parte más profunda del Complejo Maláguide.

Referencias

- Massone, H.J. & Schreyer, W. (1987) *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96, 212-224.
 Powell, R. & Holland, T.J.B. (1988) *J. Metamorphic Geol.*, 6, 173-204.
 Ruiz Cruz, M.D. (1999) *Eur. J. Mineral.*, 11, 533-548.
 Ruiz Cruz, M.D. (2001) *Clay Miner.*, 36, 307-324.

ROCAS RICAS EN TURMALINA EN EL ÁREA DE SIERRA NEVADA (CORDILLERAS BÉTICAS, ESPAÑA): EVIDENCIA DE DESESTABILIZACIÓN DE TURMALINA DURANTE PROCESOS METAMÓRFICOS

J. Torres-Ruiz⁽¹⁾, A. Pesquera⁽²⁾ y P. P. Gil-Crespo⁽²⁾

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología. Univ. Granada. Fuentenueva s/n, 18002 Granada.

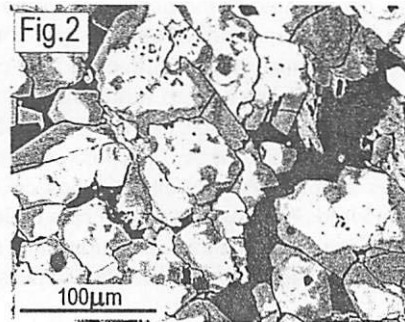
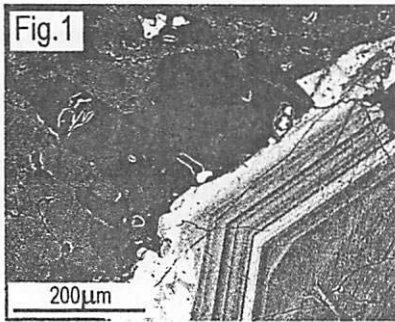
(2) Dpto. Mineralogía y Petrología. Univ. País Vasco. Apdo 644, 48080 Bilbao.

En el ámbito de Sierra Nevada, en las proximidades de Granada, afloran turmalinitas (hasta 60% en volumen de turmalina) y rocas ricas en turmalina, encajadas en la secuencia de cobertera Permo-Triásica del Complejo Nevado-Filábride. Dichas rocas han sufrido los efectos del metamorfismo polifásico alpino con desarrollo de asociaciones minerales de grado bajo a medio. Las turmalinitas se presentan como finos niveles estratiformes, de espesor comprendido entre varios milímetros y 50 cms, intercalados entre esquistos y ortogneises, los cuales también son ricos en turmalina en las proximidades de las turmalinitas. En estas rocas la turmalina se presenta: (1) como cristales de grano fino a muy fino (< 250 micras) en turmalinitas estratiformes; (2) como porfiroblastos (de tamaño < 1 cm) en gneises; (3) como cristales submilimétricos diseminados en diferentes niveles de ortogneises y esquistos; (4) como nódulos ovales (de hasta 25 cms de longitud) en esquistos y gneises; y (5) como clastos en finas venas de cuarzo. La turmalina muestra características petrográficas variables en función de la naturaleza de la roca en que se encuentra.

Las turmalinitas están constituidas esencialmente por turmalina y cuarzo, con porcentajes de turmalina variables entre 20 y 60% en volumen. En pequeñas cantidades es frecuente la presencia de moscovita y como minerales accesorios aparecen biotita, epidota, titanita y granate. Estas rocas muestran una textura granoblastica y con frecuencia presentan un fino bandeado composicional definido por alternancia de niveles ricos en turmalina y niveles ricos en cuarzo. En lámina delgada los cristales de turmalina desarrollan colores variables: verde oscuro a verde pálido, verde azulado, azul, naranja y marrón amarillento, con predominio de los colores verdes. Muchos cristales muestran zonas internas de color verde oscuro y bordes de color verde pálido. Las zonas internas exhiben comúnmente finas láminas de crecimiento, o bien desarrollan una zonación de aspecto parcheado o celular ("patchy zoning"), y en ambos casos están recrecidas por una aureola homogénea de color pálido.

Determinados niveles de esquistos y ortogneises de las proximidades de las turmalinitas son ricos en turmalina, pudiendo alcanzar hasta un 10 % en volumen. En los esquistos (constituidos esencialmente por mica, cuarzo y granate, con titanita, rutilo y zircón como accesorios), la turmalina se presenta como pequeños cristales (< 200 micras de longitud) hipidiomorfos a xenomorfos diseminados y orientados de acuerdo con la foliación principal de la roca. Los cristales de turmalina comúnmente desarrollan una zonación óptica caracterizada por núcleos de color verde oscuro y bordes de color verde pálido. En los gneises (constituidos por feldespato potásico, plagioclasa, cuarzo y moscovita, con epidota, titanita y apatito como accesorios), los cristales de turmalina ocurren como clastos xenomorfos a hipidiomorfos (< 2 mm) en la matriz, y como porfiroclastos (< 1 cm), con colores variables: verde, verde azulado, azul y marrón amarillento. Comúnmente exhiben una zonación constituida por múltiples finas láminas de crecimiento, que en muchos casos aparece recrecida por un borde externo homogéneo que llega a truncar e invadir las delicadas láminas de crecimiento.

En su conjunto, la turmalina presenta una amplia variación composicional entre los términos de la solución sólida dravita-schorlo, con variables proporciones de los componentes foyita y olenita y pequeñas cantidades de componente uvita. Los porfiroclastos de turmalina en gneises y las turmalinas de las turmalinitas presentan una típica zonación química caracterizada por múltiples láminas de crecimiento con zonación oscilatoria, la cual está envuelta por recrecimientos de turmalina metamórfica, cuya composición está controlada por la paragénesis mineral (fig.1). Así mismo, muchos cristales muestran zonas internas con zonación de tipo "patchy", rodeadas por bordes de reacción y recrecimientos (fig.2). La buena correlación entre las razones $Fe/(Fe+Mg)$ de micas y recrecimientos metamórficos de la turmalina evidencia equilibrio químico entre dichos minerales y que los recrecimientos se desarrollaron durante la segunda fase de metamorfismo alpino. Las principales variaciones composicionales de las turmalinas corresponden a las razones atómicas $Fe/(Fe+Mg)$ y $Na/(Na+Ca)$, siendo estas mucho más restringidas en los recrecimientos metamórficos.



En base a sus características petrográficas y químicas se pueden establecer tres generaciones de turmalina, las dos primeras de carácter premetamórfico y la tercera desarrollada durante el metamorfismo Alpino: (1) turmalina de carácter magmático-postmagmático representada por porfiroblastos incluidos en los ortogneises; (2) turmalina formada por remplazamiento de rocas psammopelíticas dando lugar a turmalinitas; y (3) desarrollo de texturas celulares, "patchy zoning", bordes de reacción y recrecimientos sobre los cristales de turmalina de las generaciones precedentes, formados durante los procesos de metamorfismo regional Alpino. Las variaciones químicas entre elementos relativamente inmóviles (Al, Ti, Zr, Nb, etc) en turmalinitas y metasedimentos muestran idénticas tendencias, que abogan a favor del origen metasomático de las turmalinitas a partir de un protolito de naturaleza psammopelítica. Por otra parte, dado que las razones $^{87}Sr/^{86}Sr$ en turmalinas se aproximan a las razones iniciales de las rocas que las contienen, debido a las muy bajas razones Rb/Sr (0.001-0.04), los valores de tales razones en turmalinas de ortogneises (0.7119-0.7125) y de turmalinas de turmalinitas (0.7167-0.7195) parecen indicar que dichas razones fueron adquiridas a partir de dos reservorios diferentes correspondientes a los protolitos de ambos tipos de rocas. Así mismo, la similitud de las razones de $^{87}Sr/^{86}Sr$ de las turmalinas de turmalinitas y las de las turmalinas diseminadas en los metasedimentos no turmalinizados (0.7184-0.7187) son acordes con la formación de las turmalinitas a partir de un protolito psammopelítico.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por el proyecto n° PB 98-0150 de la CICYT.

MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA DE LA ALTERACIÓN HIDROTHERMAL EN EL STOCKWORK DE CORTA ATALAYA (RIOTINTO, HUELVA)

M. Toscano¹, J. M. Esocbar², J. M. Nieto¹, R. Sáez¹ y G. R. Almodóvar¹

¹ Departamento de Geología, Universidad de Huelva, 21071 Huelva.

² Minas de Riotinto S.L., Huelva

Se ha estudiado una sección continua de Corta Atalaya (Riotinto, Huelva) con el fin de determinar las variaciones mineralógicas y geoquímicas observadas en el stockwork. Este stockwork está desarrollado bajo las masas de sulfuros masivos, que se encuentran a techo del segundo episodio de vulcanismo ácido a nivel regional de la Faja Pirítica Ibérica (Sáez et al., 1996), afectando fundamentalmente a rocas vulcanoclásticas félsicas. El stockwork consta esencialmente de dos zonas de alteración: a) una zona clorítica, caracterizada por la presencia de cuarzo, clorita y pirita, y cantidades menores de sericita, epidota, rutilo y calcopirita; y b) una zona sericitica, compuesta esencialmente por cuarzo, sericita y pirita, y cantidades menores de albita, clorita, esfalerita y galena. La distribución geométrica original de la alteración se encuentra complicada por la intensa tectónica local.

Con el fin de obtener una estimación del intercambio geoquímico producido durante el proceso de alteración hidrotermal, y los cambios mineralógicos asociados, se realizó un muestreo continuo de las rocas volcánicas situadas a muro de la mineralización. Las rocas menos alteradas, de composición dacítica, conservan la textura ígnea original con fenocristales de cuarzo y plagioclasa de idiomorfos a subidiomorfos. Sin embargo, incluso en estas rocas, es evidente la existencia de una alteración regional, que se manifiesta en una transformación parcial de los fenocristales de plagioclasa a calcita y sericita, la presencia de bordes de recrecimiento de sílice microcristalina alrededor de los fenocristales de cuarzo y la desvitrificación de la matriz. A pesar de la alteración regional, y dado que estas rocas presentan cantidades muy pequeñas de sulfuros, se ha considerado a este tipo de rocas como punto de partida para estudiar los cambios asociados a la alteración hidrotermal del stockwork. Las muestras procedentes de la zona sericitica conservan en gran parte de textura ígnea original, aunque en este caso la transformación de fenocristales y matriz es mucho más pronunciada que en el caso anterior. Así, tanto los fenocristales de plagioclasa como los feldespatos de la matriz están casi en su totalidad transformados a sericita, con cantidades menores de carbonatos. Los fenocristales de cuarzo preservan, en la mayoría de los casos, la textura y morfología ígnea original, aunque es muy frecuente la presencia de recrecimientos de sílice microcristalina. Además, es frecuente la presencia de pirita de neoformación en estas rocas. Finalmente, en las muestras de la zona clorítica del stockwork el proceso de transformación está mucho más avanzado, llegando a perderse totalmente la textura y mineralogía ígnea de la roca. Este tipo de rocas se caracteriza por la presencia de una matriz constituida casi exclusivamente por clorita, cuarzo y a gran cantidad de sulfuros. Esta matriz engloba pequeños dominios granoblásticos de cuarzo, procedentes de la recristalización de los fenocristales de cuarzo ígneos.

Para evaluar de forma simultánea los cambios composicionales y de volumen asociados al proceso de alteración hidrotermal se ha seguido el método propuesto por Gresens (1967), con el programa GRESENS92 (Potdevin, 1993). La alteración sericitica conlleva un notable aumento en los contenidos de K_2O y Ba, y un aumento más moderado en Al_2O_3 , TiO_2 , S, Cu, Sr y F, asociado a una disminución en CaO, MgO, MnO fundamentalmente, mientras que la

clorítica se caracteriza por un aumento en TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , MnO y Al_2O_3 , y una importante disminución en SiO_2 , K_2O , CaO , Na_2O y Ba . Los resultados, en líneas generales, son similares a los obtenidos por Sánchez-España et al. (2000) en la zona norte de la Faja Pirítica Ibérica, aunque existen algunas discrepancias que están asociadas a la elección de la composición original de partida. En este sentido, en este trabajo se ha preferido utilizar muestras en un corte continuo para evaluar los cambios a escala de afloramiento y para minimizar las variaciones locales de composición asociadas a procesos ígneos.

La variación composicional comentada tiene una notable influencia en la composición mineralógica, sobretudo en lo que respecta a los filosilicatos. Así, las sericitas del stockwork sericítico son ricas en Ba , pasando a tener una composición más celadonítica y pobre en Ba hacia el stockwork clorítico. Por otra parte, las cloritas también muestran una variación a través del stockwork hacia una composición más férrica en la zona de alteración clorítica, denotando así mismo un aumento de temperatura, en base a los geotermómetros de cloritas.

El patrón de redistribución de elementos permite la interpretación de la secuencia de eventos que tuvieron lugar durante la mineralización, indicando un aumento progresivo en la relación fluido/roca hacia el centro del sistema hidrotermal, donde las condiciones del sistema provocaron una importante destrucción de las texturas y mineralogía previa, conformando una mineralogía dominante ferromagnesiana y sulfurada de alta temperatura. Por otro lado, en el halo externo se desarrolla una alteración menos intensa, que respeta las texturas primarias, y que da lugar a la neoformación de filosilicatos que incorporan elementos que se comportan como móviles en la zona clorítica. Por lo tanto, la relativa movilidad de elementos en el sistema hidrotermal de Riotinto permite el establecimiento de vectores geoquímicos indicadores de la posición relativa de las zonas más favorables para la formación de una mineralogía de alta temperatura en términos de depósitos de sulfuros masivos y, como consecuencia, la distribución de metales en las distintas rocas del stockwork.

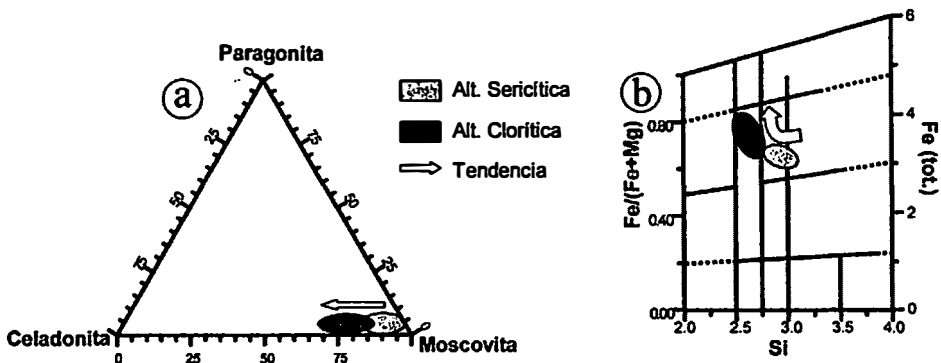


Figura 1. Composición química de los filosilicatos en el stockwork de Riotinto: a) sericita, b) clorita.

Referencias

- Gresens, R.L. (1967) *Chem. Geol.*, 2, 47-65.
 Potdevin, J.L. (1993) *Comp. & Geosci.*, 19, 1229-1238.
 Sáez, R., Almodóvar, G.R. y Pascual, E. (1996) *Ore Geol. Rev.*, 11, 429-451.
 Sánchez-España, J., Velasco, F. y Yusta, I. (2000) *Appl. Geochem.*, 15, 1265-1290.

CAOLINITA RETROHIDROTHERMAL EN LA ZONA DE CIZALLA DE LA CAROLINA (SIERRA MORENA ORIENTAL, ZONA CENTROIBÉRICA, MACIZO IBÉRICO MERIDIONAL)

M. Vazquez^a, J. Jiménez Millán^a, F. Nieto^b, N. Velilla^b, A. Azor^c, D. J. Martínez Poyatos^c y L. M. Martín Parra^d

^aDpto. de Geología. Universidad de Jaén.

^bDpto. de Mineralogía y Petrología e IACT. Universidad de Granada.

^cDpto. de Geodinámica. Universidad de Granada.

^dInstituto Geológico y Minero de España.

En el sector de La Carolina-Santa Elena (provincia de Jaén) existe una zona de cizalla que afecta al borde Sur del stock granodiorítico de Santa Elena y a los materiales paleozoicos (fundamentalmente silúricos) del flanco Sur del Antiforme de Sierra Madrona. Esta zona de cizalla se desarrolla fundamentalmente en una banda de 500 m de espesor que sigue una dirección E-W, correspondiente a las estructuras principales en esta región. La banda de alta deformación está constituida por filonitas con una intensa fábrica plano-lineal; la foliación buza hacia el Sur y la lineación, definida por filosilicatos fibrosos y cristales de andalucita estirados, hunde también en esa dirección.

En esta región se localizan numerosos yacimientos de metales base del distrito minero de Linares-La Carolina formados por venas con galena, esfalerita, calcopirita, barita, cuarzo, anquerita y calcita; estos yacimientos están relacionados con granitoides del Carbonífero superior, como el plutón de Santa Elena o el batolito de los Pedroches. Este trabajo estudia las relaciones entre la actividad tectónica, el magmatismo y la actividad hidrotermal relacionada con la formación de yacimientos de metales base.

Mineralogía y petrología

Los diagramas de difracción de rayos X revelan que las filonitas están formadas mayoritariamente por caolinita, moscovita, andalucita y cuarzo. La caolinita está presente en toda la zona de cizalla y no ha sido detectada en cantidades significativas fuera de ella. Las filonitas más septentrionales contienen pequeñas cantidades de clorita, ilmenita y rutilo. Además, se encuentran enriquecidas en moscovita respecto a las meridionales, donde la clorita y la ilmenita están ausentes.

El estudio de microscopía óptica y electrónica de barrido revela la presencia de intercrecimientos de caolinita y moscovita muy alargados que definen los planos S de estructuras S-C que rodean a cristales de andalucita. Los cristales de rutilo y de ilmenita también están elongados según la dirección de estiramiento. A lo largo de toda la zona de cizalla aparecen porfidoblastos de andalucita (250 μm a 3 cm), orientados paralelamente a la lineación y con fracturas perpendiculares a la misma. Pueden observarse sombras de presión definidas por cristales de andalucita donde se localizan cristales de caolinita y moscovita más cortos (30 μm) orientados transversalmente al estiramiento. La andalucita se encuentra reemplazada por pequeñas lamelas (5 μm) de caolinita onduladas y desorientadas. Algunos cristales relictos de pirofilita intercrecidos con la moscovita y la caolinita de la matriz han sido detectados mediante microscopía electrónica de transmisión

Discusión y conclusiones

Los datos presentados sugieren que las rocas estudiadas se formaron por la interacción entre los efectos de metamorfismo de contacto de una intrusión ígnea, la deformación producida por la zona de cizalla y la circulación de fluidos mineralizantes controlada por la permeabilidad de esta zona.

La forma de la banda de metamorfismo de contacto con andalucita, muy alargada paralelamente a las estructuras, sugiere que el plutón debe alargarse en profundidad en esa misma dirección, quizás a favor de fallas preexistentes de dirección E-W. En este sentido, Lillo (1992) y Larrea et al. (1995) consideran que el emplazamiento de los cuerpos ígneos de esta región, como el stock de Santa Elena, se produjo al final del ciclo orogénico varisco a favor de una red de fracturas (N90-110E y N45-65E) que actuaron como canales para el emplazamiento del magma y produjeron cuerpos ígneos alargados que actualmente afloran sólo parcialmente.

El emplazamiento de los cuerpos ígneos del área produjo aureolas de metamorfismo de contacto. La presencia de porfidoblastos idiomorfos de andalucita sin orientación preferente en la parte septentrional de la aureola de metamorfismo de contacto del stock de Santa Elena no afectada por la zona de cizalla indica que la intrusión se produjo sin una deformación importante de la roca encajante y el metamorfismo de contacto se desarrolló en condiciones estáticas.

A partir de las relaciones texturales y de campo, cabe concluir que el cizallamiento ocurrió con posterioridad a las dos fases de plegamiento regional y a la intrusión del plutón de Santa Elena. La alta permeabilidad de los materiales de las zonas de cizalla pueden facilitar la circulación de fluidos y su alteración a minerales de la arcilla. Parry et al. (1998) observó que en las rocas de falla alteradas por fluidos hidrotermales, la caolinita es estable en presencia de cuarzo por debajo de 270 °C. A temperaturas superiores, son estables moscovita y/o pirofilita dependiendo de la composición del sistema. La presencia de cristales relictos de pirofilita sugiere la existencia de una fase inicial de circulación de fluidos profundos de más alta temperatura, los cuales evolucionaron hacia condiciones más frías que permitieron la caolinitización de los materiales de la zona de cizalla. Canals y Cardellach (1997) dedujeron que el rango de temperatura de depósito de los fluidos que produjeron las mineralizaciones de Pb-Zn del distrito minero de Linares-La Carolina se sitúa entre 90 y 200 °C, valores compatibles con los que se pueden estimar para la caolinitización.

Los intercrecimientos de moscovita y caolinita no aclaran la relación temporal entre la deformación y el desarrollo de la alteración hidrotermal. Sin embargo, la ausencia de orientación preferente en los cristales de caolinita que reemplazan los porfidoblastos de andalucita es la principal evidencia de que el proceso de circulación de fluidos continuó tras el cese de los esfuerzos extensionales que generaron la zona de cizalla.

Referencias

- Canals, A. y Cardellach, E. (1997). Mineral. Deposita 32: 243-249.
 Larrea, F.J., Carracedo, M., Ortega, L.A. y Gil-Ibarguchi, J.I. (1995). Cuad. Lab. Xeol. Laxe, 151-166.
 Lillo, J. (1992). Eur. J. Mineral., 4, 337-343.
 Parry, W.T. (1998). Tectonophysics, 290, 1-26.

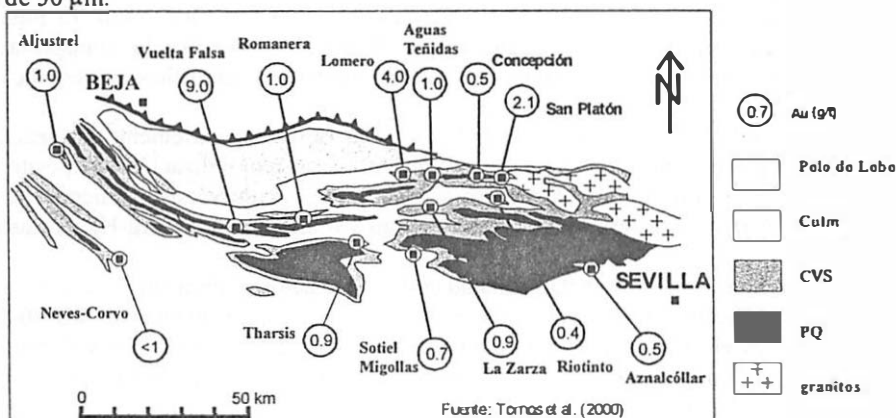
EVIDENCIAS TEXTURALES DE REMOVILIZACIÓN POST-METAMÓRFICA Y FORMACIÓN DE ORO VISIBLE EN LA FAJA PIRITICA IBERICA

F. Velasco*, F. Tornos** y J. M. Herrero*

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

**Instituto Geológico y Minero de España. Azafranal 48-50, 37002 Salamanca

La Faja Piritica Ibérica (FPI) incluye yacimientos de sulfuros masivos variablemente enriquecidos en Cu, Zn, Pb, Au y Ag. Estos sulfuros presentan en general contenidos en oro por debajo de 1 g/t, alcanzándose en algunos yacimientos leyes de 4 a 9 g/t de Au y por encima de los 14 g/t en zonas localizadas de algunos yacimientos. Aunque el oro de los sulfuros masivos raramente puede ser observado con medios ópticos ("oro invisible"), se pueden reconocer al microscopio granos discretos en las mineralizaciones más intensamente tectonizadas que presentan signos de removilización, casi siempre acompañado de sulfuros de Cu-Zn-Pb y algunas sulfosales. En estos casos el oro visible alcanza tamaños medios de 10 μm y excepcionalmente más de 50 μm .



El estudio de los fenómenos de removilización, a partir del análisis textural realizado en más de veinte yacimientos, muestra la existencia de dos etapas principales de disolución, recristalización y redépósito en todos los sulfuros: (i) una primera etapa subsecuente al depósito de los sulfuros primarios (agregados coliformes, framboidales, microcristalitos), que condujo a la recristalización de las texturas primarias y a la redistribución de los metales, con formación de cristales de pirita subautomorfos (la mayoría exhibiendo zonación), presencia de bandeados con predominio de esfalerita y pirita, laminaciones, etc; y (ii) una etapa tardía, principalmente de removilización mecánica y química, que implica la disolución y transporte de algunos metales (Cu, Pb, Sb, As, Au, Ag, Hg) y su precipitación en microfracturas (Velasco et al., 2000). Esta última fase de removilización es especialmente importante en las zonas que presentan huellas de haber soportado intenso flujo cataclástico. De esta manera, las primeras etapas de removilización serían coetáneas con el desarrollo de la actividad hidrotermal sinsedimentaria, exhalativa y/o de reemplazamiento, y por tanto resultado de un "refining" sin- o post-depósito, mientras que las segundas se corresponden con las etapas de recristalización y removilización sin/post-

deformación metamórfica, y se desarrollaron en condiciones de metamorfismo regional de bajo grado (Sánchez-España y Velasco, 1999).

Además de las citadas evidencias de removilización a escala microscópica, a escala de la muestra (mesoscópicas) pueden observarse en los yacimientos ciertos bandeados, producto del estiramiento y transposición de láminas con predominio de los sulfuros que presentan comportamiento dúctil. Estas bandas ricas en esfalerita, galena y calcopirita engloban fragmentos rígidos de piritita masiva o asociaciones de silicatos, resultando estructuras bandeadas "polimetálicas" con abundantes cizallamientos, brechificaciones, "boudinages" e incluso estructuras "durchbewegung" (Marshall y Gilligan, 1989). Estas características ayudan a considerar estas facies de sulfuros como verdaderas milonitas. En ciertas localidades estas estructuras bandeadas son muy frecuentes y de gran interés, ya que indican un enriquecimiento en sulfuros de metales base y oro.

Los análisis químicos y petrográficos realizados sobre sulfuros de las facies masivas, bandeadas y filonianas ("stringer"), señalan que el oro se encuentra como oro libre mayoritariamente en las facies bandeadas. Esto no excluye la presencia de oro "predeformacional" en rocas menos tectonizadas, aunque la mayoría, si no todo, ha sido movilizado a las fracturas y zonas de sombra (bajo stress) dentro de los agregados de piritita cataclástica. Estos granos de oro, por lo regular se adaptan a los huecos de las microfisuras e intersticios entre fragmentos de piritita u otros minerales de comportamiento frágil. El lugar de aparición y las asociaciones estudiadas sugieren que el oro fue removilizado, transportado y reprecipitado con el concurso de fluidos acuosos de origen metamórfico en condiciones retrógradas.

Tanto la distribución del oro, como su abundancia relativa, están fuertemente influenciadas por el tipo de facies y la presencia de fenómenos de tectonización-removilización-redepósito. Por otro lado, los análisis de microsonda electrónica señalan composiciones especialmente ricas en Ag y Hg, que permiten su caracterización como electrum y/o aleaciones Au-Ag-Hg (Velasco et al. 1999).

Considerando las condiciones de metamorfismo en la FPI, este oro habría sido transportado en forma de complejos bisulfurados del tipo $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ a temperaturas por encima de los 300°C y PH_2O elevadas. Un descenso de la temperatura durante las etapas de retrogradación y el consumo de azufre durante la coprecipitación de los sulfuros acompañantes, pudieron provocar su precipitación en zonas de sombra tectónica.

Referencias

- Marshall B. y Gilligan L. (1989) *Economic Geology*, 84, 2311-2319.
- Tornos et al. (2000) The Iberian Pyrite Belt, in Large, R y Blundell, D. (eds). *Database on Global VMS Districts*. Geode-ESF, Tasmania, Australia, p. 19-52
- Sánchez-España J. y Velasco F. (1999) Constraints on the Hercynian metamorphism in the NE Iberian Pyrite Belt: Ore textures and phyllosilicate crystallinity, *Mineral deposits: Processes to Processing*, Stanley et al (eds) Balkema, Rotterdam, p. 975-978.
- Velasco F., Yanguas A., Sánchez-España J., Yusta I., y Tornos F. (1999) *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 22-A, 117-118.
- Velasco F., Sánchez-España J., Yanguas A., Tornos F. (2000) The occurrence of gold in the sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. In Gemmel, B. y Pongratz, J., eds. *Abstract. Intern. Conf. on Volcanic Environments and Massive Sulfide Deposits*. CODES Spec. Publ. 3, Tasmania, Australia, p. 221-223.

CAMBIOS EN LAS TEMPERATURAS DE DESCOMPOSICIÓN Y FUSIÓN DEL BUPROPIÓN EN MEZCLAS CON PALIGORSKITA

C. Viseras¹, J. C. Lazo¹, P. Cerezo¹ y A. López-Galindo².

¹ Departamento de Farmacia y Tecnología Farmacéutica, Universidad de Granada.

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

El presente trabajo recoge los resultados obtenidos al someter a calentamiento controlado mezclas físicas de paligorskita (Pharmasorb[®] colloidal, Enghelhard, USA) y clorhidrato de bupropión (Dipharma, Milán, Italia).

La textura y estructura de la paligorskita confiere a este mineral dos tipos básicos de propiedades, adsorbentes y reológicas, lo que augura excelentes posibilidades de empleo en el ámbito de la tecnología farmacéutica. La superficie específica BET de la paligorskita es de aproximadamente 120-180 m²/g, permitiendo la adsorción selectiva de distintos tipos de moléculas y posibilitando su empleo como soporte de principios activos con actividad biológica. Estos principios activos, una vez adsorbidos, son retenidos por la arcilla hasta el momento de su liberación, que tiene lugar de acuerdo a una cinética que depende de la velocidad de desorción del par silicato-fármaco (Viseras y López-Galindo, 1999). Cuando esta cinética se aproxima al orden cero, podemos pronosticar una liberación lineal del fármaco desde la forma de administración y, en consecuencia, de una liberación controlada de orden cero, uno de los principales objetivos de la moderna tecnología farmacéutica.

La molécula activa elegida es el clorhidrato de bupropión, un antidepresivo del grupo de las aminocetonas, de peso molecular 314.2 y fórmula C₁₃H₁₈ClNO. HCl. Se presenta como un polvo blanco, cristalino y de elevada solubilidad acuosa. Recientemente se ha planteado su empleo en el tratamiento de deshabituación del tabaquismo, lo que amplía su espectro de aplicaciones e interés (Froimowitz y George, 1998).

La unión fármaco-arcilla, para obtención de un producto de interacción capaz de controlar la cinética de liberación del principio activo, puede tener lugar por medio de la interacción entre los dos componentes, previa disolución del fármaco en un disolvente adecuado, o por fusión del fármaco en contacto con la arcilla. Este segundo método evita la presencia de disolvente en el producto de interacción final, por lo que se presenta como una alternativa ventajosa (Cerezo y Viseras, 2000).

En el trabajo se recogen los análisis térmicos llevados a cabo con mezclas de diferente proporción (99:01 a 80:20) de fármaco:arcilla, mediante el empleo de un sistema Mettler FP89, que registra los cambios de entalpía en función de la temperatura de calentamiento. Con este dispositivo es posible evaluar la presencia de fármaco cristalino en la mezcla con arcilla, a través de la entalpía de fusión del principio activo.

El bupropión presenta dos picos endotérmicos, a 229.2 °C y 291.8 °C, y otros tantos exotérmicos, a 219.9 °C y 238.6 °C. Las mezclas físicas con arcilla muestran, en todos los casos, los picos a temperaturas significativamente inferiores, con una disminución en la temperatura de cada pico que ronda los 20 °C. Asimismo, la entalpía del primer pico exotérmico, asociado con una transición cristalina, aumenta de forma importante.

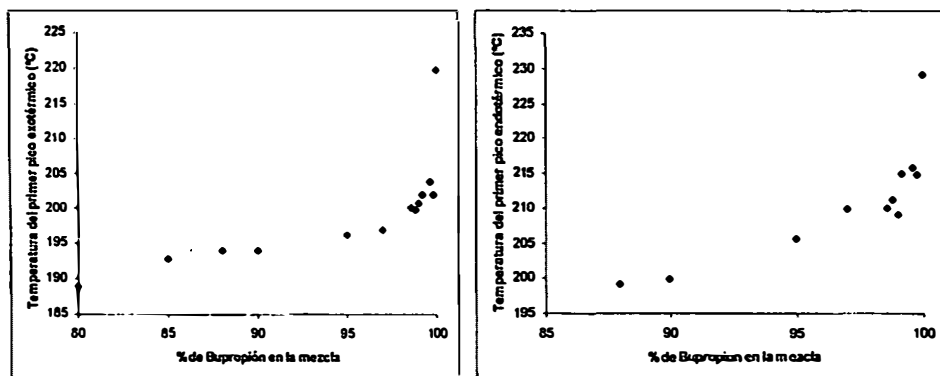


Figura 1. Relación entre porcentaje relativo fármaco-arcilla y temperatura de transición (izquierda) y fusión (derecha) del bupropión.

Como se puede apreciar en la figura 1, la disminución de temperatura de transición (pico exotérmico) y de temperatura de fusión (pico endotérmico), en función de la proporción relativa de fármaco en la mezcla con paligorskita, sigue una tendencia exponencial y paralela, de manera que podemos asegurar que existe una relación directa entre ambos picos.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado en el marco del proyecto DGI-BTE2000-0777

Referencias

- Froimowitz, M. y George, C. (1998) *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 38 (3), 506-510.
- Viseras, C. y Lopez-Galindo, A. (1999) *Applied Clay Science*, 14, 69-82.
- Cerezo, P. y Viseras, C. (2000) Libro de resúmenes del "International Meeting Directions in World Pharmacy", pág. 5, Universidad de Granada.

LITOGEOQUIMICA DE LAS PIZARRAS NEGRAS DE LA FAJA PIRITICA IBERICA: IMPLICACIONES EN LA GENESIS DE LOS SULFUROS MASIVOS

I. Yusta, A. Martínez y F. Velasco

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apdo 644. 48080 Bilbao

La serie estratigráfica de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) está constituida por rocas sedimentarias y magmáticas de origen y características muy diversas, con edades entre el Devónico medio-superior al Carbonífero (Westfaliense). Tradicionalmente se distinguen en ella tres grupos estratigráficos (de muro a techo): Grupo PQ formado principalmente por pizarras y cuarcitas, Grupo CVS (Complejo Vulcano Sedimentario) formado por pizarras, rocas volcano-sedimentarias y magmáticas muy diversas y sulfuros masivos; y Grupo Culm, dominado por una formación flyschoides de pizarras y grauvacas. En la mayoría de las localidades con yacimientos de sulfuros masivos se ha descrito la presencia de pizarras negras, en relación más o menos directa con las mineralizaciones (a muro, techo o intercaladas), por lo que se ha sugerido que estas *black shale* jugaron un cierto control en la génesis de las mineralizaciones. Sin embargo, no se dispone de datos sobre las características químicas de estas rocas que permitan definir las como verdaderas *black shale*—roca pelítica, con laminación evidente y rica en carbono orgánico ($C_{org} > 0,5\%$; Huyck, 1991)— y dilucidar el papel que han jugado como reservorio de metales y en la caracterización de ambientes de anoxia, necesarios para la conservación de los sulfuros exhalativos.

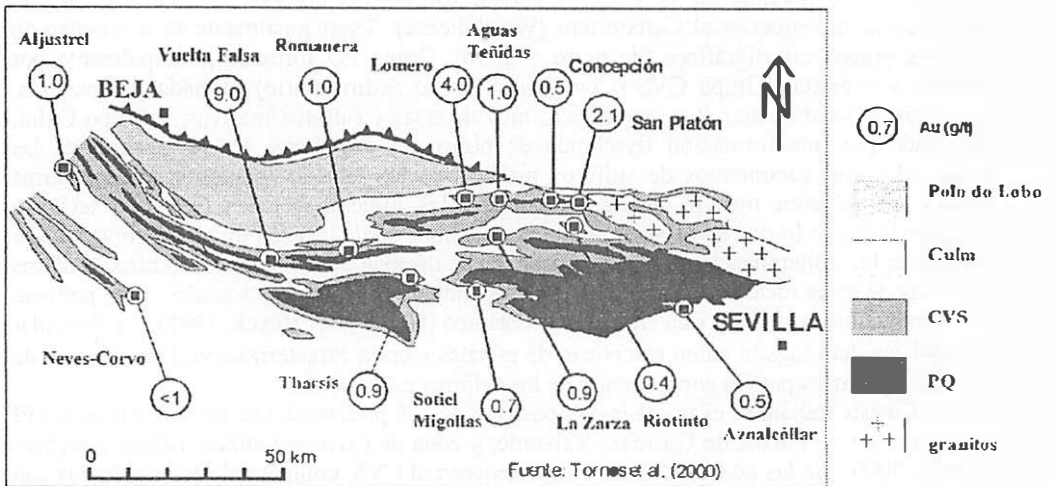
En este trabajo se examina la composición de 148 pizarras del sector oriental de la FPI (zonas de Sotiel, Puebla de Guzmán, Valverde; y zona de Concepción-San Telmo, Sánchez-España, 2000), de las cuales 85 muestras pertenecen al CVS, comparando los resultados con el quimismo de otras rocas pelíticas del PQ y Culm. Del conjunto de pizarras estudiadas, 27 muestras se han identificado como *black shale* en base a criterios de campo. Todas las rocas se han analizado mediante Espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF: elementos mayores y 25 trazas), determinando el contenido total en materia orgánica (TOC) en 30 de ellas mediante análisis elemental por cromatografía de gases (Py-GC), y la composición mineralógica mayoritaria y en la fracción $< 2\mu\text{m}$ por difracción de rayos X. En este estudio se ha tenido en cuenta la posición de las muestras: distancia entre los puntos de muestreo y los focos de intensa alteración hidrotermal.

El objetivo de este trabajo ha sido: (1) caracterizar el quimismo de las pizarras negras frente al resto de pizarras del CVS, (2) establecer diferencias con las pizarras del Culm y PQ; y (3) comparar con pizarras de otros ambientes sedimentarios y de la bibliografía. El interés de esta investigación reside en que la litogeoquímica de las pizarras puede ayudar a interpretar las características del ambiente sedimentario contemporáneo con la formación de los sulfuros.

Con el fin de determinar el carácter anóxico de las pizarras, se han ensayado varios parámetros geoquímicos que permiten interpretar el grado de oxigenación del agua marina en contacto con el sedimento (V/Cr, Ni/Co, S/C y grado de piritización, DOP), así como los indicadores redox de ambientes de depósito según la variación de Fe, Mn y V (Quinby-Hunt & Wilde, 1994). Únicamente algunas *black shale* recogidas en zonas próximas a las mineralizaciones muestran valores de DOP indicativos de ambientes anóxicos. En éstas, las relaciones S/C, V/Cr y Ni/Co no ofrecen valores propios de anoxia.

El análisis de la materia orgánica (TOC) revela contenidos relativamente bajos en las pizarras negras (rango [0,09–1,52]%, media= 0,77, Tabla 1), que contrastan con la

apreciación de riqueza en MO que se atribuye a este tipo de rocas (color negro: rico en MO?). Si utilizamos el criterio de $\text{TOC} > 1\%$ para la definición de *black shale*, la práctica mayoría no cumpliría dicha premisa. Sin embargo, siguiendo las recomendaciones de Huyck (1991), donde se establece un límite menos restrictivo ($0,5\% C_{\text{org}}$), la mayoría de las pizarras negras del CVS encajarían dentro del término *black shale*. En estas rocas, la relación S/C es similar a los valores de las muestras analizadas por Leventhal (1995), en los que no se cumple la típica correlación S-C y que muestran altos contenidos en S y bajos en C_{org} . En cambio, se aprecia una buena correlación entre el TOC y el V, elemento típicamente asociado a las facies negras.



Respecto al contenido en metales de las pizarras negras, se observan enriquecimientos en As, Co, Cu, Pb y C_{org} en relación con las pizarras del CVS, aunque sólo algunas muestras puntuales pueden considerarse "enriquecidas en metales" (en Co y Pb) bajo los criterios establecidos por (Vine y Tourtelot, 1970). Por otro lado, las pizarras de las tres unidades analizadas muestran composiciones medias similares, de acuerdo con la mineralogía determinada, y en conjunto se revelan empobrecidas en metales con respecto a la lutita media de Taylor y McLennan (1985).

En conclusión, las *black shale* estudiadas contienen proporciones bajas en TOC y no muestran enriquecimientos importantes en metales como otras referidas en la bibliografía. Además, el carácter anóxico de estos sedimentos no es inequívoco, tras aplicar diversos parámetros geoquímicos, por lo que sería preciso ampliar su estudio, sobre todo en zonas no afectadas por los procesos de formación de sulfuros masivos.

Referencias:

- Huyck, H.L.O. (1991). U. S. Geological Survey Circular. 1058, 42–56.
 Leventhal, J.S. (1995). *Geoquímica et Cosmochimica Acta*. 59, 1207–1211.
 Quinby–Hunt, M.S. y Wilde, P. (1994). *Chemical Geology*. 113, 297–317.
 Sanchez–España, J. (2000). Tesis Doctoral, inéd., Univ. País Vasco. 307 pp.
 Taylor, S.R. y McLennan, S.M. (1985). *The continental crust*. Blackwell Sci Pub. 312 pp.
 Vine, J.D. y Tourtelot, E.B. (1970). *Economic Geology*. 65, 253–272

CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS Y GEOQUÍMICAS DE LOS DEPOSITOS ALUVIALES DE LA ZONA NORTE DEL SECTOR CENTRAL DE LA CUENCA DEL EBRO: IMPLICACIONES SOBRE SU AREA FUENTE Y LA ACTIVIDAD TECTÓNICA.

A. Yuste⁽¹⁾, A. Luzón⁽²⁾ y B. Bauluz⁽¹⁾

⁽¹⁾ Area de Cristalografía y Mineralogía. ⁽²⁾ Area de Estratigrafía. Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza.

El presente trabajo tiene por objeto la caracterización mineralógica y geoquímica de los materiales lutítico-arenosos que afloran en la zona septentrional de la Cuenca del Ebro. En concreto, se han estudiado muestras de las Fms. Peraltilla y Sariñena procedentes de un perfil levantado en las inmediaciones de Abiego (Huesca). Estos materiales se depositaron durante el Oligoceno, en un abanico de alta eficacia de transporte y gran desarrollo longitudinal procedente de zonas pirenaicas internas. La desconexión entre estos depósitos y su área fuente dificulta la caracterización precisa de esta última, si bien sus principales rasgos indican que procederían de la Zona Axial al sur de Viella (Lérida) y que recibirían aportes en todo su recorrido hacia el sur (Luzón, 2001). La actividad tectónica experimentada por los Pirineos durante esta etapa, influyó notablemente en el carácter de la sedimentación y se manifiesta por el desarrollo de discordancias. El límite entre las dos formaciones mencionadas coincide, en esta zona, con un máximo granulométrico que se manifiesta en algunas zonas como discordancia, y responde al paso desde una etapa de incremento del relieve por deformación y avance generalizado de los sistemas aluviales, a una etapa de degradación del relieve y retroceso de éstos (Luzón, op. cit.). El objetivo de este trabajo consiste en determinar, a partir del estudio mineralógico y geoquímico de estos materiales, su procedencia exacta, así como en identificar la existencia de algún cambio que pudiera estar relacionado con la actividad tectónica.

El estudio combinado de las areniscas muestreadas (n=11) en las Fms. Peraltilla y Sariñena por difracción de rayos-x (DRX), microscopía de luz transmitida y de barrido (SEM), muestra que existen diferencias composicionales y texturales a lo largo del perfil estudiado, que pueden ser atribuidas a variaciones en los aportes. En función del porcentaje en matriz arcillosa, las areniscas del tramo inferior de la Fm. Peraltilla pueden clasificarse como arenitas líticas, mientras que los niveles superiores y los materiales de la Fm. Sariñena corresponden al término de grauwas líticas. Ambos tipos litológicos están formados fundamentalmente por clastos, de subangulosos a angulosos, de cuarzo monocristalino y policristalino, feldespatos, fragmentos carbonatados (FC) y fragmentos de rocas, fundamentalmente metamórficas (FR). Los feldespatos, en ocasiones euhédricos, presentan composiciones de tipo ortosa, con bajos contenidos en Na, y de plagioclasa, predominantemente albítica. Sus características composicionales y morfológicas sugieren que proceden de áreas fuente plutónicas (Trevena y Nash, 1981). Además, la escasa alteración que muestra este mineral refleja condiciones áridas y, por tanto, el bajo grado de meteorización química sufrido por los materiales de los que procede. Por otra parte, la presencia de FR y feldespatos se incrementa desde la base al techo del perfil muestreado, mientras que las variaciones en el porcentaje de FC, generalmente inferior al de FR, no muestran una tendencia clara a lo largo del mismo.

Los FR y los feldespatos observados procederían, posiblemente, de pizarras metamórficas y plutones graníticos, respectivamente, de la Zona Axial pirenaica. El incremento en estos dos constituyentes en la vertical, que coincide con un aumento en la granulometría del conjunto

sedimentario, refleja una mayor influencia de aportes desde dicha zona. Dadas las condiciones áridas deducidas, y el desarrollo de discordancias en el frente surpirenaico, este hecho estaría relacionado con el levantamiento tectónico de las zonas más internas. En contraposición, los FC, de composición calcítica, procederían en su mayor parte de las Sierras Surpirenaicas, cuya actividad no habría ejercido un control tan evidente en la sedimentación.

Los contenidos y distribución de los elementos analizados (mayores, menores y traza, incluyendo los REE) muestran que las areniscas de la Fm. Peraltilla presentan mayor variación composicional que las de la Fm. Sariñena. Los valores del índice de alteración CIA (Nesbitt y Young, 1982), próximos a 70, reflejan igualmente una escasa meteorización química en el área fuente. Además, se ha observado que existe una correlación negativa entre este índice y la razón K_2O/Al_2O_3 ($r=-0.85$), lo que sugiere que esta última es sensible a los procesos de meteorización química y/o reciclado sedimentario, por lo que, dada la escasa meteorización química que parece haber experimentado el área fuente, constituye un buen indicador de la existencia de procesos de reciclado sedimentario. En consecuencia, las correlaciones negativas encontradas entre K_2O/Al_2O_3 y P_2O_5 ($r=-0.63$), Zr ($r=-0.50$), Y ($r=-0.56$) y LREE ($r=-0.55$) reflejan un incremento en minerales detríticos pesados, tales como apatito, monacita, xenotima y circón, con el incremento de los procesos de reciclado sedimentario. De estos datos se infiere que el aumento observado en las concentraciones de estos elementos hacia la parte superior de la Fm. Peraltilla, se debería a una mayor influencia de áreas fuente recicladas, fundamentalmente metamórficas (como atestiguan los FR observados), frente a áreas fuente de naturaleza ígnea.

Además, los patrones de distribución de REE, normalizados al condrito, se caracterizan por presentar, en general, razones $(La/Yb)_c \sim 4.1$, $(Gd/Yb)_c \sim 2.0$ y anomalías en Eu negativas (~ 0.73). Las altas correlaciones positivas entre el contenido en REE y P_2O_5 ($r=0.80$), Y ($r=0.92$) y Zr ($r=0.92$) indican que la distribución de los REE está fundamentalmente controlada por minerales pesados, heredados del área fuente y, generalmente, abundantes en áreas fuente recicladas. Este control se observa también en la correlación existente entre la anomalía en Eu y el contenido en Zr ($r=-0.73$), Y (-0.83), P_2O_5 (-0.74). Los diagramas de distribución de REE así como los valores de las razones La/Sc (4.4), Sc/Th (0.99) y Co/Th (0.98) son propios de arenas generadas a partir de rocas de composición ácida (Spadea et al., 1980). Por otra parte, los valores de la razón Th/U, que varían entre 3.3 y 5.8, aumentan de base a techo del perfil estudiado. Esta razón se considera igualmente sensible al incremento de los procesos de reciclado sedimentario (Bauluz et al., 2000), lo que, en el caso estudiado, se manifiesta por un aumento en los aportes de un área fuente metamórfica.

Los resultados obtenidos parecen indicar un incremento de la influencia de los materiales metamórficos de la Zona Axial Pirenaica como área fuente en el límite entre las formaciones Peraltilla y Sariñena. Este incremento podría estar relacionado con un levantamiento tectónico relativo de dichos materiales.

Bauluz, B., Mayayo, M. J., Fernández-Nieto, C. y González López, J. M. (2000) *Chem. Geol.*, 168, 135-150.

Luzón, A. (2001) Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 465 pp. (inédita).

Nesbitt, H. W. y Young, G. M. (1982) *Nature*, 299, 715-717.

Spadea, P., Tortorici, L. y Lanzaframe, G. (1980) Ophiolites of tyrrhenian coastal chain. In: "VIth Ophiolite Field Conference". V. Bortolotti, ed. Gruppo Lavoro Ofioliti Mediterranee, Florence, Italy, 19-27.

Trevena, A. S. y Nash, W. P. (1981) *Jour. Sedim. Petrol.*, 51, 137-150.

- Abella, A.: 1
Alfonso, P.: 1
Almodóvar G. R.: 19, 99
Alonso-Azcárate, J.: 9
Alvaro, A.: 3
Amigó, J. M.: 5
Aparicio, P.: 43
Arenas Abad, C.: 75
Arriortua M. I.: 13, 47, 85
Astilleros, J. M.: 7, 83
Auqué Sanz L.: 75
Ayora C.: 25
Azor, A.: 101
Barandika, M. G.: 85
Barrenechea, J. F.: 9
Bastida, J.: 5
Bauluz, B.: 11, 63, 109
Bazán, B.: 13
Bédir M.: 45
Bentabol, M.: 15
Boyce, A. J.: 21
Bustillo M. A.: 17
Camprubí, A.: 87
Canals À.: 41, 79
Cánet, C.: 1
Capitán, M. A.: 19
Capote R.: 37
Cardellach E.: 41, 25, 79
Carretero, M. I.: 35
Carrillo Rosúa, F. J.: 21
Casanova Honrubia J. M.: 23
Castanier S.: 51
Cazalla O.: 49
Cerezo P.: 105
Corbella, M.: 25
Cortés, R.: 85
Corzo A.: 51
Cultrone G.: 49
Díaz de Federico A.: 89
Díaz-Martínez, R.: 27
Dória M. A.: 73
Elías-Herrera, M.: 87
Ellam, R.: 1
Esocbar, J. M.: 99
Fallick A. E.: 1, 21
Fanlo I.: 29, 61
Fenoll Hach-Ali, P.: 21
Fernández Caliani, J. C.: 31, 69
Fernández-Díaz, L.: 7
Fernandez-Nieto C.: 11, 63
Fontan F.: 81, 91
Franco Duro F.: 33, 93
Galán, E.: 35, 43
García B.: 29
García de Lomas, J.: 51
García Izquierdo, B.: 37
García J.: 79
García Romero E.: 17
Gil-Crespo, P. P.: 39, 91, 97
Giménez, F. X.: 1
Gomes, C.: 45
Gómez Ariza J. L.: 35
González López, J. M.: 11, 63
González Martínez J.: 77
González, I.: 43
Grandia, F.: 41, 79
Herrero J. M.: 103
Huertas F. J.: 15
Jamoussi, F.: 45
Jiménez Millán, J.: 101
Keller P.: 81
Larrañaga, A.: 47
Lazo, J. C.: 105
Linares J.: 15
Linares, L.: 63
Linares-Fernández, L.: 49
Lopez Galindo, A.: 45, 105
López García J. A.: 53
López-Aguayo F.: 59
Lorenzo F.: 35
Lunar R.: 37, 71
Luzón, A.: 51, 109

- Maestro E.: 79
 Martín Crespo, T.: 53
 Martín Parra L. M.: 101
 Martínez A.: 55, 107
 Martínez Poyatos D. J.: 101
 Martínez-Frías, J.: 71
 Martínez-Ruiz F.: 57
 Mata, M. P.: 51, 59
 Mateo, E.: 61
 Mayayo, M. J.: 11, 51, 63
 Melgarejo, J. C.: 1, 27
 Mesa, J. L.: 13, 47
 Miras A.: 31, 35, 69
 Morales Ruano, S.: 21, 65, 67
 Morata D.: 67
 Moreno-Ventas, I.: 31, 69
 Muñoz-Espadas, M. J.: 71
 Nieto J. M.: 19, 89, 95, 99
 Nieto, F.: 101
 Noronha, F.: 73
 Ochando Gómez L. E.: 5, 23
 Ortega Gutiérrez, F.: 87
 Osácar Soriano, M. C.: 77, 75
 Paniagua A.: 29
 Paquet H.: 45
 Paytan A.: 57
 Peacor D. R.: 59
 Perona, J.: 41, 79
 Pesquera A.: 39, 97, 81, 91
 Pina, C. M.: 7, 83
 Pinta, N. de la: 85
 Pizarro, J. L.: 13, 47
 Pocoví Juan A.: 77
 Proenza J. A.: 27, 87
 Puga, E.: 89
 Putnis A.: 7, 83
 Ramos R.: 73
 Ramos, J. M. F.: 73
 Requena A.: 31, 69
 Reventós, M. M.: 5
 Reyes-Salas M.: 87
 Rocha, F.: 45
 Roda, E.: 81, 91
 Rodas, M.: 9
 Rodríguez-Navarro, C.: 49
 Rojo T.: 13, 47
 Romero A.: 43
 Ruiz Cruz M. D.: 15, 33, 93, 95
 Sáez R.: 19, 99
 Sancho Marcén C.: 75
 Sebastián Pardo, E.: 49
 Serrano, F. J.: 5
 Solé J.: 87
 Subías I.: 29, 61
 Tornos F.: 103
 Torre López, M. J. de la : 49
 Torres-Ruiz J.: 39, 91, 97
 Toscano, M.: 99
 Tritlla, J.: 87
 Urtiaga M. K.: 85
 Van Bergeijk, J. S.: 51
 Vazquez, M.: 101
 Velasco F.: 3, 55, 103, 107
 Velilla, N.: 101
 Vila A. R.: 27
 Vindel E.: 53
 Viseras C.: 65, 105
 Yusta I.: 55, 107
 Yuste, A.: 11, 63, 109

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía publica trabajos originales, revisión de artículos y notas cortas relacionadas con mineralogía, petrología, geoquímica, cristalografía, yacimientos minerales y mineralogía aplicada. Los manuscritos deberán estar escritos en español o en inglés. De cada manuscrito (texto y figuras) se enviarán **Tres Copias** a la Dirección del Comité de Redacción. Dos copias serán revisadas por especialistas elegidos por el Comité Editorial, y sólo se publicaran los manuscritos que hayan sido informados favorablemente.

Cada manuscrito deberá estar preparado según las siguientes normas. Si no se cumplen le será devuelto a los autores.

I- Trabajos originales y revisión de artículos

Si el manuscrito no está escrito en español, el título y las leyendas de tablas y figuras deberán estar también traducidas al español.

- 1./ Título** Deberá ser conciso, preciso y con palabras que reflejen el contenido del trabajo.
- 2./ Título abreviado** No contendrá más de 60 caracteres, con objeto de poderlo imprimir en la parte superior de cada página impar del Boletín.
- 3./ Nombre(s) de autor(es)** Deberá incluirse el primer nombre completo y la inicial del segundo (si es compuesto) y los apellidos de cada autor, así como la dirección(es) completa(s) del Centro de trabajo de cada uno. Cualquier correspondencia se dirigirá al primer autor si no existen indicaciones en contra.
- 4./ Resumen – Abstract** Ambos deberán presentar los resultados principales del trabajo, con datos cuantitativos. Extensión máxima de 150-200 palabras.
- 5./ 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.

6./ 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 escriban siempre con minúsculas.

Las figuras (independientemente de que sean gráficos o fotos) y las tablas se numerarán separadamente, usando números arábigos, así: (Fig. 3) (Tabla 2)

- Para obtener palabras impresas : en *italica*, deberán ir así: *italica*, en **negrita**, deberán ir así: **negrita**.

Para facilitar los trabajos de impresión se aconseja que los autores envíen una copia del texto (una vez aprobado por el Comité de Redacción) registrada en disquete, en lenguaje Wordperfect o Word, para compatibles PC.

7./ 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 p.

McLaren, A.C. (1974): Transmission electron microscopy of the feldspars. in "The Feldspars", W.S. MacKenzie and J. Zussman, eds. Manchester University Press, 379-423.

Spry, P.G. (1978): The geochemistry of garnet-rich lithologies associated with the Broken Hill Orebody, N.S.W., Australia. M.S. Thesis, Univ. Adelaide, Adelaide, Australia.

_____ 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.

8./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).

9./ Figuras El tamaño máximo de los originales será de 21 x 29,7 cm. En ellos deberá figurar, escrito a lapiz en la parte posterior, el nombre del autor y el número de orden.

Dibujos y gráficos: han de ser originales, preferiblemente delineados sobre papel blanco o vegetal, con grosor de líneas y tamaño de letras adecuados para ser legibles una vez reducidos: así, en una figura de 13,5 cm de ancho (para reducir a una columna) las letras deberán ser de 5 mm.

Fotografías: 4 máximo. Deberán tener un buen contraste y la escala irá incluida en cada una de ellas. Si las fotos están agrupadas en una lámina, se enviarán también un duplicado de las fotos separadas.

10./ Leyendas

Todas las figuras y tablas llevarán una leyenda suficientemente explicativa. Dichas leyendas se escribirán en una hoja aparte.

II - Notas cortas

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía podrá publicar también los resultados más importantes de un trabajo en forma condensada: la totalidad de los resultados podrán ser presentados posteriormente en un trabajo más extenso.

Dichas notas deberán presentarse como los artículos pero serán más cortas: con un pequeño abstract, un texto de 1000 a 1500 palabras y no más de dos tablas o figuras.

La decisión para su publicación la dará la dirección del Boletín o un miembro de la Comisión Editorial.

Los manuscritos originales y las ilustraciones se destruirán dos meses después de su publicación.

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



SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA
C/ Alenza, 1 (D-201), 28003-MADRID.

Ficha de Inscripción

Nombre Apellidos

Domicilio, Código Postal

Fecha y Lugar de Nacimiento

Teléfono part.:.....Teléfono trabajo: Profesión.....

Fax:..... Correo Electrónico

Dirección del Centro de Trabajo, Código Postal

Tipo de socio (marcar con una X): ordinario ; e tudiante ; colectivo ; protector ; vitalicio ;
Interesado en los siguientes tema : Cristalografía ; Mineralogía ; Petrología ; Geoquímica ; Yacimientos ;
Inclu iones Fluídas ; Coleccionismo ; Otros

Firmas de 2 socios avalistas

Cuotas vigentes para el año 2002			
Socio ordinario	6.000 Ptas.	Socio estudiante	3.000 Ptas. (adjuntar documento acreditativo)
Socio Protector	25.000 Ptas.	Socio Colectivo	12.000 Ptas. (Empresas, Bibliotecas, etc.)
Socio Vitalicio	80.000 Ptas.	Honorario:	Exento

Fdo.:

Fdo.:

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

Sr. Tesorero de la Sociedad Española de Mineralogía
Alenza 1, Despacho 201, 28003 MADRID

Muy Sr. mío:

Le ruego tramite el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la

TARJETA VISA Nº: (16 dígitos).....Fecha de Caducidad.....

o a la cuenta que poseo en la siguiente entidad:

BANCO/CAJA DE AHORROSCódigo.....

Sucursal/Agencia..... Código..... Población.....

Número de cuenta (20 dígitos)

Domicilio entidad

Atentamente, Firma

Nombre y Domicilio

X

Sr. Director del Banco/Caja de Ahorros

Sucursal y dirección

Muy Sr. mío:

Le ruego atienda el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la

Tarjeta VISA o cuenta que poseo en esa entidad.

Atentamente, Firma

Firmado: Sr. D.

Domicilio:

Nº Tarjeta VISA (16 dígitos)Nº Cuenta completo (20 dígitos).....

Sociedad Española de Mineralogía

Junta Directiva de la SEM 1998-2002

(elegida en la Asamblea General de Socios celebrada en Bilbao el 6 de octubre de 1998)

Presidente:	Cesar Casquet Martín	Universidad Complutense, Madrid casquet@eucmax.sim.ucm.es
Vicepresidente:	Esteve Cardellach López	Universidad Autonoma, Barcelona igmnl@cc.uab.es
Secretaria:	Magdalena Rodas González	Universidad Complutense, Madrid rodas@eucmax.sim.ucm.es
Tesorero:	Carlos Sánchez Jiménez	Universidad de Castilla-La Mancha csanchez@qifi-cr.uclm.es

Vocales

Constanza Fernández-Nieto Fernández	Universidad de Zaragoza constanza@posta.unizar.es
Emilio Galán Huertos	Universidad de Sevilla egalan@cica.es
Ángel García Cortés	Fundación Gómez Pardo, Madrid
Fernando Gervilla Linares	Universidad de Granada gervilla@goliat.ugr.es
Pablo Higuera Higuera	Universidad de Castilla La Mancha phiguera@igem-al.uclm.es
Joan Carles Melgarejo	Universidad de Barcelona joanc@natura.geo.ub.es
Diego Morata Céspedes	Universidad de Chile dmorata@ccc.uchile.cl
Manuel Prieto Rubio	Universidad de Oviedo mprieto@asturias.geol.uniovi.es
Fernando Rull Pérez	Universidad de Valladolid rull@siq.iq.cic.uva.es
Gabriel Ruiz de Almodovar Sel	Universidad de Huelva almodovar@uhu.es
Fernando Tornos Arroyo	I.T.G.E. ftaitge@iponet.es
Francisco Velasco Roldan	Universidad del Pais Vasco, Leioa nppverof@lg.chu.es
