

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 26-A, 2003

Resúmenes de Comunicaciones
XXIII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía
El Puerto de Santa María, 8-9 Julio 2003

Editores de este volumen:
M. Pilar Mata y Luis Barbero

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

Vol 26-A

Periodicidad anual

ISSN 0210-6558

Directora de la revista: Purificación Fenoll Hach-Ali

Resúmenes de Comunicaciones XXIII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía El Puerto de Santa María, 8-9 Julio 2003

Editores de este volumen: M. Pilar Mata y Luis Barbero

Volumen 26-A, 2003

**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**

XXIII REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA
El Puerto de Santa María (Cádiz) , 8-9 Julio, 2003

Organizan
Sociedad Española de Mineralogía
Universidad de Cádiz

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente	María Pilar Mata Campo	Universidad de Cádiz
Vicesidente y Tesorero:	Luis Barbero González	Universidad de Cádiz
Secretaria Técnica:	Ángel Sánchez Bellon	Universidad de Cádiz

Vocales

Salvador Domínguez Bella	Universidad de Cádiz
Francisco López Aguayo	Universidad de Cádiz
Javier Martínez López	Universidad de Cádiz
José Pedro Moral Cardona	Universidad de Cádiz
Alberto Santos Sánchez	Universidad de Cádiz

COMITÉ CIENTÍFICO

Presidente: Francisco López Aguayo	Universidad de Cádiz
José Pedro Calvo Sorando	Universidad Complutense de Madrid
Luis Guillermo Corretgé Castañón	Universidad de Oviedo
Salvador Domínguez Bella	Universidad de Cádiz
Emilio Galán Huertos	Universidad de Sevilla
María Pilar Mata Campo	(Universidad de Cádiz)
Manuel Prieto Rubio	Universidad de Oviedo
Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel	Universidad de Huelva

ENTIDADES Y ORGANISMOS PATROCINADORES Y COLABORADORES

- | | |
|--|---|
| * Ministerio de Ciencia y Tecnología | * Departamento de Cristalografía, Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica, Petrología y Geoquímica (Universidad de Cádiz) |
| * Consejería de Educación y Ciencia (Junta de Andalucía) | * Grupo de Investigación "Mineralogía y Geoquímica de la UCA" (RNM-326, Junta de Andalucía) |
| * Excma. Diputación de Cádiz | * Banco Santander |
| * Excmo. Ayuntamiento de El Puerto de Santa María | * Bruker |
| * Universidad de Cádiz | * Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de Andalucía |
| * Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz | |
| * Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz | |

Depósito Legal: GR-491-1990

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

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

BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA

Volumen 26-A, 2003

ÍNDICE

CONFERENCIAS

- C. M. Pina. - *Aplicaciones de la microscopía de fuerza atómica en mineralogía y geoquímica.* 1
 M. Posfai. - *Atmospheric mineralogy: the properties of individual aerosol particles in the troposphere.* 3
 F. Stuart. - *A review of the uses of noble gas isotope geochemistry in geology.* 5

CRECIMIENTO CRISTALINO Y SUPERFICIES MINERALES

- A. Andara, A. Fernández-González y M. Prieto. - *Incorporación de (SeO_4^{2-}) en/sobre baritina y yeso.* 7
 J. M. Astilleros, C. M. Pina, L. Fernández-Díaz y A. Putnis. - *El papel del magnesio en el crecimiento de la calcita.* 9
 L. Fernández-Díaz, J. M. Astilleros y C. M. Pina. - *La morfología de los cristales de calcita dopados con cationes divalentes.* 11
 A. Jiménez, M. Prieto, M. A. Salvadó y S. García-Granda. - *Cristaloquímica de algunos miembros de la serie $(Sr, Ba)HAsO_4 \cdot H_2O$* 13
 C. M. Pina, J. M. Astilleros y L. Fernández-Díaz. - *Sobre la relación entre mecanismos de crecimiento cristalino y coeficientes de distribución en sistemas solución sólida-solución acuosa.* 15
 C. M. Pina, D. Heasman, A. Fernández-González y M. Prieto. - *Predicción de coeficientes de distribución Cd/Ca en el sistema $(Cd,Ca)CO_3-H_2O$.* 17
 N. Sánchez Pastor, C. M. Pina y L. Fernández-Díaz. - *Cristalización secuencial de las soluciones sólidas $(Ba,Sr)SO_4$ y $(Ba,Sr)CO_3$ en un sistema difusión-reacción: conducta de nucleación y relaciones composicionales.* 19
 A. Santos, P. J. Extremera, M. Piñero, T. García, S. Fernández-Bastero y L. Gago-Duport. - *Estudio experimental del sistema C, S, Fe, Ca y Mg - agua: formación de sulfuros y carbonatos. Un análogo de precipitación en ambientes anóxicos marinos.* 21

MINERALOGÍA

- M. Achab, J. P. Moral Cardona y J. M. Gutiérrez Mas. - *Análisis de las texturas superficiales en granos de cuarzo de la Bahía de Cádiz (SW de España).* 23
 F. Álvarez González y F. López-Aguayo. - *Tratamientos estadísticos en mineralogía cualitativa: aplicación al estudio de Pedreras Viejas (Murcia).* 25
 G. Anfuso, G. Cultrone y E. Sebastián. - *Mineralogía de dos niveles fosfáticos en el valle de los ríos Biddemi e Irminio (Marina di Ragusa, Sicilia).* 27

- C. Martín Puertas**, M. P. Mata, V. Díaz-del-Río, L. Somoza, y L. M. Pinheiro. - *Primeros datos mineralógicos de sondeos de volcanes de fango en el Golfo de Cádiz y su relación con emisiones submarinas de metano*..... 29
- J. P. Moral Cardona**, J. M. Gutiérrez Mas, A. Sánchez Bellón, S. Domínguez Bella y J. Martínez López -*El análisis de las texturas superficiales de los minerales pesados y sus aplicaciones*..... 31

Mineralogía de arcillas

- M. Bentabol**, M. D. Ruiz Cruz, F. J. Huertas y J. Linares. - *La reacción hidrotermal de la caolinita en el sistema $Na_2O-K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl$ a 200 °C y $pH \sim 7$* 33
- F. J. Carrillo Rosúa** y S. Morales Ruano. - *Mineralogía y quimismo de los filosilicatos del depósito de Au-Cu de Palai-Islica (Carboneras, Almería)*..... 35
- F. Franco**, L. A. Pérez-Maqueda y J. L. Pérez-Rodríguez. - *Utilización de ultrasonidos como tratamiento para mejorar las capacidades de absorción de silicatos laminares*. 37
- B. Goffé**, M. P. Mata, **F. Nieto** y A. Liatí. - *Saliotita (cookeita/paragonita, 1:1) en rocas de alta presión de la isla de Amorgos (Grecia)* 39
- C. Lázaro**, M. D. Ruiz Cruz y C. Sanz de Galdeano. - *Mineralogía del Triás maláguide en el sector de Diezma (Sierra Arana, Cordillera Bética)*..... 41
- C. Marcos**, Y. C. Arango, A. García e I. Rodríguez Marcos. - *Estudio mediante difracción de rayos X de alta temperatura (in situ y ex situ) del comportamiento de vermiculitas de diferente procedencia y composición*..... 43
- F. del Moral**, **J. A. Sánchez**, S. de Haro, S. T. Sánchez, D. M. Collado y C. Sánchez. - *Mineralogía de suelos desarrollados sobre areniscas en la hoja de campillos (1022) Málaga*..... 45
- M. Pozo**, J. Casas, J. P. Calvo, J. A. Medina y J. A. Martín Rubí. - *Caracterización y origen de paleosuelos sepiolíticos condensados (Cerro de Batallones, Mioceno, Cuenca de Madrid)*..... 47
- A. Ruiz Conde** y P. J. Sánchez Soto. - *Nuevas aproximaciones en el estudio de fases interestratificadas* 49
- M. D. Ruiz Cruz** y P. Rodríguez Jiménez. - *Biotita sódica y biotita sodo-potásica en esquistos del Complejo Maláguide (Cordilleras Béticas)*..... 51
- D. Ruiz de León**, J. Cuevas y S. Leguey. - *Efecto de las condiciones de molienda en la caracterización mineralógica de materiales esmectíticos*..... 53
- A. Sánchez Bellón**, A. Luna del Barco y J. M. Gutiérrez Mas. - *Mineralogía de la materia en suspensión de las aguas de la Bahía de Cádiz y plataforma adyacente* 55

MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA AMBIENTAL

- R. Arana Castillo**, F. Escudero Ramos y A. Alías Linares. - *Aportaciones de la mineralogía al estudio de la calidad química de las aguas potables de Murcia*..... 57
- J. M. Astilleros**, A. Godelitsas, K. Hallam y A. Putnis. - *Interacción del carbonato de calcio (calcita y aragonito) con soluciones acuosas ricas en Pb^{2+}* 59

J. M. Bernabé y M. I. Carretero. - <i>Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de partículas atmosféricas del área industrial de Huelva</i>	61
E. Boixereu , J. M. Amor y J. Locutura. - <i>Prospección geoquímica en suelos de un área en la zona de Majadacaliente, Zorita (Cáceres)</i>	63
D. M. Collado, J. A. Sánchez , A. Navarro, F. del Moral y J. A. Fernández. - <i>Mineralogía de suelos afectados por minería de sulfuros en la provincia de Almería</i>	65
L. Díaz Beltrán , J. Jiménez Millán, R. Jiménez Espinosa, M. Vázquez e I. Abad. - <i>Caracterización mineralógica de las fases potencialmente reactivas de la matriz del acuífero aluvial del río Guadalquivir en el área de Andújar</i>	67
F. Feria , M. Casas-Ruiz, C. Corredor, I. Quiroga y R. A. Ligeró. - <i>Relaciones entre variables sedimentológicas y radiológicas en columnas sedimentarias de zonas costeras reproducidas en laboratorio</i>	69
J. C. Fernández Caliani , A. Requena y E. Galán. - <i>Origen y distribución de elementos potencialmente tóxicos y radiactivos en los suelos periurbanos de Huelva</i>	71
F. J. Jiménez-Espejo , F. Martínez-Ruiz, J. M. González-Donoso, D. Linares y S. M. Bernasconi. - <i>Registro paleoclimático de los últimos 16.000 años en la cuenca del Mar de Alborán: indicadores geoquímicos y mineralógicos</i>	73
F. Martín, M. Simón, C. Dorronsoro, M. Ruiz, I. García y J. Aguilar. - <i>Transformaciones mineralógicas en suelos carbonatados afectados por un vertido de lodos piriticos</i>	75
J. M. Martín-García , C. Cardell, V. Aranda, R. Márquez y R. Delgado. - <i>Evolución edafoquímica en suelos de Sierra Nevada (Granada)</i>	77
E. Mendoza , M. A. Armienta, A. Soler y C. Ayora. - <i>Estudio de la movilización de elementos traza en residuos mineros del distrito de Guanajuato, México</i>	79
M. C. Osácar , L. F. Auqué, C. Sancho, C. Arenas y M. Vázquez. - <i>Dinámica de la precipitación de calcita en las formaciones tobáceas del Monasterio de Piedra (Zaragoza): datos hidroquímicos</i>	81
N. Otero , A. Canals, A. Soler y E. Viñals. - <i>Evolución de la composición isotópica del sulfato disuelto en el río Calders (Llobregat, NE España)</i>	83
N. Otero y A. Soler. - <i>La salinización de las aguas subterráneas en la cuenca del Río Llobregat: cuantificación de las fuentes contaminantes a partir de datos isotópicos</i>	85
J. Piñol , A. Soler y E. Mendoza. - <i>Los lodos de flotación de la mina de Cierco (Pb-Zn), Catalunya: caracterización mineralógica, geoquímica y estudio de sus lixiviados mediante ensayos en columna</i>	87
R. Puig , A. Soler y A. Ávila. - <i>Origen de las fuentes de azufre atmosférico en una parcela de pino silvestre (pinus sylvestris, l.) situada cerca de la central térmica de Cercs (Berguedá, Catalunya)</i>	89
J. Raya , A. Delgado y E. Reyes. - <i>Composición isotópica del vapor de agua atmosférica en la vertiente Noroeste de Sierra Nevada (España). Relación con la humedad relativa y la temperatura</i>	91
J. Raya , E. Reyes, A. Delgado y R. Núñez. - <i>Perfil de la composición isotópica del vapor de agua atmosférica en Sierra Nevada (España): efecto altitud</i>	93
J. Raya , E. Reyes, A. Delgado y R. Núñez. - <i>Composición isotópica del vapor de agua atmosférica frente a la altitud, en un corte transversal Norte-Sur al Este de Sierra Nevada (España)</i>	95

I. Rodríguez y C. Marcos. - <i>Caracterización de las partículas de la atmósfera de Oviedo y de Gijón.</i>	97
F. Rull , A. Sanz, A. Sansano y J. Gómez Elvira. - <i>Estudio de la especiación química del agua de Río Tinto por espectroscopia raman: implicaciones en astrobiología.</i>	99
J. Sánchez España , E. López Pamo, O. Aduvire Pataca y E. Santofimia. - <i>Los drenajes ácidos de mina y su afección a la red fluvial en la cuenca del río Odiel, faja pirítica ibérica, Huelva: estudio preliminar.</i>	101
B. L. Valero-Garcés , M. P. Mata, A. Navas, A. Delgado-Huertas, C. Martín Puertas, J. Machín, P. González-Sampériz, y A. González-Barrios. - <i>Análisis mineralógico y geoquímico de sedimentos de la Laguna de Zoñar (Córdoba): implicaciones paleoambientales.</i>	103
L. Vitoria , J. Serrano, A. Soler y A. Ávila. - <i>Aplicación de la $\delta^{15}\text{N}$ y la $\delta^{18}\text{O}$ como trazadores de la contaminación agrícola de las aguas subterráneas de Osona (NE España).</i>	105
L. Vitoria , A. Soler y F. Grandia. - <i>Evolución química (NH_4) y de la composición isotópica ($\delta^{15}\text{N}$ - NH_4) de purines guardados en una balsa experimental.</i>	107

MINERALOGÍA Y PATRIMONIO

R. Arana y J. A. Antolinos Marin. - <i>Nueva cantera romana de mármoles en el Campo de Cartagena: datos preliminares.</i>	109
C. Cardell Fernández y J. Rodríguez Gordillo. - <i>Estudio de policromías de la iglesia del monasterio de San Jerónimo de Granada: estado de conservación.</i>	111
S. Domínguez-Bella , J. M. Nieto, F. Nocete, J. Ramos y R. Sáez. - <i>ICP-MS en arqueometría. Variscitas arqueológicas en el Oeste peninsular, origen de las materias primas geológicas.</i>	113
M. D. Gallart Martí y M. C. Osácar Soriano. - <i>Análisis comparativo de la simetría en las decoraciones de las cerámicas del antiguo cardial: algunos ejemplos de Valencia, Aragón y Cataluña.</i>	115
L. Linares-Fernández , E. Sebastián Pardo y C. Rodríguez-Navarro. - <i>Desalinización de materiales pétreos ornamentales afectados por el crecimiento de NaCl.</i> ..	117
M. S. Milá Otero y R. Arana . - <i>Tipología de materiales cerámicos en el teatro romano de Cartagena: mineralogía y quimismo.</i>	119
L. Montealegre , J. Barrios Neira y J. Palma. - <i>Estudio de varios afloramientos de travertino en Andalucía.</i>	121
M. Pozo , J. Casas, J. A. Medina y J. A. Martín Rubí. - <i>Estudio de rocas blandas (Soft Stones) procedentes de vasijas del Jhebel Buhays (Emirato Árabe Unido de Sharjah), importancia del factor textural.</i>	123
A. Ruiz Conde , M ^a E. Enrique Magariño, A. Ramírez de Arellano López, M. A. Avilés Escaño y P. J. Sánchez Soto. - <i>Petrografía y mineralogía de tapiales procedentes de los Reales Alcázares de Sevilla.</i>	125
A. Sansano , F. Rull y J. Medina. - <i>Estudio de los pigmentos minerales derivados del óxido de plomo: síntesis y caracterización estructural por DRX y micro-raman.</i>	127

PETROLOGÍA

- L. Barbero.** - *Termocronología mediante huellas de fisión de circones detríticos en materiales triásicos de la zona externa de las cordilleras béticas.* 129
- L. Barbero, A. Gil Imaz, M. P. Mata y A. Casas-Sáinz.** - *Edades de huellas de fisión en apatito y circón en materiales cretácicos de la Cuenca de Cameros: implicaciones en la evolución termal de la cuenca.* 131
- C. Casquet, C. Galindo, C. Rapela, R. J. Pankhurst, E. Baldo, J. Saavedra y J. Dahlquist.** - *Granate con alto contenido de tierras raras pesadas (HREE) y una elevada relación Sm/Nd, en pegmatitas de la sierra de Valle Fértil (Sierras pampeanas, Argentina).*..... 133
- J. C. Fernández Caliani e I. Moreno-Ventas.** - *Patrones de distribución de elementos de tierras raras en los skarns con wollastonita de la banda metamórfica de Aracena (Huelva).* 135
- M. A. García del Cura, A. La Iglesia, A. Bernabéu, D. Benavente y S. Ordóñez.** - *Caracterización mineralógica de superficies de discontinuidad en rocas carbonáticas marinas: el caso del mármol comercial gris pulpis (Jurásico superior de Santa Magdalena de Pulpis, Castellón).* 137
- J. Jiménez Millán, I. Abad y M. Vázquez.** - *Efecto de la deformación por cizalla y de la interacción fluido-roca en diques ácidos del stock de Santa Elena (N de Jaén, macizo ibérico meridional).* 139
- T. Martín Crespo y R. Lozano.** - *El meteorito de Reliegos: descripción petrográfica y mineralógica.* 141
- M. P. Mata, C. Taberner, L. Somoza, D. Teagle, A. Delgado Huertas, C. Martín Puertas and V. Díaz-del-Río.** - *Microbial-mediated carbonates in the Gulf of Cádiz: new data of Hespérides, Cornide and Fila de hormigas ridge chimneys.* 143
- D. Morata, E. Puga, L. Aguirre y A. Díaz de Federico.** - *Metamorfismo de muy bajo grado en las zonas externas de las cordilleras béticas* 145
- A. Moura and F. Rocha.** - *Geothermometry applied to orogenic metamorphism at the Giant Neves Corvo deposit* 147
- M. J. Muñoz-Espadas, J. Martínez-Frias y R. Lunar.** - *Reliegos L5, último meteorito recuperado en España* 149
- D. Orejana y C. Villaseca.** - *Caracterización mineral de los enclaves máficos y ultramáficos en los lamprófidos alcalinos del sistema central español* 151
- D. Pereira, M. Peinado, D. Shaw, B. Upton y A. Fallick.** - *Influencia de volátiles en un proceso de serpentinización.* 153
- E. Puga y A. Díaz de Federico.** - *Endomorfismo y asimilación de xenolitos del zócalo de la zona subbética por basaltos jurásicos e influencia de estos procesos en la composición química del magma.* 155
- M. D. Ruiz Cruz, J. M. Nieto, E. Puga y A. Díaz de Federico.** - *Metamorfismo de diques máficos en la zona de Málaga.* 157

YACIMIENTOS MINERALES

F. J. Carrillo Rosúa, S. Morales Ruano, P. Fenoll Hach-Alí, A. J. Boyce y A. E. Fallick. - <i>Génesis de la barita de las Herrerías y Sierra Almagrera (Cuevas de Almanzora, Almería)</i>	159
C. Conde, F. Tomos, J. Fernández y M. Doyle. - <i>Encuadre estratigráfico de los sulfuros masivos de la parte Suroriental de la faja piritica: Aznalcollar-Los Frailes, y Las Cruces</i>	161
E. Crespo Feo, M. Rodas González y F. J. Luque Del Villar. - <i>La geoquímica isotópica a microescala en el estudio de mineralizaciones de grafito</i>	163
A. García y A. Canals. - <i>Las areniscas oligocénicas de la Fm Solsona (Lleida): Estudio comparativo de muestras mineralizadas y no mineralizadas</i>	165
S. García De Madinabeitia, J. F. Santos Zalduegui, F. Palero, M. Carracedo y J. I. Gil Iburguchi. - <i>Heterogeneidad isotópica del Pb en los yacimientos filonianos del valle de Alcudia (España). Implicaciones genéticas</i>	167
M. Garreta y A. Soler. - <i>"Menas Metálicas 2.0": Un entorno virtual para la identificación mineral</i>	169
J. A. López-García, C. Villaseca y L. Barbero. - <i>Estudio preliminar de las mineralizaciones de Pb-Zn de Mazarambroz, banda milonítica de Toledo</i>	171
E. Merino y A. Canals. - <i>Venas desplazantes y esfuerzo inducido por crecimiento: génesis y auto-organización de brechas y ritmitas en dolomitas</i>	173
A. Moura, J. Gotze, and F. Sodr�e Borges. - <i>Preliminary results on the cathodoluminescence of quartz from the Neves Corvo Vms deposit (Portugal)</i>	175
M. Toscano, E. Pascual, G. R. Almodóvar, R.W. Nesbitt y R. Sáez. - <i>Movilidad de circonio y tierras raras en halos de alteración hidrotermal (faja piritica ibérica): evidencias texturales</i>	177
Índice de autores	179
Normas de publicación de manuscritos	183
Solicitud de inscripción en la Sociedad Española de Mineralogía	187

APLICACIONES DE LA MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA EN MINERALOGÍA Y GEOQUÍMICA

C.M. Pina

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

La Microscopia de Fuerza Atómica constituye una valiosa herramienta de observación que en las últimas décadas se ha convertido en una técnica de uso frecuente en lo que se ha venido en llamar ciencia de superficies. Su versatilidad a la hora de obtener imágenes de alta resolución de superficies en contacto con gases y líquidos diversos está permitiendo estudiar el comportamiento de las interfases sólido-fluido a escala molecular. Fenómenos tales como el crecimiento cristalino, la oxidación y reactividad de las superficies, o su interacción con moléculas orgánicas pueden ser ahora observados *in situ* con un detalle hasta hace poco inimaginable. Ello está proporcionando una gran cantidad de información nueva que sin duda conducirá a una mejor comprensión de los procesos mediante los cuales los sólidos se relacionan con su entorno.

Dado que la mayoría de los fenómenos que tiene lugar en la corteza terrestre implican la interacción de sólidos cristalinos con atmósferas y soluciones multicomponentes, la Mineralogía y la Geoquímica no podían mantenerse ajenas a los avances que se están llevando a cabo en el campo de la ciencia de superficies [1,2]. Desde hace ya algunos años, estas dos disciplinas están incorporando el estudio de las superficies minerales a escala nanométrica como parte de sus objetivos fundamentales. En particular, numerosos trabajos publicados recientemente en revistas especializadas hacen uso de la microscopia de fuerza atómica. Con ella se abordan problemas que van desde la cinética de disolución y crecimiento de minerales en condiciones exógenas a la incorporación de impurezas inorgánicas en sus superficies, pasando por los poco conocidos procesos de biomineralización o de interacción entre minerales y materia orgánica. El creciente interés en esta técnica por parte de mineralogistas y geoquímicos es lo que ha inspirado esta conferencia. En ella, la explicación de los fundamentos de la microscopia de fuerza atómica se verá acompañada de algunos ejemplos de su aplicación en Mineralogía y Geoquímica.

Referencias

- [1] Mineral Surfaces (1995) *The Mineralogical Society Series* (Chapman & Hall). Ed. D.J. Vaughan & R.A.D. Patrick.
- [2] Environmental Mineralogy (2000) European Mineralogical Unions. Notes in Mineralogy. (Eötvös University Press, Budapest). Ed D.J. Vaughan & R.A. Wogelius.

ATMOSPHERIC MINERALOGY: THE PROPERTIES OF INDIVIDUAL AEROSOL PARTICLES IN THE TROPOSPHERE

Mihály Pósfai

Earth and Environmental Sciences Department, University of Veszprém, Hungary

Aerosol particles play important roles in the chemistry and physics of the atmosphere; they change Earth's energy balance both directly and indirectly, by scattering and absorbing solar radiation, and by nucleating clouds and thus modifying cloud properties. In addition to being agents of climate change, aerosol particles affect our environment in various ways. In order to understand the influence of aerosol particles on climate change and the environment, it is essential to know the physical and chemical properties of individual particles. A mineralogical perspective is often useful in studies of atmospheric aerosols because it helps in assessing the properties of single particles, as opposed to those of bulk samples. We used analytical transmission electron microscopy (ATEM) and atomic force microscopy (AFM) for studying the sizes, morphologies, compositions, and mixing states (degree of aggregation) of individual particles that were collected at various locations and under both pristine and polluted conditions.

The most important groups of tropospheric aerosol types include mineral dust, sea salt, sulfates, and carbonaceous particles. In terms of mass, mineral grains ("dust particles") constitute the largest fraction of atmospheric aerosols. The climate effects of mineral aerosols are complex. Depending on their mineralogical composition, dust particles can both scatter and absorb solar radiation, and may absorb some of the terrestrial infrared radiation. We studied the minerals in Saharan dust plumes over the North Atlantic; in general, clay minerals were enriched in plumes that were transported over long distances, and dust particles became progressively aggregated with sea-salt particles.

Sea-salt particles are the most abundant aerosol species in the marine atmosphere. Since such particles are efficient scatterers of the solar radiation and, owing to their hygroscopic behaviour, act as cloud condensation nuclei (CCN), they exert a cooling effect on Earth's atmosphere. In samples collected from the atmospheres of the Atlantic and Southern Oceans, we studied the chemical reactions of sea-salt particles as they aged in the atmosphere. Complex compositional changes occurred with altitude and time, and the effects of the mixing of continental pollution with marine air masses could be clearly identified.

Sulfate particles (ranging in composition from sulfuric acid to ammonium sulfate) are secondary aerosol particles produced from both anthropogenic and natural precursor gases. Since sulfates only scatter but do not absorb visible light and are important as cloud nuclei, they cool the Earth both directly and indirectly. We found that many sulfate particles are aggregated with soot, even in the remote marine troposphere. Soot is the major absorber of solar radiation in the atmosphere; if included in sulfate, the optical properties of the mixed particle will differ from that of the pure sulfate particle. The sulfate-containing droplet acts as a lens that focuses more sunlight onto the absorbing particle; thus, the specific absorption (and the resulting heating of the atmosphere) will be significantly increased. The effects of the aggregation ("internal mixing") of soot and sulfate particles are now being incorporated into global climate models.

Among the major aerosol types, the physical and chemical properties of carbonaceous (particularly organic) particles are the least known and the most intensely studied. Carbonaceous particles are emitted by various sources, both anthropogenic and natural, and their atmospheric roles and climate effects are highly variable. Soot is produced by incomplete combustion of fossil fuels and vegetation; its climate effect is similar to that of the

greenhouse gases, since the strong absorption of visible light by soot results in net heating. Organic particles can form from natural, volatile compounds that are emitted by plants and the oceans. In addition, vast quantities of particles are produced by biomass burning practices in the tropics. Such organic particles have a net cooling effect on Earth's climate. We studied individual carbonaceous particles at a moderately polluted rural site in Hungary, and in Southern African biomass smoke. Interesting patterns of mixing between different particle types emerged from our TEM studies. At the rural site, sulfate particles were invariably coated by an organic film that likely formed from both natural and anthropogenic emissions. The organic coating can alter the hygroscopic properties of the sulfate particle, changing its atmospheric effects. In the African biomass smoke samples we identified three main particle types: organic particles with inorganic (potassium chloride and sulfate) inclusions, soot, and "tar ball" particles (spherical, carbon-dominated particles). With the aging of the smoke the compositions of the particles changed rapidly; their chloride content disappeared, and the concentration of tar balls increased. The products of biomass burning were found to play an important role in the development of an elevated, persistent haze layer over Southern Africa.

A REVIEW OF THE USES OF NOBLE GAS ISOTOPE GEOCHEMISTRY IN GEOLOGY

Finlay M. Stuart

Isotope Geosciences Centre, Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride G75 0QF, UK (f.stuart@suerc.gla.ac.uk)

The noble gases (He, Ne, Ar, Kr and Xe) have several features that have been exploited for over a century to provide critical information about Earth history (Ozima & Podosek, 2001; Porcelli et al., 2002). Firstly, the stable nuclear structure means many isotopes are the end-product of fundamental nuclear processes, such as radioactive decay (^4He , ^{40}Ar and ^{129}Xe), neutron- and spallation-induced reactions (^3He and ^{21}Ne) and spontaneous fission ($^{80-86}\text{Kr}$ and $^{131-136}\text{Xe}$). The noble gases provide several important chronometers for Earth and environmental sciences, such as K-Ar, (U-Th)/He, and cosmogenic ^3He and ^{21}Ne . Secondly, they are inert, so concentrations in minerals, melts and aqueous/carbonic fluids are governed by physical processes such as solubility, diffusion and adsorption. Consequently, elemental and isotope ratios are conservative tracers that are unaffected by chemistry. Helium isotopes are the most versatile noble gas and the most widely used tracer and chronometer (with the exception of the K-Ar system). Although analytically challenging, He isotopes provide a wealth of fundamental information for disciplines as diverse as cosmochemistry, mantle geochemistry, oceanography, hydrology and climate studies. Using examples I will demonstrate how He isotopes are used in geological studies.

Apatite helium thermochronology

Estimating the time-temperature history of sedimentary basins is crucial for predicting the distribution and quality of hydrocarbon deposits. While several indicators of thermal maxima are available, there are few absolute chronometers that operate over the temperature range of thermal maturation of organic matter. Helium diffusion in apatite occurs in the temperature range 40-80°C. Combining the apatite (U-Th)/He chronometer with numerical modelling provides unique constraints on thermal history of basins.

Helium ages (145 - 108 Ma) of apatites from sediments and tuffs in the Upper Silesian Coal Basin, Poland, cannot result from the Permo-Trias.post-inversion cooling of the basin. They require re-heating during the late Mesozoic-Tertiary to 50-70°C, high enough for partial He loss from apatite. The He ages are consistent with a 5-10 Ma thermal pulse in response to the deposition, and subsequent erosion, of ~1 km of Miocene sediments, that are preserved elsewhere in the basin. This confirms the previous extent of the Miocene sediments and implies significant exhumation during latest Miocene in response to isostatic rebound and relaxation of the European Plate. The mid-Tertiary temperature increase, although not likely to play an important role in maturation of organic matter, may have been significant enough to mobilise pre-existing methane.

Helium isotopes as tracers of crust-mantle interaction

Radiogenic He in the Earth crust is produced with a $^3\text{He}/^4\text{He}$ of c. 0.01 R_a (where R_a is the atmospheric ratio 1.4×10^{-6}). The mantle retains a small proportion of the primordial ^3He trapped

during accretion and has $^3\text{He}/^4\text{He} = 4\text{--}50 R_a$. This difference can be exploited to trace the contribution of mantle- and crust-derived volatiles in ancient fluids in inclusions in minerals.

Carlin-type gold deposits in N. Nevada, USA, have produced more than 50 M ounces of gold since the 1960's, making it one of the world's major gold districts. Fluid inclusion studies of ore minerals from the Getchell deposit are typical, indicating that fluid temperatures declined with time, and that the fluids were dominantly aqueous with salinities of 2-3 wt.% NaCl equivalent, and contained <2-4 mole % CO_2 . Models based on conventional geochemical and isotopic (H, S and O) techniques are unable to distinguish between an origin for the ore fluids as (1) deeply circulating meteoric fluids, (2) magmatic fluids, or (3) crustal brines expelled during orogenesis. Helium isotopic ratios of inclusion fluids in ore-stage orpiment, fluorite, and galkhaite range from 0.5 to 2.5 R_a . The volatiles in the ore-bearing fluids were derived from the degassing of a concealed, mantle-derived magma in the deep crust. Calculations demonstrate that the magma provided the heat to drive hydrothermal convection.

Ozima, M. & Podosek, F. (2001) Noble gas geochemistry, 2nd ed., Cambridge University Press.
Porcelli, D., Ballentine, C.J. & Weiler, R. (2002). Noble gases in geochemistry and cosmochemistry. *Reviews of Mineralogy and Geochemistry*, 47, Min. Soc. America pp. 644.

INCORPORACIÓN DE (SeO₄²⁻) EN/SOBRE BARITINA Y YESO

A. Andara, A. Fernández-González, A. y M. Prieto

Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ J. Arias de Velasco. 33005-Oviedo

Introducción

Los aniones seleniato (SeO₄²⁻) y sulfato (SO₄²⁻) tienen la misma configuración, dimensiones similares y pueden sustituirse mutuamente en la estructura cristalina de varios compuestos (Pistorius and Pistorius, 1962). Aunque el seleniato es relativamente escaso en la naturaleza, se ha prestado cierta atención a su relación con los sulfatos en el ámbito de las ciencias agrarias por la importancia de su presencia en multitud de cultivos (Frankenberger and Engberg, 1998). Por ejemplo, se ha comprobado que el enriquecimiento de un suelo en sulfatos puede hacer disminuir la cantidad relativa de selenio en los frutos que produce. Sin embargo, las relaciones entre SeO₄²⁻ y los sulfatos más comunes en los suelos, no han sido estudiadas con detalle.

Se presenta un trabajo experimental con el que se pretenden conocer: (i) las relaciones de co-cristalización en medios acuosos de seleniato de bario con baritina y de seleniato de calcio con yeso y (ii) las interacciones de estos minerales con soluciones acuosas en presencia de SeO₄²⁻.

Experimental

Se han llevado a cabo dos tipos de experimentos: por una parte se han sintetizado cristales de las soluciones sólidas Ba(SO₄,SeO₄) y Ca(SO₄,SeO₄)·2H₂O a partir de soluciones acuosas. Por otra, se han realizado experiencias de "sorción" de iones seleniato en solución acuosa sobre la superficie de cristales naturales de baritina y yeso.

Experiencias de cristalización

En un primer conjunto de experimentos, se han precipitado distintos términos de ambas soluciones sólidas mediante reacción química en soluciones acuosas a temperatura ambiente. Los precipitados obtenidos se han analizado mediante difracción de rayos X con el método de polvo. En un segundo conjunto de experimentos, se han crecido cristales de las soluciones sólidas que se estudian en un gel de sílice. La técnica empleada ha permitido obtener monocristales de ambas soluciones sólidas de dimensiones milimétricas, en los que es posible una caracterización química y morfológica con microsonda electrónica y microscopio electrónico de barrido.

Experiencias de "sorción"

Se han puesto en contacto soluciones acuosas que contienen SeO₄²⁻ con fragmentos de exfoliación de cristales naturales de baritina y yeso. Los experimentos se han llevado a cabo en solución libre y en medio gel. Tras un tiempo de espera, se han observado las superficies expuestas con el microscopio electrónico para comprobar la posible incorporación de selenio en la superficie de estos fragmentos.

Resultados

Relaciones estructura-composición en BaSO₄-BaSeO₄ y CaSO₄·2H₂O-CaSeO₄·2H₂O

La caracterización mediante difracción de rayos X de los precipitados ha permitido determinar la evolución de los parámetros de celda con la composición en ambos sistemas. Esta relación ha resultado ser prácticamente lineal en el sistema BaSO₄-BaSeO₄ y bastante más compleja en el caso de CaSO₄·2H₂O-CaSeO₄·2H₂O

Crecimiento cristalino

La morfología final de los monocristales crecidos en gel de sílice (figura 1a) es similar a las observadas en baritinas y yesos crecidos con la misma técnica experimental (Prieto et al., 1988 y Prieto et al., 1989). Estas morfologías revelan que los niveles de sobresaturación se han mantenido elevados, incluso en las etapas finales del crecimiento. Al microscopio electrónico de barrido, las secciones centrales de los cristales (figura 1b) muestran una evolución composicional, desde las fases ricas en azufre (menos solubles) hacia las ricas en selenio.

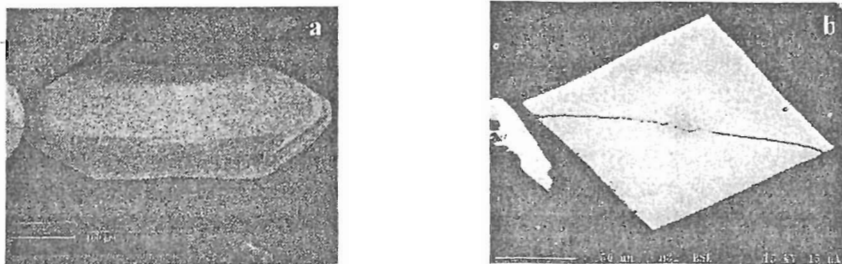


Figura 1: morfología final (a) y evolución composicional (b) de cristales de la solución sólida $Ba(SO_4,SeO_4)$ crecidos en gel de sílice. El núcleo central, que aparece más oscuro es más rico en azufre, mientras que las zonas claras son ricas en selenio.

Sorción de SeO_4^{2+} sobre baritina y yeso

En medios acuosos, el seleniato se incorpora de forma notable sobre las superficies de exfoliación del yeso y en mucha menor medida sobre las de baritina. La figura 2 muestra la superficie de exfoliación de un cristal de yeso tras ser expuesta a una solución acuosa rica en SeO_4^{2+} en gel de sílice. Se observan pequeños cristales que se desarrollan epitaxialmente sobre la superficie previa. Se ha podido determinar que esta nueva fase rica en selenio, es la solución sólida $Ca(SO_4,SeO_4) \cdot 2H_2O$.

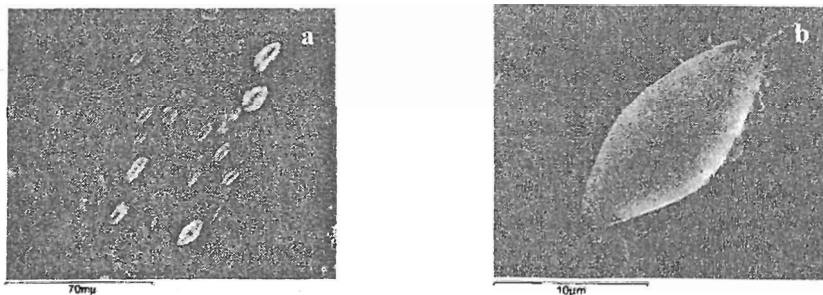


Figura 2: cristalitas de $Ca(SO_4,SeO_4) \cdot 2H_2O$ que crecen epitaxialmente sobre el yeso (a). Cada uno de ellos, muestra un zonado composicional (b)

Las diferencias de comportamiento de $BaSO_4$ y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ frente al anión seleniato en solución acuosa, pueden explicarse atendiendo a las diferencias de solubilidad de los extremos composicionales implicados en las soluciones sólidas.

Pistorius, C. and Pistorius, M. (1962) Z. Krist, 117, 259-271.

"Environmental Chemistry of Selenium" W.T. Frankenberger and R.A. Engberg eds. Marcel Dekker Inc.

Prieto, M. et al. (1988) J. of Crystal Growth 92(1-2), 61-68.

Prieto, M. et al (1989) J. of Crystal Growth 98(3), 447-460

EL PAPEL DEL MAGNESIO EN EL CRECIMIENTO DE LA CALCITA

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

⁽¹⁾Institut für Mineralogie. Universität Münster. Corrensstraße 24. D-48419. Münster. Alemania.

⁽²⁾Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. Avda. Complutense s/n. 28040 Madrid. España.

En las últimas décadas se ha realizado un gran esfuerzo por comprender diferentes aspectos relacionados con la interacción del magnesio presente en soluciones acuosas (en las condiciones de presión y temperatura reinantes en la superficie terrestre) con distintos carbonatos de calcio, especialmente con la calcita. Este interés es comprensible si se tiene en cuenta que el magnesio es un elemento omnipresente en todas las calcitas de origen marino (calcitas magnesianas) y el tercer elemento más abundante en el agua del mar (la relación actual Mg/Ca es ~ 5.2 mol/mol). Por todo ello, las calcitas magnesianas han sido estudiadas tanto por geoquímicos como por mineralogistas y paleontólogos. La mayor parte de las investigaciones se ha centrado en los factores físicos y químicos (fundamentalmente temperatura, relación $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$, presencia de otros iones extraños, P_{CO_2} , estado de saturación del agua) que controlan la formación de las calcitas magnesianas y su composición química (Mackenzie et al., 1983).

Otros investigadores se han ocupado del estudio de la termodinámica del sistema Mg-Ca-CO₃-H₂O (Königsberger et al., 1992), siendo los objetivos fundamentales establecer: a) la relación solubilidad/contenido en magnesio de los carbonatos y b) la idealidad de las soluciones sólidas resultantes. Recientemente se ha utilizado el contenido de Mg en carbonatos de calcio de origen biológico y en cementos naturales, como un indicador de la temperatura y composición de paleoaguas. Algunos investigadores han sugerido, también, los cambios a gran escala en la relación Mg/Ca del agua del mar como factor determinante en la evolución mineralógica de los esqueletos de algunos organismos marinos e, incluso, de los diferentes organismos que forman los arrecifes (Stanley y Hardie, 1998).

Por último, otras investigaciones se han centrado en el papel del magnesio en aspectos de la cristalización como son: (a) la transformación polimórfica calcita-aragonito (Lippmann, 1973) (b) la morfología de la calcita (Fernández-Díaz et al., 1996) y (c) su efecto como inhibidor de la nucleación y el crecimiento (Gutjahr et al., 1996).

Aunque todos los investigadores están de acuerdo en que la presencia de magnesio inhibe la cristalización de la calcita, las bases físicas del mecanismo que produce la inhibición permanecen poco claras. En este trabajo presentamos algunas observaciones y medidas realizadas con un microscopio de fuerza atómica durante el crecimiento, a partir de soluciones con diferentes concentraciones de Mg²⁺, de escalones monomoleculares sobre de la superficie {10 $\bar{1}$ 4} calcita. El estudio de la evolución microtopográfica de dicha superficie ha aportado información sobre el mecanismo mediante el cual el magnesio altera el proceso de crecimiento de la calcita. Nuestros resultados se han comparado con: (1) otros modelos hasta ahora propuestos y (2) con el efecto que ejercen otros cationes en el crecimiento de la calcita (Astilleros et al., 2003 y 2003)

Referencias

- Astilleros, J.M, Pina, C. M., Fernández-Díaz, L. y Putnis, A. (2002) *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3177-3189.
- Astilleros, J.M, Pina, C. M., Fernández-Díaz, L. y Putnis, A. (2003) *Chem. Geol.* 193, 93-107.
- Königsberger, E. y Gamsjäger, H. (1992) *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 4095-4098.
- Fernández-Díaz L., Putnis, A., Prieto, M. y Putnis, C.V. (1996) *J. Sedimentary Res.* 66, 482-491.
- Gutjahr, A., Dabringhaus, H. y Lacmann, R. (1996) *J. Crystal Growth* 158, 310-315.
- Lippmann F. (1973) *Sedimentary carbonate minerals*. Springer-Verlag, p. 228.
- Mackenzie F.T., Bischoff W.D., Bishop C., Loijens M., Schoemaker J. and Wollast R. (1983) Magnesian calcites: Low temperature occurrence and solid-solution behaviour. In: *Carbonates: Mineralogy and Chemistry. Reviews in Mineralogy*, 11, 97-144.
- Stanley, S.M. y Hardie, L.A. (1998) *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 144, 3-19.

LA MORFOLOGÍA DE LOS CRISTALES DE CALCITA DOPADOS CON CATIONES DIVALENTES

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

⁽¹⁾ Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Complutense. 28040 Madrid. España

⁽²⁾ Institut für Mineralogie. Universität Münster. Corrensstrasse 24, 48149. Münster. Alemania.

Los cristales de calcita crecidos en ambientes sedimentarios muestran una gran variedad de hábitos que con frecuencia pueden ser complejos y combinar superficies curvas con caras planas. Algunas de estas morfologías (esferas, cristales en forma de cacahuete, etc) se han interpretado como el resultado de la presencia de bacterias en el medio de cristalización. De este modo, la aparición de morfologías específicas en los cristales de calcita encontrados en un sedimento se utiliza como evidencia de actividad bacteriana (Buczynski y Chafetz, 1991; Chafetz, 1986). Sin embargo, hay otros muchos factores que pueden influir en el hábito cristalino: la sobresaturación del medio durante los procesos de nucleación y crecimiento, la presencia de impurezas, la hidrodinámica, la distribución de lugares de crecimiento sobre las distintas superficies cristalinas, etc (Sunagawa, 1987). Son muy numerosos los estudios sobre el papel de las impurezas como modificadoras del hábito cristalino de la calcita (Mann et al., 1990; Titiloye et al., 1993; Paquette y Reeder, 1995; Fernández-Díaz et al., 1996). Si una impureza tiene la capacidad de incorporarse dentro de una red cristalográfica formando una solución sólida, afectará las características del crecimiento a través de dos mecanismos distintos. Por un lado modificará las características de las superficies cristalinas y por otro, cambiará la solubilidad de la fase, lo que llevará parejo un cambio en la sobresaturación bajo la cual tendrá lugar el crecimiento. En el caso de la calcita, ésta forma solución sólida limitada con un cierto número de cationes divalentes que entran en la estructura sustituyendo al Ca^{2+} (Mg^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+}). Por otro lado, la calcita también puede incorporar pequeñas cantidades de Ba^{2+} y Sr^{2+} , aunque no existe un acuerdo respecto a la posición que ocuparían estos cationes en la estructura (Reeder et al., 1999).

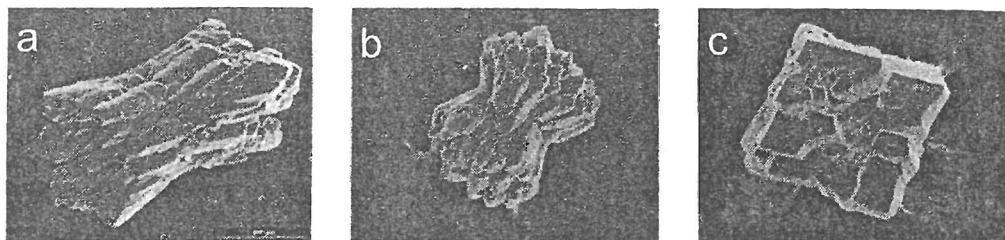


Figura 1. Cristales de calcita crecidos en un sistema difusión-reacción en presencia de (a) cobalto, (b) manganeso y (c) estroncio.

En este trabajo se presentan los resultados de experimentos de cristalización de calcita en presencia de distintos cationes divalentes (Mg^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} y Sr^{2+}) utilizando la técnica del gel de sílice. Las morfologías de los cristales de calcita obtenidos mostraron características diferentes, dependiendo de que el medio de crecimiento estuviera dopando con cationes mayores o menores que el Ca^{2+} . De este modo, los cristales de calcita crecidos en presencia de cationes mayores que el Ca^{2+} , mostraron el hábito romboédrico típico (figura 1c).

Sin embargo, los cristales crecidos en presencia de cationes menores que el Ca^{2+} presentaron una gran variedad de morfologías con un aspecto común: una ligera elongación según la dirección del eje ternario y un surco en la región ecuatorial. Estos resultados se interpretan teniendo en cuenta las características de simetría de la estructura de la calcita y las características microtopográficas de su superficie $\{10\bar{1}4\}$.

Referencias

- Buczynski, C. and Chafetz, H.S. (1991) *Journal of Sedimentary Petrology* 61, 226-233.
- Chafetz, H.S. (1986) *Journal of Sedimentary Petrology* 56, 812-817.
- Fernández-Díaz, L., Putnis A., Prieto, M. y Putnis, C. (1996) *Journal of Sedimentary Research*, 66, 482-491.
- Mann, S., Didymus, J.M., Sanderson, N. P., Heywood, B.R., and Aso Samper, E. J., (1990) *Journal Chemical. Soc. Faraday Trans.* 86, 1873.
- Paquette, J., and Reeder, R.J. (1995) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 735-749.
- Reeder, R.J., Lamble, G.M., and Northrup, P.A. (1999) *American Mineralogist* 84, 1049-1060
- Sunagawa, I. (1987) *Morphology of Minerals. EN Morphology of crystals, 2.* (Ed. Sunagawa, I.) Terra Scientific Publishing Company (TERRAPUB) Tokyo, 511-587.
- Titiloye, J. O., Parker, S.C., and Mann, S. (1993) *Journal of Crystal Growth* 131, 533-545.

CRISTALOQUÍMICA DE ALGUNOS MIEMBROS DE LA SERIE (Sr,Ba)HAsO₄·H₂O.

A. Jiménez¹, M. Prieto¹, M. A. Salvadó² y S. García-Granda².

¹Dpto. Geología, c/Jesús Arias de Velasco, s/n, 33005 Oviedo.
<http://geol.uniovi.es/uk/Areas/Cristal/CrystalGrowth.html>

²Dpto. Química Física y Analítica, c/ Julián Clavería 8, 33006 Oviedo

Introducción

Aunque el arsénico se ha clasificado como una de las sustancias más peligrosas (Nriagu, 1984), se conoce muy poco sobre la estructura cristalina de algunos arseniatos. Esto supone un importante obstáculo ya que el estudio de suelos, sedimentos y aguas naturales que han sido sometidos a la contaminación requiere el conocimiento riguroso de las posibles fases que puedan precipitar, su cristalografía y sus propiedades termodinámicas. En medios acuosos multicomponentes es posible la precipitación de soluciones sólidas (Glynn et al, 1990, Prieto et al., 1997) y por tanto resultan de máximo interés los estudios de soluciones sólidas en arseniatos donde átomos de similar carácter y tamaño puedan sustituirse. En este contexto, el objetivo del presente trabajo es el estudio de la cristalografía y el comportamiento de cristalización de algunos miembros de la serie (Sr,Ba)HAsO₄H₂O. Los únicos datos disponibles sobre esta serie corresponden al extremo puro de estroncio cuyo grupo espacial (*Pbca*) y parámetros de celda fueron determinados por Binas et al., (1962), quien además resolvió las posiciones atómicas para Sr y As. A partir de difracción de rayos X por el método de polvo, Martín et al (1970) determina el mismo grupo espacial para el extremo puro de Bario y sugiere que SrHAsO₄H₂O y BaHAsO₄H₂O son isomorfos, por lo que ambos serían buenos candidatos para formar solución sólida. Sin embargo, en ambas estructuras falta por resolver la posición del hidrógeno, el oxígeno y la molécula de agua. Por tanto, el carácter isoestructural de estos compuestos debe ser confirmado. En este trabajo se presentan las características más relevantes de la estructura cristalina de algunos miembros de la serie (Ba,Sr)HAsO₄·H₂O obtenidos por contra-difusión en gel de sílice. Además se ha podido constatar la relación entre la morfología de los cristales y sus características estructurales.

Experimental

Se han obtenido cristales individuales de cuatro miembros de la serie (Ba,Sr)HAsO₄·H₂O. Para ello se ha empleado un sistema de doble difusión en gel de sílice que ha sido utilizado habitualmente para el crecimiento de cristales a partir de disoluciones acuosas (Prieto et al., 1997). La estructura de los cristales se ha resuelto para todas las posiciones atómicas, incluidos oxígeno e hidrógeno. El refinamiento se ha llevado a cabo por el método de mínimos cuadrados utilizando un número alto de reflexiones (entre 1500 y 1722) hasta obtener un valor final de R que varía entre 0.04 y 0.02. Estos experimentos se han realizado en un difractómetro automático de cuatro círculos Nonius Cad-4 con radiación Mo-K α . La morfología de los cristales se ha estudiado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

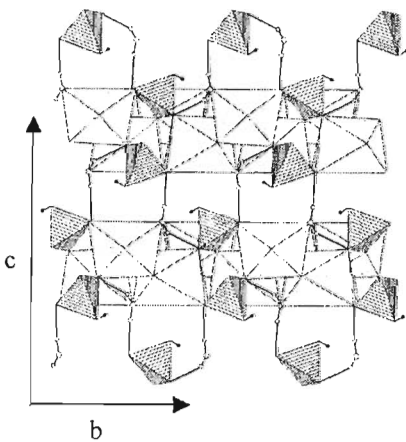
Resultados y Discusión

Todos los miembros de la serie (Ba,Sr)HAsO₄·H₂O cristalizan en el sistema rómbico, grupo espacial *Pbca* y tienen parámetros de celda que aumentan progresivamente con el incremento de bario en la estructura (Tabla 1). Todos ellos presentan ocho fórmulas por celda unidad y los átomos se encuentran en posiciones generales.

Tabla 1: Datos cristalográficos.

	SrHAsO ₄ ·H ₂ O	Sr _{0,89} Ba _{0,11} AasO ₄ ·H ₂ O	Sr _{0,01} Ba _{0,99} HAsO ₄ ·H ₂ O	BaHAsO ₄ ·H ₂ O
a (Å)	7.4361 (17)	7.443 (3)	7.7515 (12)	7.7519 (11)
b (Å)	8.4808 (15)	8.477 (8)	8.768 (7)	8.759 (14)
c (Å)	14.348 (6)	14.38 (5)	14.659 (9)	14.668 (3)
Volumen (Å) ³	904.8 (5)	908 (3)	996 (1)	996 (2)
D (Mg · m ⁻³)	3.61	3.67	3.937	3.94

En términos generales, la estructura de todos los miembros de la serie consiste en tetraedros de AsO₄ unidos a un átomo de H formando el grupo [AsO₄H]²⁻. Una característica común en estas estructuras y en otros arseniatos ácidos (Ferraris y Chiari, 1970) es que el átomo de H se une al oxígeno más alejado del átomo central (As) dando lugar a un tetraedro deformado. Los tetraedros aislados de AsO₄ están conectados por dos enlaces de H que parten de la molécula de agua formando cadenas en zig-zag según la dirección [010]. En el caso de los miembros ricos en estroncio, la posición del hidrógeno del grupo [AsO₄H]²⁻ permite otro enlace de H adicional que une las cadenas de tetraedros formando láminas (≈ 6 Å de espesor) paralelas a (001). Así el número y localización de los enlaces de H se modifica, de manera que en SrHAsO₄·H₂O se identifican tres enlaces de H mientras que en el extremo puro de bario, sólo son posibles dos enlaces de H. Por otro lado, se deben considerar las fuerzas electrostáticas entre [AsO₄H]²⁻ y los cationes (Ba²⁺ o Sr²⁺). En todos los miembros de la serie estudiada, el catión [Ca²⁺] se une a cinco átomos de oxígeno pertenecientes a tetraedros adyacentes y a dos



moléculas de agua formando poliedros [Ca²⁺-O₇]. En la figura 1 se observa como estos poliedros se conectan con grupos [HASO₄]²⁻ dando lugar a láminas paralelas a (001), las cuales estarían conectadas por enlaces de H procedentes de las moléculas de agua. Por último, las observaciones en SEM revelan diferencias en la morfología de los cristales. Los miembros ricos en estroncio presentan morfologías equidimensionales de aspecto compacto mientras que los miembros ricos en bario muestran hábito tabular con la cara (001) bien desarrollada y láminas fácilmente separables. Estas variedades observadas en la morfología podrían ser la consecuencia de las diferencias en el número y localización de enlaces de H detectados en la estructura de los miembros ricos en estroncio y en bario.

Figura 1: Proyección de la estructura de SrHAsO₄H₂O según (100)

Bibliografía

- Binas, H. y Dornberger-Schiff (1962). *Chemie der Erde*, 21, 450-452
- Ferraris G. y Chiari G. 1970. *Acta Cryst.* B26, 1574-1583.
- Glynn, P.D., Reardon, E.J., Plummer, L.N. y Busenberg E. (1990). *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 267-282
- Martin C., Durif A. y Averbuch-Pouchot M.T. 1970. *Bull. Soc. française Mineralogie Cristallographie*, 93, 397-398.
- Nriagu, J. (1984) *Arsenic in the environment*. Willey and Sons. New York, 430 p.
- Prieto M, Fernández González A., Putnis A. y Fernández-Díaz L. (1997). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3383-3397.

SOBRE LA RELACIÓN ENTRE MECANISMOS DE CRECIMIENTO CRISTALINO Y COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN EN SISTEMAS SOLUCIÓN SÓLIDA-SOLUCIÓN ACUOSA.

C.M. Pina¹; J.M. Astilleros García-Monge² y L. Fernández-Díaz¹

¹Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. Avda./Complutense s/n. 28040 Madrid. España.

²Institut für Mineralogie. Universität Münster. Corrensstraße 24. D-48419. Münster. Alemania.

El estudio de la variabilidad composicional de los minerales es uno de los métodos fundamentales con que cuentan los geólogos para deducir tanto las condiciones y ambientes de formación de las rocas como el funcionamiento de los ciclos geoquímicos globales. Como ejemplos, dentro de lo que se conoce como geoquímica exógena, merece la pena citar la determinación de las relaciones Sr/Ca y Mg/Ca en carbonatos para inferir temperaturas, de Cd/Ca y Ba/Ca para conocer el contenido en fosfatos y la alcalinidad de antiguos mares, o la medida de las relaciones ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr en sulfatos y carbonatos con el fin de localizar áreas fuente de sedimentos (Kastner, 1999). La utilidad geoquímica de estas y otras muchas medidas de relaciones iónicas o isotópicas en minerales radica, obviamente, en que se relacionan con la composición de las soluciones acuosas a partir de las que se formaron dichos minerales. Estas relaciones se conocen como coeficientes de distribución o reparto y se expresan de forma general por:

$$D = \frac{\left(\frac{X_{CA}}{X_{BA}} \right)}{\left(\frac{[C^*]}{[B^*]} \right)}$$

donde X_{CA} y X_{BA} son concentraciones en el sólido expresadas en fracciones molares, $[B^*]$ y $[C^*]$ son actividades en la solución acuosa. Dicho de forma sencilla: los coeficientes de reparto dan cuenta de cómo se transmite la información desde el ambiente genético al mineral. Por ello, la identificación y evaluación de los factores (temperatura, presión, salinidad, etc.) que determinan los coeficientes de distribución es fundamental para su correcta interpretación. Ambas tareas se han venido realizando desde dos perspectiva diferentes: (i) a través del estudio de medios naturales en los que es posible establecer relaciones claras entre algunos coeficientes de distribución y ciertas variables fisicoquímicas (por ejemplo, el caso de los corales aragoníticos actuales, cuyos contenidos isotópicos y en elementos traza se correlacionan con la temperatura y las variaciones del nivel del mar) y (ii) mediante la realización de experimentos de precipitación encaminados a obtener coeficientes de distribución efectivos en función de variables de interés (temperatura, velocidad de precipitación, etc.).

Aunque estas dos aproximaciones empíricas han proporcionado información útil para el adecuado uso de los coeficientes de distribución en labores de reconstrucción geológica, el conocimiento de los procesos moleculares que controlan la transferencia de "información química" desde el medio de cristalización al mineral es escaso. Puesto que las ecuaciones que describen los distintos mecanismos de crecimiento cristalino (crecimiento en espiral, nucleación bidimensional, continuo) relacionan las propiedades del medio de cristalización con las del cristal (mineral), su estudio y generalización para el caso de la cristalización de

soluciones sólidas a partir de soluciones acuosas deberá aportar información sobre el comportamiento de los coeficientes de distribución.

En el trabajo que aquí presentamos haremos una revisión de aquellos aspectos que, desde nuestro punto de vista, es esencial considerar si se pretende comprender mejor la relación entre los mecanismos de crecimiento cristalino y los coeficientes de distribución en sistemas solución sólida-solución acuosa (SS-SA). Dichos aspectos son los siguientes:

- 1) Descripción termodinámica de los sistemas SS-SA utilizando el modelo teórico de Lippmann (Lippmann, 1980; Glynn y Reardon, 1990). Con ello se obtiene una idea general de su comportamiento de equilibrio: relaciones composicionales solución-cristal, grado de idealidad de las soluciones sólidas, existencia de huecos de miscibilidad, etc.
- 2) Obtención de una expresión que permita evaluar la sobresaturación en cada sistema SS-SA como una función de la composición del sólido y de la solución acuosa (Astilleros et al., 2003).
- 3) Estudio de las ecuaciones de crecimiento cristalino generalizadas para los sistemas SS-SA y en las que numerosos parámetros (entre ellos la sobresaturación) son introducidos como funciones de la composición del sistema. En este último punto se presentará un análisis detallado del comportamiento de las ecuaciones para el crecimiento en espiral y para la nucleación bidimensional, así como de su efecto sobre los coeficientes de distribución (su evolución, la existencia de posibles transiciones y discontinuidades a lo largo de la historia de crecimiento del cristal, etc.)

Referencias

- Astilleros, J.M., Pina, C.M., Fernández-Díaz, L., Putnis, A. (2003). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 1601-1608.
- Glynn P.D. and Reardon E.J. (1990). *American Journal of Science* 290, 164-201.
- Kastner, M. (1999) *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 3380-3387.
- Lippmann F. (1980) *N. Jb. Mineral. Abh.* 139 (1), 1-25.

PREDICCIÓN DE COEFICIENTES DE DISTRIBUCIÓN Cd/Ca EN EL SISTEMA (Cd,Ca)CO₃-H₂O.

C.M. Pina¹, D. Heasman², A. Fernández-González² y M. Prieto²

¹Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. Avda./Complutense s/n. 28040 Madrid. España.

²Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco. Oviedo

La cinética de precipitación de sustancias de baja solubilidad a partir de soluciones acuosas altamente sobresaturadas suele describirse a través de la ecuación de velocidad de nucleación (Walton, 1969). Dicha ecuación puede generalizarse para el caso de la nucleación en sistemas solución sólida- solución acuosa (SS-SA) teniendo en cuenta la dependencia de algunos de sus parámetros de la composición del sistema (Pina y Putnis, 2002):

$$J(x) = \Gamma(x) \exp \frac{-B \sigma(x)^3 \Omega(x)^2}{k^3 T^3 (\ln \Delta(x))^2} \quad (1)$$

en donde la sobresaturación, $\Delta(x)$, la energía libre interfacial, $\sigma(x)$, el volumen molecular, $\Omega(x)$ y el factor preexponencial cinético, $\Gamma(x)$, son funciones más o menos complicadas de la composición del sólido. Finalmente, T es la temperatura absoluta, k la constante de Boltzmann y B un factor de forma ($B = 16\pi/3$ para un núcleo esférico).

La ecuación (1) puede emplearse para calcular la velocidad de nucleación de cada uno de los términos composicionales de una solución sólida que, en principio, pueden nuclear a partir de una solución acuosa de composición dada. Puesto que la función $J(x)$ es una función muy sensible a pequeñas variaciones sobresaturación y de energía libre interfacial, y asumiendo que la composición de la solución sólida para la que la función de velocidad de nucleación alcanza un máximo será la composición de los núcleos, es posible hacer predicciones sobre los coeficientes de distribución en sistemas SS-SA (Pina y Putnis, 2002).

En este trabajo presentamos una serie de experimentos de nucleación en el sistema SS-SA (Cd,Ca)CO₃-H₂O llevados a cabo mediante el método de la gota colgante (Figura 1). Este método permite, mediante la variación de la concentración de los reactivos y de las relaciones CdCl₂/CaCl₂, explorar el comportamiento de nucleación del sistema para un amplio rango de composiciones iniciales y de condiciones de sobresaturación (Villanueva, 2000). Tal y como se ha demostrado en trabajos previos (Prieto et al., 1997; Fernández-González, 1999) el aumento de la sobresaturación conduce a cambios en los coeficientes de distribución los cuales se traducen en una disminución de la curvatura de las curvas de Roozeboom (Figura 2). En este trabajo mostraremos como, tanto los coeficientes de distribución Cd/Ca obtenidos experimentalmente como las curvas de Roozeboom correspondientes a diferentes grados de alejamiento del equilibrio (sobresaturación) pueden predecirse mediante la aplicación de la función de velocidad de nucleación (eq.1).

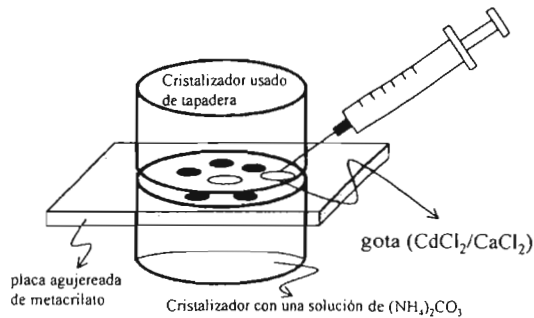


Figura 1. Dispositivo experimental empleado para estudiar la cinética de nucleación en el sistema $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. La alta volatilidad del $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ permite un aumento progresivo de la presión de CO_2 en las gotas colocadas sobre la placa de metacrilato. Mediante la medida del pH se puede calcular la cantidad de CO_3^{2-} libre en la solución acuosa y, por tanto, determinar la evolución de la sobresaturación con respecto a la solución sólida $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$

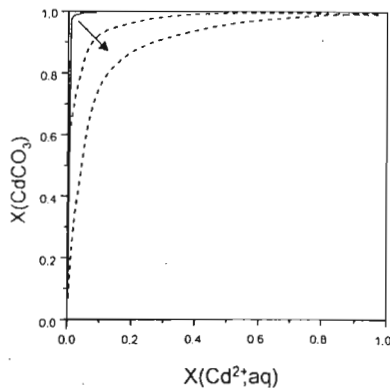


Figura 2. Dos curvas de Roozeboom hipotéticas para dos grados diferentes de alejamiento de equilibrio en el sistema $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. La curva continua de referencia ha sido calculada para el equilibrio y la flecha indica el alejamiento de él. En ordenadas se representa la fracción molar de CdCO_3 en los núcleos de solución sólida $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ y en abscisas la fracción molar de Cd^{2+} en la solución acuosa.

Referencias

- Fernández-González, A., Prieto, and M., Putnis A. (1999) Mineral. Mag., 63 (3), 331-43.
- Pina, C.M. and Putnis, A. (2002) Geochim.Cosmochim. Acta 66, 185-192.
- Prieto M., Fernández-González, A., Putnis A. and Fernández-Díaz (1997) Geochim.Cosmochim. Acta 61, 3383-3397.
- Villanueva, A.B. "Cristalización de carbonatos mediante la técnica de gota colgante: aplicación al estudio del coeficiente de partición el sistema $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ". Tesis de Licenciatura (2000) Universidad de Oviedo. 26pp.
- Walton A.G. (1969) Nucleation in liquids and solutions. In Nucleation (ed. Zettlemoyer), pp. 225-307. New York: Marcel Dekker Inc.

CRISTALIZACIÓN SECUENCIAL DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS (Ba,Sr)SO₄ y (Ba,Sr)CO₃ EN UN SISTEMA DIFUSIÓN-REACCIÓN: CONDUCTA DE NUCLEACIÓN Y RELACIONES COMPOSICIONALES

N. Sánchez Pastor, C.M. Pina y L. Fernández-Díaz

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

La mayoría de los minerales que aparecen en la naturaleza presentan sustituciones isomórficas en mayor o menor grado, es decir, forman lo que se conoce como soluciones sólidas. Dichas sustituciones isomórficas pueden ser comunes a varias series de estas soluciones sólidas. El estudio en detalle de las relaciones composicionales entre dos o más soluciones sólidas que incorporan iones comunes puede proporcionar información importante para inferir las condiciones fisicoquímicas de los medios de cristalización naturales, tanto actuales como fósiles (Kastner, 1999).

En este trabajo se presenta un primer estudio de la cristalización secuencial de las soluciones sólidas Ba_xSr_{1-x}SO₄ y Ba_xSr_{1-x}CO₃ en un sistema-difusión-reacción, el cual simula algunas de las características de los medios exógenos de formación mineral. El dispositivo experimental empleado consiste en un tubo en "U" (Fig.1), cuya rama horizontal se rellena con gel de sílice mientras que en las ramas verticales se vierten las soluciones reactivas. Una de ellas contiene los aniones (CO₃²⁻ y SO₄²⁻) y la otra los cationes que se sustituyen en ambas soluciones sólidas (Ba²⁺, Sr²⁺). Los reactivos contradifunden a lo largo de la columna de gel hasta encontrarse y reaccionar. Como resultado nuclean cristales de las dos soluciones sólidas, los cuales crecen a medida que la contradifusión progresa. En este tipo de experimentos la nucleación y el crecimiento cristalino se desarrollan bajo niveles de sobresaturación muy elevados y que evolucionan con el tiempo.

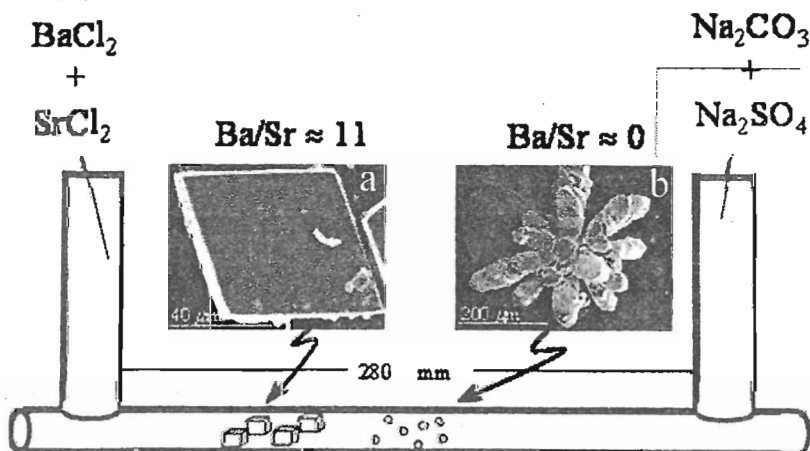


Figura 1. Representación esquemática de un tubo en "U" como método para simular el crecimiento cristalino. (a) Cristal de la solución sólida Ba_xSr_{1-x}SO₄ (b) Esferulito de la solución sólida Ba_xSr_{1-x}CO₃. Las relaciones Ba/Sr corresponden a la superficie de los cristales.

Nuestro estudio presta una especial atención a las secuencias de nucleación (tiempos de espera para la formación de los precipitados y posición dentro de la columna de gel) y a la evolución de relaciones Ba/Sr de las dos soluciones sólidas formadas a partir de diferentes condiciones iniciales (fundamentalmente las relaciones Ba/Sr y SO_4/CO_3 en los depósitos fuente). La marcada bimodalidad composicional de las soluciones sólidas (altas relaciones Ba/Sr para los sulfatos y bajas para los carbonatos) se interpreta atendiendo a las características fisicoquímicas de los sistemas solución sólida-solución acuosa $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Ba,Sr})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Referencia

- Kastner, M. (1999) Proc, Natl. Acad. Sci. USA 96, 3380-3387.

ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA C, S, Fe, Ca y Mg - AGUA: FORMACIÓN DE SULFUROS Y CARBONATOS. UN ANÁLOGO DE PRECIPITACIÓN EN AMBIENTES ANÓXICOS MARINOS.

A. Santos⁽¹⁾, P. J. Extremera⁽¹⁾, M. Piñero⁽²⁾, T. García⁽³⁾, S. Fernández-Bastero⁽³⁾ y L. Gago-Duport⁽³⁾

(1) Dep. Crist. Min. Estr. Geod. Petrol. y Geoquímica. Univ. Cádiz. Puerto Real Cádiz

(2). Dep. Física Aplicada. Universidad de Cádiz. Puerto Real. Cádiz

(3). Dep. Geociencias y Ordenación del Territorio. Univ. Vigo. Vigo.

INTRODUCCIÓN

En ambientes anóxicos marinos ocurre la formación de sulfuros de hierro y minerales carbonatos como productos de las reacciones que están teniendo lugar en la columna del sedimento debido a la destrucción de materia orgánica por vía bacteriana. Dentro de estos procesos biogeoquímicos, la mayoría de los estudios están referidos a la reacción de sulfato-reducción (Berner, 1981; Coleman, 1993), la cual provoca la liberación de HS^- , HCO_3^- y H^+ , creando el marco termodinámico adecuado (Eh, pH) para que en presencia o ausencia de ciertas especies reactivas se pueda producir la precipitación de sulfuros de hierro, y también la disolución y recristalización de carbonatos.

De cara a establecer las relaciones de dependencia en esos ambientes diagenéticos entre ambos tipos de minerales, sulfuros y carbonatos, así como los factores y mecanismos que controlan las reacciones que conllevan a su formación o disolución, se han realizado experimentos de laboratorio donde el sistema C, S, Fe, Ca y Mg - Agua intenta modelizar los procesos que ocurren en sedimentos de tipo siliciclástico donde el Fe y el S pueden no ser un factor limitante. No obstante, dada la complejidad añadida que la incorporación del Mg supone para dicho sistema se ha optado, en una etapa inicial, por diferenciar la interacción Mg, Ca, CO_3^{2-} - Agua, de la existente entre los otros componentes del sistema, esto es C, S, Fe, Ca - Agua.

Sistema C, S, Fe, Ca - Agua.

Los experimentos llevados a cabo en una disolución acuosa se han planteado considerando que la sulfato-reducción catalizada por vía bacteriana (Coleman, 1993) puede ser expresada de forma esquemática mediante la siguiente reacción:



Como resultado de (1) se puede observar la relación molar entre HS^- y HCO_3^- , de ese modo en todos los experimentos se ha procurado que dicha relación sea de 1:2 respectivamente. En estos experimentos se han utilizado diversos reactivos (sulfuro de sodio, bicarbonato sódico, aragonito y cloruro ferroso), y en unas cantidades determinadas, para obtener las especies químicas reactivas y las concentraciones adecuadas, que son las que están implicadas en dichas reacciones diagenéticas una vez ocurrida la sulfato-reducción.

Los productos resultantes de las reacciones acopladas (sulfuros de hierro y carbonatos) han sido identificados y caracterizados a partir de las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica. La modelización de los resultados ha sido realizada con el programa CHES (Chemical Equilibrium Speciation with Surface).

A partir de la reacción del ion sulfuro con el Fe^{+2} ocurre la formación de un precipitado negro de grano fino, identificado como sulfuro de Fe. Este hecho provoca la liberación de H^+ y por tanto el descenso del pH, lo cual promueve la disolución del carbonato existente (añadido) en el recipiente (aragonito).

La formación de los carbonatos (siderita y calcita) sólo es posible cuando existe un cierto grado de saturación en el recipiente. Esta sobresaturación se debe al HCO_3^- añadido como reactivo, así como a la debida a la disolución del aragonito. La formación de siderita se debe a la presencia de un exceso de Fe en la solución después de la formación de FeS, y una vez que la formación de éste ha sido agotada. La siderita nunca fue detectada ni cuando la proporción molar de Fe:S era la misma, ni cuando el Fe era inferior al S. En el primer caso precipita calcita. Además, la formación de los carbonatos sólo es posible cuando ha ocurrido la disolución de un carbonato preexistente en el recipiente, en nuestro caso aragonito.

Sistema Mg, Ca, CO_3^{2-} -Agua.

El tratamiento singular de este sistema con respecto al anterior proviene de la conocida problemática del efecto del Mg^{2+} tanto en la cristalización de los polimorfos del carbonato cálcico y su influencia en la morfología (Prieto et al. 1997), como en la cristalización vía microbiana de dolomita (Van Lith 2001). Por tanto, diferenciando en una etapa inicial este sistema, sus resultados ayudaran a comprender los mecanismos, las reacciones acopladas y las fases que precipitan una vez incorporado el Mg al sistema global.

Para ello, se han planteado diferentes experimentos en solución acuosa con diferentes condiciones, tanto en el tipo de reactivos como en sus concentraciones. Así, se ha utilizado AEDT (Acido etilenodiaminotetraacético) como agente acomplejante de los iones Ca y Mg, además de diferentes relaciones molares de Mg/Ca, y diferentes concentraciones de CO_3^{2-} . El amplio espectro de condiciones experimentales cumple los requisitos de concentración de los iones implicados en ambientes naturales desde lacustres, marinos y tipo sabkha. El uso de AEDT esta justificado porque, además de ser un agente acomplejante, la disociación de este compuesto facilita la existencia de grupos carboxilos, que a su vez forman parte de la membrana de ciertos microorganismos que median en la precipitación de ciertos minerales, entre ellos la dolomita.

El análisis de Rayos X del precipitado permite corroborar la existencia de calcita, calcita magnesiana y aragonito en diferentes proporciones en función de la relación molar de Mg/Ca y de la concentración de CO_3^{2-} . También, se han detectado espaciados de picos menos intensos y que podrían corresponder a la precipitación del carbonato de calcio y magnesio hidratado (Kelleher and Redfern 2002), similar en composición y estructura a la dolomita ideal. La existencia de este compuesto, conocido en la literatura sedimentológica como "protodolomite", sería la primera evidencia de síntesis a temperaturas y presiones ambientales, equivalentes, no tanto a ambientes sedimentarios (Kelleher and Redfern 2002), sino a los ambientes marinos. Además, una adecuada caracterización de la influencia de los grupos carboxilos en la existencia de ese carbonato arrojaría luz acerca del requisito de un metabolismo activo por parte de ciertas bacterias en la precipitación de dolomita (Van Lith 2001), o por el contrario, el microorganismo jugaría un papel, o como catalizador de la reacción o como sustrato, en las reacciones inorgánicas que llevan a la precipitación del mineral.

Este trabajo ha sido posible por la financiación obtenida del proyecto BTE 2000-0877

Bibliografía

- Berner, R.A. (1981). *Journal of Sedimentary Petrology*, 51, 359-365.
 Coleman M.L. (1993). *Marine Geology*, 113, 127-140.
 Fernández-Díaz, L., Putnis, A., Prieto, M. And Putnis, C.V. (1996). *Journal of Sedimentary Petrology*, 66, 482-491.
 Kelleher I. and Redfern S.A. 2002. *Molecular Simulation*, voi 28. 557-572
 Van Lith, I. (2001). Tesis doctoral. ETH. Zurich. 177 pp. Diss. ETH N° 14118.

ANÁLISIS DE LAS TEXTURAS SUPERFICIALES EN GRANOS DE CUARZO DE LA BAHÍA DE CÁDIZ (SW DE ESPAÑA)

M. Achab ⁽¹⁾, J.P. Moral Cardona ⁽²⁾ y J.M. Gutiérrez Mas ⁽²⁾

⁽¹⁾ Département de Géomorphologie et Cartographie, Institut Scientifique-Agdal. Université Mohamed-V, BP 703, Rabat-Maroc. ⁽²⁾ Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Cádiz. Apartado 40. 11510. Puerto Real (Cádiz).

Introducción

Los estudios sobre exoscopia de granos de cuarzo realizados por varios autores (Krinsley y Doornkamp, 1973, le Ribault, 1975 y Torcal y Tello, 1992 entre otros) ponen de manifiesto la utilidad de esta técnica para datos sobre los mecanismos de transporte y depósito que han sufrido dichos granos a través del proceso sedimentario.

No obstante, hay que tener en cuenta que las texturas son consecuencia de procesos mecánicos y químicos y que los mismos o parecidos procesos se pueden dar en medios diferentes, con la formación del mismo rasgo textural. Así pues, la información obtenida por estos métodos debe complementarse con otros métodos sedimentológicos y datos de la geología regional (Moral Cardona *et al.*, 1997). En este trabajo, se analizan las texturas superficiales que presentan los granos de cuarzo de los sedimentos de los fondos de la bahía de Cádiz, con el objetivo de determinar las diferentes etapas de su evolución, a partir de las asociaciones de texturas encontradas. Igualmente, los objetivos de este estudio se engloban en uno más general como es el estudio de la transferencia continente-oceano.

Resultados y discusión

Los sedimentos de los fondos de la bahía de Cádiz son de naturaleza esencialmente siliciclástica, mostrando claramente su origen terrígeno. Desde el punto de vista mineralógico, el cuarzo es el componente terrígeno más importante, lo que indica el carácter siliciclástico de éstos y su procedencia de áreas madre ricas en este mineral. Su contenido es alto, con valores del 50% de media y máximos del 75%.

Las principales texturas superficiales mecánicas y químicas que aparecen en los granos de cuarzo de los fondos de la bahía de Cádiz, han sido diferenciadas en base a una combinación de las terminologías empleada por Margolis y Krinsley (1974) y Torcal y Tello (1992). En la tabla 1 se resumen dichas texturas superficiales.

Bajo un punto de vista morfológico se han diferenciado tres tipos de granos de cuarzo (Achab *et al.* 1999): xenomorfos angulosos, xenomorfos redondeados y xenomorfos subredondeados-subangulosos.

- a) Granos angulosos.- Se caracterizan por el predominio de fracturas concoideas angulosas de diferente tamaño y desarrollo (Tabla1). Otras marcas mecánicas presentes son: surcos, figuras de frotamiento y fracturas concoideas retrabajadas. Las marcas químicas se manifiestan como figuras y huecos de disolución, que pueden afectar a texturas anteriores. Donde se puede observar la superficie primitiva, ésta se presenta pulimentada.
- b) Granos redondeados.- Sus texturas características son las placas imbricadas y los arcos de choque, texturas que evidencian una importante acción eólica. Presentan figuras y huecos de disolución y algunas fracturas concoideas retrabajadas o pulidas (Tabla1).

- c) Granos subredondeados – subangulosos.- Muestran antiguas marcas mecánicas (fracturas concoideas y surcos) agrandadas por disolución. Presentan un pulimento generalizado de la superficie, en la que se observan antiguas marcas como placas imbricadas y huecos y figuras de disolución.

Texturas superficiales	Morfologías de granos de cuarzo		
	anguloso	redondeado	Subredondeado-subanguloso
Fracturas concoideas angulosas	***		*
Fracturas concoideas retrabajadas	*	***	**
Surcos	**	**	**
Arcos de choque	*	**	*
Placas imbricadas		**	**
Vs orientadas		*	
Figuras de disolución	**	**	**
Huecos de disolución	*	**	**
Figuras de frotamiento	**	**	
Pulimento superficie	**	**	**

*: escasos, **: abundantes, ***: muy abundante

Tabla 1. Texturas superficiales y morfologías presentes en diferentes tipos de granos de cuarzo.

El estudio de las asociaciones de texturas de presentes en los granos xenomorfos indican su carácter multicíclico. Se han diferenciado posibles fases evolutivas sufridas por estos granos y los mecanismos de transporte y depósito que, cronológicamente, se pueden sintetizar como sigue:

- 1) etapa representada por el predominio de texturas mecánicas y/o eólicas como, placas imbricadas, arcos de choques y surcos;
- 2) etapa marcada por la presencia de fracturas concoideas formadas en ambientes de gran energía mecánica, ligados a cauces fluviales o a procesos de retrabajamiento en zonas costeras de tipo playa.
- 3) etapa representada por el predominio de marcas químicas (figuras y huecos de disolución) que afectan a antiguas marcas mecánicas. Estas texturas según los casos se pueden originar en medios edáficos, en zonas intermareales, etc.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado con fondos del proyecto Ref: Mar 98-0796 de la CICYT.

Referencias.

- Achab, M., Gutiérrez Mas, J. M., Moral Cardona, J.P., Parrado Román, J.M., González Caballero, J.L y López Aguayo, F. (1999). *Geogaceta*, 27. 7-10.
- Krinsley, D.H y Doornkamp, J.C. (1973). Atlas of quartzs sand surface textures. Cambridge University Press. London. U.K. 91.
- Le Ribault, L. (1975) L'exoscopie, méthodee et applications, Notes et mem, C.F.P, 231pp
- Margolis, S.V y Krinsley, D.H. (1974). *Amer. Jour. Sci.*, 174. 449-464.
- Moral Cardona, J.P., Gutiérrez Mas, J.M., Sánchez Bellón, A., López Aguayo, F y Caballero, M.A. (1997). *Sedim. Geol*, 112. 251-261.
- Torcal, L y Tello, B. (1992). *Cuad. Tec. de la SEG*, nº 4.

TRATAMIENTOS ESTADÍSTICOS EN MINERALOGÍA CUALITATIVA: APLICACIÓN AL ESTUDIO DE PEDRERAS VIEJAS (MURCIA).

F. Álvarez González¹ y F. López-Aguayo²

(1) Dpto. Estadística e Investigación Operativa. Universidad de Cádiz. (2) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Cádiz

Uno de los problemas que aparecen al tratar datos mineralógicos cualitativos es la incapacidad de realizar una reducción de su dimensionalidad o búsqueda de patrones de comportamiento. El tratamiento estadístico de matrices de datos dicotómicos (tablas de presencia/ausencia) no puede ni debe abordarse con las técnicas convencionales (Análisis de Componentes Principales o Análisis Factorial). El Análisis Factorial Booleano (AFB) permite afrontar este problema. A partir de una matriz X de c casos medidos en v variables, esta técnica descompone dicha matriz de manera que se minimice el número de discrepancias (disparidad entre el valor real y el estimado): $X_{c \times v} = P_{c \times f} \otimes F_{f \times v} \oplus D_{c \times v}$

siendo (para f factores):

P la matriz de puntuaciones factoriales. F la matriz de pesos factoriales (o saturaciones).

D la matriz de discrepancias. \otimes y \oplus el producto y la suma booleana.

La aplicación del AFB se ha realizado a 32 muestras de Pedreras Viejas, en las que se han identificado 34 minerales diferentes, considerando respectivamente dos y tres factores:

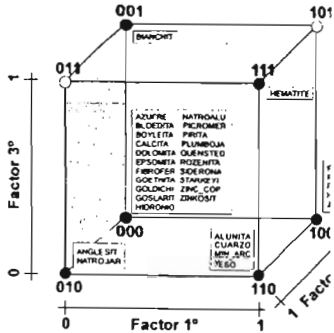
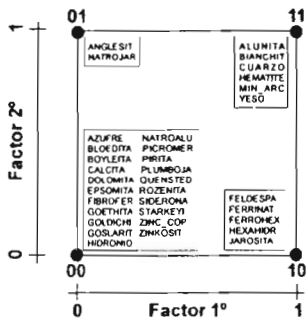
Mineral	Pesos	Mineral	Pesos	Muestra	Puntuación	Muestra	Puntuación
GOETHITA	00	PIRITA	00	13	00	7	10
ROZENITA	00	CALCITA	00	29	00	8	10
FIBROFERRITA	00	DOLOMITA	00	4	01	9	10
QUENSTEDTITA	00	AZUFRE	00	10	01	11	10
ZINC-COPIAPITA	00	NATROJAROSITA	01	14	01	12	10
PLUMBOJAROSITA	00	ANGLESITA	01	19	01	15	10
HIDRONIOJAROSITA	00	FERROHEXAHIDRITA	10	20	01	16	10
SIDERONATRITA	00	JAROSITA	10	24	01	17	10
GOLDICHITA	00	FERRINATRITA	10	27	01	18	10
BOYLEITA	00	HEXAHIDRITA	10	28	01	21	10
STARKEYITA	00	FELDESPATOS	10	32	01	22	10
EPSOMITA	00	HEMATITES	11	1	10	23	10
PICROMERITA	00	BIANCHITA	11	2	10	25	10
BLOEDITA	00	ALUNITA	11	3	10	26	10
ZINKOSITA	00	YESO	11	5	10	30	10
GOSLARITA	00	CUARZO	11	6	10	31	10
NATROALUNITA	00	MIN. ARCILLA	11				

Aplicado un AFB, decimos que dos variables son similares si presentan el mismo tipo de saturación (00, 01, 10 o 11).

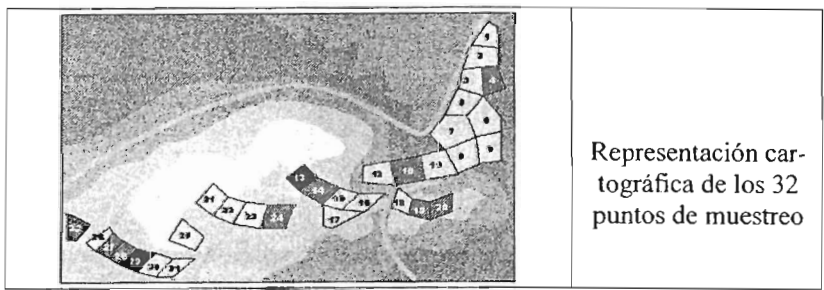
Atendiendo a los pesos factoriales, podemos concluir:

- Hay minerales (variables) que saturan o intervienen en la definición de los dos factores.
- Deducimos cuatro grupos de comportamientos mineralógicos diferenciados (asociados a los pesos 00, 01, 10 y 11).

Aplicado un AFB para tres factores, el número de discrepancias no disminuye significativamente. La representación de los pesos factoriales es la que figura a la derecha.



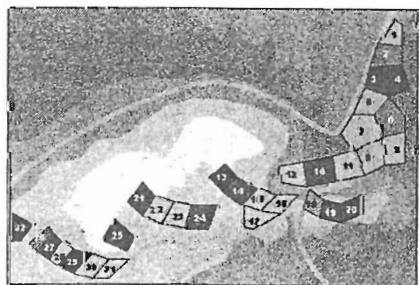
Sólo dos minerales presentan saturaciones distintas a las obtenidas para un análisis bifactorial: Bianchita (001) y Hematites (111), antes incorporados al grupo de saturación actual 110.



Representación cartográfica de los 32 puntos de muestreo

Muestra	Peso	Muestra	Peso
13	00	8	10
29	00	9	10
3	01	11	10
4	01	12	10
10	01	15	10
14	01	16	10
19	01	17	10
20	01	18	10
21	01	22	10
24	01	23	10
25	01	28	10
27	01	30	10
32	01	31	10
1	10	2	11
5	10	6	11
7	10	26	11

Una mayor discriminación entre las distintas zonas de muestreo se obtiene aplicando un AFB de casos (Q-AFB). Para dos factores, los pesos factoriales o saturaciones resultantes son las que figuran a la izquierda, siendo su representación cartográfica:



Referencias

Dixon, I. (Ed.), (1990). *BMDP Statistical Software Manual*. Vol. 1 & 2. Univ. California Press.

Húsek Dušan, Řezanková H., Frolov A. (2000). *Proceedings in Computational Statistics. Short Communications and Posters. Statistics Netherlands 2000*, pp. 41-42.

Rejtó L. (1992). (ed. T. Rudas). Chapter 12, 176-186. Social Science Informatics Center of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary.

MINERALOGÍA DE DOS NIVELES FOSFÁTICOS EN EL VALLE DE LOS RÍOS BIDDEMI E IRMINIO (MARINA DI RAGUSA, SICILIA)

G. Anfuso⁽¹⁾, G. Cultrone⁽²⁾ y E. Sebastián⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geología, Facultad de Ciencias del Mar, Universidad de Cádiz

⁽²⁾ Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada

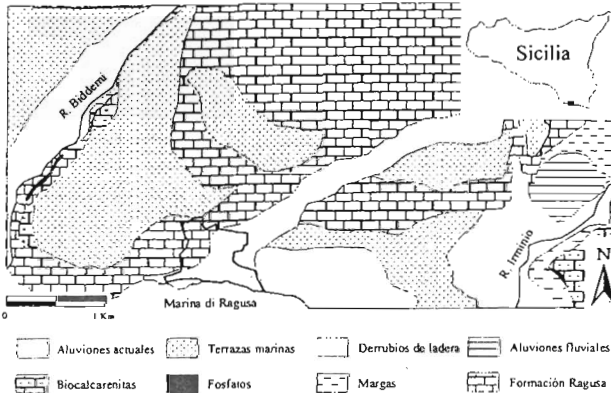


Figura 1. Esquema geológico del área comprendida entre los ríos Biddemi e Irminio.

El área estudiada se encuentra ubicada en el margen meridional del Plateau Ibleo (suroeste de Sicilia, fig. 1).

El Plateau Ibleo es una plataforma predominantemente carbonática, caracterizada por superficies planas, que buzan ligeramente hacia el mar y dislocadas por fallas que le confieren el aspecto de horst. Se trata de uno de los elementos estructurales principales de la región: pertenece a la placa africana y representa el margen más cercano al frente de colisión.

El espesor total de la sucesión sedimentaria que lo constituye es de casi 10 km.

La unidad más profunda observada en los cauces de los ríos Biddemi e Irminio es la parte superior de la Formación Ragusa (Miembro Irminio), constituida por una alternancia de niveles calcareníticos blanco-grisáceos con otros más finos de calcarenitas margosas del Mioceno inferior, margas azul-grisáceas con estratificación poco marcada, biocalcarenititas constituidas por algas calcáreas y fragmentos de bivalvos y, finalmente, depósitos pleistocenos y actuales.

A lo largo de estos valles, entre los niveles carbonáticos de la Formación Ragusa y las margas, afloran niveles de estratificación cruzada en cuyo techo se reconoce un nivel de potencia decimétrica de nódulos fosfáticos. Otros afloramientos similares en áreas cercanas han sido estudiados por Bommarito y La Rosa (1962), Carbone et al. (1987) y Grasso et al. (1996).

Estos niveles, cuyo grosor no supera los 30 cm, están compuestos por pequeños nódulos de forma irregular, en algunos casos redondeados, de color variable entre el marrón claro y el gris-verdoso; en otros casos aparece un único horizonte constituido por nódulos de formas más alargadas y más grandes. En general, el tamaño varía de 2-3 cm hasta 10 cm aunque la mayoría de ellos tienen 5 cm de diámetro. Se advierte que la parte central de los nódulos es más clara que la externa indicando un comienzo de alteración. A estos horizontes se les atribuye un significado de un hardground que se formó en el fondo marino en áreas ligeramente elevadas, en las que se verificó la erosión de sedimentos no totalmente litificados por la acción de corrientes marinas y bioturbaciones. La posterior glauconitización y la instauración de condiciones anóxicas favorecieron la fosfatización de las rocas.

En este trabajo se ha estudiado la mineralogía de los nódulos mediante difracción de rayos X y microscopía óptica con el fin de comparar los afloramientos de los dos ríos de Marina di Ragusa con los ya conocidos por la literatura previa, dado que pueden representar un importante horizonte guía. El análisis se llevó a cabo mediante un difractor Philips

PW 1710, equipado con rendija automática y un microscopio polarizador Olympus DX50. La interpretación de los resultados de difracción se efectuó con la utilización de programas informáticos (Martín Ramos, 1990).

Los análisis difractométricos han evidenciado la presencia de calcita que es el mineral más abundante, la variedad carbonato-fluorapatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3\text{F}_{1,5}$), conocida también como francolita y trazas de siderita. Esta última fase es la que favorece la pigmentación de los nódulos fosfáticos. El análisis semicuantitativo de las muestras de los dos afloramientos es bastante parecido: el contenido en calcita oscila entre 85 y 90% mientras que el contenido en francolita es aproximadamente del 10-15%.

Las observaciones al microscopio han permitido reconocer abundantes foraminíferos planctónicos y bentónicos rodeados por cristales de calcita esparítica. La francolita presenta un aspecto pulverulento cuyos cristales son submicroscópicos y están diseminados en las muestras (fig. 2a y b).

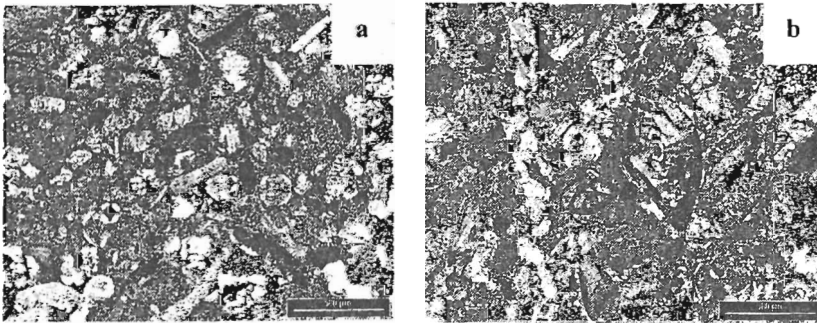


Figura 2. Aspecto microscópico de los nódulos fosfáticos aflorantes en los ríos Biddemi (a) e Iminio (b).

La composición es bastante parecida a la observada por Carbone et al. (1987) y puede, por tanto, asignarse al mismo evento fosfatogénico.

A pesar de que el horizonte fosfatífero presenta una marcada discontinuidad lateral (Anfuso, 1999), formando más bien lentes más o menos extensas y contemporáneas, presenta una posición estratigráfica bien determinada que permite correlacionar entre sí afloramientos ubicados en la parte norte de la Placa Africana, en el suroeste de Sicilia y en la isla de Malta. Ello se confirma con los resultados de los análisis mineralógicos llevados a cabo en las muestras procedentes de estos dos afloramientos estudiados. En cuanto a su edad y significado paleogeográfico es importante subrayar que el hardground fosfático caracteriza el límite Oligo-Mioceno e indica un progresivo incremento de la profundidad de la cuenca mediterránea.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con la financiación del proyecto CGICYT MAT2000-1457 y el grupo de investigación RNM 0179.

Referencias

- Anfuso, G. (1999). *Boll. Acc. Gioenia Sci. Nat.*, 31 (355), 25-38
 Bommarito, S.; La Rosa, N. (1962). *Riv. Mineraria Siciliana*, 13, 1-7
 Carbone, S.; Grasso, M.; Lentini, F.; Pedley, H. M. (1987). *Palaeogeogr. Palaeocl.*, 58, 35-53
 Grasso, M.; Maniscalco, R.; Anfuso, G. (1996). *Libro escursioni, Riunione Gruppo Sedimentologia C.N.R.*, Ed. A. Colella, 119-127
 Martín Ramos, J. D. (1990) Programa de control y análisis del difractor de rayos X. Dep. Leg. M-11719

PRIMEROS DATOS MINERALÓGICOS DE SONDEOS DE VOLCANES DE FANGO EN EL GOLFO DE CÁDIZ Y SU RELACIÓN CON EMISIONES SUBMARINAS DE METANO.

C. Martín Puertas ⁽¹⁾, M.P. Mata ⁽¹⁾, V. Díaz del Río ⁽²⁾, L. Somoza ⁽³⁾ y L.M. Pinheiro, ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Dpto. Geología. Fac. Ciencias del Mar y Ambientales. 11510 Puerto Real (Cádiz). ⁽²⁾ Instituto Español de Oceanografía, 29640 Málaga. ⁽³⁾ IGME, 28003 Madrid. ⁽⁴⁾ Dpt. Geociencias. Univ. Aveiro. Campus Rio Santiago, 3800-193. Aveiro, Portugal.

Dentro del proyecto Tasyo, durante las campañas oceanográfica ANASTASYA 00/09 y ANASTASYA 01/09 se tomaron muestras de estructuras relacionadas con escapes de gases de metano en sedimentos del Golfo de Cádiz. Estas estructuras, volcanes de fango, chimeneas, costras y montículos carbonatados parecen corresponder a diferentes modos y velocidad de expulsión del metano (Somoza, et al., 2002; Díaz del Río et al., 2003). La presencia de gas en los sedimentos, principalmente metano, ha tomado gran importancia a escala mundial, no sólo por su interés como posible recurso si no también por las repercusiones climáticas que a lo largo de la historia geológica han podido tener y sus consecuencias en el calentamiento global del planeta.

El Golfo de Cádiz se sitúa en el sector oriental del Atlántico Norte, en la región donde se encuentra el límite de placas entre Eurasia y África. Presenta una tectónica complicada caracterizada por la presencia de un importante cuerpo alóctono (Complejo Cuña de Acreción Bético-Rifeña-Olistostroma) junto con una gran actividad diapírica y un régimen compresional actual, factores que proporcionan un ambiente óptimo para la formación de volcanes de fango, los cuales son la vía principal de escape de metano en el Golfo de Cádiz. Por otra parte existe un importante intercambio de masas de agua a través del estrecho que propicia la sedimentación dominada por procesos longitudinales (Hernández-Molina et al., 2003), que dan lugar a un sistema deposicional contornítico en el talud medio. Estos sistemas se caracterizan por la posibilidad de contener almacenes de hidrocarburos.

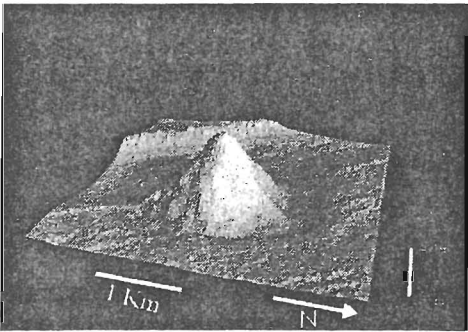


Fig.1. Imagen batimétrica tridimensional del volcán de fango "Anastasya" (Somoza *et al.*, 2002)

Los volcanes de fango submarinos están formados a partir de la emisión de material fangoso, el cual lleva asociado principalmente metano y otras partículas sólidas que arrastra en su ascenso. Este material se acumula en el fondo oceánico adquiriendo forma de cono (fig.1). En el Golfo de Cádiz se han definido más de 25 estructuras de este tipo entre el margen Marroquí y el Hispano-Portugués. Los tamaños oscilan entre 2.5 Km a 0.8 km de diámetro y tienen relieves verticales de hasta 300 m. Hasta el momento, no se dispone de datos mineralógicos, geoquímicos o granulométricos

En este trabajo se han caracterizado desde un punto de vista granulométrico y mineralógico, muestras de testigos de gravedad de los volcanes de fango Pipoca, Anastasya, Gades, Faro y Almazán, los montículos Cornide 2 y otras estructuras como: Grifón I, Grifón II y Tachuela con el fin de ver el origen de los sedimentos, las interacciones con el gas y la comparación entre aquellos sedimentos relacionados con gas con los no relacionados.

En primer lugar se realizó una descripción detallada de los sondeos, la definición de unidades y el estudio granulométrico, con el fin de determinar los procesos sedimentarios dominantes. Para la distribución clastométrica de la fracción fina, se ha utilizado analizador de partículas, Analysette 22, y para la fracción gruesa, un tamizado en seco con una batería de tamices con intervalo 2 Phi. Las características mineralógicas de la roca total se han estudiado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Las características de los sedimentos de los volcanes de fango son su color oscuro (gris a verde), baja temperatura y fuerte olor a sulfhídrico. Por otra parte, se detectaron zonas de sedimento licuado, posiblemente por la presencia de cristales de gases hidratados; brechas en la parte superior, fragmentos de diverso tamaño y forma a lo largo del sondeo y fauna quimiosintética. Estas características son propias de los volcanes de fango y están ausentes en el resto de los sondeos. Con respecto a la distribución granulométrica, la mayor parte de los sedimentos están en el rango de tamaño correspondiente al limo, aunque en los primeros centímetros aparece un máximo en la fracción gruesa. Las distribuciones clastométricas de los sedimentos de los volcanes de fango son bimodales, obteniéndose un máximo en $63\mu\text{m}$ y otro en $3\mu\text{m}$. En aquellos sondeos localizados próximos a los volcanes, se observa una fuerte influencia de estos, observándose en profundidad tramos con bimodalismo y otros con una distribución unimodal correspondiendo su máximo a $3\mu\text{m}$, lo que podría indicar una alternancia de periodos con mayor (distribución bimodal) y menor influencia (distribución unimodal) de los volcanes.

Los análisis de difracción de rayos X efectuados en 140 muestras, revelan al cuarzo y los filosilicatos como minerales predominantes, seguido por calcita, dolomita y aragonito, junto con hematites y plagioclasas (éstos dos últimos minerales siempre en porcentajes $<5\%$). En los volcanes de fango, la cantidad de filosilicatos es sensiblemente superior al resto así como se detecta la presencia de hematites. Por el contrario, la cantidad de feldespatos aumenta en los sedimentos que no están relacionados con el metano. Con respecto a los minerales de la arcilla, en los volcanes de fango se observa un predominio de la esmectita sobre el resto, aunque también se ha detectado caolinita, mica, y pequeñas proporciones de clorita.

La presencia de la fracción de tamaño más grueso en la parte superior puede indicar un proceso posterior a la propia actividad del volcán. La existencia de las dos poblaciones se podría relacionar con los dos procesos predominantes: el de la propia actividad de expulsión del metano, la más gruesa, y la sedimentación pelágica, el más fino. Con respecto a la asociación mineralógica, estos resultados indican diferencias significativas entre los sondeos en relación con el metano y otras estructuras y sedimentos en el Golfo de Cádiz. Parece claro que el proceso de expulsión de gases produce una concentración de filosilicatos, esmectita y de disminución de otros minerales, como los feldespatos. Aunque es necesario un análisis detallado de las diferentes fases, estos procesos de selección mineralógica pueden estar relacionados tanto con el ambiente químico reinante en el medio como por procesos puramente sedimentarios ligados a la expulsión violenta de material fangoso.

Referencias

- Hernández-Molina, F.J., Llave, E., Somoza, L., Fernández-Puga, M.C., Maestro, A., León, R., Medialdea, T., Barnolas, A., García, M., Díaz del Río, V., Fernández-Salas, L.M., Vázquez, J.T., Lobo, F., Alveirinho Dias, J.M., Rodero, J., Gardner, J., (2003). *Geology*, 31, 19-22.
- Díaz del Río, V.; Somoza, L.; Martínez-Frias, J.; Mata, M.P.; Delgado, A.; Hernández-Molina, J.; Lunar, R.; Martín Rubí, A. Maestro, A.; Fernández-Puga, M.C.; León, R.; Llave, E.; Medialdea, T. y Vázquez, J.T. (2003) *Marine Geology*, 3271, 1-24
- Somoza, L., Gardner, J.M., Díaz del Río V., Vázquez, J.T., Hernández Molina, F.J. (2002) *EOS*, 83 (47), 541 y 549.

EL ANÁLISIS DE LAS TEXTURAS SUPERFICIALES DE LOS MINERALES PESADOS Y SUS APLICACIONES

J. P. Moral Cardona, J.M. Gutiérrez Mas, A. Sánchez Bellón, S. Domínguez Bella y J. Martínez López.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica, Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Apartado 40. 11510. Puerto Real (Cádiz)

Los minerales pesados han sido utilizados por numerosos autores (Feo-Codecido, 1956, Hubert, 1962, Morton, 1985, Stattegger, 1987, entre otros), en estudios de procedencia; sirviendo para definir diferentes provincias estratigráficas y delimitar las posibles áreas fuentes de los sedimentos.

Por otro lado, los estudios de las texturas superficiales que presentan los granos de cuarzo, iniciados por Krinsley, y Donahue (1968), Krinsley y Doornkamp (1973) y Le Ribault, (1975) permitieron definir una serie de texturas y asociaciones de ellas que proporcionan datos sobre sus medios de depósito y evolución sedimentaria.

El objetivo de este trabajo es ver si los granos de los minerales pesados presentan las texturas superficiales observadas en los granos de cuarzo y evaluar si su análisis puede aportar datos que sirvan para profundizar y enriquecer los datos de procedencia que proporcionan estos minerales

La zona elegida corresponde a la cuenca del río Guadalete situada en el N de la Provincia de Cádiz. Desde el punto de vista geológico está formada por materiales que pertenecen a la terminación occidental de las Cordilleras Béticas y a la Depresión del Guadalquivir.

Resultados y Discusión

En cada una de las muestras analizadas se han estudiado las texturas que presentan los granos de cuarzo y los diferentes minerales pesados. Es de destacar que prácticamente todas las texturas, tanto mecánicas como químicas, descritas y estudiadas para el cuarzo se encuentran presentes en los minerales pesados estudiados (Andalucita, Circón, Epidota, Granate, Rutilo y Turmalina).

El estudio con el SEM de estos granos ha revelado que las diferentes morfología de los minerales pesados son el resultado de las texturas y/o asociaciones de texturas que presentan. Así mismo, se observa en la mayoría de las muestras que los granos de un mismo mineral pesado están formados por una mezcla de diferentes poblaciones con morfologías diferentes.

La determinación de las provincias petrográficas y áreas fuentes basada simplemente en la presencia de determinado mineral pesado hay que hacerla con sumo cuidado, a no ser que se trate de sedimentos de primer ciclo. Pero cuando se comprueba que para un mismo mineral pesado en un sedimento o roca existen diferentes morfologías con texturas que indican evoluciones muy diferentes y atribuirles a todos esos granos una procedencia común y una misma área fuente nos parece bastante discutible y que puede conducir a errores.

El estudio de las texturas superficiales que presentan los minerales pesados pueden ser muy útiles en la hora de ver la evolución y procedencia de las diferentes poblaciones de granos.

Por ejemplo en los sedimentos de las terrazas del río Guadalete contienen epidota. El estudio al SEM de estos granos nos indica que existen dos tipos, unos de ellos con abundantes

texturas químicas (huecos y figuras de disolución) y fracturas concoideas retrabajadas. Esta asociación de textura es muy a la que presenta la epidota existente en las arenas pliocenas de la Zona Jerez-Lebrija, que a su vez procederían de zonas metamórficas localizadas en Sierra Morena. El otro tipo de epidota está constituido por granos idiomorfos de primer ciclo con sólo unos pocas fracturas concoideas consecuencia de un transporte de alta energía proceden de las ofitas triásicas que afloran en la parte alta de la cuenca del río Guadalete.

En un principio se podía pensar que la Epidota de las terrazas del Guadalete procedería de la misma área fuente. El estudio exoscópico ha revelado que los granos de dicho mineral están formados por una mezcla de dos tipos que han tenido una evolución y procedencia muy diferente.

La aplicación del estudio de las texturas superficiales a los minerales pesados es un método que permite afinar y complementar los estudios de procedencia y evolución sedimentaria de los sedimentos y rocas sedimentarias.

Referencias

- Feo-Codecido, G. (1956). *Amer. Assoc. Petroleum Geologists. Bull.*, 40. 984-987.
- Hubert, J. F. (1962). *Jour. Sed. Petrology*, 32. 440-450.
- Krinsley, D. and Donahue, J. (1968). *Soc. Am. Bull.*, 79. 743-748.
- Krinsley, D. and Doornkamp, J. C. (1973). *Atlas of quartz sand surface features*. Cambridge University Press. 91 pp.
- Le Ribault, L (1975). *Léxoscopie, méthode et applications*. Notes et mem. C.F.P. 231 pp.
- Morton, A.C. (1985). *Provenance of Arenites (Zuffa. G.G. ed)*
- Stattegger, K. (1987). *Journal of Sedimentary Petrology*

LA REACCIÓN HIDROTHERMAL DE LA CAOLINITA EN EL SISTEMA $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-HCl}$ A 200 °C Y pH ~ 7

M. Bentabol⁽¹⁾, M.D. Ruiz Cruz⁽¹⁾, F.J. Huertas⁽²⁾ y J. Linares⁽²⁾

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

⁽²⁾Estación Experimental del Zaidín. CSIC, Prof. Albareda 1, 18008 Granada

Introducción

La estabilidad de los minerales del grupo del caolín durante la meteorización, alteración hidrotermal y diagénesis ha sido intensamente investigada en los últimos años. Algunas de las transformaciones mineralógicas observadas en sistemas naturales, tales como la ilitización de la caolinita, pueden interpretarse hoy día sobre la base de estudios experimentales. Por el contrario, otras transformaciones observadas en sistemas naturales, tales como la transformación en clorita di-, tri- o di, trioctaédrica y en fases interestratificadas, son menos conocidas.

El presente trabajo forma parte de un estudio más extenso en el que se han investigado las transformaciones de la caolinita a 200 °C, en sistemas conteniendo Na, K y Mg. Este estudio ha puesto de manifiesto que las reacciones con bajo contenido de SiO_2 conducen a la ilitización de la caolinita (Bentabol et al., 2003a). Por el contrario, mayores contenidos de SiO_2 producen diferentes tipos de fases expandibles, de acuerdo con la composición química del sistema (Bentabol et al., 2003b).

En este trabajo se recogen los resultados relativos a la reacción de la caolinita en el sistema $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-HCl}$, en condiciones de pH próximo a la neutralidad (reacción G'). Esta reacción se ha ensayado a tiempos crecientes, entre 12 horas y 180 días. Los productos sólidos se han estudiado mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM/AEM). Paralelamente se ha realizado un estudio químico de las soluciones.

Resultados

El estudio mediante DRX de los productos sólidos obtenidos tras tiempos de reacción cortos (hasta 10 días) sólo indica un proceso de recristalización de la caolinita. A partir de 15 días de reacción, los diagramas de DRX revelan la formación de una nueva fase dioctaédrica, que muestra una banda de difracción entre 12 y 13 Å (Fig. 1). El comportamiento de esta fase tras la solvatación con etilén-glicol (16 Å) y tras el calentamiento (11 Å) sugiere la presencia de estructuras interestratificadas conteniendo láminas expandibles (esmeclita) y láminas que no contraen con el calor (clorita), en una relación aproximada 70:30.

La observación mediante TEM de los productos sólidos obtenidos a tiempos de reacción crecientes muestra, en cambio, una clara evolución. Los productos obtenidos a tiempos cortos de reacción incluyen dos morfologías características: partículas esféricas de caolinita, con un tamaño medio del orden de 0.5 µm, y partículas curvadas, con morfologías mal definidas, que corresponden a la fase expandible. Además, son frecuentes en estos productos los agregados esféricos de sílice amorfa. Los productos sólidos obtenidos a tiempos de reacción superiores a 15 días muestran 3 tipos de partículas cristalinas: Paquetes de partículas planas de caolinita bien cristalizada; partículas delgadas, a menudo curvadas, del filosilicato expandible; y agregados vermiculares de tridimita.

Las imágenes de alta resolución de los filosilicatos neoformados muestran espaciados basales dominantes de 10 Å (esmeclita y vermiculita) o de 14 Å (clorita), que a menudo coexisten dentro de un paquete. Además, aparecen paquetes con periodicidades intermedias

(12-13 Å), que se interpretan como correspondientes a cloritas con capas brucíticas incompletas o imperfectas. Por el contrario, sólo raramente se han observado secuencias ordenadas de 10+14 Å.

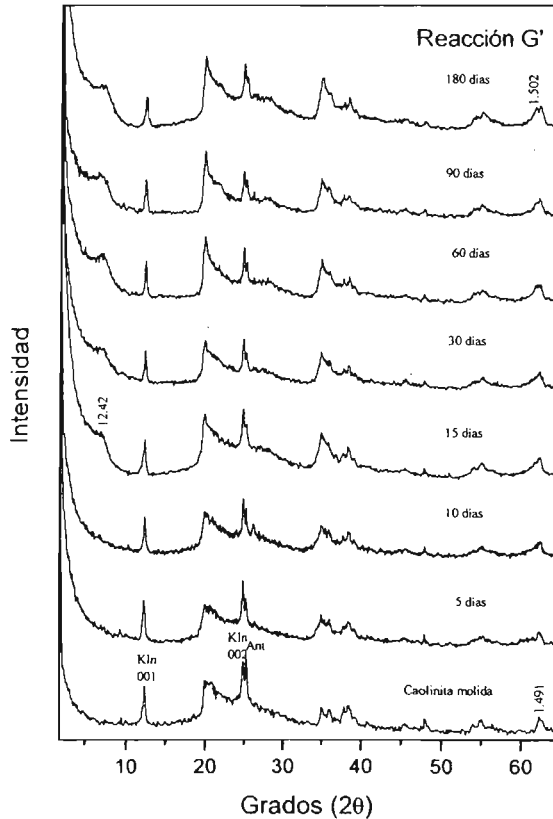


Fig. 1.- Diagramas de DRX obtenidos a partir de polvos desorientados, de los productos sólidos obtenidos a tiempos de reacción crecientes. Kln: Caolinita. Ant: Anatasa.

Los datos químicos (AEM) confirman la presencia de varias fases, di- y di, trioctaédricas, que incluyen esmectita, vermiculita, clorita y minerales interestratificados clorita/esmectita (de tipo tosudita). No obstante, la mezcla de estas fases se comporta en DRX como una fase simple consistente en una interestratificación desordenada clorita/esmectita.

La representación de la composición de las soluciones en diversos diagramas de actividad sugiere que las fases identificadas mediante TEM/AEM son en gran parte metastables y evolucionarían, a mayores tiempos de reacción, hacia minerales interestratificados ordenados (de tipo tosudita) y/o hacia clinocloro.

Referencias

- Bentabol, M.; Ruiz Cruz, M.D.; Huertas, F.J. y Linares, J. (2003 a) *Clay Minerals* (en prensa)
 Bentabol, M.; Ruiz Cruz, M.D.; Huertas, F.J. y Linares, J. (2003 b) *Proc. Inter. Clay Conf.*
 Bahía Blanca, Argentina (en prensa).

MINERALOGÍA Y QUIMISMO DE LOS FILOSILICATOS DEL DEPÓSITO DE Au-Cu DE PALAI-ISLICA (CARBONERAS, ALMERÍA)

F.J. Carrillo Rosúa y S. Morales Ruano

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

El depósito epitermal de Au-Cu de Palai-Islica (Carboneras, Almería) se localiza dentro del cinturón volcánico de Cabo de Gata-Cartagena, encajado en rocas volcánicas de afinidad calcoalcalina (andesitas-dacitas) de edad Miocena que han sufrido una fuerte alteración hidrotermal en relación con el proceso mineralizador (Morales *et al.*, 2000). En dicho depósito se han caracterizado dos tipos de mineralización: (I) venas de cuarzo con sulfuros y (II) silicificación masiva, siendo catalogadas ambas por Carrillo *et al.*, (2003) como de sulfurización intermedia y alta respectivamente. Se han encontrado diferentes filosilicatos (clorita, mica, interestratificados y caolinita) asociados tanto a la mineralización en venas de cuarzo con sulfuros como a la mineralización de tipo silicificación masiva y a la alteración hidrotermal de la roca de caja de ambos tipos de mineralización. El objetivo del presente trabajo es caracterizar mineralógica y químicamente (microscopía óptica, DRX, SEM-EDX y EPMA) los filosilicatos pertenecientes tanto a los dos tipos de mineralización como a la alteración hidrotermal de la roca encajante.

(I) Venas de cuarzo con sulfuros		Si	^{IV} Al	^{VI} Al	Fe	Mg	K	Na	Alteración hidrotermal asociada								
Mica	Min	3,26	0,56	1,64	0,02	0,07	0,68	0,01	Mica	Min	3,24	0,57	1,68	0,01	0,06	0,60	0,01
	Max	3,44	0,74	1,93	0,34	0,25	0,82	0,04	Max	3,43	0,76	1,95	0,31	0,12	0,77	0,15	
	Med	3,32	0,68	1,85	0,06	0,11	0,76	0,02	Med	3,32	0,68	1,88	0,05	0,09	0,70	0,04	
Clorita	Min	2,66	0,95	1,17	2,42	0,98	0,00	0,00	Clorita	Min	2,90	0,70	1,10	0,19	2,47	0,00	0,00
	Max	3,05	1,34	1,53	3,42	1,91	0,04	0,02	Max	3,30	1,10	1,77	1,86	4,26	0,18	0,02	
	Med	2,80	1,20	1,42	2,95	1,49	0,01	0,01	Med	3,07	0,93	1,28	1,22	3,30	0,02	0,01	
(II) Silicificación masiva		Si	^{IV} Al	^{VI} Al	Fe	Mg	K	Na	Alteración hidrotermal asociada								
Esmeclita?	Min	3,65	0,08	1,83	0,01	0,04	0,33	0,03	Mica	Min	3,49	0,31	1,81	0,03	0,08	0,61	0,01
	Max	3,92	0,35	1,92	0,01	0,05	0,45	0,04	Max	3,69	0,51	1,84	0,04	0,10	0,69	0,02	
	Med	3,78	0,22	1,88	0,01	0,04	0,41	0,03	Med	3,57	0,43	1,83	0,04	0,09	0,66	0,02	
									ilita-esmeclita	Min	2,41	0,14	0,08	0,01	0,01	0,01	0,00
									Max	3,92	2,21	1,59	1,16	2,41	0,57	0,06	
									Med	3,20	1,47	0,80	0,32	0,69	0,32	0,02	

Tabla 1. Resumen de los análisis químicos realizados con microsonda electrónica (EPMA) en los dos tipos de mineralización y en las alteraciones asociadas.

(I) Venas de cuarzo con sulfuros:

(Ia) *Filosilicatos asociados a la mineralización.* Los filosilicatos se corresponden con mica blanca y clorita (Carrillo *et al.*, 2003). La mica blanca (sericita) se presenta como cristales tabulares con tamaños de hasta 100µm, generalmente intersticiales a los cristales de cuarzo. La variación composicional de la mica blanca queda reflejada en la Tabla 1. La clorita se presenta comúnmente como agregados esferulíticos de decenas de micras de diámetro y ocasionalmente como cristales aislados incluidos en la pirta y se corresponden (Tabla 1) con el término chamosita. La clorita de estas venas presenta los valores más altos de Fe/(Fe+Mg) y Al y más bajos de Si de todas las cloritas analizadas en el depósito de Palai-Islica.

(Ib) *Filosilicatos de la alteración hidrotermal.* Los filosilicatos encontrados corresponden igualmente a mica blanca y clorita (Carrillo *et al.*, 2003). Estas fases se encuentran como pequeños cristales intercrecidos con cuarzo en la antigua matriz de la roca volcánica y reemplazando antiguos fenocristales volcánicos. Aparecen también agregados desorientados de mica blanca, de tamaño variable desde varias micras hasta tamaños submicroscópicos (ilita-sericita), que sustituyen a la plagioclasa original. La mica blanca también se encuentra

reemplazando a hornblendas volcánicas, en este caso desarrollando cristales de mayor tamaño y orientados cristalográficamente de forma que coincide la dirección del plano que forman los ejes a y b de la mica con el alargamiento de los antiguos anfíboles. La composición de esta mica blanca (Tabla 1) apenas difiere de la mica de la mineralización en venas (contenido en K ligeramente inferior). La clorita aparece fundamentalmente sustituyendo a antiguas hornblendas volcánicas con las mismas características texturales de la mica blanca. Es frecuente encontrar mica blanca y clorita intercrecidas y con direcciones cristalográficas coincidentes con las del antiguo fenocristal volcánico. La composición de la clorita (Tabla 1) es muy distinta de la clorita de la mineralización en venas (más Fe/(Fe+Mg) y Al y menos Si).

(II) Silicificación masiva:

(IIa) *Filosilicatos asociados a la silicificación masiva.* En este tipo de mineralización los filosilicatos son muy escasos puesto que se trata de zonas constituidas fundamentalmente por cuarzo. Debido a su escasez no han podido ser caracterizados mediante DRX, siendo solo distinguidos en el estudio microscópico (óptico y electrónico). Los filosilicatos forman microvenillas de agregados de cristales laminares o masas de cristales submicroscópicos intersticiales al cuarzo. Del análisis mediante EPMA de las fases de mayor granulometría, se obtiene una composición (Tabla 1) que, dada la carga interlaminar de 0,35 a 0,50, podría corresponder a una esmectita o a un interestratificado illita-esmectita.

(IIb) *Filosilicatos de la alteración hidrotermal.* En estas rocas volcánicas, a diferencia de la mineralización a la que se asocian, los filosilicatos son muy abundantes. Se presentan como agregados de cristales submicroscópicos, aunque en algunos casos pueden llegar a alcanzar tamaños de varias decenas de micras. Estos filosilicatos han podido ser identificados como caolinita, interestratificados illita-esmectita e illita (Carrillo *et al.*, 2003). La composición de las micas y posibles interestratificados illita-esmectita obtenida mediante EPMA quedan resumidos en la Tabla 1.

Del estudio realizado se deduce lo siguiente:

1) Los fuertes contrastes observados en la tipología de los filosilicatos del sistema de venas de cuarzo con sulfuros (mica blanca y clorita) y de la silicificación masiva (caolinita, illita, esmectita e interestratificados illita-esmectita) corroboran la naturaleza desigual de los dos tipos de mineralización y de sus alteraciones asociadas encontrados en este depósito.

2) Estas diferencias mineralógicas están provocadas por distintas condiciones fisico-químicas, sobre todo en lo referente al pH de los fluidos hidrotermales que las originan (altamente ácido en la silicificación e intermedio en las venas).

3) Así mismo, se observan notables diferencias texturales, y en algunos casos también químicas, entre los filosilicatos pertenecientes a la mineralización y la alteración hidrotermal asociada propiamente dicha. Estas diferencias están controladas principalmente por los procesos de génesis: precipitación directa en el primer caso y transformación en el segundo. También han podido influir parámetros característicos de los fluidos hidrotermales como es la temperatura.

4) Para el caso de la alteración hidrotermal se observa como el tamaño de los filosilicatos se ve condicionado por el microdominio en el que se produce el proceso de transformación (mayor tamaño en la transformación de hornblenda respecto a la plagioclasa).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto BTE 2001-3308 de la DGCYT y el Grupo de Investigación RNM 131 de la J. A. Los autores agradecen a SERRATA RESOURCES S.A. el acceso a parte de las muestras utilizadas en este estudio.

Referencias

Carrillo Rosúa F.J., Morales Ruano S., Boyce A.J., y Fallick A.E. (2003, en prensa) VII SGA meeting.
 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.

UTILIZACIÓN DE ULTRASONIDOS COMO TRATAMIENTO PARA MEJORAR LAS CAPACIDADES DE ABSORCIÓN DE SILICATOS LAMINARES.

F. Franco¹, L.A. Pérez-Maqueda² y J.L. Pérez-Rodríguez²

¹Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, 29071 Málaga, Spain

²Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto C.S.I.C.-Universidad de Sevilla, C/Américo Vespucio s/n, Isla de la Cartuja, 41092 Sevilla, Spain

Introducción

Los silicatos laminares son actualmente considerados como uno de los grupos de minerales industriales de mayor interés (Harvey y Murray, 1997). Sin embargo, el siglo XX trajo consigo el desarrollo de una "conciencia ambiental" (Galán, 1998) que ha impulsado la investigación mineralógica hacia nuevos caminos no explorados anteriormente. En este sentido, las cuestiones medioambientales han promovido numerosas investigaciones que han ampliado el campo de aplicación de estos minerales y ahora, por ejemplo, juegan un papel muy importante en la remediación de suelos, o de aguas contaminadas, por metales pesados o por pesticidas (García Sánchez et al., 1999; Gier y Johns, 2000; Carrizosa et al., 2000; Tarasevich y Klimova, 2001) e incluso en el almacenamiento de los residuos radiactivos (Lee y Tank, 1985).

Una de las propiedades físicas que condicionan la aplicabilidad de los silicatos laminares son sus propiedades de absorción. Aunque, esta propiedad es un compendio de otras, en última instancia está íntimamente ligada con el tamaño de las partículas que va a determinar el área disponible para procesos de adsorción superficial. Durante los últimos años, la molienda, tanto húmeda como seca, ha sido el método más empleado para aumentar la superficie específica de los filosilicatos. Sin embargo, estos tratamientos, aunque logran incrementar la superficie específica en los primeros minutos de tratamiento, vienen acompañados por procesos indeseables, como la degradación total de la estructura y la formación de agregados, que disminuyen, posteriormente, la superficie específica hasta valores inferiores a los que presenta la muestra sin tratar (Sánchez-Soto et al., 2000).

Este trabajo tiene como principal objetivo evaluar la aplicación de ultrasonidos de alta energía como método para mejorar las propiedades de absorción de silicatos laminares. Han sido estudiados diferentes silicatos laminares: dos caolinitas procedentes de Georgia con diferente cristalinidad (KGa-1 y KGa-2); dos micas, una moscovita procedente de Córdoba (M) y una biotita procedente de Huelva (B); y tres pirofilitas, una de ellas procedente de Zalamea (Pyp) y las otras de Hillsboro (Carolina del Norte, USA) (Pyk, Pyq). En todos los casos se determinó la superficie disponible para procesos de adsorción superficial, a través de la adsorción de nitrógeno, usando el método BET, y el tamaño de partícula a través de LALLS (Low angle laser light scattering), SEM y DRX.

Resultados y discusión

Caolinitas

En el caso de la caolinita con mayor cristalinidad (KGa-1) se han ensayado diferentes tratamientos en los que se ha aplicado ultrasonidos a tiempos y energías crecientes. Los datos obtenidos de tamaño de partícula indican que el tratamiento de ultrasonidos causa una disminución gradual del tamaño de partícula de la caolinita. Estas reducciones de tamaño

vienen acompañados por notables aumentos en el área superficial que son superiores a los obtenidos con tratamientos de molienda (Sánchez-Soto et al., 2000). Estos incrementos son más acentuados cuando se aplica la mayor energía de ultrasonido ensayada (750 W), lográndose un incremento en la superficie específica desde $8 \text{ m}^2/\text{g}$, valor que presenta la caolinita de partida, hasta $83 \text{ m}^2/\text{g}$, tras 20 h de tratamiento. Los diagramas de DRX indicaron, además, que si bien el tratamiento de ultrasonido incrementa la proporción de defectos traslacionales entre laminas adyacentes de caolinita, éste no causa la amorfización del mineral. En este sentido, las imágenes de SEM mostraron que la caolinita tratada conserva la morfología laminar. Por otro lado, los incrementos de área superficial de la muestra KGa-2 tras los tratamientos de sonicación son muy inferiores a los obtenidos con la muestra KGa-1

Micas

En el caso de las micas, el análisis de tamaño de partícula (LALLS) indica que el tratamiento de ultrasonido causa un descenso en el tamaño de partícula de estos minerales, siendo este descenso más notorio en la muestra de moscovita. Esta reducción gradual del tamaño de partícula se pudo comprobar también mediante SEM. Las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido indican que tras 100 h de tratamiento la longitud media de las partículas de moscovita es $0.45 \mu\text{m}$ mientras que la longitud media de la biotita es de $2.38 \mu\text{m}$. Por el contrario, el aumento de superficie específica asociado a esta reducción de tamaño es más acentuado en la muestra de biotita, que alcanza un valor de $45 \text{ m}^2/\text{g}$, tras 100 h de tratamiento, que es notablemente superior a los $29 \text{ m}^2/\text{g}$ que presenta la muestra moscovita en ese mismo tiempo de tratamiento.

Pirofilitas

Las muestras de pirofilita también presentan un notable aumento de la superficie específica tras el tratamiento de ultrasonidos. En el caso de la muestra Pyp, tras 40 h de tratamiento, se consigue un incremento de superficie específica de $3.95 \text{ m}^2/\text{g}$, valor que presenta la muestra sin tratar, hasta $57.91 \text{ m}^2/\text{g}$. En la muestra Pyk, tras ese mismo tiempo de tratamiento se consigue un aumento de superficie desde 30.5 hasta $80.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otro lado, en la muestra Pyq, tras 40 h de tratamiento de ultrasonido, se consigue un aumento de la superficie específica de 24.3 a $66.2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Conclusiones

La aplicación de ultrasonidos de alta energía sobre silicatos laminares ha demostrado ser un tratamiento eficaz para mejorar las propiedades de adsorción superficial de estos minerales a través de incrementos de la superficie disponible para realizar dichos procesos. En los silicatos estudiados, el tratamiento de ultrasonidos no amorfiza el material, conservándose en todos los casos la morfología laminar de las partículas.

Referencias

- Carrizosa, M.J.; Calderon, M.J.; Hermosín, M.C. Cornejo, J. (2000) *Sci. Total Environ.*, 247, 285-293
- Galán, E. (1998) *Bol. Soc. Esp. Min.*, 21, 85-94
- García Sánchez, A.; Alastuey, A.; Querol, X. (1999) *Sci. Total Environ.*, 242, 179-188
- Gier, S.; Johns, W.D. (2000) *Appl. Clay Sci.*, 16, 289-299
- Harvey, C. y Murray, H. (1997) *Appl. Clay Sci.*, 11, 285-310
- Lee, S.Y.; Tank, R.W. (1985) *Appl. Clay Sci.*, 1, 145-162
- Sánchez-Soto, P.J.; Jiménez de Haro, M.C.; Pérez-Maqueda, L.A.; Varona, I.; Pérez-Rodríguez, J.L. (2000) *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 1649-1657
- Tarasevich, Y.I.; Klimova, G.M. (2001) *Appl. Clay Sci.*, 19, 95-101

SALIOTITA (COOKEITA/PARAGONITA, 1:1) EN ROCAS DE ALTA PRESIÓN DE AMORGOS (GRECIA)

B. Goffé ⁽¹⁾, M.P. Mata ⁽²⁾, F. Nieto, ⁽³⁾ y A. Liati, ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ UMR 8538, Lab. Geologie, ENS, 24, Rue Lhomond, F-75231. Paris, Francia.

⁽²⁾ Dpt. Geología. Fac. Ciencias del mar y Ambientales. Univ. Cádiz. Campus Río San Pedro, 11510 Puerto Real, Cádiz.

⁽³⁾ Dpto. Mineralogía y Petrología. Campus Fuentenueva. Univ. Granada. Granada

⁽⁴⁾ Inst. für Istengeochemie und Mineralische Rohstoffe, ETH-Zentrum, 8092 Zurich

La saliotita (interestratificado regular 1:1 cookeita/paragonita) fue descrita en Sierra Alhamilla (Complejo Alpujárride) y ha sido considerada como un mineral de alta presión (Goffé et al., 1994). En las rocas alpujárrides la saliotita aparecía en intercrecimientos con cookeita y más raramente con pirofilita. En algunos puntos, la saliotita aparecía parcialmente reemplazada por cookeita y otros minerales de carácter retrógrado. Un segundo caso de aparición de saliotita es en metapelitas de las Helénides externas (Goffé et al, 1994) sin embargo no hay datos detallados de la misma. Por último, Mata et al (2000) describieron la presencia de un interestratificado regular a 23.6 Å junto con cookeita y rectorita en metapelitas de la Cuenca de Cameros. En este último caso la determinación fue a escala nanométrica, ya que la saliotita alterna con grandes cristales de rectorita formando paquetes de hasta 7 unidades de cookeita-paragonita. Debido al pequeño tamaño de estos cristales no se dispone hasta el momento de otro tipo de análisis. Los dos primeros casos pertenecen a ambientes metamórficos de baja temperatura y alta presión, mientras que el tercero pertenece a condiciones de baja temperatura y baja presión.

La isla de Amorgos (Grecia) está situada en la parte SW de las Cyclades y consiste en una secuencia mesozoica con carbonatos, metaconglomerados, cuarcitas y esquistos. Las metabauxitas aparecen en la parte NW de la isla, con carbonatos de edad Cretácico superior seguidos de carbonatos de edad Eocena y unidades de Flysch de edad Eoceno-Oligoceno. En esta zona se ha reconocido un metamorfismo de alta presión - baja temperatura (HP-LT) por la presencia de ferrocárolita en las metabauxitas y lawsonita en los metaconglomerados. De acuerdo con los cálculos termodinámicos de Theye et al. (1997) la presión es superior a 14 kbar y la temperatura no sobrepasó los 400°C.

La saliotita se encuentra en metabauxitas con estructura pisolítica compuestas principalmente de diasporo, hematites, clorita y ocasionalmente ferrocárolita, pirofilita, paragonita y moscovita. Estas metabauxitas están cortadas por numerosas venas compuestas de ferrocárolita-clorita-cuarzo, diasporo-cuarzo-pirofilita-caolinita y paragonita-clorita-fengita. Existen venas que cortan a estas compuestas por paragonita-cookeita-calcita y calcita-caolinita-boehmita. La saliotita aparece en las venas sinmetamórficas con paragonita. Comparadas con la saliotita de Sierra Alhamilla, en Amorgos la saliotita está acompañada principalmente de paragonita, siendo más comunes los intercrecimientos de saliotita con paragonita que con cookeita.

El estudio por microscopía óptica y electrónica pone de manifiesto que los cristales de saliotita se disponen en rosetas o en cristales perpendiculares a las paredes de la vena. Los cristales de saliotita, perfectamente identificables a escala de microscopio óptico, forman intercrecimientos con paragonita y cookeita. Las imágenes de BSE muestran que en estos

intercrecimientos, la saliotita puede llegar a tener hasta 1 mm de longitud y varias micras de espesor.

Las determinaciones por microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron realizadas en muestras adelgazadas procedentes de cortes perpendiculares a la esquistosidad predominante. El estudio por TEM de la saliotita muestra su baja estabilidad bajo el haz electrónico, como ya fué puesto de manifiesto por Goffé et al. (1994) en los cristales de saliotita de Sierra Alhamilla. En la muestra estudiada se observa de nuevo que la saliotita forma cristales con espaciados de 23.6 Å, que llegan a tener espesores de hasta 80 nm. En esta muestra, los cristales de saliotita constituyen paquetes con franjas reticulares rectas y paralelas, en la que no se observan defectos importantes, excepto capas de menor espesor. Los diagramas de difracción de electrones muestran el espaciado próximo a 24 Å, característico de esta fase.

Aunque la determinación del contenido en Li no se ha llevado a cabo, los análisis por EDS de los cristales de saliotita muestran composiciones comparables a las encontradas por Goffé et al. (1994) para la saliotita de Sierra Alhamilla. La figura 1 muestra un espectro representativo para uno de estos análisis.

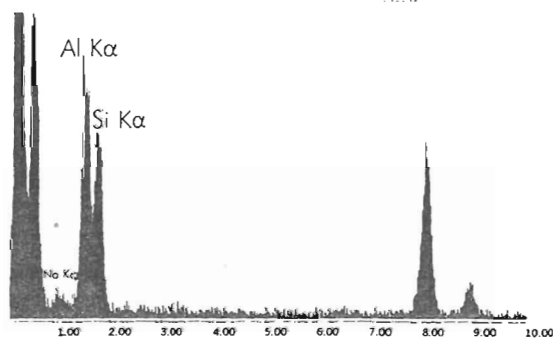


Fig.1. Espectro EDS característico de la saliotita de la Isla de Amorgos (Grecia)

La saliotita de la isla de Amorgos constituye una de las pocas apariciones de este mineral, la tercera, en el campo de la HP-LT. Su escasez hasta ahora en rocas de HP-LT puede ser debida, tanto a problemas de identificación como a su desestabilización en los procesos de descompresión.

Agradecimientos

Agradecemos la ayuda prestada en la obtención de las imágenes de alta resolución a M. M. Abad Ortega del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

Referencias

- Goffé, B. Baronnet, A. y G. Morin (1994) *E. J. Mineral*, 6, 897-911
 Mata, M.P. Nieto, F. y López-Aguayo, F. (2000) *Geotemas*, 1, 43-46.
 Theye, T., Chopin, C., Krevel, K.D. y Ockengam E. (1997). *J. Met. Geol.*, 15, 17-29.

MINERALOGÍA DEL TRIÁS MALÁGUIDE EN EL SECTOR DE DIEZMA (SIERRA ARANA, CORDILLERA BÉTICA)

(¹)C. Lázaro, (¹)M.D. Ruiz Cruz y (²)C. Sanz de Galdeano

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

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

Introducción

La presencia de unidades con carácter intermedio entre los complejos Maláguide y Alpujárride (Cordillera Bética) ha sido descrita por Sanz de Galdeano et al. (2001) en diversas zonas de la cordillera. Estas unidades intermedias se caracterizan por: a) estar situadas tectónicamente entre ambos complejos, b) presentar un grado metamórfico más bajo que las unidades alpujárrides situadas por debajo y más alto que las unidades maláguides situadas encima y c) por tener rasgos litológicos intermedios entre las series málaguides y las alpujárrides.

Una de las zonas en que estas unidades intermedias aparecen mejor desarrolladas es al NE de Granada, en Sierra Arana (Sanz de Galdeano et al., 1995 a, b, c). En el sector de Diezma aparecen una serie de escamas tectónicas superpuestas, las superiores con características litológicas maláguides y las inferiores, con mayor grado metamórfico, con litologías típicamente alpujárrides. En este trabajo se recogen los primeros resultados del análisis mineralógico-petroológico de los materiales triásicos de las escamas superiores y se comparan con tramos equivalentes del complejo Maláguide en otras zonas de la Cordillera.

Resultados

Las muestras estudiadas corresponden a los miembros triásicos inferiores: conglomerático y de areniscas abigarradas (Mäkel, 1985) del Maláguide. Se estudiaron conglomerados, varios tipos de areniscas y lutitas, mediante difracción de rayos X (DRX) y microsonda electrónica.

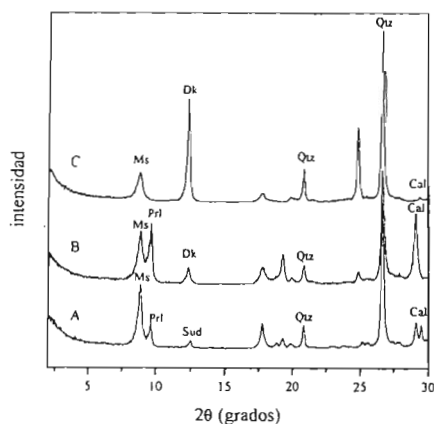


Figura 1. Diagramas de DRX de varias muestras representativas del Triás de tipo maláguide. Ms: Moscovita. Prl: Pirofilita. Dk: Dickita. Sud: Sudoita. Qtz: Cuarzo. Cal: Calcita.

El estudio mediante DRX ha puesto de manifiesto que la asociación mineralógica característica comprende cuarzo + plagioclasa ± carbonatos ± mica ± dickita ± pirofilita ± sudoita. Las mayores proporciones de dickita aparecen en los conglomerados (Fig. 1C), en tanto que las asociaciones ilita ± dickita ± pirofilita e ilita ± pirofilita ± sudoita caracterizan los niveles de areniscas (Fig. 1A y B). Las lutitas muestran, en cambio, una composición predominantemente ilitica.

Los valores del índice de cristalinidad de las ilitas (0.30-0.50) corresponden a la anquizona y la diagénesis profunda. La cristalinidad de la sudoita, determinada a partir de la reflexión a 7 Å, es de 0.24.

Discusión y conclusiones

Las muestras triásicas estudiadas presentan litologías similares a las que caracterizan al Trías maláguide en otras zonas de la Cordillera. El estudio mineralógico pone también de manifiesto que la asociación mineralógica básica (cuarzo + plagioclasa ± carbonatos ± mica ± dickita) es también similar a la determinada en otras zonas de la cordillera, indicando que tanto el área fuente como el medio de depósito y los procesos diagenéticos tempranos fueron también similares.

No obstante, este estudio ha puesto de manifiesto varias diferencias significativas entre los materiales triásicos de las escamas superiores de las unidades intermedias en la zona de Sierra Arana y las series triásicas maláguides típicas: 1) Las cristalinidades de la ilita y, especialmente de la clorita, son mayores que en otras zonas de la cordillera (Ruiz Cruz, 1996) y similares a las determinadas en unidades intermedias de Sierra Espuña por Abad et al. (2003). 2) En las unidades intermedias hay un mayor desarrollo de sudoita que, no obstante, sigue siendo un componente minoritario. 3) En las unidades intermedias se ha producido la transformación, más o menos avanzada, de dickita en pirofilita, transformación no observada en otras zonas de la cordillera.

Todos estos hechos indican que el grado metamórfico alcanzado por estas secuencias es superior al detectado en el típico Trías maláguide. Ya que la transición caolinita → dickita se produce a partir de 120 °C durante la diagénesis profunda (Ehrenberg et al., 1993), la ausencia de caolinita en estas secuencias indica que las temperaturas debieron ser superiores. Por otra parte, y aunque la pirofilita puede formarse a partir de 225 °C en presencia de soluciones ricas en metano (Juster et al., 1987), la temperatura normalmente aceptada para el comienzo del desarrollo de pirofilita es de 300 °C (Frey, 1987). Estos datos apuntan a temperaturas mínimas del orden de 300 °C para el metamorfismo alpino que afectó a las escamas superiores de las unidades intermedias.

Referencias

- Abad et al. (2003) *Clay Miner.*, 38, 1-23.
 Ehrenberg et al. (1993) *Clay Miner.*, 28, 325-352.
 Frey, M. (1987) *Low Temperature Metamorphism* (M. Frey ed.) Blackie & Son Ltd, Glasgow.
 Juster, T.C.; Brown, P.E. & Bailey, S.W. (1987) *Amer. Mineral.*, 72, 555-565.
 Mäkel, G.H. (1985) *GUA Papers of Geology*, 22, 263 p.
 Ruiz Cruz, M.D. (1996) *Cuad. Geol. Ibérica*, 20, 37-59.
 Sanz de Galdeano et al. (1995a) *Geogaceta*, 18, 27-29.
 Sanz de Galdeano et al. (1995b) *Rev. Soc. Geol. España*, 8 (3) 239-250.
 Sanz de Galdeano et al. (1995c) *C. R. Acad. Sci. Paris*, 321 (IIa), 893-900.
 Sanz de Galdeano et al. (2001). *Palaeo*, 167, 157-173.

ESTUDIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ALTA TEMPERATURA (*IN SITU* Y *EX SITU*) DEL COMPORTAMIENTO DE VERMICULITAS DE DIFERENTE PROCEDENCIA Y COMPOSICIÓN.

C. Marcos¹, Y.C. Arango², A. García¹, I. Rodríguez Marcos¹

¹ Dpto. Geología & Inst. de Química Organometálica "Enrique Moles", Univ. Oviedo, Jesús Arias de Velasco s/n, 33005, Oviedo, Asturias, Spain.

² Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, A.A 127, Manizales (Caldas), Colombia.

Las vermiculitas han sido muy estudiadas debido a sus aplicaciones industriales (construcción, horticultura, agricultura, medio ambiente, etc.) consecuencia de sus propiedades físicas y químicas (baja densidad y conductividad térmica, incombustibilidad, alta capacidad de intercambio catiónico, etc.) e interés científico. Estos silicatos en capas presentan gran diversidad de conductas como resultado de su estructura laminar, carga residual asociada a las numerosas sustituciones isomórficas, efectos de desorden y capacidad de deshidratación y rehidratación, así como procesos de expansión. En el presente trabajo se presentan los resultados de difracción de rayos X de alta temperatura, *in situ* y *ex situ*, de vermiculitas de diferente procedencia y composición.

Las vermiculitas investigadas proceden de Sta. Olalla (Huelva), Piauí (Brasil), Goiás (Brasil) y China occidental. Estas vermiculitas se originaron a partir de micas trioctaédricas tipo flogopita (Sta. Olalla, Paulistana y China) y biotita (Goiás), de acuerdo a la representación de los cationes de la capa octaédrica en un diagrama ternario ($Mg - R^{3+} - R^{2+}$) (Foster, 1963). La alteración de mica a vermiculita va acompañada de una serie de cambios (Justo, 1984) que consisten en un progresivo aumento del parámetro *b*, puesto de manifiesto en los diagramas de difracción de electrones de las muestras estudiadas; un incremento de la relación Fe^{3+}/Fe^{2+} y del contenido en Mg^{2+} del espaciado interlaminar, como lo muestran los datos calculados a partir de los análisis químicos obtenidos con microsonda electrónica. La citada alteración implica el reemplazamiento del K^+ del espaciado interlaminar por un catión hidratado como el Mg^{2+} . Así el contenido en potasio revela (Justo et al, 1986) que la vermiculita de Sta. Olalla es pura porque el porcentaje de K_2O es inferior al 0.35 y las otras muestras no son vermiculitas puras porque dicho porcentaje es superior, Velde (1978) considera que valores superiores al 2,5% ya están relacionados con la composición de la biotita. Los diagramas de rayos X obtenidos para las muestras en polvo y en lámina de exfoliación {001} a T ambiente (20 °C) muestran la reflexión 002 para Sta. Olalla y Piauí como la más intensa, la cual es la más característica para la vermiculita, mientras que la muestra de China presenta como reflexión más intensa la 001 de la flogopita y las de Goiás y Palabora presentan la reflexión 002 de la hidrobiotita seguida de la 002 de la vermiculita.

Los diagramas de rayos X para las muestras en polvo y en lámina de exfoliación con rayos X de alta temperatura *in situ* se obtuvieron con una resolución de 10 °C, desde 20 hasta 200 °C, y de 100 °C, desde 200 hasta 1000 °C, y muestran un comportamiento de las vermiculitas diferente en función de su composición. La difracción de rayos X de alta temperatura *ex situ* se ha llevado a cabo a 700, 800, 900 y 1000 °C. Los resultados muestran un comportamiento diferente de las vermiculitas respecto al tratamiento *in situ*.

En cualquier caso, el comportamiento de las vermiculitas frente a la temperatura depende de la composición, tamaño de grano (polvo o lámina), tipo de tratamiento (*in situ* o *ex situ*) y tiempo de tratamiento.

Los resultados de la difracción de rayos X de alta temperatura *in situ* confirman la existencia de un número intermedio de estados de hidratación (de 2, 1 y 0 capas de agua) y

fases interestratificadas ya descritos en la literatura (Walker et al., 1956; Collins et al., 1992; Reichenbach y Beyer, 1994; Ruiz-Conde et al., 1996; Marcos et al., 2003). La conversión entre los respectivos estados de hidratación ocurre en el rango de temperaturas comprendido entre 20 y 300 °C a presión atmosférica.

La estructura de silicato desaparece después de la deshidratación y la reaparición de una nueva estructura depende de la composición (concretamente del contenido en magnesio del espaciado interlamínar) y del tamaño de grano.

Los cambios ocurren más rápidamente en muestras en polvo, y de éstas las que tienen mayor contenido en magnesio en el espaciado interlamínar, que en lámina de exfoliación; además, con menos tiempo de tratamiento.

Para aplicaciones industriales y medio ambientales en las que se requiere un material muy ligero y cuyo volumen haya aumentado mucho (de 10 a 20 veces) es más efectivo el calentamiento brusco y en un tiempo de 1 minuto debido a que la transformación de lugar a un producto poco cristalino compuesto de vermiculita deshidratada, a veces acompañada de algún interestratificado, y de enstatita, como nueva fase emergente.

Referencias

- Collins, D.R., Fitch, A.N. and Catlow, R.A. (1992) *Journal of Material Chemistry*, 8, 865-873.
- Foster, M. D. 1963. *Tenth National Conf. On Clays and Clay Minerals*, 70-89.
- Justo, A. (1984).- Estudio físico-químico y mineralógico de vermiculitas de Andalucía y Badajoz. Tesis Doctoral, Univ. Sevilla.
- Justo, A.; Maqueda C. y Pérez Rodríguez, J.L. (1986). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 9, 123-129.
- Marcos C., Argüelles A., Ruiz-Conde A., Sánchez-Soto P. J., Blanco J. A. (2003).- (en revisión).
- Reichenbach, H. G.& Beyer, J. (1994).- *Clay Minerals*, 29, 327-340.
- Ruiz-Conde, A.; Ruiz-Amil, A.; Pérez-Rodríguez, J.L.and Sánchez-Soto, P.J.; (1996).- *Journal of Material Chemistry*, 6, 1557-1566.
- Velde, B. (1978).- *Contrib. Mineral Petrolog.*, 66, 319-323.
- Walker, G.F. et al. (1956) *Clays and Clay Minerals*, 4, 101.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por FICYT y ÁNADE Recursos naturales S.L. a través del proyecto I+D+I con referencia PC-CIS01-42.

MINERALOGÍA DE SUELOS DESARROLLADOS SOBRE ARENISCAS EN LA HOJA DE CAMPILLOS (1022) MÁLAGA.

F. del Moral, F.¹ J.A. Sánchez¹; S. de Haro¹; S.T. Sánchez¹; D.M. Collado¹; C. Sánchez²

¹ Dpto. Edafología y Química agrícola. Universidad de Almería. Ctra. Sacramento S/n. 04120. La Cañada. Almería. e-mail: jasanche@ual.es

² Laboratorio de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de CC Química. Univ. de Castilla – La Mancha.

Introducción

En este trabajo se caracteriza mineralógicamente los suelos desarrollados sobre areniscas miocénicas en la hoja topográfica 1022 de Campillos (Málaga), donde se han estudiado un total de 4 perfiles. El estudio comparativo de los minerales de la arcilla en el material original y en el suelo es una línea de investigación interesante a la hora de conocer la génesis del suelo y su grado de desarrollo.

Material y métodos

El estudio se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X tanto de la fracción arcilla (agregados orientados) como de la tierra fina (diagramas de polvo cristalino). Cuando ha sido necesario los agregados orientados se solvataron las muestras con etilenglicol (Brunton, 1965) o se sometieron a una temperatura de 550 °C durante dos horas, enfriándolas posteriormente en un desecador.

Los difractogramas se obtuvieron en un difractor PHILIPS, modelo PW-1710 y se interpretaron mediante el programa realizado en 1990 - 1999 por J. Daniel Martín Ramos del Departamento de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Granada. Se realizó una estimación semicuantitativa mediante el método de los poderes reflectantes, expresando los resultados como porcentajes relativos. A continuación se presentan los poderes reflectantes utilizados para la cuantificación de las distintas fases minerales (Barahona, 1974; González García y Sánchez-Camazano, 1968a y b, modificado de Sánchez, 1992)

Mineral	Ilita	Caolinita	Clorita	Esmectita
Poder reflectante	0,39	0,98	0,53	0,93
Reflexión	5,00 Å	7,10 Å	4,74 Å	17,00 Å

Discusión y Resultados

Todos los suelos estudiados son profundos, con un perfil evolucionado en el que siempre aparece un horizonte Bw cámbico (de alteración) y con una secuencia de horizontes variable según se trate de suelos monogénicos (perfiles 1022-4, 1022-13) o poligénicos (perfiles 1022-23, 1022-28); se encuentran en pendientes menores del 10 %, dedicados al cultivo de olivar, con una erosión hídrica laminar de moderada a severa (del Moral 2001). Siguiendo a Maraños et al. (1998) podemos considerar que los valores de pH oscilan de moderadamente básico a ligeramente alcalino en los perfiles 1022-4 y 1022-13, y de neutro a medianamente básico en los perfiles 1022-23, 1022-28; los contenidos en materia orgánica oscilan de muy bajos a

bajos con un grado de mineralización alto a juzgar por los valores de la relación C/N; la Capacidad de Intercambio Catiónico oscila de baja a moderada.

En todos los horizontes de los perfiles estudiados se observa una proporción variable de minerales primarios frente a los filosilicatos, con un contenido en calcita que oscila del 0% hasta valores del 25% y su distribución presenta cierto paralelismo con la variación del Ca CO₃ equivalente.

En los perfiles estudiados no se observa una clara pauta de comportamiento en el que se puedan agrupar estos suelos, así en los perfiles 1022-4 y 1022-13 la proporción de esmectitas aumenta en profundidad mientras que la proporción de ilitas disminuye, con presencia de caolinita, interestratificados y trazas de cloritas, especialmente, en el perfil 1022-4. En el perfil 1022-23 dominan las esmectitas, que aumentan ligeramente en profundidad, sobre las ilitas, que disminuyen, mientras que la caolinita y clorita aparecen como trazas. En el perfil 1022-28 se desarrollan dos sequum perfectamente diferenciados, que tienen en común el dominio de la ilita sobre la caolinita y esmectita y se diferencian por la presencia de clorita en el sequum inferior que tiende a aumentar en profundidad.

Referencias

- Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la Provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral. Univ. Granada. 398 pp.
- Brunton, J.C. (1965). *Am. Miner.* 40. pp 124-126.
- del Moral, F. (2001). Génesis, Cartografía y Evaluación de Suelos en Campillos – 1022. Málaga. Tesis Doctoral. Serv. Public. Univ. Almería.
- González García, S. y Sánchez-Camazano, M. (1968b). *Clay Min.* 7: pp. 447-451.
- González García, S. y Sánchez-Camazano, M. (1968b).- *An. Edaf. Agrobiol.* 27, 581-592.
- Marañés, A.; Sánchez, J.A.; de Haro, S.; Sánchez, S. y del Moral, F. (1998).- *Análisis de Suelos. Metodología e Interpretación.* Serv. Publ. Univ. Almería.
- Martín Ramos, J.D. (1990). X Powder. Univ. Granada. Dep. Legal M-11719. n° de Registro 08065.
- Sánchez, J.A. (1992). Las Tierras de la hoja de Carboneras. Tesis Doctoral. Serv. Publicaciones Univ. Granada.

CARACTERIZACIÓN Y ORIGEN DE PALEOSUELOS SEPIOLÍTICOS CONDENSADOS (CERRO DE BATALLONES, MIOCENO, CUENCA DE MADRID)

M.Pozo (1), J.Casas (1,3), J.P. Calvo (2), J.A. Medina (1) y J.A. Martín Rubí (4)

(1) Departamento. de Q.A., Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias. U.A.M. Cantoblanco. 28049. Madrid

(2) Departamento. de Petrología y Geoquímica, Facultad de Ciencias Geológicas. U.C.M. 28040 Madrid.

(3) Centro de Ciencias Medioambientales. C.S.I.C. Serrano 117. 28006 Madrid.

(4) Instituto Geológico y Minero de España. Tres Cantos. Madrid.

Introducción

El cerro de Batallones, localizado en las proximidades de la población de Torrejón de Velasco (Madrid), presenta uno de los registros sedimentario del techo de la Unidad Intermedia del mioceno más interesantes de la Cuenca de Madrid. Este interés es doble: por una parte incluye depósitos de sepiolita explotables y de interés económico, por otro contiene importantes yacimientos de vertebrados que han permitido datar los materiales como Vallesiense superior (Morales et al.,1992). La cartografía geológica y el análisis sedimentológico de diversas secciones en frentes de cantera han permitido establecer tres unidades litológicas (de base a techo): Unidad I. Lutitas bentoníticas verdes pasando a techo a marrón-anaranjado. Unidad II. Lutitas sepiolíticas blancas a negro grisáceas. Unidad III. Sedimentos siliciclásticos, margas y carbonatos (parcialmente silicificados). Con el fin de establecer las características y origen de la sepiolita se han recogido un total de 43 muestras pertenecientes a la unidad de lutitas sepiolíticas y techo de la unidad bentonítica infrayacente, distribuidas en cuatro secciones estratigráficas perfectamente correlacionadas. En la caracterización de las muestras se han empleado técnicas mineralógicas (DRX y ATD-TG) y químicas (elementos mayores, menores y trazas). El análisis textural y de facies se ha realizado mediante petrografía, empleando microscopía óptica y electrónica.

Resultados

La unidad sepiolítica puede llegar a una potencia de hasta 9 metros reconociéndose, al menos tres tramos constituidos por lutitas blancas a grisáceas que pasan a techo a niveles con materia orgánica de tonalidad más oscura (negro grisáceo) y abundante bioturbación de raíces. En todos ellos se reconocen evidencias de silicificación opalina que se presenta tanto en nódulos, de diverso tamaño y grado de coalescencia, como en niveles tabulares o rellenos móldicos de raíces.

Los resultados obtenidos en el análisis de las muestras pertenecientes a la unidad I revela diferencias mineralógicas notables. Así, se observa que las lutitas verdes constituidas principalmente de esmectitas magnésicas pasan superiormente a esmectita magnésica y sepiolita, en los términos lutíticos marrón anaranjados, con incremento progresivo del contenido y cristalinidad del mineral fibroso a techo. La asociación mineralógica es la siguiente: Esmectita trioctaédrica-(illita-sepiolita)-cuarzo±feldspato.

En la unidad sepiolítica (II), los resultados mineralógicos obtenidos ponen de manifiesto el neto predominio de la sepiolita con porcentajes subordinados de paligorskita, ópalo CT y calcita. Se han diferenciado dos asociaciones mineralógicas, de base a techo:

1. (Sepiolita-(ópalo C-T±calcita). 2. (Sepiolita-paligorskita-(calcita±ópalo C-T).

Los resultados geoquímicos de las muestras son consistentes con los resultados mineralógicos. Así, desde el punto de vista químico, el paso de la unidad I (bentonítica) a la II

(sepiolítica) viene caracterizado por la notable disminución de Li y Al_2O_3 , mientras que se incrementa notablemente el F y MgO. A techo de la unidad sepiolítica, previamente a la Unidad III, se produce otra variación geoquímica consistente en el aumento de Al_2O_3 y la disminución de MgO y F. El análisis químico de la fracción $< 2\mu m$ de muestras de sepiolita indica variaciones composicionales entre los niveles de sepiolita clara y oscura, siendo las formulas cristalóquímicas representativas las siguientes:

Sepiolita clara: $(Si_{11.95} Al_{0.05}) (Al_{0.02} Fe^{3+}_{0.06} Ti_{0.01} Mg_{7.85} Mn_{0.01}) Ca_{0.03} Na_{0.01} K_{0.02}$

Sepiolita oscura: $(Si_{11.96} Al_{0.04}) (Al_{0.44} Fe^{3+}_{0.16} Ti_{0.02} Mg_{7.02} Mn_{0.01}) Ca_{0.05} Na_{0.01}$

El estudio textural pone de manifiesto que la sepiolita se presenta tanto en texturas masiva como laminada, clásticas y brechoides, a veces con fábricas relacionadas con las grietas de desecación y la bioturbación (raíces y excavadores). Especialmente en el tránsito de la unidad I a la II, se han reconocido texturas de reemplazamiento de clastos lutíticos por sepiolita.

Es destacable la escasez de minerales detriticos y la presencia de calcita, inicialmente en agregados esparíticos en poros para posteriormente, en los tramos más altos, presentarse en nodulizaciones constituidas por agregados micríticos a microesparíticos, ocasionalmente con rasgos palustres. Los fenómenos de silicificación (ópalo C-T) de la sepiolita son frecuentes especialmente en niveles oscuros y con texturas clásticas o brechoides.

Conclusiones

Los niveles de sepiolita del Cerro de Batallones se interpretan como resultado de procesos de neoformación y transformación de depósitos siliciclásticos finos sedimentados en un ambiente de margen lacustre, que sufrieron procesos sucesivos de somerización y exposición subaérea. Todo ello dio lugar a procesos paleoedáficos que son los responsables de las zonaciones observadas, y que quedan patentes en las abundantes evidencias de bioturbación e intensa fragmentación de los depósitos previos. El incremento de calcita a techo y la secuencia de fases magnéticas observada (esmectita magnésica-sepiolita-paligorskita) indican un cambio geoquímico importante hacia condiciones de menor salinidad (incremento de aportes acuosos) del ambiente sedimentario.

Referencias

Morales, J., Capitan, J., Calvo, J.P. y Sesé, C. (1992). Geogaceta., 12, 77-80.

NUEVAS APROXIMACIONES EN EL ESTUDIO DE FASES INTERESTRATIFICADAS

A. Ruiz Conde y P.J. Sánchez Soto

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (Centro Mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas-Universidad de Sevilla) c/ Américo Vespucio, s/n. Isla de la Cartuja, 41092 Sevilla.

La determinación de las características estructurales de fases interestratificadas en materiales requiere el desarrollo de determinados métodos específicos de análisis de diagramas de DRX. La primera clasificación establecida sobre tipos de interestratificación fue realizada por MacEwan (1953) y MacEwan et al. (1961). Según estos autores, se pueden considerar tres diferentes tipos de interestratificaciones: regular, al azar, segregadas y no al azar ó general.

En el presente trabajo se presenta una nueva aproximación en el estudio de fases interestratificadas basada en la clasificación de MacEwan, en la cual se parte de una fase homogénea A y se termina en una fase homogénea B (fases puras, SEGREGADAS), cuya evolución tiene lugar mediante fases intermedias interestratificadas, resultando las siguientes: PRACTICAMENTE SEGREGADA, FUERTE TENDENCIA A LA SEGREGACION, TENDENCIA A LA SEGREGACION, AL AZAR, PRACTICAMENTE AL AZAR, REGULAR ó ALTERNANCIA DE CAPAS, PRACTICAMENTE REGULAR ó ALTERNANTE, TENDENCIA A LA ALTERNANCIA y FUERTE TENDENCIA A LA ALTERNANCIA. De modo análogo se puede establecer para la fase homogénea B.

Dicha clasificación amplía sustancialmente las posibilidades de la clasificación inicial de MacEwan et al. (1961), desarrollando distintas fases con un criterio mucho más amplio, extendiéndola a fases interestratificadas de una secuencia de evolución o de un proceso. Esta nueva aproximación facilita el estudio estructural en determinados problemas de análisis de fases interestratificadas.

Asimismo, el método empleado y esta clasificación propuesta permiten, a su vez, confirmar fases puras en cualquier tipo de material que pueda presentarse en forma laminar o en capas finas. Dicha clasificación se ha empleado muy satisfactoriamente, por ejemplo, en el estudio de la evolución de fases interestratificadas durante los procesos de deshidratación-rehidratación e intercalación de compuestos orgánicos con silicatos laminares (Ruiz-Conde et al., 1996, 1997; Ruiz-Conde, 1997).

En el primer caso, se evidencian la formación de fases interestratificadas entre las bicapas hidratadas (fase de 13.8 A) y las monocapas hidratadas (fase de 11.5 A) en el transcurso del proceso de deshidratación de la vermiculita, cuyas fases son, preferentemente, *con fuerte tendencia a la segregación, con tendencia a la segregación, al azar, prácticamente al azar, con tendencia a la alternancia y fuerte tendencia a la alternancia.*

En el segundo caso, la formación de fases interestratificadas tienen lugar mediante la interacción en solución acuosa de 100 y 200 g/l de formamida, acetamida y

propionamida con vermiculita. Las fases interstratificadas muestran claramente la evolución de la vermiculita dependiendo de la concentración de la solución acuosa y de la amida alifática.

REFERENCIAS

- MacEwan, D.M.C. (1953), *Nature*, 171, 616.
- MacEwan, D.M.C., Ruiz-Amil, A. and Brown, G. (1961), *Interstratified clay minerals*, G. Brown, editor, Chapter XI, 393-445. Mineralogical Society. London.
- Ruiz-Conde A., Ruiz-Amil A., Pérez-Rodríguez J.L. and Sánchez-Soto P.J. (1996), *Journal of Materials Chemistry*, 6, 1557-1566.
- Ruiz-Conde A., Ruiz-Amil A., Pérez-Rodríguez J.L., Sánchez-Soto P.J. and Aragón de la Cruz F (1997), *Clays and Clay Minerals*, 45, 311-326.
- Ruiz Conde A. (1997) Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 480 pp. (inédita).

AGRADECIMIENTO

Se agradece el apoyo económico al Grupo de Investigación "Materiales Avanzados" (Cod: TEP-204), dentro del III Plan Andaluz de Investigación de la Junta de Andalucía, que ha permitido la realización de este trabajo.

BIOTITA SÓDICA Y BIOTITA SODO-POTÁSICA EN ESQUISTOS DEL COMPLEJO MALÁGUIDE (CORDILLERAS BÉTICAS)

M.D. Ruiz Cruz y P. Rodríguez Jiménez

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

Introducción

Las biotitas naturales son predominantemente potásicas, con una sustitución de K por Na muy limitada. De hecho, las referencias acerca de micas trioctaédricas sódicas son muy escasas. La mayor parte de estas referencias corresponden a fases magnesianas (flogopita sódica, wonesita y preiswerkita), fases que aparecen en rocas metamórficas con composiciones anómalas, tales como metadolomitas ricas en Na (Schreyer *et al.*, 1980) y metavolcanitas pobres en Ca (Spear *et al.*, 1981). La presencia de biotitas ricas en Na ha sido señalada, en cambio, en esquistos (Dempster & Jackson, 1996) y metadiques (Ruiz Cruz & Novak, 2003).

Términos sódicos se ha identificado también en esquistos del Complejo Maláguide, justo en el comienzo de la zona de la biotita, donde coexisten con fases potásicas, mucho más abundantes. En este trabajo se recogen los primeros datos acerca de estas fases así como de sus condiciones de formación.

Resultados

Las muestras se estudiaron mediante microsonda electrónica, microscopía electrónica de transmisión (TEM/AEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

El estudio mediante microsonda electrónica no permitió la identificación de las biotitas ricas en Na. De hecho, los análisis de los granos analizados corresponden a biotitas potásicas, con un ligero déficit de cationes interlaminares y con contenidos en Na del orden de 0.03 *apfu* (calculados para 11 oxígenos).

El estudio mediante TEM/AEM puso de manifiesto, en cambio, la presencia de intercrecimientos de paquetes de biotita potásica, biotita sódica y términos intermedios entre ambos, éstos con relaciones Na/K variables. En la Tabla 1 se recogen algunos de los datos químicos obtenidos en estos paquetes.

Tabla 1. Fórmulas representativas de biotita potásica, biotita sódica y términos intermedios

	Biotitas potásicas			Biotitas sódicas			Términos intermedios		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Si	2.93	2.85	2.78	3.23	3.21	3.24	2.70	2.86	2.77
Al ^{IV}	1.07	1.15	1.22	0.77	0.79	0.76	1.30	1.14	1.23
Al ^{VI}	0.71	0.67	0.54	0.91	0.77	0.81	0.54	0.65	0.23
Ti	0.10	0.12	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.00
Fe	0.86	0.90	1.11	1.09	1.52	1.43	1.45	1.08	2.40
Mg	0.96	0.95	1.13	0.37	0.25	0.29	0.85	1.02	0.43
Ca	0.03	0.07	0.09	0.18	0.14	0.15	0.05	0.05	0.06
Na	0.16	0.14	0.12	0.57	0.45	0.45	0.52	0.48	0.44
K	0.71	0.65	0.73	0.18	0.20	0.11	0.49	0.43	0.34

La observación mediante TEM muestra que la biotita potásica forma gruesos paquetes con periodicidad regular de 10 Å, un aspecto moteado característico y escasos defectos estructurales. Los diagramas de difracción de electrones ponen de manifiesto la presencia de un politipo de tres láminas. Las fórmulas deducidas para la biotita potásica muestran

contenidos en Si de entre 2.78 y 3.03 *apfu*, una relación Na/K del orden de 0.20 y una relación Fe/(Fe+Mg) próxima a 0.50. El contenido en Ca varía entre 0.02 y 1.0 *apfu*.

Las imágenes de TEM de los paquetes de biotita sódica, en general menos gruesos que los de biotita potásica, se caracterizan por la presencia de bandas rectas, también con espaciado basal de 10 Å y la presencia de defectos estructurales en una proporción muy variable. Los datos químicos indican contenidos en Si del orden de 3.2 *apfu*, una relación Na/K del orden de 3 y una relación Fe/(Fe+Mg) entre 0.75 y 0.90. Los diagramas de difracción de electrones son, sin embargo, muy similares a los de la biotita potásica, indicando un politipo de 3 láminas. En estos paquetes, el contenido en Ca es algo superior al determinado en la biotita potásica, del orden de 0.15 *apfu*.

Algunos otros paquetes están caracterizados por la presencia de abundantes defectos estructurales. Estos paquetes ofrecen diagramas de difracción de electrones que reflejan el desorden estructural. Los análisis obtenidos en diferentes áreas de un mismo paquete muestran relaciones Na/K variables, sugiriendo que el Na y el K están distribuidos al azar.

Otra diferencia importante, en relación con la estructura de estos tres tipos de fases se refiere al valor del espaciado basal y, por lo tanto, al valor del parámetro *c*. Las determinaciones realizadas a partir de los diagramas de difracción de electrones proporcionan para la biotita potásica un valor de 10.1 Å. Este valor se hace = 9.78 Å en el caso de la biotita sódica, en tanto que los paquetes con composición intermedia muestran espaciados intermedios.

Ya que los datos de microsonda no permitieron detectar la localización de los paquetes de biotita sódica, se realizó un estudio mediante SEM. Los numerosos análisis realizados a biotitas con diferentes características texturales ofrecían, en general, una composición uniforme, con contenidos en Na generalmente bajo el nivel de detección. Tampoco se detectaron mediante esta técnica granos microscópicos de biotita sódica, ya que los paquetes de estas fases son submicroscópicos y aparecen intercrecidos con biotita potásica, pero se observó, en cambio, que los granos de biotita mostraban un aumento claro del contenido en Na (hasta valores Na/K = 0.4) cuando se encontraban en contacto con granos de albita.

Discusión y conclusiones

La formación de micas dioctaédricas sodo-potásicas en metavolcanitas ha sido relacionada (Jiang & Peacor, 1993) con la existencia de un proceso hidrotermal, que habría proporcionado el Na necesario para el desarrollo de estas fases. De igual manera, Dempster & Jackson (1996) explican la formación de biotita sódica por la acción de fluidos hidrotermales ricos en Na, que transformarían la biotita potásica preexistente.

No parece que éste sea el proceso de formación de biotita sódica y términos intermedios en las metaclastitas del Complejo Maláguide. De hecho, los datos texturales sugieren que la formación de las fases ricas en Na ha debido ser simultánea a la formación de la biotita potásica y habría tenido lugar gracias a la reacción albita + clorita = Na-biotita + moscovita + cuarzo + H₂O.

Referencias

- Carman, J.H. (1974) *Am. Mineral.*, **59**, 261-273.
 Dempster, T.J. & Jackson, R.A. (1996) *Scottish Journal of Geology*, **32**, 173-177.
 Jiang, W.T. & Peacor, D.R. (1993) *Am. Mineral.*, **78**, 782-793.
 Schreyer, W., Abraham, K., Kulke, H. (1980) *Contrib. Mineral. Petrol.*, **74**, 223-233.
 Ruiz Cruz, M.D. & Novak, J. (2003) *Eur. J. Miner.*, en prensa.
 Spear, F.S., Hazen, R.M., Rumble, D. (1981) *Am. Mineral.*, **66**, 100-105.

EFFECTO DE LAS CONDICIONES DE MOLIENDA EN LA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE MATERIALES ESMECTÍDICOS.

D. Ruiz de León, J. Cuevas y S. Leguey.

Departamento de química agrícola, geología y geoquímica, Universidad Autónoma de Madrid.

La reproducibilidad en la obtención de datos es un objetivo imprescindible en cualquier método analítico. En este trabajo, se aborda la determinación del tiempo óptimo de molienda para la preparación de muestras que serán analizadas por difracción de rayos X en polvo policristalino.

Las condiciones de molienda pueden influir en la caracterización mineralógica de los materiales arcillosos debido a la diferencia de dureza entre los filosilicatos y los minerales accesorios, pudiendo provocar distintos efectos en función del tiempo. Los minerales detríticos, de mayor tamaño cristalino que las esmectitas o la sepiolita, pueden quedar en tamaños relativamente grandes después de una molienda manual. Esto hace que los patrones de difracción muestren una escasa reproducibilidad (Klug and Alexander, 1974). Los métodos de molienda automáticos solventan en parte este problema homogeneizando el tamaño de partícula. Sin embargo, pueden provocar la pérdida parcial de información al dañar, en cierta medida, las estructuras laminares (Bish, 1994).

En nuestro caso, se trata de materiales arcillosos de la Cuenca Neógena de Madrid provenientes de sondeos en la zona de Barajas. Estas muestras presentan un alto contenido en esmectitas magnésicas y sepiolita además de minerales accesorios tales como dolomita, cuarzo y feldespatos. Con el fin de valorar los efectos de la molienda en estos materiales se ha usado un micromolino de bolas de ágata, con una frecuencia de oscilación fija de 25 Hz variando el tiempo ente 5 y 60 minutos. Los productos obtenidos se han estudiado mediante difracción de rayos X en polvo policristalino y análisis de la porosidad y la superficie específica por adsorción de N₂ para los distintos tiempos de molienda.

En la figura 1 se muestra la variación de perfiles de difracción con el tiempo de molienda. El primer efecto apreciable es la disminución de la intensidad a bajos ángulos, correspondiente a la zona del espaciado basal (001) de las esmectitas con tiempos de molienda superiores a 10 minutos. Sin embargo, la forma e intensidad de los espaciados no basales experimentan cambios de menor significación. Por otro lado, la variación de intensidad de los picos correspondientes a cuarzo y feldespatos muestra grandes variaciones para tiempos cortos de molienda (5 minutos) en análisis duplicados. Los valores se hacen más repetitivos a partir de los 10 minutos, pero este efecto puede apreciarse también en otros picos.

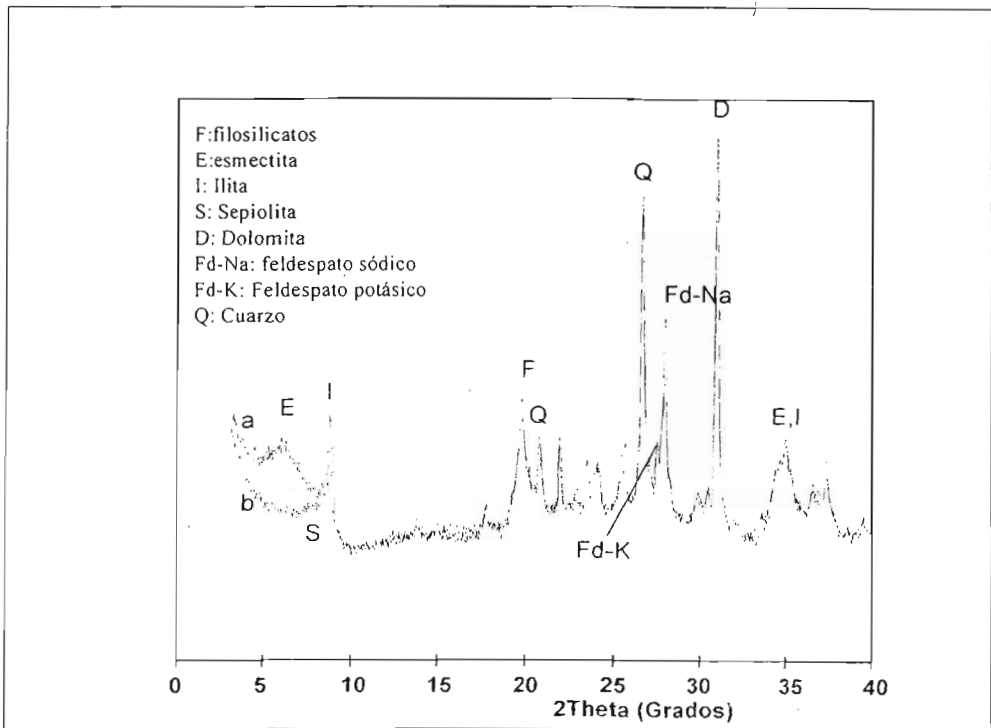


Figura 1: Patrones de difracción de rayos-X. a: 5 minutos de molienda, b: 60 minutos de molienda.

El efecto de la molienda sobre la intensidad del espaciado basal de la esmectita se corresponde con el aumento en la superficie específica (65 – 82 m²/g), y cambios relevantes en la distribución del tamaño (diámetro) de poros. Esta variación se traduce en la disminución en el número de microporos (<2 nm) y el aumento de los mesoporos (50-2 nm) debido probablemente a un apilamiento menos efectivo provocado por la delaminación de filosilicatos.

Con los ensayos realizados se ha determinado que un tiempo de molienda próximo a los 10 minutos supone una solución de compromiso en la que se obtiene una buena reproducibilidad en la composición mineralógica sin provocar alteraciones críticas en la estructura de los filosilicatos.

Bibliografía

- Bish, D.L. (1994). Quantitative X-Ray diffraction Analysis of Soils.. In Quantitative Methods in Soil Mineralogy. Amonette J.E. and Zelazny L.W. SSSA Miscellaneous Publication, 267-273.
- Klug, H.P., and L. E. Alexander. (1974). X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Wiley, New York.

MINERALOGÍA DE LA MATERIA EN SUSPENSIÓN DE LAS AGUAS DE LA BAHÍA DE CÁDIZ Y PLATAFORMA ADYACENTE

Á. Sánchez Bellón, A. Luna del Barco, J. M. Gutiérrez Mas

Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Cádiz. Apto. nº 40 (Facultades de Ciencias y de Ciencias del Mar y Ambientales), 11510 Puerto Real, Cádiz.

La importancia del estudio de la materia en suspensión en ambientes costeros se centra en conocer cómo se produce la transferencia de material sólido entre el continente y los ambientes marinos (litoral y plataforma). Dicha transferencia es responsable de multitud de procesos sedimentarios, físico-químicos y biológicos en el litoral y en la plataforma continental. La materia en suspensión reduce la penetración de la luz y modifica, por tanto, la actividad biológica, participa en la fertilización de las aguas costeras y marinas y facilita el transporte de contaminantes tales como metales pesados (Ludwig & Probst 1998). La influencia de la materia en suspensión en estos procesos estará determinada tanto por su concentración en el agua como por sus características cualitativas (composición, tamaño de partícula...). Así, diversos estudios han puesto de manifiesto la influencia de la composición mineralógica de la materia en suspensión en las características ópticas del agua turbida (Bhargava & Mariam 1990) o en la agregación diferencial de elementos traza (Jackson 1998).

En el caso de la Bahía de Cádiz, el interés de estos estudios se centra además en la complejidad de la dinámica de intercambio sedimentario entre las zonas costeras y la plataforma, debida a la diversidad de procesos y ambientes involucrados (Gutiérrez Mas *et al.* 1999), y a la variedad de aportes y de condiciones hidrográficas que en ella se encuentran. En cuanto a los aportes podemos distinguir los flujos provenientes de los ríos Guadalete y Guadalquivir, de los abundantes caños y zonas de marisma que rodean a la bahía, y de la circulación oceánica. Por lo que respecta a las condiciones hidrodinámicas, se pueden diferenciar tres zonas principales, a saber: bahía interna, poco profunda y con circulación restringida; bahía externa, con profundidades intermedias y mayor circulación; y plataforma abierta, con profundidades mayores y circulación oceánica.

El objetivo de este trabajo es caracterizar la materia en suspensión de las aguas costeras y plataforma interna, tanto cuantitativa como cualitativamente, intentando establecer relaciones entre la cantidad de materia, la mineralogía presente y las zonas en las que se encuentran.

La metodología del estudio ha consistido, por una parte, en la realización de campañas de muestreo utilizando de 3 a 6 embarcaciones rápidas al mismo tiempo. Dichos muestreos cubrieron la zona de estudio con un total de entre 30 y 70 puntos de muestreo posicionados con GPS diferencial. En cada punto de muestreo se tomaron muestras de agua superficial. Sobre las muestras se analizó conductividad, turbidez, concentración de materia en suspensión, concentración de clorofilas, concentración de metales pesados y mineralogía. Estos muestreos fueron además simultáneos al paso del satélite Landsat 5 por la vertical de la zona de estudio, con objeto de correlacionar la reflectividad de las bandas del sensor TM con las variables de calidad del agua objeto de estudio. Se realizaron tres campañas de este tipo en diferentes situaciones sinópticas, dos en primavera-verano y una tercera en otoño. La concentración de materia en suspensión de las muestras de agua se ha obtenido mediante filtrado a 0.45 μm (filtro de membrana MF Millipore 0.45 μm) y cálculo de la concentración por diferencia de pesado y su turbidez, mediante turbidímetro nefelométrico de emisor

infrarrojo, con medida directa en unidades ntu. El contenido mineralógico de la materia en suspensión se determinó mediante DRX de los filtros (en estado normal y tratados con etilenglicol y dimetilsulfóxido). A partir de los datos obtenidos, se han elaborado mapas temáticos para las variables anteriores, mediante métodos de interpolación espacial (kriging).

Los resultados obtenidos muestran que la concentración de materia en suspensión en las aguas de la Bahía de Cádiz presenta una relativamente alta variabilidad espacial y temporal. El principal componente de esta variabilidad presenta una alta frecuencia espacial y temporal y depende de la situación mareal. Por otra parte, existe una variabilidad estacional, debida a factores como las descargas fluviales y el clima de oleaje, que se traduce en la existencia de niveles de turbidez base en el agua. Finalmente, la variabilidad espacial está principalmente controlada por la localización de las fuentes de aporte y el grado de exposición de cada punto a los factores dinámicos. Así, en el muestreo de otoño, correspondiente a una situación de flujo mareal, la práctica totalidad de la bahía presenta una concentración de materia en suspensión en torno a 8 mg/l o superior, alcanzando concentraciones de 30 mg/l en la desembocadura del Guadalete. En los muestreos de primavera-verano, en cambio, correspondientes a situaciones de reflujo y bajamar, las aguas más turbias, que se sitúan también próximas a la desembocadura del Guadalete y en el sector interno, no superan los 15 mg/l, con valores medios entre 4 y 5 mg/l.

Por lo que respecta a la mineralogía global presente en la materia en suspensión, los minerales más abundantes son los filosilicatos, que muestran una abundancia variable entre el 44 y el 73%, siendo su valor medio del 60%. Otros minerales abundantes son calcita, 14-28%, y cuarzo, 7-22%. Además, también se encuentran pequeñas cantidades de feldespatos, cercanos al 5%, y de dolomita, < 5% en algunas muestras. Las variaciones en la abundancia relativa se explican fundamentalmente por las condiciones hidrodinámicas, observándose una correlación negativa entre filosilicatos por un lado y calcita y cuarzo por el otro. Los porcentajes más elevados de filosilicatos se dan en zonas de plataforma y en las zonas de desembocadura del río Guadalete y caño Sancti Petri. El resto de la varianza se debe a la situación geográfica relacionada con las fuentes de aporte.

En cuanto a los minerales de la arcilla presentes entre los filosilicatos, la asociación dominante está compuesta por illita y esmectitas en proporciones semejantes al 40%, junto a clorita, 10%, y caolinita, 5%. También se han encontrado proporciones variables de interestratificados illita-esmectita, que presentan un valor medio del 6%. Aun existiendo una relativa homogeneidad en los resultados, sí se pueden avanzar ciertas variaciones relacionadas tanto con el dominio hidrodinámico como con el suministro de material. Así esmectitas e illita se correlacionan negativamente, siendo aquellas más abundantes en muestras de plataforma. Sin embargo otras peculiaridades como las mostradas por caolinita e interestratificados I-S, parecen depender de componentes geográficos y de aportes.

Referencias

- Bhargava, D. S., and Mariam, D. W. (1990). *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing*, 56(2), 225-229.
- Gutiérrez Mas, J. M., Sánchez Bellón, A., Achab, M., Ruiz Segura, J., González Caballero, J. L., Parrado Román, J. M., and López Aguayo, F. (1999). *Boletín del Instituto Español de Oceanografía*, 15(1-4), 145-152.
- Jackson, T. A. (1998). "The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and traces elements." In: *Environmental interaction of clays. Clays and the environment*, A. Parker and J. E. Rae, eds., Springer-Verlag, Berlin, 93-205.
- Ludwig, W., and Probst, J. L. (1998). *American Journal of Science*, 298, 265-295.

APORTACIONES DE LA MINERALOGÍA AL ESTUDIO DE LA CALIDAD QUÍMICA DE LAS AGUAS POTABLES DE MURCIA

R. Arana Castillo, F. Escudero Ramos y A. Alías Linares.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Campus de Espinardo. 30071-Murcia

Se ha llevado a cabo un estudio de 20 muestras de agua potable de los principales municipios de la región de Murcia así como de 6 de conocidas marcas comerciales para conocer la naturaleza del residuo seco y las fases cristalinas representadas. En cada caso se ha evaporado a sequedad un litro de agua y en la última fase se han vertido unas gotas de la solución concentrada sobre un porta para estudiar al microscopio las fases cristalinas precipitadas y conocer la secuencia de depósito. El residuo seco se ha estudiado por difracción de rayos X y la composición química de las aguas y otros parámetros de interés se han determinado por absorción atómica y por los métodos analíticos usuales. También se ha llevado a cabo un rodaje de los residuos por fluorescencia de rayos X para conocer las principales trazas representadas.

El estudio difractométrico del residuo seco indica una variación apreciable de las distintas fases cristalinas según la procedencia. En cada caso aparecen tres o cuatro minerales representados. Entre ellos tenemos halita, la más común, aragonito, calcita magnésica, bloedita $[\text{Na}_2(\text{MgSO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, wattervilleita $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, bassanita $[\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$, hexahidrita $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nitro (KNO_3), yeso y otros minoritarios.

Todas las muestras de agua potable de la región de Murcia se caracterizan por un abundante residuo seco, que es apreciablemente menor en las aguas envasadas de marcas comerciales, que a su vez presentan una mineralogía particular en el residuo seco.

Tras representar el quimismo de estas muestras en el diagrama de Piper, se discuten los aspectos relativos a la calidad química de las aguas (demanda biológica de oxígeno, carbono orgánico total, sólidos totales disueltos, alcalinidad, dureza y acidez) y se analiza la secuencia de depósito, muy bien definida en la cristalización efectuada sobre portaobjetos.

INTERACCIÓN DEL CARBONATO DE CALCIO (CALCITA Y ARAGONITO) CON SOLUCIONES ACUOSAS RICAS EN Pb^{2+}

J. M. Astilleros⁽¹⁾, A. Godelitsas⁽¹⁾, K. Hallam⁽²⁾ y A. Putnis⁽¹⁾

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

⁽²⁾Interface Analysis Centre, University of Bristol, 121 St. Michael's Hill, Bristol BS2 8BS, Reino Unido.

A pesar de que el plomo está considerado (junto con el As, Hg, C_2H_3Cl , y C_6H_6) como una de las sustancias químicas más peligrosas para el medio ambiente, su empleo en la sociedad actual se halla todavía bastante extendido. Ello implica que una fracción importante del plomo presente en la hidrosfera, atmósfera y biosfera procede directamente de fuentes antropogénicas. El efecto pernicioso de la actividad humana queda, sin embargo, más claramente evidenciado a una escala local, donde la liberación masiva de éste y otros metales pesados debido a accidentes (recuérdese el vertido de residuos tóxicos de la mina de Aznalcóllar) puede provocar daños incalculables a los ecosistemas.

Numerosas investigaciones realizadas en las últimas décadas han puesto de manifiesto que la interacción de los minerales con metales pesados puede conducir a la inmovilización de éstos y disminuir su concentración en el medio acuático.

El objetivo de este trabajo es estudiar la efectividad de los carbonatos de calcio (calcita y aragonito) como inmovilizadores del Pb^{2+} presente en soluciones acuosas. Para ello se hizo interaccionar calcita y aragonito de diferentes tamaños de partícula (fragmentos de 100-200 μm y cristales de tamaño milimétrico) con soluciones acuosas de Pb^{2+} a 25° C y P_{CO_2} atmosférica. En el caso de las muestras de tamaño micrométrico, los análisis realizados mediante ICP-AES, SEM-EDS, y difracción de rayos X, mostraron una rápida sorción del plomo presente en soluciones acuosas (concentraciones iniciales: 10-1000 mg/L) sobre la superficie de aragonito y calcita. Esta inmovilización se debió principalmente a la precipitación de cristales de cerusita e hidrocerusita. Paralelamente, se realizaron experimentos similares con cristales de tamaño milimétrico. En este caso se emplearon, tanto técnicas microscópicas (*in-situ* (AFM) y *ex-situ* (AFM, SEM)), como espectroscópicas de superficie (XPS, ^{12}C -RBS). Los experimentos de AFM realizados *in-situ* permitieron observar la disolución de la superficie de calcita y de aragonito y la formación simultánea de carbonatos de plomo, así como su posterior disolución. Por otra parte, el análisis de los distintos espectros obtenidos mediante XPS y ^{12}C -RBS permitió discriminar diferentes procesos de sorción (adsorción, absorción y (co)precipitación).

Los resultados de este estudio han demostrado que los carbonatos de calcio son inmovilizadores efectivos del plomo presente en soluciones acuosas en concentraciones tóxicas.

CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS DEL ÁREA INDUSTRIAL DE HUELVA

J.M. Bernabé y M.I. Carretero

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. Apdo. 553, 41071 Sevilla

Al Sur de la ciudad de Huelva se encuentra localizada un área altamente industrializada, que incluye industrias químicas básicas y petroquímicas. La captación de partículas para este trabajo se ha realizado en la zona denominada "Punta del Sebo", situada en el núcleo del área industrial, en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel, antes de su desembocadura en el Océano Atlántico. El muestreo se ha realizado a lo largo de un año completo, durante una semana, con frecuencia bimensual. Las muestras se han tomado mediante un captador de aerosoles conectado a un caudalímetro y una bomba de vacío, utilizando un filtro de 0,4 μm de diámetro de poro. El equipo estaba diseñado de forma que evitaba la recogida de partículas depositadas por gravedad. Los filtros obtenidos se han estudiado al microscopio electrónico de barrido utilizando un equipo JEOL JSM-5410 con sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X. La clasificación de las partículas se ha realizado considerando la descripción reseñada en Umbria et al. (1999). Para establecer el posible origen de las partículas se ha tenido en cuenta el trabajo de Querol et al. (2002).

Las partículas y los compuestos precipitados recogidos en los filtros se pueden clasificar en cuatro categorías:

1) partículas de origen antropogénico que incluyen a) partículas esféricas espongiiformes (Fig. 1a) con diámetro comprendido entre 7 y 35 μm , compuestas mayoritariamente por S, procedentes de la combustión de fuel-oil y/o fuel-gas, b) partículas esféricas lisas (Fig. 1b) con diámetros entre 2,5 y 6,5 μm de composición aluminico-silicatadas, c) partículas esféricas rugosas de 1,5 a 2 μm de diámetro, compuestas principalmente por Ti, procedentes de la producción de TiO_2 , d) compuestos procedentes de la actividad industrial, entre las que se detectan fosfatos/sulfatos de Ca (probablemente derivados de los llamados "fosfoyesos"), fosfatos de Ca o Mg (Fig. 1c), y cloruros (posiblemente NH_4Cl), procedentes de la elaboración de fertilizantes; y partículas irregulares compuestas mayoritariamente por S, Fe, Cu y Zn, procedentes de la actividad metalúrgica.

2) partículas naturales que se pueden clasificar en a) minerales (cuarzo, micas, feldspatos, dolomita) y b) biológicas (Fig. 1d) (polen). Además de estas partículas se han detectado halita y yeso, que probablemente por su hábito han debido cristalizar directamente en el filtro a partir de soluciones concentradas en forma de aerosoles.

La principal diferencia observada entre las diferentes épocas del año radica en la concentración de partículas naturales, tanto minerales como biológicas, que se hace mucho más evidente en la época de primavera-verano.

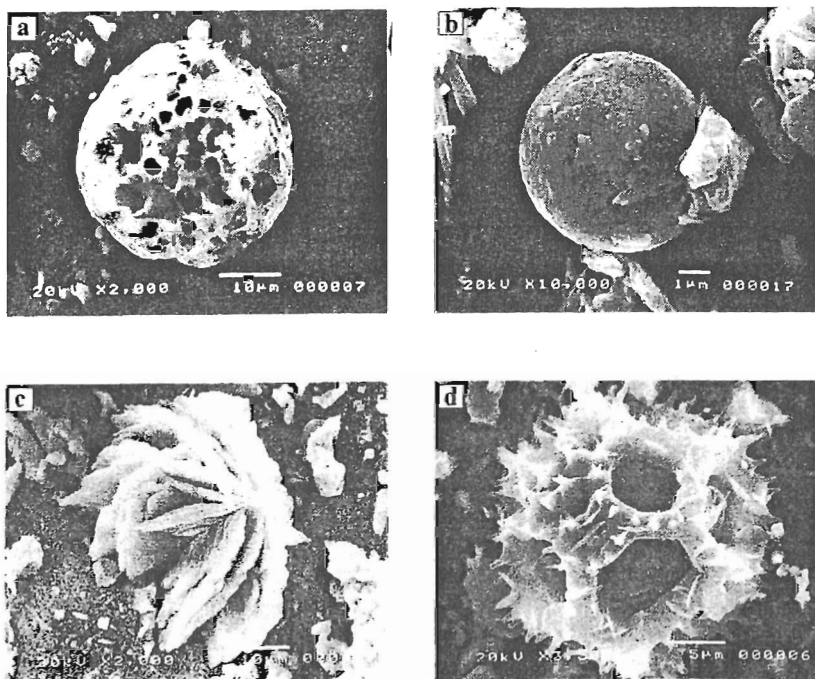


Figura 1. a) partícula esférica espongiforme, b) partícula esférica lisa, c) cristalización compuesta por P y Mg, d) polen

Referencias

- Umbría, A., Gervilla, J., Galán, M. y Valdés, R. (1999). Caracterización de partículas. Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía. Sevilla. 163 pp.
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A. Plana, F. & Ruiz, C.R. (2002). Atmospheric Environment, 36, 3113-3125.

PROSPECCIÓN GEOQUÍMICA EN SUELOS DE UN ÁREA EN LA ZONA DE MAJADACALIENTE, ZORITA (CACERES)

E. Boixereu ⁽¹⁾; J. M. Amor, ⁽²⁾ y J. Locutura ⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto Geológico y Minero de España, Ríos Rosas, 23 28003 Madrid

⁽²⁾M.A.Y.A.S.A. Cerco de San Teodoro, s/n 13400 Almadén (Ciudad Real)

Durante la 2ª fase del Proyecto Hespérica, MAYASA- ITGE- ENCASUR (1987-90), se realizó una campaña de geoquímica multielemental en suelos para investigar una anomalía de As, Sn y W, definida a partir de una campaña de exploración geoquímica regional anterior. Gracias a los avances desarrollados en los programas informáticos aplicados al análisis espacial y al mejor conocimiento de la geología, se ha realizado una nueva interpretación. La zona estudiada se encuentra situada en la Zona Centro Ibérica, en el Sector de Alcudia Alta Extremadura, en la parte central del Anticlínorio Centro-Extremeño. Los materiales, una alternancia de pizarras y grauvacas, pertenecen al Complejo Esquisto-Grauváquico, de edad Precámbrico Superior. Se observan varias fases de deformación, principalmente hercínicas, compresivas, sobrepuestas a otras deformaciones anteriores. Menos importantes son las deformaciones alpinas, de carácter frágil distensivo. La zona está estructurada por la esquistosidad de F1 hercínica, a la que se asocia un metamorfismo de bajo grado. Las fases hercínicas posteriores dan lugar a extensos sectores deformados por cizallas orientadas N45°.

Se tomaron 432 muestras de suelos en una malla formada por 14 perfiles orientados N110E, separados entre sí 400 metros y con muestras cada 50 metros. Tras ataque triácido y digestión total o casi total de una submuestra de 1 g de peso, se analizaron por plasma ICPAES, determinándose las concentraciones de Ag, Al, As, B, Be, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Ti, V, W, Y, y Zn.

El tratamiento estadístico univariante diferencia variables en las que los histogramas muestran tendencias de distribución normal (Al, Co, Cr, Fe, Mg...) de otros con tendencia lognormal (As, Pb, Sb, Sn, Ti y W). El tratamiento gráfico permite diferenciar elementos asociados a las litologías detríticas aflorantes (Fe, Mg, Al, Cr), con pautas de distribución planas en toda la superficie, dada la homogeneidad litológica, de elementos asociados a causas locales sobrepuestas, con distribuciones contrastadas y localizadas (W, As, Sn, Pb...). Algunas se asocian, a estructuras transversas cizallantes. Elementos típicos de mineralización (As, W, Sn, Zn, Pb) definen anomalías consistentes y bien delimitadas.

Para una mejor comprensión de las relaciones entre los elementos químicos se ha efectuado el análisis de componentes principales (ACP) de los elementos más significativos y con mayor variabilidad. Se han definido cuatro factores cuyos factores score se han representado espacialmente. El primer factor (F1), definido por la asociación **Fe-Cu-V-Mg-Al-P-Cr-Zn**, tiene un claro significado litológico, mostrando una distribución plana y una distribución localizada. El factor 2 (F2), definido por **As-W-Sn (Be-Y)** tiene sentido metalogénico y una distribución localizada. Al reconocer en campo el área con valores máximos, se han localizado venillas de cuarzo con arsenopirita y scheelita. El factor 3 (F3) caracterizado por la asociación **Ti-Co-Be-(Al-Nb)**, tiene una distribución localizada y centrada, en sus valores máximos, en una estructura circular situada al SE de las anomalías de mineralización. Por su asociación geoquímica, similar a la desarrollada sobre una intrusión granítica subaflorante en el área de Torremocha, Cáceres (Bel-lan, A., *et al.*, 1989), y sus pautas de distribución es

consistente la hipótesis de un significado litológico, en relación con un granito subaflorante. El reconocimiento de campo y de microscópico ha confirmado esta hipótesis al encontrarse evidencias de metamorfismo de contacto en los esquistos (blastésis de biotita) sobre la estructura circular. El factor 4 (F4), definido por la asociación **Ni-Ba-Pb-Co** se asocia espacialmente a estructuras orientadas N40° y se interpreta como un factor de mineralización relacionado con las cizallas. Las anomalías de Pb, Zn y Ba se superponen a dichas estructuras.

El carácter multielemental de este estudio geoquímico y el análisis multivariante efectuado han permitido diferenciar zonas anómalas y mineralizadas en W, As y Sn; han puesto de manifiesto estructuras paralelas a las anteriores, correspondientes a posibles mineralizaciones de Pb-Zn y espacialmente asociadas a las cizallas de edad hercínica de la F3 que atraviesan la zona en dirección N 40° y, finalmente señalar la presencia de una intrusión granítica en profundidad en probable relación con las mineralizaciones o firmas mencionadas. Todo ello apunta a un modelo similar al propuesto por Gumiel y Campos (2002) para la mineralización de la Parrilla.

Referencias

- Gumiel, P. y Campos, R. (2002): Asociación Geológica de Extremadura. Cáceres. (44pp).
MAYASA- ITGE- ENCASUR (1987-90): "Proyecto Hespérica" 2ª fase. T 5: Investigación de sustancias metálicas. Zonas de interés. Ined.
Bel-Lan, A., Locutura, J. Antón, C. (1989) II Congreso de Geoquímica de España. Tomo I Sec III pp 97-111

MINERALOGÍA DE SUELOS AFECTADOS POR MINERÍA DE SULFUROS EN LA PROVINCIA DE ALMERÍA.

Collado, D.M.¹; Sánchez, J.A.¹; Navarro, A.²; del Moral, F.¹; Fernández, J.A.³

¹ Dpto. Edafología y Química agrícola. Universidad de Almería. Ctra. Sacramento s/n. 04120. La Cañada. Almería. e-mail: jasanche@ual.es

² Dpto. Edafología y Química agrícola. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Campus Universitario Fuentenueva. Granada.

³ Departamento de Mecánica de Fluidos. ETSITI. Universidad Politécnica de Barcelona. Tarrasa. Barcelona.

Introducción

En este trabajo se caracteriza mineralógicamente los suelos desarrollados sobre materiales aluviales de la Rambla de Canalejas, en la Cuenca Baja del río Almanzora, afectados por la actividad minera de Sierra Almagrera (Cuevas del Almanzora, Almería), donde se han estudiado los dos perfiles más representativos.

Material y métodos

El estudio se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X tanto de la fracción arcilla (agregados orientados) como de la tierra fina (diagramas de polvo cristalino) siguiendo la metodología recogida en Collado (2002).

Discusión y Resultados

Sierra Almagrera es un antiforme perteneciente al complejo Nevado Filábride (Barragán, 1997) constituido por una potente serie de micasquistos, filitas y cuarcitas con una paragénesis de cuarzo, moscovita, biotita, paragonita, grafito, clorita, y como minerales de alteración de los anteriores: caolinita, montmorillonita e interestratificados de ilita-montmorillonita (López et al, 1986)

La fracción mineralógica predominante en la fracción tierra fina de estos suelos es el cuarzo seguida por los filosilicatos y calcita, si bien existen también yeso y un gran número de sulfatos, óxidos e hidróxidos, entre otras fases minerales (Tabla 1).

	El Arteal 1						El Arteal 3			
	Ap1	Ap2	Ap3	AC	2C1	2C2	Ap1	Ap2	C	2C
Cuarzo	46	40	47	54	60	58	40	51	49	68
Filosilicatos	35	41	27	28	31	42	53	41	43	42
Calcita	19	19	25	15	9	---	T	7	7	T
Yeso	---	T	T	T	---	---	T	T	T	T
Alunita	---	---	---	---	---	---	---	T	T	---
Anglesita	---	T	---	---	T	T	---	T	T	---
Anhidrita	---	---	---	---	---	T	---	---	---	---
Aramoyoita	---	---	---	---	---	T	---	---	---	---
Barita	---	---	---	---	T	T	---	---	---	---
Canfieldita	---	---	---	---	T	---	---	---	---	---
Celestina	---	---	---	---	T	---	---	---	---	---
Coronadita	---	---	---	---	T	T	---	---	---	---

Tabla 1 (continuación)

El Arteal 1

El Arteal 3

	Ap1	Ap2	Ap3	AC	2C1	2C2	Ap1	Ap2	C	2C
Digenita	---	---	---	---	---	T	---	---	---	---
Estembergita	---	---	---	---	T	T	---	T	T	---
Galena	---	T	---	---	---	---	---	---	---	---
Heterogenita	---	---	---	---	---	T	---	---	---	---
Marcasita	---	---	---	---	---	T	---	---	---	---
Pearcita	---	---	---	---	T	---	T	---	---	---
Polibasita	---	---	---	---	---	---	---	---	T	---
Siderita	---	---	---	---	---	T	---	---	---	---
Sosa	T	T	---	---	---	---	---	---	---	---

Tabla 1. Fases minerales más significativas en la fracción tierra fina de los distintos horizontes en dos de los perfiles de El Arteal expresados en %. T < 5%.

	El Arteal 1						El Arteal 3			
	Ap1	Ap2	Ap3	AC	2C1	2C2	Ap1	Ap2	C	2C
Ilita	85	84	83	82	93	85	86	83	85	88
Esmectita	T	5	7	T	---	---	T	T	T	T
Paragonita	T	T	T	---	---	---	T	T	T	T
Caolinita	6	6	6	T	7	15	10	12	10	8
Clorita	T	T	T	T	---	T	---	---	---	---
Paligorskita	---	---	---	13	T	---	---	---	---	---
Interestratificados	*	*	*	****	---	---	*	*	*	*

Tabla 2. Fases minerales más importantes de la fracción arcilla expresados en %, cuando ha sido posible la cuantificación de las muestras, cuando esto no ha sido posible, hemos seguido la siguiente nomenclatura: * muy poco; ** común; *** abundante; **** muy abundante. T<5%.

El origen de todos estos minerales es la herencia de las rocas de Sierra Almagrera. Esto se pone de manifiesto por la presencia de ilita como el mineral más abundante en la fracción arcilla (Tabla 2) en todas las muestras analizadas, seguido en orden decreciente de importancia por la caolinita clorita, y finalmente, como trazas por la esmectita y paragonita. El análisis de los difractogramas revela que la ilita está comenzando a transformarse. Por otro lado, parte de las esmectitas pueden ser neoformación, puesto que su génesis puede acelerarse en zonas de minas cuando la meteorización se acelera en medios húmedos (Borchard, 1989).

Referencias

- Barragán, G. (1997). Evolución geodinámica de la depresión de Vera, provincia de Almería (Cordilleras Béticas). Tesis Doctoral. Univ. de Granada. Inédita.
- Borchard, G. (1989). Smectites. En: Dixon, J. y Weed, S. (ed.). Minerals in Soil Environment. pp. 675-718.
- Collado, D.M. (2002). Movilización de contaminantes en el terreno a partir de suelos contaminados. Serv. Public. Univ. Almería.
- López, F.; Ortega, M. y Velilla, N. (1968). Bol. Soc. Esp. Min. 9. 291-297.

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LAS FASES POTENCIALMENTE REACTIVAS DE LA MATRIZ DEL ACUÍFERO ALUVIAL DEL RÍO GUADALQUIVIR EN EL ÁREA DE ANDÚJAR

L. Díaz Beltrán, J. Jiménez Millán, R. Jiménez Espinosa, M. Vázquez, y M.,I. Abad.

Departamento de Geología. Universidad de Jaén.

Introducción

El conocimiento detallado de las fases minerales reactivas de los acuíferos es un requisito importante para evaluar la calidad y los riesgos de contaminación ambiental de los recursos hídricos y diseñar la metodología necesaria para su protección (Bertsch y Seaman, 1999). En la última década se ha puesto de manifiesto el control de la composición mineralógica y de las propiedades superficiales de los minerales sobre la composición química de las aguas y el transporte físico de iones (Seaman et al., 1996; Boyd, 1999; Bowser y Jones 2002). En este trabajo se ha realizado un estudio mineralógico de la matriz del acuífero aluvial del río Guadalquivir con el objetivo de identificar los minerales potencialmente reactivos y las posibles reacciones que puedan incidir en la composición química de sus aguas.

Contexto sedimentario

Los depósitos fluviales cuaternarios del río Guadalquivir, a su paso por la provincia de Jaén, constituyen un importante acuífero detrítico ampliamente utilizado en la agricultura del olivar. En el área de Andújar, estos sedimentos se apoyan sobre las margas del Mioceno de la Depresión del Guadalquivir y forman un sistema de terrazas con cinco niveles (Santos García, et al., 1991). Las terrazas 1, 2 y 3 se encuentran situadas entre 55 y 13 m por encima del lecho actual y contienen afloramientos dispersos de conglomerados cuarcíticos, gravas con cantos de cuarcita, caliza y pizarra y algunos tramos limo-arenosos, que forman acuíferos poco continuos. El acuífero más importante se localiza en las terrazas 4 y 5. La terraza 4 se sitúa a unos 6 m sobre el lecho y desarrolla un típico sistema de depósitos *point bar*, mientras que la quinta terraza está formada por los sedimentos de la llanura de inundación actual del río (*point bar* y aluviones de gravas y arenas). Sólo es posible realizar una caracterización sedimentológica detallada de la terraza 4. En esta terraza es posible identificar facies de canal, constituidas fundamentalmente por gravas y arenas, y facies de llanura de inundación, formadas por limos y limos arenosos. Estos depósitos se disponen en una columna con un tramo conglomerático inferior integrado por gravas en secuencias granodecrecientes y otro tramo limo-arenoso suprayacente. Ambos tramos intercalan depósitos arenosos sin estructura interna y niveles de microconglomerados.

Caracterización mineralógica

El estudio mineralógico se ha realizado mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los diagramas de XRD revelan que la fracción $<2\mu\text{m}$ de estos sedimentos está formada por calcita, filosilicatos y cantidades muy poco significativas de cuarzo. Los materiales limosos de facies de llanuras de inundación presentan los mayores contenidos de calcita, mientras que las gravas del tramo conglomerático inferior contienen proporciones similares de calcita y filosilicatos. El mayor contenido en filosilicatos se encuentra en los niveles arenosos y microconglomeráticos. Los minerales de la arcilla mayoritarios son illita, interestratificado illita-esmectita y vermiculita. También se han encontrado cantidades traza de caolinita. En los niveles conglomeráticos y microconglomeráticos, la illita y el interestratificado illita-esmectita son las arcillas

predominantes, mientras que los niveles arenosos intercalados en el tramo conglomerático inferior contienen cantidades similares de vermiculita y de interestratificado illita-esmectita.

El estudio de SEM fue realizado sobre la matriz de los sedimentos conglomeráticos y sobre muestras completas de los niveles de arenas y limos. La mayoría de los microclastos de los niveles de grava son de cuarzo y calcita. También son frecuentes los granos de albita y ortoclasa, mientras que los clastos de mica son poco abundantes. Todos los microclastos presentan superficies irregulares y angulosas y su tamaño es muy heterogéneo (desde 20 a 400 μm). Los minerales de la arcilla forman finas películas y concreciones de espesor inferior a 20 μm formadas, a su vez, por microcristales de composición ílitica de tamaño generalmente inferior a 1 μm . Igualmente, se han observado concreciones similares de calcita entre microclastos. En los niveles de arena se han identificado microclastos de calcita, dolomita, cuarzo y biotita. Una de las principales diferencias respecto a los niveles de gravas es la abundancia de clastos de biotita de tamaño milimétrico que presentan evidencias de transformación a caolinita y vermiculita. Las características morfológicas de los clastos de estos niveles son similares a los de las gravas. En estos niveles son muy abundantes microconcreciones superficiales cuya composición es vermiculita, illita y calcita. Los niveles de limo presentan una textura más homogénea con microclastos cuyo tamaño generalmente no supera las 50 μm . Su morfología es angulosa aunque su superficie es menos irregular que la de los microclastos de los restantes niveles. Existe un predominio de los clastos de naturaleza calcítica, en algunas ocasiones formados por fragmentos de microfósiles. También se han encontrado microclastos de cuarzo, albita y moscovita. La matriz arcillosa de esta muestra tiene composición ílitica y existen concreciones de fosfato cálcico dispersas.

Discusión y conclusiones

La definición de los minerales reactivos de la matriz de los acuíferos tiene importantes implicaciones sobre el transporte de iones (Zhu y Burden, 2001). La mayoría de los modelos de transporte definen los minerales reactivos basándose en la abundancia relativa de los minerales presentes. Sin embargo, las relaciones texturales de los minerales pueden inhibir la reactividad de algunas fases y determinar que fases minoritarias controlen las reacciones de intercambio químico entre la fase acuosa y la matriz del acuífero. En los materiales estudiados, la disposición textural de los agregados micrométricos que recubren los clastos de los sedimentos conglomeráticos y limosos sugiere que la reactividad de las fases minerales que componen dichos clastos sea muy limitada. De esta forma, los minerales más reactivos de la matriz del acuífero deben de ser el interestratificado illita-esmectita, la vermiculita y la calcita, al ser los constituyentes principales de los recrecimientos de los clastos y encontrarse preferentemente en contacto con la fase acuosa. Por tanto, las reacciones de equilibrio de disolución-precipitación de carbonatos, las reacciones de meteorización de filosilicatos y sus propiedades de adsorción e incorporación de iones jugarán un papel decisivo en el control de las características hidroquímicas del acuífero. En este sentido, la presencia de niveles arenosos ricos en filosilicatos, con propiedades favorables a la adsorción de contaminantes, puede resultar muy favorable para mantener la calidad de las aguas del sistema sometidas a una agricultura del olivar con fuerte uso de abonos nitrificados y fertilizantes.

Referencias

- Bertsch, P.M. y Seaman J.C. (1999). *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96: 3350-3357.
Boyd, R.A. (1999). *J Amer Water Res Assoc* 35: 1257-1268
Bowser, C.J. y Jones B.F. (2002). *Am. J. Sci.* 302: 582-662.
Santos García, J.A.; Jerez Mir, F. y Saint-Aubin, J. (1991). *Estudios Geol.* 47: 43-55.
Seaman J.C.; Bertsch, P.M.; Korom, S.F. y Miller, W.F. (1996). *Ground Water* 34: 778-783.
Zhu, C. y Burden, D.S. (2001). *J. Cont. Hydrol.* 51: 145-161.

RELACIONES ENTRE VARIABLES SEDIMENTOLÓGICAS Y RADIOLÓGICAS EN COLUMNAS SEDIMENTARIAS DE ZONAS COSTERAS REPRODUCIDAS EN LABORATORIO

F. Feria, M. Casas-Ruiz, C. Corredor, I. Quiroga, R.A. Ligeró

Departamento de Física Aplicada, Universidad de Cádiz, 11510 Puerto Real (Cádiz)

Abstract

En este estudio se han aplicado técnicas multivariantes para establecer las relaciones entre concentración de actividades de los radionúclidos naturales ^{40}K , ^{226}Ra y ^{232}Th , medidas en columnas sedimentarias sometidas a vertidos contaminantes en laboratorio, y algunas variables sedimentológicas como agua intersticial, carbono orgánico y densidad aparente. Las correlaciones establecidas nos llevan a deducir los factores que determinan la fijación de los radionúclidos al sedimento.

Introducción

La fijación de los radioisótopos al sedimento viene determinada por múltiples factores. Varias investigaciones anteriores han demostrado la dependencia de la concentración de radionúclidos con variables tales como el tamaño de grano, la susceptibilidad magnética, la composición, el contenido orgánico y factores propios del medio como el pH o el potencial redox. Para conocer en qué medida estos factores influyen en la distribución de los radioisótopos es necesario estudiar las relaciones entre los radioelementos presentes en el sedimento y los parámetros principales que determinan su fijación. Estas relaciones pueden ser importantes para labores de descontaminación o control medioambiental. El objetivo de este estudio es analizar las relaciones entre concentración de actividades y variables sedimentológicas en una simulación en laboratorio de columnas sedimentarias de zonas costeras sometidas a vertidos contaminantes ricos en radioemisores gamma.

Método experimental

Se construyó un sistema experimental de tres baterías formadas cada una de ellas por doce tubos cilíndricos de PVC en los que se depositaron sedimentos extraídos del lecho marino con un tamaño de grano diferente para cada batería: grueso (diámetro mayor de $500\mu\text{m}$), fino (diámetro menor de $500\mu\text{m}$) y mezcla homogénea con igual proporción de los dos anteriores. Sobre cada tubo se echó agua de mar y se colocaron difusores que forzaran una circulación vertical de la materia sobrenadante, todo ello con objeto de reproducir con la máxima aproximación posible las condiciones naturales del sedimento en zonas costeras. Una vez simulado el medio se efectuó el vertido de contaminantes ricos en radionúclidos emisores gamma (fosfoyesos, NPK y sal común sin refinar). Durante quince meses se mantuvieron las condiciones establecidas: mantenimiento de la agitación del sobrenadante con los difusores, control de temperatura y compensación de la evaporación de agua con agua destilada.

A partir del cuarto, cada mes se analizó una columna sedimentaria por batería y en rodajas extraídas de un centímetro de espesor, desecadas a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, trituradas, tamizadas y colocadas en botes cilíndricos de polietileno, se midieron: concentración de actividades de los radionúclidos detectados (^{40}K , ^{232}Th y ^{226}Ra) con un espectrómetro gamma, agua intersticial (w) a partir de la diferencia en peso de sedimento húmedo y seco, carbono orgánico (C.O.) mediante el método de Gaudette y densidad aparente (ρ) a través de un método volumétrico.

Resultados

Con las variables medidas en la interfase sedimentaria de las columnas correspondientes a los seis primeros meses se ha procedido a realizar un estudio estadístico multivariante. En primer lugar se determinó la matriz de correlación que se muestra en la tabla 1.

	w	C.O.	ρ	^{40}K	^{232}Th	^{226}Ra
w	1	0,92	-0,89	0,7	0,76	0,47
C.O.	0,92	1	-0,87	0,61	0,64	0,32
ρ	-0,89	-0,87	1	-0,67	-0,72	-0,53
^{40}K	0,7	0,61	-0,67	1	0,93	0,48
^{232}Th	0,76	0,64	-0,72	0,93	1	0,61
^{226}Ra	0,47	0,32	-0,53	0,48	0,61	1

Tabla 1

A continuación se efectuó un análisis factorial de las variables estudiadas. De este análisis surgen dos factores. En la tabla 2 se muestran los pesos que las variables medidas poseen en cada factor, así como la comunalidad (h) de cada variable.

	F ₁	F ₂	h
w	0,9	0,35	0,94
C.O.	0,96	0,16	0,95
ρ	-0,85	-0,39	0,88
^{40}K	0,58	0,66	0,77
^{232}Th	0,58	0,74	0,89
^{226}Ra	0,12	0,9	0,82

Tabla 2

Conclusiones

Observando los coeficientes de correlación de la tabla 1 deducimos que se podrán establecer con un buen grado de aproximación relaciones lineales entre algunas de las variables radiológicas y sedimentológicas que tenemos. El mejor ajuste que se ha obtenido es el del ^{232}Th con el ^{40}K y el agua intersticial ($^{232}\text{Th}=0,24+0,005\cdot^{40}\text{K}+0,17\cdot w$, con coeficiente de correlación de 0,95) con una desviación respecto a los datos experimentales en torno a 17 % que mejora la incertidumbre de la medida espectrométrica. Por tanto, con esta relación podremos determinar el ^{232}Th con la medida de otras variables más sencillas de obtener (el ^{40}K puede determinarse a partir de un análisis químico) y con un buen grado de aproximación.

Observando la tabla 2 vemos como las variables agua intersticial, carbono orgánico y densidad aparente tienen un mayor peso en F₁, de manera que deducimos que este factor está asociado a la granulometría del sedimento. En F₂ tienen mayor peso las variables ^{40}K , ^{232}Th y ^{226}Ra . Como sabemos que en nuestra experiencia la mayor concentración de radioemisores gamma es debida al contaminante vertido, es obvio asociar el factor F₂ a la contaminación radiactiva. No obstante, las variables ^{40}K y ^{232}Th tienen un peso significativo en F₁ de lo que deducimos que la incorporación de estos radioelementos desde la columna de agua al sedimento depende de la granulometría. En cambio, el ^{226}Ra se puede decir que en su incorporación al sedimento tiene una dependencia escasa con la granulometría.

ORIGEN Y DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS Y RADIATIVOS EN LOS SUELOS PERIURBANOS DE HUELVA

J.C. Fernández Caliani¹, A. Requena² y E. Galán³

¹ Dpto. Geología, Universidad de Huelva

² Dpto. Ingeniería Minera, Mecánica y Energética, Universidad de Huelva

³ Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola, Universidad de Sevilla

Los suelos periurbanos de Huelva se encuentran afectados por vertidos y sustancias peligrosas, como consecuencia de una deficiente gestión ambiental de los residuos producidos en un polígono industrial situado a menos de dos kilómetros del núcleo urbano. Los residuos industriales más importantes por su volumen y peligrosidad ambiental son las cenizas de tostación de pirita, resultantes de la fabricación de ácido sulfúrico, los lodos de cenizas procedentes del lavado de gases obtenidos por el mismo proceso, y los fosfoyesos residuales de la fabricación de fertilizantes. Las cenizas están compuestas por óxidos de hierro con altos contenidos de metales pesados, mientras que los fosfoyesos constituyen una anomalía radiactiva por su alto contenido en U (Bolívar et al. 1998). Además, en la zona existen depósitos de pirita y residuos mineros abandonados, y algunos vertederos incontrolados de residuos sólidos urbanos. En 1990 se ejecutaron algunas medidas de restauración para aminorar el impacto paisajístico y el vertido de lixiviados, tales como el recubrimiento de los residuos con una capa de tierra vegetal (Serrano y Oñate, 1997).

Con este trabajo se pretende conocer el estado actual de los suelos mediante los niveles de concentración y dispersión de elementos traza potencialmente contaminantes, considerando los aportes de las distintas fuentes de contaminación. Se han determinado las concentraciones totales de 8 elementos tóxicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn) y 2 elementos radiactivos (U y Th), y su distribución vertical en 7 perfiles situados en zonas directamente afectadas por los residuos mineros (perfiles H1, H4 y H5), por los residuos industriales (perfiles H6 y H7), y por la contaminación hídrica de los ríos Odiel (perfil H2) y Tinto (perfil H10) en los períodos de mareas vivas. Los perfiles fueron extraídos con un tubo cilíndrico (60x5 cm) de acerinox, y se dividieron en 3 partes de espesor variable según sus características edáficas, que representan muestras de diferentes profundidades. Los análisis químicos se realizaron sobre la fracción inferior a 2 mm mediante ICP-MS y activación de neutrones. Otros parámetros geodáficos determinados fueron la granulometría y el pH.

Los suelos son predominantemente arcillosos o limo-arcillosos, con un horizonte A relativamente profundo y abundantes encostramientos salinos. Son suelos de tipo solonchak, característicos de marismas salobres con vegetación halófitas, si bien atendiendo al estado de degradación que presentan localmente pueden considerarse antropoles. Los suelos afectados por los residuos mineros son muy ácidos, con valores de pH inferiores a 5, y muestran coloraciones amarillentas debido a la presencia de sales solubles sulfatadas. Los suelos contaminados por residuos industriales presentan tonalidades rojizas y también son muy ácidos en sus niveles superficiales, pero alcanzan valores neutros o ligeramente alcalinos a partir de 25 cm de profundidad.

En general, las concentraciones totales de As y diversos metales pesados como Cu, Pb y Zn exceden entre 2 y 3 órdenes de magnitud los valores del fondo regional y el valor de la mediana de los suelos del mundo, superando en muchos casos los umbrales críticos de ecotoxicidad (Tabla 1). Los niveles más elevados de As (hasta 4.390 mg/kg) y Pb (hasta 6.385 mg/kg) se han detectado en los suelos afectados por residuos mineros, hasta 20 cm de profundidad. Los niveles de Cu y Zn son igualmente elevados en tales emplazamientos,

aunque las mayores concentraciones se obtienen en las zonas afectadas por vertidos y residuos industriales (hasta 4.874 mg/kg de Zn y 2.539 mg/kg de Cu), así como en los suelos que esporádicamente se inundan por las aguas del estuario (hasta 3.162 mg/kg de Cu y 2.878 mg/kg de Zn). Los contenidos de Cd y Hg varían entre valores normales y enriquecimientos notables (hasta 12,9 mg/kg de Cd y 44 mg/kg de Hg), incluso dentro del mismo perfil. Las distribuciones de Cr (hasta 149 mg/kg) y Ni (hasta 72 mg/kg) son más homogéneas, y sólo se alcanzan concentraciones críticas de Cr en algunos perfiles. En cuanto a los elementos radiactivos, se han detectado importantes concentraciones de U en la parte superior de los suelos colindantes con las balsas de fosfoyesos (perfil H7), donde se obtienen valores próximos a 100 mg/kg. Esta anomalía de U no está acompañada por un enriquecimiento de Th, puesto que la concentración máxima de este elemento en dicho perfil (10,2 mg/kg) es similar al resto de los suelos analizados.

En conclusión, los suelos estudiados presentan niveles críticos de elementos tóxicos, y localmente radiactivos, no sólo por sus elevadas concentraciones en los horizontes superficiales, sino también por su fácil movilidad y biodisponibilidad en suelos ácidos. El origen de estos contaminantes es claramente antrópico. Las principales fuentes de As y metales pesados son los residuos mineros e industriales generados por el proceso de tostación de la pirita, mientras que el origen del U está directamente relacionado con los vertidos de fosfoyesos procedentes de la fabricación de fertilizantes a partir de fosforitas.

Perfil	Profundidad muestra (cm)	pH	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	U	Th
H1	0-6	3,6	1110	1,1	149	684	3	72	962	978	<0,5	1,1
	7-19	3,7	4390	12,9	33	2335	27	15	2376	4849	<0,5	4,6
	20-53	4,2	105	0,3	106	422	<1	41	235	455	3,8	11,4
H2	0-5	6,8	457	2,6	119	2188	25	41	1054	2216	7,2	15,2
	6-12	6,6	859	1,9	172	3162	44	42	1269	2878	<0,5	4,9
	13-47	6,8	401	0,4	103	626	<1	41	212	1156	6,2	10,1
H4	0-13	4,5	1950	1,5	23	535	15	9	6385	255	<0,5	2,8
	14-21	4,3	1500	1,0	19	422	7	7	3611	198	<0,5	2,8
	22-53	3,6	593	0,3	92	269	<1	24	183	189	2,4	8,5
H5	0-10	3,3	639	1,1	95	591	<1	29	819	345	3,1	9,7
	11-20	5,2	693	3,5	89	963	6	38	1749	895	3,2	9
	21-46	3,4	1200	0,3	98	742	<1	30	1499	339	5,8	8,8
H6	0-6	3,6	1560	12,2	75	2539	9	25	2825	4874	6,8	7,6
	7-24	4,1	385	3,2	86	657	4	28	632	1422	5,7	11
	25-39	8,7	26	0,4	65	72	10	18	89	148	3,9	10,6
H7	0-20	5,3	50	1,7	147	51	8	5	38	48	80	2,8
	21-25	4,6	244	3,9	131	273	<1	16	247	312	96,3	7,5
	26-45	6,4	67	0,3	105	140	<1	44	59	289	7,2	10,2
H10	0-7	8,6	135	0,6	74	405	<1	28	137	550	3,2	9,9
	8-16	8,8	18	0,3	39	48	<1	8	34	97	3,6	10,2
	17-30	8,8	40	0,4	45	54	<1	11	22	138	3,1	8,6
Valores de fondo regional*			10	-	64	30	-	26	24	51	-	-
Valores de fondo mundial [#]			5	0,3	80	25	0,05	20	17	70	2,7	9,4
Concentración crítica [†]			20-50	3-8	75-100	60-125	0,3-5	100	100-400	70-400	-	-

Tabla 1: Valores de pH y concentraciones totales (en mg/kg) de elementos contaminantes en los perfiles estudiados. Valores de referencia tomados de Galán et al. (en preparación), Reimann y De Caritat (1998) y Kabata-Pendias y Pendias (1992).

Referencias

- Bolívar JP, García-Tenorio R y Mas J (1998). *Radiation Protection Dosimetry*, 76, 185-189
- Galán E, González I, Fernández-Caliani JC, Aparicio P, Romero A y Gómez-Ariza JL (en prep.). The influence of geological setting on the regional values of soil heavy metal contents in SW Spain.
- Kabata-Pendias A y Pendias H (1992). *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Boca Ratón
- Reimann C y De Caritat P (1998). *Chemical Element in the Environment*. Springer, 398 pp.
- Serrano J y Oñate E (1997). *Medio Ambiente*, 26, 48-52

REGISTRO PALEOCLIMÁTICO DE LOS ÚLTIMOS 16.000 AÑOS EN LA CUENCA DEL MAR DE ALBORÁN: INDICADORES GEOQUÍMICOS Y MINERALÓGICOS

F.J. Jiménez-Espejo⁽¹⁾, F. Martínez-Ruiz⁽¹⁾, J.M. González-Donoso⁽²⁾, D. Linares⁽²⁾ & S.M. Bernasconi⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR), Campus Fuentenueva, 18002 Granada, España.

⁽²⁾ Departamento de Geología, Campus de Teatinos, Universidad de Málaga, Málaga, España.

⁽³⁾ Geologisches Institut, ETH-Zentrum, 8092 Zurich, Switzerland.

El Mediterráneo, dado su carácter de cuenca semicerrada y circulación restringida, ha sido especialmente sensible a la variabilidad climática por lo que constituye un laboratorio natural excepcional para el entendimiento del cambio climático a escala global y regional. En el caso de la cuenca del mar de Alborán, a ello se unen las altas tasas de sedimentación que permiten una alta resolución de análisis de los cambios climáticos acaecidos durante nuestro pasado geológico más reciente. Con este objetivo, se presentan en este trabajo los resultados del análisis de alta resolución de un testigo de gravedad (332 cm de longitud) recuperado durante la campaña Basacalb (TTR-UNESCO, 1999) al sur del Djibuti Seamount en la conexión entre las cuencas Este y Oeste de Alborán (35° 57.814' N, 03° 30.655' W; Prof: 1526 m). Los materiales aquí recuperados corresponden a sedimentos pelágicos-hemipelágicos de edad Pleistoceno-Holoceno que han sido muestreados a un intervalo de 1.5 cm, obteniéndose un registro de los últimos 16.000 años aproximadamente. La composición mineralógica total y la de las asociaciones de minerales de la arcilla se han obtenido mediante difracción de rayos X, la concentración de elementos mayores y traza mediante absorción atómica y espectrometría de masas con antorcha de plasma respectivamente, mediante análisis de carbono total e inorgánico se han obtenido los contenidos en carbono orgánico y carbonatos, y también se ha determinado la composición isotópica del C y O sobre *G. Bulloides*. La composición mineralógica de los sedimentos estudiados responde a la habitual en sedimentos pelágicos, estando formados fundamentalmente por arcillas (40-60%), calcita (20-35%), cuarzo (10-20 %) y cantidades menores de feldespatos y dolomita (<5%). Las asociaciones de minerales de la arcilla están dominadas por illita (35-65%) y esmectita (20-60%), y en menor proporción caolinita (5-10%) y clorita (<10%). El contenido en carbono orgánico varía entre 0.38 y 1.08 %. Los contenidos en elementos mayores y traza también presentan fluctuaciones en respuesta a cambios paleoceanográficos. La cronología de dichos cambios se ha establecido a partir de la estratigrafía isotópica (Fig. 1), que además indica una tasa de sedimentación de aproximadamente 45 cm·10⁻³ años. La composición mineralógica obtenida muestra el elevado aporte terrígeno a la cuenca, de origen fundamentalmente fluvial. Los aportes eólicos son también de especial importancia en el caso de la caolinita. Su contenido muestra una evolución inversa al del carbono orgánico. Este hecho sugiere que los periodos más húmedos en los que el aporte de caolinita ha sido menor corresponden al mayor aporte fluvial de nutrientes que ha podido conducir a un aumento de la productividad y por tanto del contenido en materia orgánica, como se ha demostrado en el caso del depósito de sapropeles en el Este del Mediterráneo (e.g., Foucault et al., 2000, Martínez-Ruiz et al., 2000, 2003). Los cambios en la composición isotópica del O son similares a los obtenidos en otras áreas de la cuenca (e.g. Cacho et al., 2001; Combourieu Nebout et al., 2002) ofreciendo un excepcional registro desde el evento H1, Dansgaard-Oeschger, Younger Dryas, hasta la actualidad con una resolución por debajo de la centena de años. Los cambios paleoceanográficos registrados a

partir de los perfiles isotópicos se correlacionan con variaciones en la composición mineralógica -así por ejemplo el Younger Dryas corresponde a un aumento de los contenidos en illita y clorita- y química de los sedimentos, que permite, además, reconocer las fluctuaciones en la aridez/humedad durante los últimos 16.000 años.

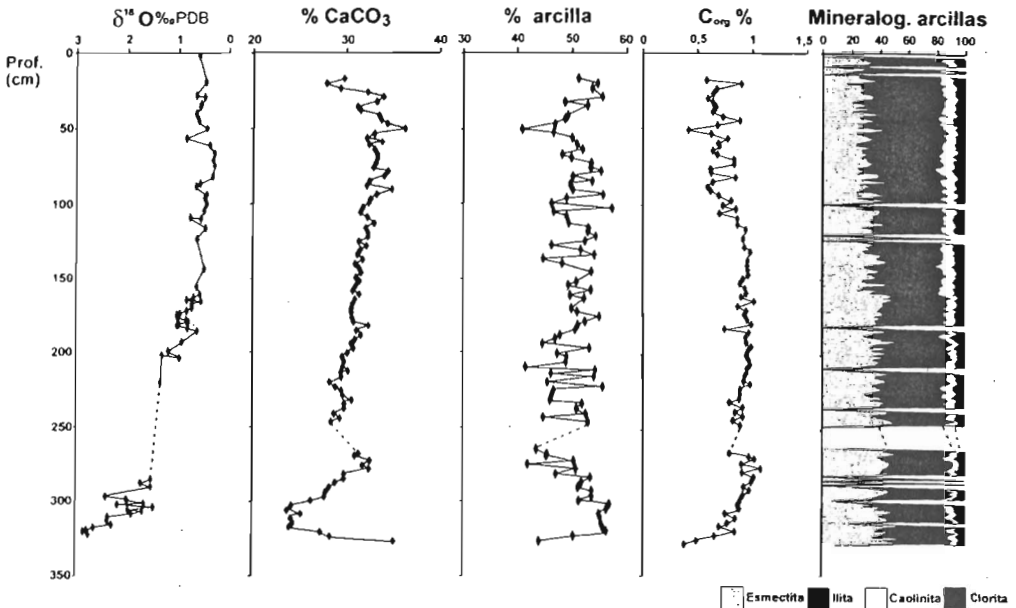


Fig. 1.- Variación del $\delta^{18}\text{O}$, contenido en calcita, arcilla y carbono orgánico respecto a la profundidad y composición de las asociaciones de minerales de la arcilla en el testigo 268G.

Agradecimientos

Proyectos REN2000-0798, REN2001-3868-CO3-CO1, y Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía RNM-0179.

Referencias

- Cacho, I., Grimalt, J.O., Canals, M., Sbaiffi, L., Shackleton, N.J., Schonfeld, J., Zahn, R. (2001) *Paleoceanography*. 16: 1: 40-52.
- Combourieu Nebout, N., Turon, J.L., Zahn, R., Capotondi, L., Londeix, L., Pahnke, K. (2002) *Geology*. 30: 863-866.
- Foucault, A. and Mélières, F. (2000) *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*. 158: 311-323.
- Martínez-Ruiz, F., Kastner, M., Paytan, A., Ortega-Huertas, M., Bernasconi, S.M. (2000) *Paleoceanography*, 15: 2: 200-209.
- Martínez-Ruiz, F., Paytan, A., Kastner, M., González-Donoso, J.M., Linares, D., Bernasconi, S.M., Jiménez-Espejo, F.J. (2003) *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*. 190: 23-37.

TRANSFORMACIONES MINERALÓGICAS EN SUELOS CARBONATADOS AFECTADOS POR UN VERTIDO DE LODOS PIRÍTICOS

F. Martín; M. Simón; C. Dorronsoro; M. Ruiz; I. García J. Aguilar.

Dpto. de Edafología. Facultad de Ciencias. Campus Fuentenueva. Universidad de Granada.
18002. Granada

Introducción.

El 25 de abril de 1998 se produjo la ruptura de la presa de una balsa de acumulación de estériles de una mina de pirita situada en Aznalcóllar (Sevilla). Como consecuencia, se vertieron $45 \times 10^5 \text{ m}^3$ de aguas y lodos tóxicos que afectaron a unos 45 km^2 de las cuencas de los ríos Agrio y Guadiamar, quedando sus suelos cubiertos por una capa de lodo de espesor variable.

La fase sólida del lodo estaba formada por diferentes sulfuros, tales como pirita (75-80%), esfarelita (5%), galena (5%), calcopirita (1,5%) y arsenopirita (1%), principalmente. Su composición elemental media fue: S ($397,5 \text{ g kg}^{-1}$), Fe ($364,4 \text{ g kg}^{-1}$), Al ($16,2 \text{ g kg}^{-1}$), Pb ($11,0 \text{ g kg}^{-1}$), Zn ($9,6 \text{ g kg}^{-1}$), As ($7,2 \text{ g kg}^{-1}$), Mg ($6,4 \text{ g kg}^{-1}$), Ca ($4,1 \text{ g kg}^{-1}$), Cu ($2,6 \text{ g kg}^{-1}$), Sb (1 mg kg^{-1}) y cantidades traza ($<0,1 \text{ g kg}^{-1}$) de Bi, Tl y Cd (Simón et al., 1999). Estos lodos, con el paso del tiempo, se desecaron y oxidaron, transformándose los sulfuros en sulfatos, disminuyendo el pH y solubilizándose los elementos contaminantes (Simón et al., 2001).

El agua de lluvia, al entrar en contacto con el lodo oxidado, formó una solución ácida y rica en elementos contaminantes que se infiltró en el suelo y alteró parcialmente sus propiedades. El objeto de este trabajo es analizar el efecto de dicha solución ácida en la mineralogía de los suelos.

Material y métodos

El 20 de junio de 1998 (57 días después del vertido), se estudió detalladamente un suelo en la zona del Quema que presentaba, debajo de la capa de lodo, una orla amarillo rojiza (7,5YR 6/8) con un espesor aproximadamente de 4 mm. Al cabo de 15 meses (25 de julio), se volvió a muestrear el mismo suelo cuya orla ya tenía un espesor de 15 mm. A los cuatro años (10 de mayo de 2002), la orla presentaba un espesor de 60 mm, mostrando los primeros 5 mm una clara decoloración (color amarillo pálido, 2,5 Y 7/4).

En cada una de estas fechas, las orlas se muestrearon cada milímetro y, por debajo, el muestreo se hizo cada 5 cm hasta alcanzar el suelo no alterado por la contaminación. Todas las muestras se tamizaron a través de 2mm, y se determinó el tamaño de partícula (Loveland and Whalley, 1991), el pH mediante una suspensión suelo agua 1:2,5, y el contenido en CaCO_3 equivalente (Williams, 1948). En el estudio mineralógico utilizamos un equipo de difracción de rayos X Philips PW-1710 con radiación $\text{CuK}\alpha$, y un microscopio electrónico de barrido Zeiss modelo 950 dotado de un microanalizador de energía dispersiva de rayos-X, Tracor Northern 523.

Resultados y Discusión

Antes de la contaminación, el suelo presentaba un pH básico que fue disminuyendo progresivamente con la contaminación hasta acidificarse muy considerablemente ($\text{pH} = 2.2$) a

los cuatro años. La mineralogía del suelo no contaminado estuvo compuesta fundamentalmente por: cuarzo, feldespatos, filosilicatos, calcita y dolomita (Tabla 1), mientras que la infiltración de la solución ácida dio lugar a una intensa meteorización de los carbonatos que desaparecieron completamente del suelo a los 15 meses de la contaminación. El resto de los constituyentes presentan variaciones menos considerables. Así, los feldespatos y filosilicatos se reducen aproximadamente a la mitad y el cuarzo se incrementa en torno a un 5%.

Tabla 1. Composición mineralógica del suelo(%) antes y después de la contaminación

	Suelo no contaminado	2 meses (orla 1)	15 meses (orla 2)	Cuatro años (orla 3)
Cuarzo	45	45	45	50
Feldespatos	20	20	15	10
Filosilicatos	20	20	20	10
Carbonatos	15	5	0	0
Yeso	0	5	15	15
Jarosita/ Plumbojarosita	0	0	5	15

Más importantes son las neoformaciones producidas por la gran cantidad de hierro y sulfatos disueltos en la solución contaminante. Así, el calcio liberado en la meteorización de los carbonatos reacciona con los sulfatos para formar yeso (Ritsema and Groenenberg, 1993), el cual se incrementa progresivamente hasta situarse en torno al 15 del total del suelo; mientras que el sulfato, el hierro y el potasio forman jarosita que, conforme la contaminación es más acusada, tiende a pasar a plumbojarosita. Así, la plumbojarosita es relativamente abundante en la zona decolorada de la orla formada a los 4 años. La microscopía electrónica (SEM-EDS), además de los cristales de yeso y jarosita, revela otras neoformaciones menos importantes como cristales aciculares de S y Fe (melanterita) y otros de hábito laminar de S y Al (alunita). Con respecto a la mineralogía de arcillas, destaca fundamentalmente una parcial destrucción de esmectitas.

Conclusiones

La infiltración en el suelo de la solución procedente de la oxidación de lodos piríticos hidroliza los silicatos, meteoriza los carbonatos, acidifica el suelo y neoforma yeso y otros minerales del grupo de la jarosita..

Bibliografía

- Loveland, P.J. and Whalley, (1991). Particle size analysis. P. 271-328. In K. A. Smith and Ch. E. Mullis (ed) Soil analysis: Physical methods. Marcel Dekker, New York.
- Ritsema, C.J. and Groenenberg, J.E.(1993) .Soil Sci. Soc. Am. J. 57, 968-976
- Simón, M. ; Ortiz, I; García, I.; Fernández, E.; Fernández, J., Dorronsoro, C.; and Simón, M.; Martín, F.; Ortiz, I.; García, I.; Fernández, E.; Fernández, J.; Dorronsoro, C and Aguilar, J. (2001). The Science of the Total Environmental, 279, 63-74
- Williams, D.E. (1948). Soil Sci Soc. Am. Proc. 13, 127-129

EVOLUCIÓN EDAFOQUÍMICA EN SUELOS DE SIERRA NEVADA (GRANADA)

Martín-García J.M.¹, Cardell C.¹, Aranda V.¹, Márquez R.², Delgado R.²

¹ Dpto. Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, 23071 Jaén, España. ² Dpto. Edafología y Química Agrícola, Facultad de Farmacia, Universidad de Granada, 18071 Granada, España.

La edafogénesis lleva implícita una evolución química del material del suelo (asimismo mineralógica) que puede ser estimada a partir de la aplicación de índices de alteración basados en la composición química; resulta de especial interés su cálculo en las diferentes fracciones granulométricas al proporcionar una valiosa información sobre el proceso de evolución de una roca a suelo. La evolución edafocímica supone, además, modificaciones en la configuración espacial de los componentes, que puede ser investigada mediante la ultramicrofábrica electrónica y el apoyo de microanálisis.

El material del presente estudio lo constituyen las fracciones granulométricas tierra fina (<2 mm), grava fina (2–8 mm), grava gruesa (>8 mm) y roca madre, de tres Alfisoles (secuencia Ah-Bt-C; 15 horizontes en total) y dos Entisoles (secuencia Ah-C; 7 horizontes en total), cuyas características generales fueron estudiadas por Martín-García (1994). Los suelos se localizan en la Loma del Maitena (vertiente Norte de Sierra Nevada, Granada), desarrollados sobre micaesquistos y cuarcitas del Manto del Veleta (Complejo Nevado-Filábride), y formando una catena en la que se diferencian una zona baja (1440 m) con dos Alfisoles y un Entisol y zona alta (2000 m) formada por un Alfisol y un Entisol. El análisis elemental de cada fracción se realizó mediante Fluorescencia de Rayos-X (Philip PW 1404). Los índices de alteración empleados son “índice de Parker (I_p)”, “índice de alteración potencial (WPI)”, “índice de alteración química (PI)”, y las razones molares SiO_2/Al_2O_3 , $SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ y $SiO_2/(H_2O^++H_2O)$ (Gupta y Rao, 2001). La composición mineralógica se determinó mediante difracción de rayos-X (Philip PW 1730, Cuka, 35kv y 15mA). La ultramicrofábrica se investigó con un equipo Hitachi S-510 con microanálisis acoplado Rontec.

La composición mineralógica es cuarzo, filosilicatos (illita principalmente, paragonita, clorita y, en tierra fina, caolinita), feldespatos (albita y ortoclasa), y óxidos de hierro (goethita y hematites). Los mayores contenidos de SiO_2 seguidos de Al_2O_3 y Fe_2O_3 y en menor medida el resto de óxidos en todas las fracciones estudiadas, se explican por la naturaleza ácida de la roca madre y por el predominio del proceso de herencia como origen de las fracciones de los suelos. Las diferencias compositivas entre las gravas y la tierra fina son manifiestas. Se detectan menores contenidos de SiO_2 y mayores del resto de elementos con la actuación más eficaz de los procesos edafogénicos, como se demuestra en la secuencia grava gruesa – grava fina – tierra fina, o al comparar la totalidad de los horizontes de los Alfisoles respecto a los Bt. La justificación es en gran medida mineralógica, ya que se producen repartos mineralógicos en las distintas fracciones granulométricas y horizontes, concentrándose los filosilicatos en la tierra fina, y en los horizontes Bt.

Elementos como el K o el Na, presentes en las micas, se concentrarán en las fracciones más ricas en filosilicatos, elevando el I_p en la tierra fina respecto a las gravas, y en los horizontes Bt respecto al conjunto del Alfisol. El mayor I_p de los suelos de la zona alta

respecto a los de la baja y de los Entisoles respecto a Alfisoles se debe a que en los primeros casos los materiales están menos alterados y menos sometidos a procesos de lavado.

El índice WPI desciende en la fracción tierra fina debido a sus mayores contenidos en H_2O . La escasa variación del índice WPI entre las fracciones grava se debe al escaso contenido en elementos alcalinos y alcalinotérreos. Por su parte el índice PI, así como las razones molares SiO_2/Al_2O_3 , SiO_2/R_2O_3 y $SiO_2/(H_2O^+ + H_2O^-)$ si muestran variaciones en las distintas fracciones granulométricas, al ser función directa del contenido en SiO_2 , decreciendo en sentido grava gruesa, grava fina y tierra fina, evidenciando una vez más el proceso de diferenciación geoquímica/mineralógica por fracciones granulométricas.

El tránsito roca - grava - tierra fina viene acompañado por modificaciones importantes, cuando no totales, en la ultramicrofábrica del material. En grava gruesa ya se detectan respecto a la roca, pérdidas de material intergranular y rellenos de materiales edáficos en fisuras (con alta concentración de óxidos de hierro). En la grava fina, puede producirse una modificación total de la fábrica hacia tipos típicamente edáficos altamente porosos, producidos por la alteración y cementación de los componentes residuales (tamaño arcilla y limo); esto es extremo en los Alfisoles y menos o nada visible en los Entisoles. La ultramicrofábrica de la tierra fina es claramente edáfica, jerarquizada en diversas unidades de fábrica, diferenciándose distintos tipos según los horizontes y orden clasificatorio (Entisoles - Alfisoles). En esta parte del estudio, el microanálisis ha permitido la identificación de los distintos componentes que configuran la fábrica.

Finalmente se ha encontrado una relativa concordancia entre los materiales más alterados (detectados vía índices de alteración) con las ultramicrofábricas más evolucionadas y diferentes de la de la roca madre.

Tabla 1. Índices de alteración de las fracciones del suelo.

	Fracción	Zona alta (n=7)	Zona baja (n=15)	Alfisoles (n=15)	Entisoles (n=7)	Horizontes Bt (n=8)
Ip	GG	28.2	21.0	22.1	25.5	25.7
	GF	30.4	24.7	25.9	27.3	27.3
	TF	34.3	26.4	26.3	34.7	32.5
PI	GG	74.7	81.6	80.8	76.2	77.8
	GF	72.3	77.6	76.1	75.5	75.2
	TF	63.5	65.4	64.7	65.0	64.0
WPI	GG	1.6	1.3	1.4	1.3	1.8
	GF	1.7	1.1	1.2	1.3	1.6
	TF	0.0	-0.1	-0.3	0.5	0.7
SiO_2/Al_2O_3	GG	3.8	6.1	5.6	4.5	4.5
	GF	3.5	4.9	4.4	4.3	4.1
	TF	2.3	2.5	2.4	2.4	2.3
$SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$	GG	3.0	4.6	4.4	3.3	3.6
	GF	2.7	3.6	3.3	3.2	3.1
	TF	1.8	1.9	1.9	1.9	1.8
$SiO_2/(H_2O^+ + H_2O^-)$	GG	23.8	30.6	30.4	23.5	26.8
	GF	20.7	23.1	22.7	20.9	23.0
	TF	10.0	11.6	11.3	10.6	12.2

Abreviaturas: GG = Grava gruesa; GF = Grava fina; TF = Tierra Fina; Ip = índice de Parker = $CaO/0.7 + MgO/0.9 + 2xK_2O/0.25 + 2xNa_2O/0.35$; PI = índice de alteración de Reiche = $100xSiO_2 / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2)$; WPI = índice de alteración potencial = $100x(K_2O + Na_2O + CaO + MgO - H_2O) / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O)$.

Referencias

- Gupta, A.S. y Rao, K.S. (2001). Bull. Eng. Geol. Env., 60, 201-221.
 Martín-García, J.M. (1994). Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

ESTUDIO DE LA MOVILIZACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA EN RESIDUOS MINEROS DEL DISTRITO DE GUANAJUATO, MÉXICO.

E. Mendoza.⁽¹⁾, M.A. Armienta⁽¹⁾ A. Soler⁽²⁾ y C. Ayora C.⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto de Geofísica de la UNAM, Circuito Exterior, C.U., 04510. México. D.F.

⁽²⁾ Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales. Univ. Barcelona, C/ Martí i Franqués s/n, 08028 Barcelona.

⁽³⁾ Instituto de Ciencias de la Tierra "Jaume Almera"-CSIC. C/Lluis Solé i Sabarís, s/n, 08028 Barcelona.

Introducción.

El Distrito Minero de Guanajuato se encuentra situado en la porción Central del Estado del mismo nombre, a 475 kilómetros de la Ciudad de México. Tiene una longitud de aproximadamente 20 km, con un ancho medio de 16 km; cuenta con tres sistemas de vetas: La Veta Madre, Veta de la Luz y Las Vetas de La Sierra. Este Distrito Minero ha sido considerado como uno de los distritos argento-auríferos más importantes a nivel mundial, con una producción hasta 1990 de 34,840 tm de plata y 175 tm de oro (Mango et al., 1991). Desde los orígenes de la minería (S.XVI) hasta 1934 en que se construyó la primera presa de jales, sus residuos fueron vertidos a cañadas y al Río Guanajuato. En la actualidad se vierten alrededor de 4000 toneladas por día en las presas de jales procedentes de las minas activas.

Si bien, existen pocos trabajos sobre los residuos mineros de este Distrito, estos han sido catalogados como una fuente de contaminación del suelo y del aire (Ecol., 2001). En este contexto nace el presente trabajo con el objeto de investigar el potencial de movilización de elementos traza (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, As y Se), a partir de la oxidación de los residuos mineros y por tanto evaluar el riesgo de contaminación de las aguas superficiales y subterráneas por estos elementos.

Se eligieron dos tipos de residuos diferentes: a) pertenecientes al sistema de vetas la Sierra procedentes de la mina abandonada "La Asunción", que se encuentran en el Monte de San Nicolás; b) pertenecientes al sistema de la Veta Madre procedentes de la mina "Las Torres", actualmente en explotación, la cual tiene una producción de 2,200 tTm/día.

El Monte de San Nicolás tiene dos estructuras principales: la Veta Asunción (aproximadamente 3 km. de longitud) y la veta Pasadena-Los Alisos (1.7 km). Presenta principalmente la presencia de cuarzo, con mineralización de electrum, aguilarita, pirita y en menor cantidad calcopirita y esfalerita (Randall et al, 1994). La mina de las Torres pertenece a la Veta Madre, muestra una relación oro y plata de 1/214 y su mineralogía se caracteriza por la presencia de cuarzo, calcita, argentita, pirita, electrum, y adularia (Randall et al., 1994).

Metodología y resultados.

Se ha caracterizado la mineralogía de los residuos mineros mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX), poniéndose de manifiesto que estos contienen en mayor proporción cuarzo y calcita, y en cantidades menores feldspatos (albita), arcillas (caolinita) y muscovita.

La concentración de metales traza en los residuos, se ha determinado a partir de la digestión con agua regia por duplicado según la norma ISO 11 466:1995 E y posterior análisis por ICP-AES. Las escombreras presentan contenidos promedio (mg/kg) que oscilan entre 97 y 414 para el Zn, 600 y 2000 para el Mn, 70 y 122 para el Cu, 22 y 56 para el Cr, 14 y 211 para el Pb y de 15 y 53 para el As. Y los lodos de flotación muestran concentraciones promedio (mg/kg) que oscilan

de 185 a 328 de Zn, 1449 a 1466 de Mn, 21 a 42 de Cu, 14 a 18 de Cr, 49 a 75 Pb y 21 a 25 de As.

La presencia en los lodos de flotación de una proporción importante de calcita (12 a 13 %), frente a contenidos bajos en sulfuros (1 al 2 %), confiere valores elevados del potencial de neutralización para los lixiviados, y por tanto permite determinar que no existen las condiciones geoquímicas para la producción de drenaje ácido de minas.

Se ha estudiado también la capacidad de lixiviación de metales a partir de la oxidación de los residuos mediante ensayos en columna y ensayos de lixiviados según la norma DIN 38414. Los ensayos en columna tienen como objetivo determinar la movilidad de ciertos elementos en el suelo por encima del nivel freático (Doménech, 2001). La concentración de estos en el lixiviado dependerá tanto de la oxidación de aquellas fases potencialmente contaminantes, como de la posible precipitación de fases secundarias o de la adsorción superficial. Se han utilizado muestras de lodos extraídos de las balsas. Los lodos se han mezclado con arena cuarcítica para facilitar el drenaje y la obtención del lixiviado. Las muestras se saturaron con agua MilliQ® y tras 24 horas se recogieron los lixiviados para el análisis. Entre las distintas adiciones de agua se dejaron transcurrir entre 7 y 15 días. Para determinar la contribución contaminante de la arena se ha realizado paralelamente un ensayo en columna de esta, que ha sido tratada como un blanco del proceso. Los lixiviados recolectados han sido analizados para determinar el pH (que oscila entre 7.3 y 8.0), conductividad, alcalinidad. Así mismo se están analizando en el laboratorio aniones por HPLC, cationes y elementos traza (Zn, Cu, Pb, Hg, Cd, Cr, As entre otros) mediante ICP-AES y ICP-MS.

Referencias:

- Doménech C., 2001. Meteorització del Llot Piritic que resta en els sòls afectats pel trencament de la bassa minera d'Aznalcóllar. Tesis Doctoral Universidad Politècnica de Catalunya. Inedita, 245 pp.
- Ecol. 2001. Cuaderno del Ordenamiento Ecológico de Guanajuato. Instituto Estatal de Ecología. Talleres Gráficos del Estado de Guanajuato.
- Mango H.N., Zntop H., and Oreskes N., 1991. Economic Geology 86, 1554-1561.
- Randall, R., J.A., 1989. Abs. Gold'89 in Europe, Toulouse, France, May 1989, pp 15.
- Randall, J. A., Saldaña, E. and Clark, K. F. 1994. Exploration in a volcano - plutonic center at Guanajuato, Mexico. Econ. Geology. 89, 1722-1751.
- Soil Quality Extraction of trace elements soluble in aqua regia (International Standard ISO 11466:1995 E).

DINÁMICA DE LA PRECIPITACIÓN DE CALCITA EN LAS FORMACIONES TOBÁCEAS DEL MONASTERIO DE PIEDRA (ZARAGOZA): DATOS HIDROQUÍMICOS

M.C. Osácar, L.F. Auqué, C. Sancho, C. Arenas y M. Vázquez

Dpto. Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/Pedro Cerbuna 12, 50009-Zaragoza.

Los depósitos tobáceos constituyen herramientas de gran utilidad en los estudios paleoclimáticos y ambientales (Andrews et al., 2000). El estudio de la precipitación de tobas actuales proporciona datos de gran interés para el entendimiento de la relación entre las características de las formaciones tobáceas cuaternarias y las condiciones ambientales de su formación (Kano et al., 2003). El Parque Natural del Monasterio de Piedra constituye un lugar especialmente adecuado para el estudio del proceso de precipitación de la calcita en sistemas tobáceos fluviales debido a su elevada tasa de actividad, tanto actual como pasada, relacionada con el río Piedra.

Se trata de un curso fluvial con una alimentación kárstica importante, que descarga unos 70 hm³/año, y frecuentes discontinuidades topográficas en el perfil longitudinal (saltos de agua con desniveles superiores a los 50 m). Este trabajo plantea las relaciones entre las variaciones espacio-temporales de las condiciones hidrodinámicas e hidroquímicas del agua y el proceso de precipitación de la calcita.

Metodología

Durante 3 años consecutivos (1999 a 2001) se han realizado análisis de muestras de agua tomadas en distintas posiciones del cauce. Los 4 puntos de muestreo se situaron antes y después de dos importantes saltos de agua, a lo largo de unos 500 m. Cada año se han realizado medidas en invierno y verano. También se ha analizado el agua de una surgencia que se incorpora al río a su salida del parque y que no presenta desarrollo tobáceo ligado.

Al mismo tiempo que las muestras de agua se han tomado muestras del sedimento correspondiente, para análisis de su composición mineralógica y su contenido en Mg.

Resultados

Los sedimentos tobáceos analizados están constituidas principalmente por calcita baja en Mg, que es, además, el único carbonato presente.

Los resultados de los análisis de las aguas del curso fluvial reflejan unas características hidroquímicas de un agua bicarbonatada cálcica, sin grandes variaciones estacionales. La composición no es muy diferente de la de otras aguas de la zona. Los valores de pH (media = 8.4) son siempre superiores a 7, alcanzando en algún caso un valor de 9. Los contenidos en Ca²⁺ oscilan entre 86.8 ppm y 99.2 ppm. Las aguas analizadas se encuentran, en todos los casos, sobresaturadas en calcita, con valores de índice de saturación de 0.213 a 1.742.

Las aguas de la surgencia kárstica presentan diferencias respecto a las del río: los valores de pH son inferiores (<7 en algún caso), está ligeramente saturada o subsaturada en calcita, la alcalinidad, expresada como bicarbonato, es superior (media = 318 ppm frente a 282 ppm de la corriente) y los contenidos en Ca²⁺ son ligeramente superiores a los del curso fluvial.

La evolución de la alcalinidad a lo largo del cauce refleja una disminución paralela a la del relieve topográfico; este fenómeno es igual para invierno que para verano. El Ca²⁺ es el parámetro que mejor refleja la precipitación de la calcita: a lo largo del curso disminuye, de forma más evidente en verano que en invierno. Esta diferencia estacional puede interpretarse como resultado de una mayor precipitación de calcita en verano (Fig.1).

A pesar de la similitud en su evolución aguas abajo, Ca^{2+} y HCO_3^- no presentan correlación significativa, ni para el conjunto de las muestras ni entre las dos temporadas diferenciadas; esta correlación está presente en otros depósitos actuales del mismo tipo (Kano et al., 2003) que presentan además una alta estacionalidad en varios parámetros.

Discusión

La precipitación de calcita está condicionada primariamente por el quimismo de las aguas, sobresaturadas en calcita. Los procesos de pérdida de CO_2 asociados a saltos verticales y la intensa precipitación tobácea producida quedan escasamente reflejados en los valores de pH a lo largo de la dirección del flujo, y aunque la alcalinidad y el Ca^{2+} , que refleja la precipitación de calcita, muestran pautas descendentes, su variación es escasa debido al gran volumen de agua circulante. No se observa aquí el paralelismo entre la extracción del Ca^{2+} y la disminución de la alcalinidad o la presión de CO_2 como en otros cursos fluviales rápidos, donde la pérdida de CO_2 condiciona la precipitación inorgánica del carbonato (Dreybodt et al., 1992; Liu et al., 1995; Lu et al., 2000).

La variación estacional en la magnitud de precipitación de la calcita, mayor en verano que en invierno, sugiere que la actividad biológica pueda influir positivamente para condicionar dicho aumento (Sancho et al., 1997). Algunas morfologías de los precipitados, observadas bajo SEM, apoyan esta hipótesis.

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 cofinanciado por FEDER REN2002-03575CLI.

Referencias

- Andrews, J.R.; Pedley, M. & Dennis, P.F. (2000) *Sedimentology*, 47, 961-978.
- Dreybodt, W., Buhmann, D., Michaelis, J. and Usdowski, E. (1992) *Chem. Geol.* 97, 285-294.
- Kano, A.; Matsuoka, J.; Kojo, T and Fujii, H. (2003) *Paleogeogr. Paleoclimatol. Paleoecol.* 191, 243-262.
- Liu, Z., Svensson, U., Dreybodt, W., Yuan, D. and Buhmann, D. (1995) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 3087-3097.
- Lu, G., Zheng, C., Donahoe, R.J. and Berry Lyons, W. (2000) *J.Hidrol.* 230 (2000) 34-54.
- Sancho, C.; Peña, J.L. and Meléndez, A. (1997) *Z. Geomorphology N.F.*, 41, 289-307.

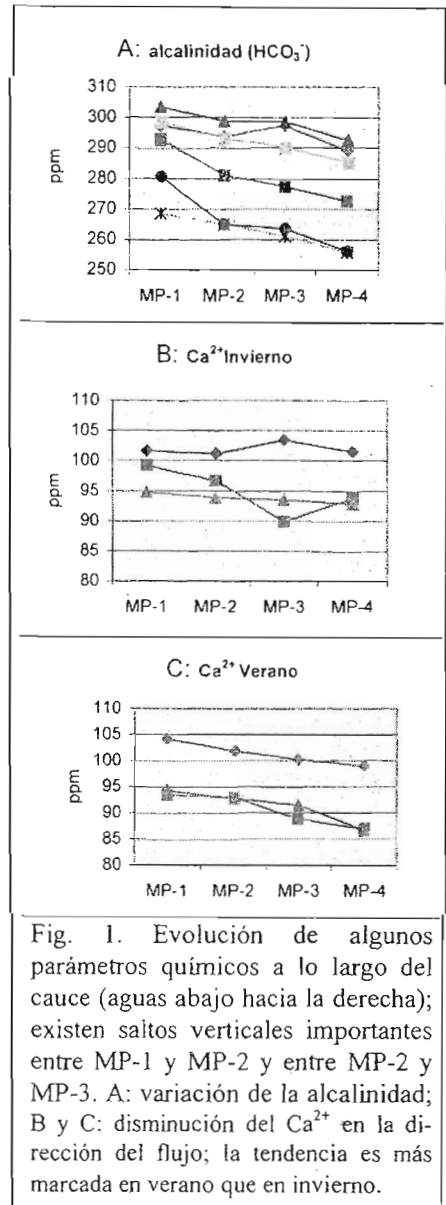


Fig. 1. Evolución de algunos parámetros químicos a lo largo del cauce (aguas abajo hacia la derecha); existen saltos verticales importantes entre MP-1 y MP-2 y entre MP-2 y MP-3. A: variación de la alcalinidad; B y C: disminución del Ca^{2+} en la dirección del flujo; la tendencia es más marcada en verano que en invierno.

EVOLUCIÓN DE LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL SULFATO DISUELTO EN EL RÍO CALDERS (LLOBREGAT, NE ESPAÑA)

N. Otero, A. Canals, A. Soler, E. Viñals

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

El río Calters es un afluente del Llobregat caracterizado por valores negativos de la composición isotópica de azufre del sulfato disuelto ($\delta^{34}\text{S}$), mientras que en la cuenca del Llobregat la mayoría de los valores analizados son positivos (Soler et al., 2002). Se ha realizado un muestreo de este río, mensual entre 1997 y 1998 y trimestral en 1999. Los datos muestran un incremento total de la $\delta^{34}\text{S}$ desde -10% a 0% , acompañado de un incremento en las concentraciones de Na y Cl. Esta tendencia tiene una ruptura en mayo de 1998, con un máximo para la $\delta^{34}\text{S}$ de $+2\%$. La composición isotópica oxígeno de sulfato disuelto, $\delta^{18}\text{O}$, muestra una tendencia opuesta con una ligera disminución de $+9\%$ a $+6\%$. El objetivo de este estudio es elucidar el origen de estos valores negativos y entender su evolución.

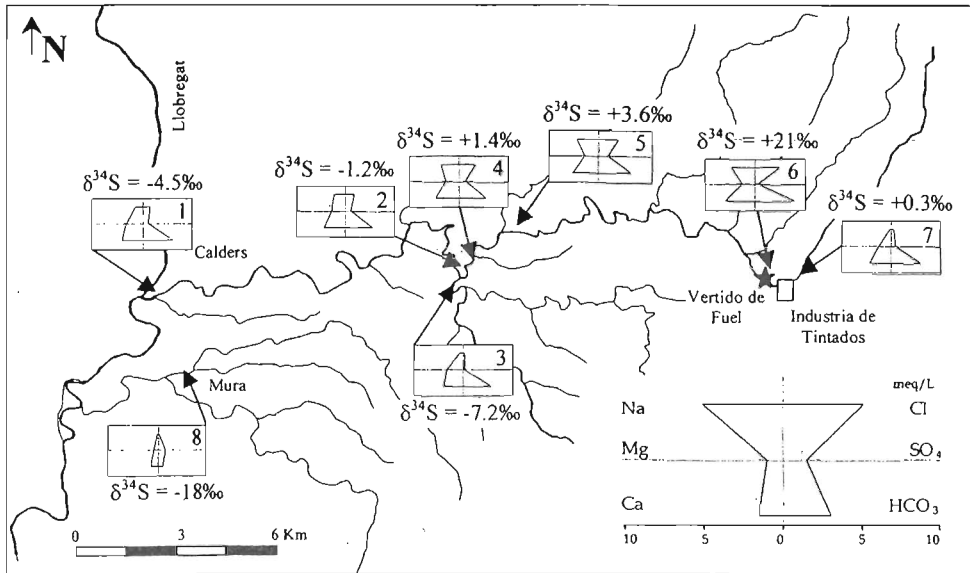
El sulfato disuelto en aguas impolutas de esta zona, muestra 8 en la Fig.1, se caracteriza por una $\delta^{34}\text{S} = -18\%$ y $\delta^{18}\text{O} = +2.5\%$, coincidiendo con los valores bibliográficos de sulfato producido por oxidación de piritas en el área (Pierre et al., 1994). Asimismo, en un diagrama $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ vs $^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, estos valores se proyectan en el campo de sulfato producido por oxidación de sulfuros. Por tanto, los valores negativos de $\delta^{34}\text{S}$ de Calters se interpretan como lixiviado de las rocas aflorantes, margas y calizas con piritita diseminada.

Con el objetivo de determinar los procesos que han causado la evolución isotópica descrita anteriormente, se ha realizado, en noviembre del 2000, un muestreo detallado de este río aguas arriba. En la Fig. 1 se observa una variación significativa de los iones mayoritarios, con un incremento de contenido en Cl y Na en la muestra 6, que progresivamente se diluye aguas abajo. Este cambio queda registrado por la $\delta^{34}\text{S}$ como un incremento drástico desde $+0.3\%$ en la zona 7, a $+21\%$ en la zona 6, y de nuevo valores menores aguas abajo.

La química de las aguas y los valores isotópicos de la muestra 3 se pueden explicar mediante una mezcla entre fuentes naturales y aguas residuales urbanas. Las aguas residuales vierten directamente al río y solo un pequeño volumen se trata en depuradoras desde abril de 1999. La muestra 7 tiene las mismas entradas que la muestra 3 con una contribución de la actividad agrícola desarrollada en el área. Uno de los principales tipos de fertilizante utilizado son los purines, que se esparcen en los campos, la muestra de purín analizada tiene una $\delta^{34}\text{S} = 0\%$ y una $\delta^{18}\text{O} = +5.6\%$. Sin embargo, los fertilizantes sintéticos también son usados y su contribución no puede descartarse. Por tanto, la $\delta^{34}\text{S}$ de la muestra 7 puede interpretarse como una mezcla entre tres extremos: natural, aguas residuales y agrícola.

Los efluentes de una industria de tintados localizada cerca de la muestra 6 son de tipo clorurado-sódicos y tienen cuatro veces más sulfato que la muestra 7 y una $\delta^{34}\text{S} = -0.8\%$. El incremento en Na y Cl detectado en la muestra 6 (110 y 175 ppm, respectivamente) se interpreta como una contribución de un 10% en volumen de agua de esta industria. Sin embargo, esto no explica los valores elevados de $\delta^{34}\text{S}$ y la baja concentración en sulfato de la muestra 6, menor incluso que la de la muestra 7. Cabe destacar que esta industria de tintados ocasionalmente vertió fuel al curso del río. El último vertido tuvo lugar en la primavera de

1998 y durante del muestreo de noviembre del 2000, parte del fuel era todavía visible (Viñals et al., 2002). La $\delta^{34}\text{S}$ de las aguas en esta zona tiene un valor de +21‰, el mecanismo responsable de un incremento así de la firma isotópica acompañado de una disminución en la



concentración de sulfato puede ser la sulfato-reducción.

Fig. 1 Cuenca de Calders mostrando los diagramas de Stiff y la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ del muestreo de nov-2000.

Aguas abajo de la zona 6, se observa una disminución en la $\delta^{34}\text{S}$, [Na] y [Cl], con valores de -4.5‰, 30 y 50ppm, respectivamente (Fig. 1). Esto se interpreta como una dilución con aguas similares a la muestra 3, una mezcla entre fuentes naturales y aguas residuales urbanas.

Este muestreo detallado indica que los valores negativos de composición isotópica son naturales, y que la influencia de términos enriquecidos en $\delta^{34}\text{S}$ de fuentes antropogénicas, principalmente aguas residuales urbanas, fuentes agrícolas, efluentes de la industria de tintados y vertidos de fuel, controlan la $\delta^{34}\text{S}$ de las aguas. Incrementos repentinos de la $\delta^{34}\text{S}$ del sulfato disuelto en las aguas se cree que son debidos a vertidos de fuel. El enriquecimiento a largo plazo en la $\delta^{34}\text{S}$ (de enero de 1997 a agosto de 1999) se interpreta como un incremento progresivo en las actividades agrícolas e industriales.

Agradecimientos.

Este estudio ha sido financiado por los proyectos CICYT HID99-0498, REN2002-04288-CO2-02 del Gobierno Español y SGR01-00073 del Gobierno Catalán.

Referencias

- Soler, A.; Canals, A.; Goldstein, S.L.; Otero N.; Antich, N y Spangerberg, J.. Water, Air and Soil Pollution, 2002, 136, 207-224.
- Pierre, C.; Taberner, C.; Urquiola, M. M. y Pueyo, J.J. Mineralogical Magazine, 1994, 58A, 724-725.
- Viñals, E.; Canals, A.; Soler, A., y Teixidor, Abstracts of the IV Isotope Workshop (2002) Europ. Soc. for Isotope Research Abstracts, 122-123.

LA SALINIZACIÓN DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS EN LA CUENCA DEL RÍO LLOBREGAT: CUANTIFICACIÓN DE LAS FUENTES CONTAMINANTES A PARTIR DE DATOS ISOTÓPICOS

N. Otero y A. Soler

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

En el tramo medio de la Cuenca del río Llobregat (NE España) existen diversas explotaciones mineras de potasa que producen grandes escombreras de sal, con una masa estimada de 61 Mt, las cuales son almacenadas en las cercanías de las minas sin ningún tipo de impermeabilización. Algunos acuíferos cercanos a las zonas mineras se encuentran altamente salinizados ($[Cl^-]$ hasta el 14%), siendo el origen de esta salinización controvertido, ya que puede ser debido tanto a la interacción natural de las aguas con las formaciones geológicas salinas, como a los lixiviados de las escombreras. Otro posible origen de la salinización es el uso de fertilizantes, ya que la agricultura es una actividad económica importante en la Cuenca del Llobregat.

Otero y Soler (2002), combinando datos químicos con la composición isotópica del azufre del sulfato disuelto en las aguas ($\delta^{34}S_{SO_4}$) determinan tres fuentes principales de sulfato en la zona: rocas evaporíticas ($\delta^{34}S$ de +10 a +14‰), lixiviados mineros ($\delta^{34}S$ de +18 a +20‰) y fertilizantes ($\delta^{34}S = -1.1‰$ para un sulfato de amonio y +7‰ para un NPK). Estos resultados han permitido determinar el origen de la salinidad en casos en los cuales los datos químicos no eran concluyentes, así como cuantificar la contribución de cada una de estas fuentes a la salinización de las aguas.

En base a estos resultados previos, se ha analizado la composición isotópica del oxígeno del sulfato disuelto ($\delta^{18}O_{SO_4}$) y del agua ($\delta^{18}O_{H_2O}$) con el objetivo de: (a) determinar la existencia de procesos redox y (b) cuantificar la contribución de las distintas fuentes mediante un modelo de mezcla $\delta^{18}O_{SO_4} - \delta^{34}S_{SO_4}$. La $\delta^{18}O_{SO_4}$ se ha determinado mediante TC/EA-IRMS, y la $\delta^{18}O_{H_2O}$ ha sido medida por equilibrio con CO_2 y IRMS. Los resultados se expresan relativos al standard V-SMOW.

En un gráfico $\delta^{18}O_{SO_4}$ vs $\delta^{18}O_{H_2O}$ todas las muestras estudiadas se proyectan en el campo del sulfato primario descartándose la existencia de procesos de oxidación. En la figura 1 se muestran los resultados de $\delta^{18}O_{SO_4}$ vs $\delta^{34}S_{SO_4}$. La $\delta^{18}O_{SO_4}$ de las muestras de origen natural (de +12.2‰ a +14.6‰) y los lixiviados de mina (de +7.6‰ a +9.8‰) coincide con la de las rocas evaporíticas y la unidad potásica respectivamente (Taberner et al., 2000). La composición isotópica del oxígeno de los fertilizantes es +9.5‰ para el sulfato amónico y +14.6‰ para el NPK. La $\delta^{18}O_{SO_4}$ permite discriminar entre salinizaciones de origen natural y minero, pero el fertilizante NPK presenta una composición parecida a las muestras de origen natural y el sulfato amónico parecida a los lixiviados mineros. A pesar de esta superposición de los valores de oxígeno, la $\delta^{34}S_{SO_4}$ es distinta, permitiendo el uso de los isótopos de azufre y oxígeno del sulfato para cuantificar la contribución de cada fuente contaminante, independientemente de la concentración en sulfato, que puede estar fuertemente influenciada por procesos de dilución.

La figura 1 muestra modelos de mezcla entre los términos extremos considerados: lixiviados mineros (M) con $\delta^{34}S = +20‰$ y $\delta^{18}O = +7.6‰$, fuentes naturales (N) con $\delta^{34}S = +13.8‰$ y $\delta^{18}O = +14.6‰$, fertilizante amónico (FA) con $\delta^{34}S = -1‰$ y $\delta^{18}O = +9.5‰$ y fertilizante

tipo NPK (FK) con $\delta^{34}\text{S} = +8 \text{ ‰}$ y $\delta^{18}\text{O} = +15 \text{ ‰}$. Estos modelos permiten la cuantificación de las muestras de origen controvertido (ver Otero y Soler, 2002 para la caracterización de las muestras). Las muestras localizadas en la zona 9 son coherentes con sulfatos procedentes de disolución de las evaporitas aflorantes. Las muestras localizadas en la zona 7 son el resultado de un proceso de mezcla entre M y N, la contribución de M incrementa respecto al modelo previo de Otero y Soler (2002), hasta un 80-60% M y 20-40% N, y se descarta la contribución de fertilizantes. Las muestras de las zonas 8 y 10, se han podido caracterizar con más precisión, al no ser necesario asumir una concentración en SO_4 , permitiendo distinguir entre diferentes tipos de fertilizantes; así en la zona 8 las muestras son el resultado de una mezcla de un 40% FK y 60% N, y en la zona 10, las muestras responden a una mezcla de un 80% FA y 20% N (Fig.1).

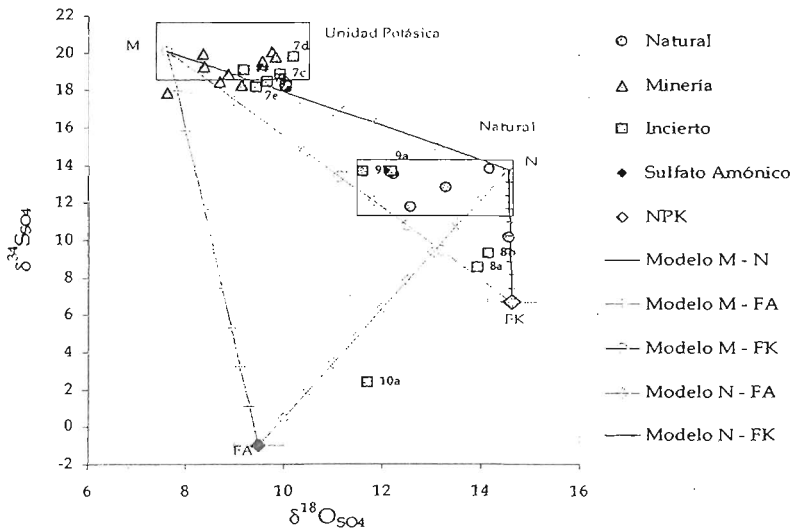


FIG. 1 Diagrama $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ - $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$, mostrando los valores de las muestras estudiadas, evaporitas, los lixiviados mineros y los modelos de mezcla entre los términos extremos considerados.

Este estudio confirma la utilidad de la geoquímica isotópica para trazar el origen de la salinización de las aguas en el tramo medio del río Llobregat. Como los procesos de dilución no afectan a la composición isotópica, el uso conjunto de la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ en aguas es una excelente herramienta en la cuantificación del impacto ambiental causado por los aportes antrópicos existentes en el área (minería de potasa y fertilizantes).

Agradecimientos.

Este trabajo ha sido realizado mediante los proyectos CICYT HID99-0498 y REN2002-04288-CO2-02 del Ministerio de Ciencia y Tecnología, y el proyecto SGR01-00073 de la Generalitat de Catalunya.

Referencias

- Otero N. y Soler A. (2002).- Water Research, 2002, 36, 3989-4000.
 Taberner, C.; Cendón, D.I. Pueyo, J.J. and Ayora, C. (2000) Sedimentary Geology, 2000, 137, 213-240.

LOS LODOS DE FLOTACIÓN DE LA MINA DE CIERCO (Pb-Zn), CATALUNYA: CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA, GEOQUÍMICA Y ESTUDIO DE SUS LIXIVIADOS MEDIANTE ENSAYOS EN COLUMNA

J. Piñol⁽¹⁾, A. Soler⁽¹⁾, E. Mendoza⁽²⁾

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

⁽²⁾Instituto de Geofísica. UNAM. México D.F.

Introducción:

La mina de Cierco tuvo su principal actividad extractiva desde 1930 hasta 1981, con una producción total de 1.4 Mt de todouno y una ley media de 4% para el Pb y 3% para el Zn (Johnson et al. 1996). Los lodos de flotación, con un volumen estimado en 650.000 m³, se encuentran depositados en la llanura de inundación del río Noguera-Ribagorçana (afluente del río Segre).

La mineralización filoniana de Pb-Zn-Ag de Cierco se ubica en el seno del Pirineo Axial, emplazada en rocas metasedimentarias Devónicas, "redbeds" Permo-Triásicos y un entramado de diques asociados a una intrusión granodiorítica. La mineralización está constituida esencialmente por galena y esfalerita, con cantidades menores de calcopirita, pirita y tetraedrita-freibergita; la ganga es cuarzo, calcita (en menor grado ankerita-dolomita_{ss}) y barita; con sericita, epidota y clorita ocasionales (Castroviejo y Moreno, 1983).

El objetivo de este trabajo es establecer el potencial contaminante de este residuo en las aguas, para ello se ha estudiado la capacidad de lixiviación de metales a partir de la oxidación del lodo en un suelo no saturado mediante dos ensayos en columna y el test de lixiviados según la norma DIN 38414. Previamente se han caracterizado mineralógica y geoquímicamente los lodos.

Metodología y resultados:

La caracterización mineralógica de los lodos mediante difracción de rayos X muestra una homogeneidad de las fases de ganga mayoritarias (cuarzo y calcita) y filosilicatos, granates y feldespatos procedentes de la roca encajante. Barita, moscovita, clorita y albita, sin ser abundantes, se encuentran en todas las muestras. Dolomita-ankerita_{ss}, grosularia y ortoclasa se encuentran en la gran mayoría de muestras. Se ha determinado la presencia de esfalerita en el 70 % de las muestras, mientras que la galena y la pirita únicamente se han observado localmente en una de ellas. Estos resultados se han contrastado mediante microscopía electrónica de barrido con detector de energías dispersivas (SEM-EDS), corroborándolos, si bien localmente se han observado otras fases (andradita y anglesita).

La caracterización química de los lodos se ha realizado mediante activación neutrónica (INAA) conjuntamente con ICP-OES. La media geométrica de las concentraciones y su desviación estándar de Zn (3885 ± 1768 ppm), Pb (2496 ± 1275 ppm), As (8.5 ± 2.62 ppm), Cd (12.5 ± 5.5 ppm), Co (9.5 ± 1.2 ppm), Cr (30 ± 2.20 ppm), Cu (69.4 ± 19.2 ppm), Ni (17.5 ± 3.4 ppm), Sb (8.6 ± 4.3 ppm) y V (43 ± 3.44 ppm), confirman el potencial contaminante de estos lodos. El Pb, Zn y Cd presentan concentraciones que superan, en varios ordenes de magnitud, los valores mínimos permitidos en suelos según las normativas estatales de varios países pioneros en política medioambiental. (Ministry of Housing, Spatial Planing and Environment of Netherlands, 2000).

La geoquímica isotópica ha permitido comprobar la interacción de los sulfuros con el agua de la zona minera. Se tomaron 3 muestras de agua (fuente, pozo artesiano y galería de la mina), de las cuales se suponía cierta relación con los lodos o la mineralización. La composición isotópica del azufre y oxígeno del sulfato disuelto en estas aguas presenta valores de $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ entre -2.5 y 2.7‰ (VCDT) y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ entre -2.5 y 2.7‰ (VSMOW). Estos valores son congruentes, tanto para el azufre (Johnson et al. 1996) como para el oxígeno (Van Stempvoort et al. 1994), con un origen del sulfato disuelto a partir de la oxidación de los sulfuros.

Los ensayos en columna tienen como objetivo determinar la movilidad de ciertos elementos en el suelo por encima del nivel freático. La concentración de estos en el lixiviado dependerá tanto de la oxidación de aquellas fases potencialmente contaminantes, como de la posible precipitación de fases secundarias o de la adsorción superficial. Se han utilizado muestras de lodos (Muestras 1 y 2) extraídos de la balsa de estériles mediante cortas, cuyas características en campo permitían asegurar que se trataba de materiales no retrabajados con posterioridad a su deposición.

La única diferencia mineralógica entre las muestras es la presencia de grosularia en la muestra 1. Químicamente la muestra 1 se caracteriza por contenidos de Zn = 1540 ppm, Pb = 2086 ppm, Cu = 39 ppm y Cd = 4 ppm; y la muestra 2 por valores de Zn = 7420 ppm, Pb = 1448 ppm, Cu = 92 ppm y Cd = 22 ppm. Los lodos se han mezclado con arena cuarcítica para facilitar el drenaje y la obtención del lixiviado. Las muestras se saturaron con agua MilliQ® y tras 24 horas se recogieron los

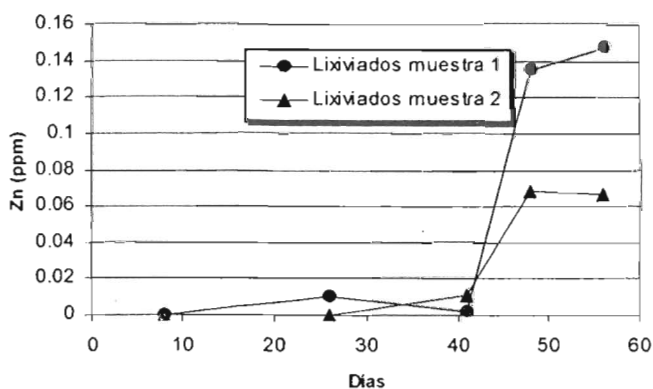


Figura 1: Variación en el tiempo de la concentración de Zn en los lixiviados. Resultados obtenidos sustrayendo la aportación de la columna control y normalizando a un volumen común para permitir su comparación.

lixiviados para el análisis. Entre las distintas adiciones de agua se dejaron transcurrir entre 7 y 15 días. Para determinar la contribución contaminante de la arena se ha realizado paralelamente un ensayo en columna de esta, que ha sido tratada como un blanco del proceso. Los lixiviados recolectados han sido analizados para determinar el pH (que oscila entre 7.15 y 8), la concentración de aniones (por HPLC), cationes y metales traza (por ICP-OES y ICP-MS). El experimento se ha realizado durante más de 56 días, tras los cuales se destaca la movilidad del Zn (Fig. 1) a partir del cuadragésimo primer día.

Referencias

- Castroviejo, R. y Moreno, F. (1983) Bol. Geol. Y Min., 94, 13-42.
 Johnson, C. A; Cardellach, E; Tritlla, J. y Hanan, B.B. (1996). Econ. Geol. 91; 3. 497-506.
 Ministry of Housing, Spatial Planing and Environment of Netherlands (2000). Circular on intervention values for soil remediation. 51 pp.
 Van Stempvoort, D.R. y Krouse, H.R. (1994). En: Alpers, C.N. y Blowes D.W. (Eds): Environmental Geochemistry of sulphide oxidation. A.C.S Symposium series 550. Am. Chem. Soc. 446-480.

ORIGEN DE LAS FUENTES DE AZUFRE ATMOSFÉRICO EN UNA PARCELA DE PINO SILVESTRE (*PINUS SYLVESTRIS*, L.) SITUADA CERCA DE LA CENTRAL TÉRMICA DE CERCS (BERGUEDÀ, CATALUNYA).

R.Puig⁽²⁾, A. Soler⁽¹⁾, A. Avila⁽²⁾

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

⁽²⁾ Centre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals (CREAF). Universitat Autònoma de Barcelona. 08193. Bellaterra. Spain.

Introducción

Con el objetivo de determinar y cuantificar las fuentes del S atmosférico que son introducidas en el ciclo hidrogeológico, se ha analizado la composición química de los iones principales y la composición isotópica del S del SO_4^{2-} de la precipitación y la trascolación en un bosque de *Pinus sylvestris* situado a 6.2 Km de la central térmica de Cercs (CTC) en el Berguedà, así como la composición isotópica de las emisiones de SO_x que son emitidas por la chimenea de esta Térmica. El sector de estudio se encuentra en una comarca fundamentalmente agrícola, con una importante masa forestal. Las precipitaciones son las típicas de un clima húmedo mediterráneo, con una precipitación media anual de 900 mm/año.

La central térmica de Cercs empezó a operar en 1971. En 1985-1986 debido al fuerte impacto negativo de las emisiones que esta tenía sobre los bosques cercanos, judicialmente se obligo a la Central a reducir las emisiones de azufre mediante la instalación de filtros electrostáticos y la utilización de carbón con bajo contenido en azufre (< 2 % S). La aplicación de estas medidas redujo al 50% las emisiones de SO_x y en más de un 70% la emisión de partículas de sulfato. A pesar de que el impacto de las emisiones de S ha sido evaluado en los bosques vecinos a la Central Térmica a partir de un estudio del contenido de S en hojas de pino silvestre (Ferrés, 1986), no se conoce cual es el impacto de las emisiones de SO_x en los suelos de los bosques vecinos y en el ciclo hidrogeológico.

Se han recolectado muestras de agua de lluvia de deposición global y trascolación, con una periodicidad semanal, durante el periodo comprendido entre marzo de 2000 y agosto de 2001. También se han recolectado dos muestras directamente de la emisión de SO_x de la chimenea de la central, mediante una sonda isocinética con un prefiltro para captar las partículas sólidas y un tren de muestreo con una trampa de H_2O_2 para oxidar las distintas especies de azufre a SO_4^{2-} . En todas las muestras se ha analizado la composición química en elementos mayoritarios y la composición isotópica del azufre del sulfato disuelto.

Las aguas de trascolación muestran concentraciones más elevadas en sulfato que las de deposición global, poniendo de manifiesto que la cubierta forestal ejerce un importante efecto de filtro de la deposición seca.

La composición isotópica de las emisiones de SO_x de la térmica muestra valores bajos ($\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} = -2.75 \text{‰}$, $n = 2$), coherentes con los encontrados por otros autores en las emisiones de otras centrales térmicas (Querol, et al. 2002). La $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ de la lluvia presenta los valores más elevados en muestras de deposición global correspondientes a épocas de bajo funcionamiento de la central ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} = +3.62 \pm 0.5 \text{‰}$), mientras que presenta valores ligeramente inferiores ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} = +2.60 \pm 0.2 \text{‰}$) en los periodos de funcionamiento más intenso. Estos valores más bajos, son el resultado de la influencia de las emisiones de SO_x de la chimenea, de señal isotópica mucho más baja ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} = -2.75 \text{‰}$). Acorde con una entrada de deposición seca acumulada en la cubierta de los árboles, la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ de las muestras de trascolación es inferior a la de las muestras de precipitación ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} = +0.2 \pm 0.2 \text{‰}$). Los valores altos de la $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$

de la precipitación en los periodos en que la Central no estuvo operativa son parecidos a los descritos por otros autores como fondo para zonas con un impacto antropogénico bajo (Herut et al., 1995; Otero y Soler, 2002; Querol et al., 2000).

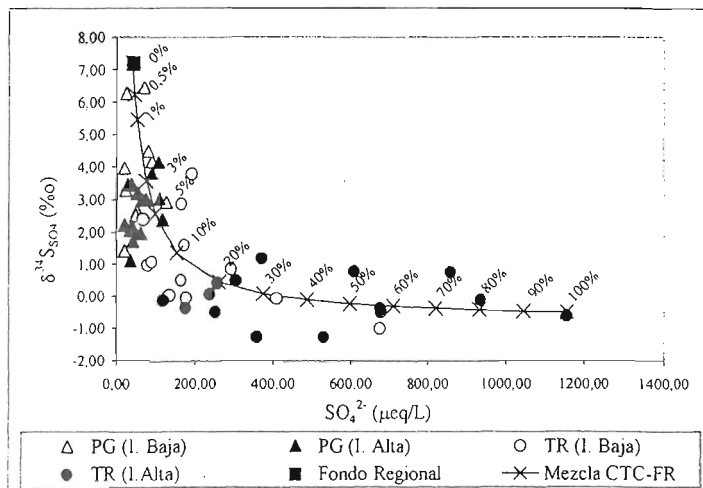


Fig. 1.- Diagrama $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ versus $[\text{SO}_4^{2-}]$ de la precipitación global (PG) y la trascalación (TR) en épocas de alta y baja intensidad (I) de producción. La línea representa el modelo de mezcla entre el valor de fondo regional -FR- ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = +7,2\text{‰}$ y $40 \mu\text{eq/L}$) y la emisión de SO_2 de la Central Térmica -CTC- ($\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = -2,7 \text{‰}$ y 2670 mg/m^3), según las consideraciones del texto. Los números indican la contribución de sulfato de la Térmica según el modelo.

Considerando un factor de limpieza "scavenging" de 1500 (Galloway et al., 1993), una tasa de oxidación del SO_2 del 4%/hora (Querol et al., 2000), un fraccionamiento $\text{SO}_4\text{-SO}_2$ de +2.2‰ (Querol et al., 2000), una distancia entre la CTC y la parcela de estudio de 6,2 km y una velocidad media de los vientos de 6 km/h, el modelo de intercambio isotópico indica que la contribución de SO_4 de la Central Térmica es inferior al 6% para la precipitación global y entre un 5 y el 100% para la trascalación (fig. 1).

Conclusiones

La geoquímica isotópica del azufre, ha permitido determinar el aporte de sulfato procedente de la Central Térmica de Cercs a partir de la lluvia y de la deposición seca, así como el papel que juega la cubierta forestal como filtro de la deposición seca, y por tanto como amplificador del aporte de sulfato a los suelos y al ciclo hidrogeológico del sector.

Agradecimientos

Este estudio ha sido financiado por el proyecto CICYT proyecto HID-99-0498 del Ministerio de Ciencia y Tecnología Español, y por el proyecto SGR01-00073 de la Generalitat de Catalunya. Queremos agradecer la colaboración de la Direcció General de Qualitat Ambiental del Departament de Medi Ambient de la Generalitat de Catalunya.

Referencias:

- Ferrés, L. (1986) Orsis, 2, 97-102.
 Galloway, J.N., Savoie, D.L., Keene, W.C. and Prospero, J.M. (1993). At. Env. 27: 235-250.
 Herut, B., Spiro, B., Tarinsky, A. y Katz, A. (1995).- At. Env., 29 (7): 851-857.
 Otero, N. y Soler, A. (2002).- Water Research, 36, 3989-4000.
 Querol, X., Alastuey, A., Chaves, A., Spiro, B., Plana, F. y Lopez-Soler, A. (2000).- At. Env 32: 333-345.

COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL VAPOR DE AGUA ATMOSFÉRICA EN LA VERTIENTE NOROESTE DE SIERRA NEVADA (ESPAÑA). RELACIÓN CON LA HUMEDAD RELATIVA Y LA TEMPERATURA.

J. Raya, A. Delgado y E. Reyes.

Laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables. Dpto. Ciencias de la Tierra y Química Ambiental. Estación Experimental del Zaidín (CSIC). Granada (España).

e-mail: jraya@eez.csic.es.

Existen pocos trabajos a escala mundial sobre la composición isotópica del vapor atmosférico. Cabe destacar los de Ehhalt (1974) y He y Smith (1999) quienes, con la ayuda de aeronaves, estudian perfiles altitudinales de la composición isotópica del vapor. Por otro lado, Craig y Gordon (1965), White y Gedzelman (1984), Yakir y Sternberg (2000) y He et al., (2001) realizaron sus estudios a nivel del suelo. Sin embargo, hasta la fecha no se tiene conocimiento de ningún artículo que estudie los gradientes de la composición isotópica del vapor de agua atmosférico a nivel del suelo a diferentes altitudes aprovechando las zonas montañosas.

El comportamiento del vapor atmosférico en las zonas más próximas a la superficie y su trazabilidad resulta un problema complejo de abordar. El propósito de este trabajo es aportar datos, hasta la fecha inéditos, que permitan conocer mejor el comportamiento de estas masas de humedad en ambientes de clima mediterráneo.

Este trabajo presenta datos preliminares de la composición isotópica del vapor de agua atmosférico en altitudes comprendidas entre los 0 m y los 3306 m s.n.m.. En concreto, se han tomado muestras desde la playa de Motril hasta el pico del Veleta (Granada), en el periodo comprendido entre Junio de 2000 hasta Septiembre de 2002, con una periodicidad de dos meses. Los datos isotópicos guardan una relación muy estrecha con la humedad relativa y, en menor medida, con la temperatura del aire (Fig. 1 y 2).

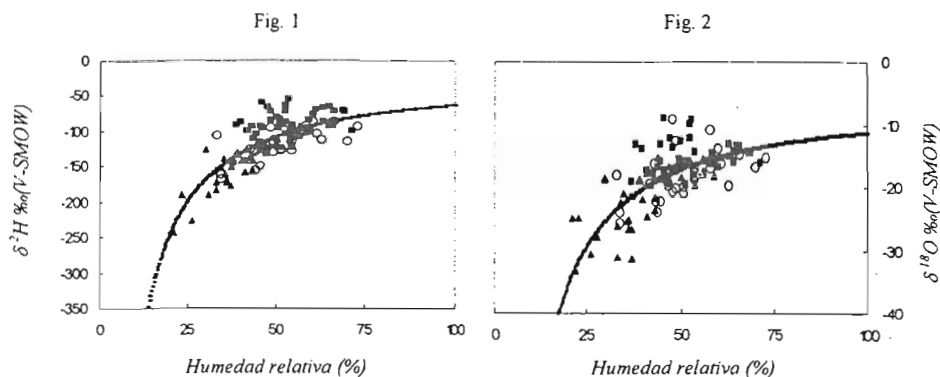


Fig. 1 y 2 representan la composición isotópica del hidrógeno y del oxígeno frente a la humedad relativa del aire. Los datos representados en forma de cuadrados, círculos vacíos y triángulos corresponden a las muestras recogidas entre los 0-800, 670-2200 y 2200-3306 m s.n.m. respectivamente.

Los diferentes parámetros se relacionan entre si a partir de una sencilla ecuación inversa, donde tenemos como variable dependiente la composición isotópica (δ en ‰ frente a V-

SMOW), y como variable independiente la humedad relativa del aire en el momento del muestreo.

$$\delta^2H = \left(a - \frac{b}{h}\right) \text{ y } \delta^{18}O = \left(a - \frac{b}{h}\right). \text{ Donde } h \text{ es la humedad relativa del aire en \%}.$$

En este caso concreto la ecuación de todos los valores isotópicos analizados desde los 0 m hasta los 3306 m s.n.m. sería el siguiente:

$$\delta^2H = \left[(-19,5 \pm 7,0) - \left(\frac{4419 \pm 308}{h}\right)\right]. \text{ Con } R=0,798 \text{ y } R^2=0,637.$$

$$\delta^{18}O = \left[(-5,3 \pm 1,2) - \left(\frac{597 \pm 53}{h}\right)\right]. \text{ Con } R=0,729 \text{ y } R^2=0,531.$$

Si consideramos ambos parámetros, temperatura y humedad relativa, se obtienen ecuaciones algo más significativas:

$$\delta^2H = (-244,8 \pm 8,6) + (2,187 \pm 0,167)h + (1,338 \pm 0,225)T. \text{ Con } R=0,818 \text{ y } R^2=0,669.$$

$$\delta^{18}O = (-34,2 \pm 1,5) + (0,266 \pm 0,029)h + (0,173 \pm 0,038)T. \text{ Con } R=0,724 \text{ y } R^2=0,525.$$

Donde h es la humedad relativa (%) y T la temperatura del aire (°C).

El vapor de agua atmosférica cerca de la superficie está influenciado, en primer lugar, por la evaporación directa del agua (tanto líquida como sólida) y por la humedad del suelo (Craig y Gordon, 1965). También está influenciada por la transpiración de la masa vegetal. Al contrario de lo que a priori se pueda pensar, y más aun en ambientes semiáridos con una orografía marcada, este vapor de agua no tiene porqué estar directamente en equilibrio isotópico con el agua local ya que, entre otras razones, existe una turbulencia en la C.L.P. (Capa Limite Planetaria) que hace que todo el vapor de agua en esta franja se removiera continuamente. Por otra parte, dado que la precipitación tiene valores más altos en δ^2H y $\delta^{18}O$ que el del vapor del cual se forma, el vapor que permanece en la atmósfera estará empobrecido en isótopos pesados. Por tanto, como el aire asciende bajo condiciones de saturación, sus valores de δ^2H y $\delta^{18}O$ decrecen simultáneamente con el contenido en vapor, de ahí las correlaciones que se observan en las figuras 1 y 2. En este contexto, se explica el decrecimiento tanto de los valores δ^2H y $\delta^{18}O$ del vapor de agua como de los valores de h a medida que aumenta la cota en Sierra Nevada y, obviamente, su correlación. Es importante señalar que esta correlación se acentúa debido a efectos orográficos. De forma simplificada, se puede decir que la vertiente noroeste de Sierra Nevada (en la falda del pico del Veleta, donde se ha realizado el muestreo) está situada en una posición a barlovento de los flujos generales de aire, lo que facilita un ascenso gradual del vapor de agua. De hecho, no todas las áreas estudiadas presentan una relación tan clara.

Referencias

- Craig, H. y Gordon, L. (1965). *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*, edited by E. Tongiorgi, pp. 9-130, Spoleto, Italy.
- Ehhalt, D.H. (1974). *NCAR-TN/STR-100*, 131 pp., Natl. Cent. for Atmos. Res., Boulder, Colorado.
- He, H, Lee X. y Smith R.S. (2001). *Journal of Geophysical Research*. vol. 106, n.d11, pp. 12183-12191.
- He, H. y Smith R. S. (1999). *Journal of Geophysical Research*, vol.104, n.d9, pp. 11657-11673.
- White, J. W. C., Gedzelman, S. D. (1984). *Journal of Geophysical Research*, vol. 89, n°. D3, pp. 4937-4939.
- Yakir, D. y Sternberg, L.S.L. (2000). *Oecologia*. 123, pp. 297-311.

COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL VAPOR DE AGUA ATMOSFÉRICA FRENTE A LA ALTITUD, EN UN CORTE TRANSVERSAL NORTE-SUR AL ESTE DE SIERRA NEVADA (ESPAÑA).

J. Raya, A. Delgado y E. Reyes.

Laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables. Dpto. Ciencias de la Tierra y Química Ambiental. Estación Experimental del Zaidín (CSIC). Granada (España).

Existen pocos trabajos acerca de la composición isotópica del exceso en deuterio (d) de las aguas meteóricas, en concreto, en el área mediterránea, podemos citar a Gat y Carmi (1970) y Gat et al. (1996) entre otros. Más escasos son aquellos relacionados con el vapor de agua atmosférica, pero no se tiene conocimiento de ninguno que trate sobre la composición isotópica ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, d) del vapor de agua en relación con la altitud a nivel del suelo.

Se han recogido muestras de vapor de agua atmosférica realizando una transversal N-S al Puerto de la Ragua. Esta gradación en altitud se ha comenzado desde los 1200 m s.n.m. (La Calahorra, Marquesado del Zenete) hasta una altitud máxima de 2000 m s.n.m. (Puerto de la Ragua), y desde ésta última hasta los 1000 m s.n.m. (Laroles, Alpujarras), dentro de las provincias de Granada y Almería. Cada muestreo se ha realizado a lo largo del mismo día, desde Mayo de 2001 hasta Septiembre de 2002. Se ha observado que no existe relación entre la composición isotópica ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$) del vapor de agua y la altitud (ver figura 1 para el $\delta^2\text{H}$). En cambio el exceso en deuterio frente a la proximidad del mar Mediterráneo presenta una ligera tendencia negativa (ver figura 2).

fig. 1

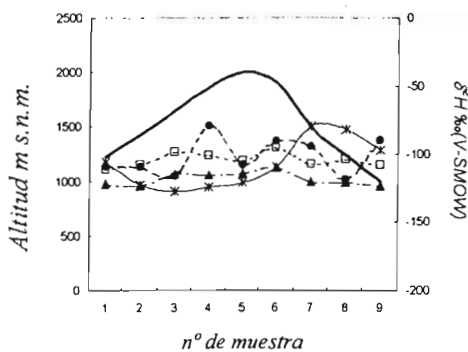


fig. 2

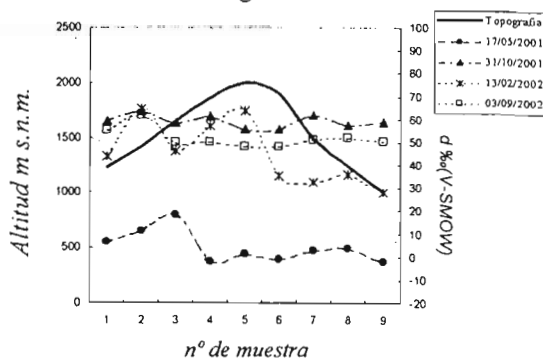


Fig. 1 y 2. Composición isotópica del hidrógeno y del exceso en deuterio frente a la altitud. La línea mas gruesa representa la topografía de la zona muestreada, las muestras se representan según fecha de muestreo.

El que no exista gradación de la composición isotópica del agua ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$) frente a la altitud se debe fundamentalmente a tres factores: transpiración de las plantas, orografía del terreno y posición geográfica:

El primero es debido a que en las dos vertientes existe una masa vegetal de cierta importancia, (principalmente tomillar nitrófilo, pinos (*Pinus pinaster* y *Pinus sylvestris*) y algunas encinas (*Quercus rotundifolia*), este último se puede encontrar hasta, aproximadamente, los 1600 m

de altitud. Sólo en las partes más bajas de las dos vertientes se encuentran algunos cultivos, principalmente almendros). En la transpiración no existe un fraccionamiento isotópico importante, ya que las plantas transpiran un vapor de agua con una composición isotópica muy próxima a la absorbida por las raíces (Zimmerman et al, 1967; Förstel, 1979; White, 1988). Por lo tanto, la masa vegetal va a producir un efecto "tamponador" de los valores isotópicos del vapor, tanto en el efecto estacional como en el de altitud.

El segundo motivo por el cual no se observa una gradación entre la composición isotópica del vapor de agua atmosférico y la altitud, es debida a la propia posición geográfica del muestreo ya que al haberse realizado al Este de la cadena montañosa de Sierra Nevada, los flujos de aire húmedo, procedentes, en general, del Atlántico, debido al efecto Coriolis, ya han sobrepasado diversas altitudes que provocaron diferentes expansiones y compresiones adiabáticas (efecto del tipo Föhn). Así, el aire de ambas vertientes del Puerto de la Ragua será seco, y muy similar si se considera la dirección general del flujo de aire, aproximadamente paralelo de las curvas de nivel. Todo esto es una simplificación, ya que también pueden influir las variaciones en la dirección del viento procedente del Mediterráneo, no obstante los cambios que esto podría ocasionar solo tendrían una importancia relativa, ya que el efecto global sería similar al descrito, es decir, la homogeneización isotópica del vapor de agua atmosférico en las dos vertientes.

El tercero es la propia orografía del terreno. En las dos vertientes existe un desnivel pronunciado, por lo que se propicia una escorrentía del agua bastante efectiva. Ésta va a producir que en los lugares de menor cota, se tenga una mezcla de aguas procedentes de la precipitación caída en ese lugar determinado, mas el agua que se desliza a través de la pendiente. Por tanto, la homogeneización isotópica del vapor va a ser efectiva por este motivo.

Lo que sí se observa es un ligero cambio en el exceso en deuterio en la vertiente Sur, que es menor que la de la vertiente Norte. El exceso en deuterio se expresa como $d\text{‰} = \delta^2\text{H} - 8\delta^{18}\text{O}$ (Dansgaard, 1964), donde $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ son las composiciones isotópicas en ‰ del vapor de agua atmosférico frente a V-SMOW. El exceso en deuterio es una herramienta muy importante en el estudio isotópico del agua, porque depende de las condiciones físicas del área fuente, oceánica o continental, reflejando las condiciones que prevalecen durante la evolución y la interacción o la mezcla de las masas de aire en su recorrido. Por lo tanto, los valores observados, más bajos en exceso en deuterio, en la vertiente Sur (Puerto de la Ragua-Alpujarras), van a estar influenciados por un vapor de agua procedente de la evaporación del mar Mediterráneo. Esta tendencia no depende de la altitud, sino que está condicionada por su cercanía al mar. Por lo tanto el exceso en deuterio será menor cuanto más próxima al mar se encuentre la zona muestreada.

Referencias:

- Dansgaard, W. (1964). *Tellus*. 16, pp. 436-468.
 Förstel, H. (1978). *Rad. And Environm. Biophys.* 15, pp 323-344.
 Gat, J.R. y Carmi, I. (1970). *Journal of Geophysical Research*. vol. 75, pp. 3039-3048.
 Gat, J.R.; Shemesh, A.; Tziperman, E.; Hecht, A.; Georgopulos, D. y Basturk, O. (1996). *Journal of Geophysical Research*. vol. 101, pp. 6441-6451.
 White, J.W.C. (1988). *Stable Isotopes in Ecological Research*. pp. 142-162.
 Zimmerman, U; Ehhalt, D.H. y Münnich (1967) *Isotopes in Hidrology. IAEA*. pp. 567-585.

PERFIL DE LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL VAPOR DE AGUA ATMOSFÉRICA EN SIERRA NEVADA (ESPAÑA): EFECTO ALTITUD

J. Raya, E. Reyes, A. Delgado y R. Núñez

Laboratorio de Biogeoquímica de Isótopos Estables. Dpto. Ciencias de la Tierra y Química Ambiental. Estación Experimental del Zaidín (CSIC). Granada (España).

Se ha analizado la composición isotópica del vapor de agua atmosférica en altitudes comprendidas entre los 0 m y los 3306 m s.n.m. (desde la playa de Motril hasta el pico del Veleta, sureste de la Península Ibérica) desde Junio de 2000 hasta Septiembre de 2002, con una periodicidad de dos meses. Se han encontrado gradientes isotópicos relacionados con la altitud (ver figuras 1 y 2). Aunque la tendencia general y esperada es la disminución en los isótopos pesados con la altitud, existen otros factores que pueden modificar dicha tendencia, por ejemplo: la orografía, el porcentaje de biomasa y los usos agrícolas condicionan tres tendencias claramente diferenciadas:

1° (0-800 m s.n.m.)¹:

$$\delta^2\text{H} = -83,6 - 42A \quad R=0,842; R^2=0,730 \quad [1]$$

$$\delta^{18}\text{O} = -13,9 - 5A \quad R=0,871; R^2=0,747 \quad [2]$$

2° (670-2200 m s.n.m.):

$$\delta^2\text{H} = -101,5 - 13A \quad R=0,860; R^2=0,752 \quad [3]$$

$$\delta^{18}\text{O} = -16,0 - 2A \quad R=0,850; R^2=0,736 \quad [4]$$

3° (2200-3306 m s.n.m.):

$$\delta^2\text{H} = 71,8 - 89A \quad R=0,929; R^2=0,870 \quad [5]$$

$$\delta^{18}\text{O} = 6,8 - 13A \quad R=0,920; R^2=0,849 \quad [6]$$

Donde: $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ se dan en ‰ frente a V-SMOW; A es la altitud sobre el nivel del mar en miles de metros.

Las ecuaciones [1 a 6] se han calculado a partir de ecuaciones diarias correspondientes a cada uno de los muestreos.

La composición isotópica del vapor de agua a nivel superficial está estrechamente relacionada con los valores de la humedad del suelo y, por tanto, con el agua de precipitación. Los isótopos pesados condensan más rápidamente por su menor presión de vapor, de modo que la cantidad de deuterio y de ^{18}O en el vapor remanente decrece paulatinamente conforme aumenta la altura (Dansgaard, 1953). Por otra parte, se producen mezclas del vapor atmosférico en la vertical especialmente relevantes dentro de la Capa Límite Planetaria, sobre todo durante el día, cuando la convección turbulenta es más activa debido al calentamiento de la superficie. El efecto que produce esta mezcla es la reducción del gradiente vertical de la composición isotópica, decreciendo los valores de $\delta^2\text{H}$ y de $\delta^{18}\text{O}$ cerca de la superficie. Esto conduce a una composición isotópica más empobrecida en isótopos pesados que la que correspondería con la evaporación directa de la humedad del suelo.

¹ Se incluye hasta los 800 m en el primer intervalo porque éste corresponde a un muestreo en días diferentes en los que se realizaron los de Sierra Nevada (*sensu stricto*). Además de que no están exactamente localizados en la misma vertiente (ladera del Veleta)

Fig. 1

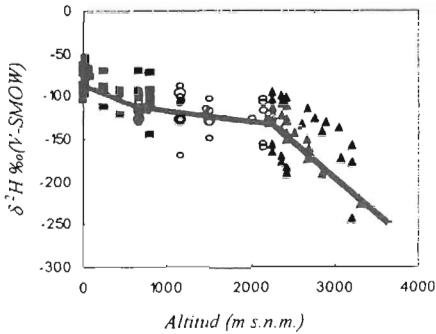


Fig. 2

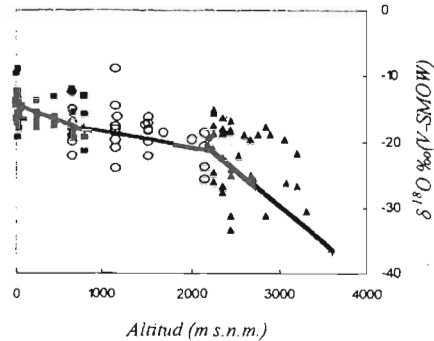


Fig. 1 y 2 representan la composición isotópica del hidrógeno y del oxígeno frente a la altitud. Las franjas de altitud 1ª, 2ª y 3ª están representadas en forma de cuadros, círculos y triángulos respectivamente.

La primera y la segunda franja de altitud presentan pendientes menos pronunciadas, que posiblemente pueden ser explicadas debido a la transpiración de la masa vegetal de la zona. Durante la transpiración de las plantas no existe un fraccionamiento isotópico demasiado importante del agua que absorben las raíces, ya que aunque las hojas están enriquecidas en isótopos pesados (^{18}O , ^2H), el agua que pasa a través de ellas es muchísimo mayor, del orden de 10-50 veces la cantidad retenida dentro de estas (Zimmerman et al, 1967; Moreira et al., 1997; Yakir y Sternberg, 2000). Sólo cuando la cantidad de lluvia es importante (aguas más negativas debido al efecto cantidad) se produce una recarga eficaz del acuífero y del agua de la zona vadosa que alimenta a las raíces de los árboles. Por tanto, en épocas secas junto a los valores relativamente positivos de las lluvias estivales podemos tener fuentes relativamente negativas procedentes de la transpiración de los árboles. Lo que explica el efecto "perturbador" de la biomasa vegetal, factor que es suficientemente relevante hasta los 2200 m de altitud. Por el contrario, la pendiente obtenida en el tramo entre la costa y los 800 m s.n.m. es algo más alta, debido al efecto del vapor de agua atmosférico con el agua marina.

En el tramo tercero, correspondiente a las cotas más altas, se observan pendientes mayores. La causa principal se debe a que, con la altura, la atmósfera va perdiendo capacidad de retener agua, se producen condensaciones y el vapor residual quedará empobrecido en ^2H , ^{18}O .

Referencias

- Dansgaard, W. (1953). *Tellus* (16)5:461-469.
 Moreira, M.Z.; Sternberg, L.S.L.; Martinelli, L.A.; Victoria, R.L; Barbosa, E.M.; Borates, C.M.; Nepstads, A.C. (1997). *Global Change Biology* 3, pp.439-450.
 Yakir, D. y Sternberg, L.S.L. (2000). *Oecologia* 123, pp. 297-311.
 Zimmerman, U; Ehhalt, D.H. y Münnich (1967) *Isotopes in Hidrology. IAEA*. pp. 567-585.

CARACTERIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE LA ATMÓSFERA DE OVIEDO Y DE GIJÓN.

I. Rodríguez y C. Marcos

Dpto. Geología, Fac. Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n . 33005 Oviedo

En este trabajo se presentan las investigaciones llevadas a cabo sobre las partículas de la atmósfera de Oviedo y Gijón (Asturias) con el objeto de caracterizarlas y evaluar la calidad del aire que respiran sus ciudadanos.

Con la caracterización mineralógica se pretendió establecer su identidad y composición. Las técnicas utilizadas han sido: Difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microsonda electrónica. Para la primera se han utilizado las partículas obtenidas mediante sedimentación sobre una superficie plana, a no más de 10 m de altura respecto del suelo, en distintas calles de Gijón y las captadas a través de captadores de medio volumen de las estaciones automáticas de medio ambiente de la Consejería de Medio Ambiente del Principado de Asturias ubicadas en la ciudad de Oviedo. Para el microscopio electrónico se emplearon las partículas captadas con los captadores de alto volumen en las estaciones automáticas ubicadas en Oviedo y Gijón. Para la tercera técnica se emplearon las partículas obtenidas por sedimentación en ambas ciudades.

Con las concentraciones de los contaminantes (SO_2 , NO , NO_2 , PM_{10} , CO , ruido) analizados en el 2002 en las estaciones automáticas de Oviedo y de Gijón se ha realizado un tratamiento estadístico, calculando el promedio diario y mensual, máximos y mínimos diarios y mensuales, así como los intervalos horarios y diarios para las que se registra una mayor concentración de material particulado. A partir de dichos valores se ha realizado una evaluación medio ambiental considerando los valores límite para las PM_{10} (promedio anual de $44,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ según la Directiva 1999/30/CE de la Unión Europea) y el PST (anual de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ según las Directivas 80/779/CEE y 89/427/CE).

En la determinación de la procedencia y origen se han tenido en cuenta diferentes factores como: Geología, tipo de suelo, obras civiles, actividades industriales, calefacciones, meteorología, acción del tráfico rodado, etc.

Las fases de origen natural identificadas en las partículas de la atmósfera de Oviedo son: Cuarzo, calcita, yeso, dolomita, halita, hematites, wollastonita, moscovita, feldspatos, silicatos de calcio (Ca_2SiO_4), y mascagnita. También se han identificado partículas de origen antrópico compuestas por silicatos y aluminosilicatos, óxidos de hierro, carbonosas y/o orgánicas, muchas de ellas con forma esférica; muchas de estas partículas de origen antrópico también pueden contener nitrógeno.

Las fases identificadas en las partículas de la atmósfera de Gijón son las mismas que en Oviedo; la mascagnita no ha sido detectada como tal debido a que su concentración es muy baja como para ser detectada por rayos X y el nitrógeno no es detectado con el microscopio electrónico. Además en esta ciudad se ha identificado también cloruro potásico.

En relación a la concentración del PST medido en dos estaciones de Oviedo (Palacio de los Deportes y Purificación Tomás) cabe decir que no se ha sobrepasado el valor límite, el promedio mensual más elevado se sitúa en los meses de invierno. El PST más elevado a nivel horario coincide con horas punta en Palacio de los Deportes, próxima a una autopista, y es variable en Purificación Tomás, zona elegida como "fondo" en un principio. El PST ha aumentado un 4% y un 10% en Palacio de los Deportes y Purificación Tomás, respectivamente, frente al registrado durante el periodo comprendido desde septiembre de

2000 a agosto de 2001. La causa puede achacarse a la elevada construcción de viviendas que existe actualmente en la ciudad.

La correlación entre las partículas y los otros contaminantes puede darse tanto con el SO_2 , como con los óxidos de nitrógeno y algo menos con el monóxido de carbono. Todo es lógico teniendo en cuenta que con este tamaño ($<10\mu\text{m}$) existen menos partículas de origen natural que con el PST, y al ser una zona de tráfico moderado aparecen más partículas tipo sulfato y carbonosas y/o nitrogenadas de origen antrópico.

Respecto a las PM_{10} hay que señalar que en la estación de Plaza de Toros, la única actualmente de las de Oviedo en la que se registran las partículas inferiores a $10\mu\text{m}$, se ha superado el valor límite promedio anual durante el 2002, al igual que en las de Gijón, consideradas en este estudio. En estas estaciones el valor promedio mensual más elevado se registra en los meses de invierno. El valor más elevado a nivel horario en la Plaza de Toros es de 11 a 15 horas, coincidiendo con las horas de más tráfico en esa zona, es variable en Avda. de Castilla y de 20 a 22 horas en Avda. de la Constitución.

La concentración promedio anual de las PM_{10} de la estación de medio ambiente de la Avda. de la Constitución no ha experimentado apenas cambio alguno en relación a años anteriores (aproximadamente $50\mu\text{g}/\text{m}^3$), mientras que en la Avda. de Castilla ha disminuido casi un 20% respecto al año 2001 ($57\mu\text{g}/\text{m}^3$) y un 15% respecto a los últimos cuatro años ($61\mu\text{g}/\text{m}^3$). En la estación de Plaza de Toros de Oviedo no se puede hacer comparación porque no hay datos anteriores de partículas PM_{10} .

En cuanto a la correlación entre PM_{10} y resto de contaminantes analizados, se ha comprobado que la mejor es con los óxidos de nitrógeno, aunque también adquiere importancia el monóxido de carbono y el dióxido de azufre, por lo que partículas como el yeso con tamaño inferior a $10\mu\text{m}$ pueden tener un origen antrópico y las constituidas por N, C, O e H, serían originadas por reacciones en la atmósfera.

Finalmente, hay que señalar que la central Térmica de Soto de Ribera, situada a unos 5 Km al sur de Oviedo, apenas tiene influencia en la ciudad, sólo en el caso de que los vientos fuesen de componente Sur podría apreciarse su efecto, hecho que se da en pocas ocasiones en esta ciudad, ya que durante el año 2002 la componente predominante de los vientos fue de dirección NE-SO.

Dada la ubicación de la central Térmica de Aboño y la fábrica de cementos de Tudela de Veguín, en el valle de Aboño, a unos 8 Km de Gijón, y la dirección predominante de los vientos, NNE-S, se puede decir que su influencia sobre la ciudad normalmente es escasa, alcanzando más importancia cuando la dirección de los vientos tiene componente NO.

ESTUDIO DE LA ESPECIACIÓN QUÍMICA DEL AGUA DE RÍO TINTO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN: IMPLICACIONES EN ASTROBIOLOGÍA

F. Rull¹, A. Sanz^{1,2}, A. Sansano¹, J. Gómez Elvira²

¹Unidad Asociada al Centro de Astrobiología INTA-CSIC. Universidad de Valladolid

²Centro de Astrobiología INTA-CSIC, Madrid

La importancia que el ambiente geoquímico del Río Tinto posee, como laboratorio natural, para el estudio del desarrollo de formas extremas de vida y por tanto, para el estudio de posibles formas de vida extraterrestre ha sido ampliamente reconocida por la comunidad científica internacional.

El análisis composicional de las diferentes etapas del río y su dependencia con factores, como temperatura, pH, concentración de oxígeno, etcétera, resultan de gran importancia para la comprensión de los fenómenos biogénicos que se producen en su seno (Fig.1)

Dentro del Centro de Astrobiología se viene trabajando en el desarrollo de un complejo sistema instrumental que permita el estudio in-situ de las diferentes variables hidrogeoquímicas del río. Este sistema instrumental se aloja en un pequeño submarino robotizado y comprenderá en el futuro la inclusión de una sonda Raman con la que se pretenden identificar las distintas especies químicas en el río y establecer con una cierta precisión su composición relativa.

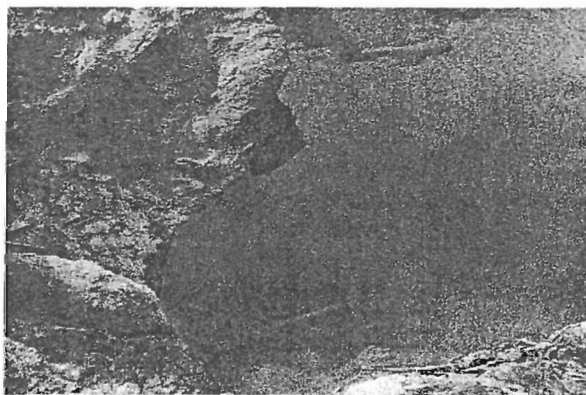


Figura.1 Aspecto del Río Tinto cerca de su nacimiento

Previo a este desarrollo instrumental espectroscópico es necesario el estudio en laboratorio de las diversas especies químicas del sistema $H_2O-SO_4H_2-FeSO_4$, su cuantificación, el establecimiento de las constantes de equilibrio espectroscópicas y el estudio de su dependencia, sobre todo, con la temperatura.

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos sobre los sistemas $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_4\text{H}_2$ y $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_4\text{H}_2-\text{FeSO}_4$ mediante experimentos realizados con un cabezal Raman similar al que será empleado en el estudio in-situ, en la configuración a 180° y usando la longitud de onda a 632.8nm como excitatriz.

A partir de los espectros se han podido identificar las especies HSO_4^- y SO_4^{2-} así como, la interacción $\text{HSO}_4^- \dots \text{H}_3\text{O}^+$ y $\text{SO}_4^{2-} \dots \text{H}_3\text{O}^+$ (Ikawa et al (1977), Malinowski et al (1984)). También se ha podido identificar el par iónico $\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$.

Finalmente, a partir de un análisis de deconvolución y ajuste por componentes del perfil de las bandas, se han establecido las constantes de asociación espectroscópicas en el rango de detección espectral de cada una de las especies.

Con estos datos, se han analizado algunas muestras reales del agua de Río Tinto donde se han podido identificar la mayor parte de las mencionadas especies y estimado su concentración relativa a partir de las constantes de asociación espectroscópicas.

Se discuten finalmente, en este trabajo, las ventajas, las limitaciones y las posibilidades futuras de esta metodología de análisis in-situ mediante espectroscopia Raman en ambientes extremos como el del Río Tinto.

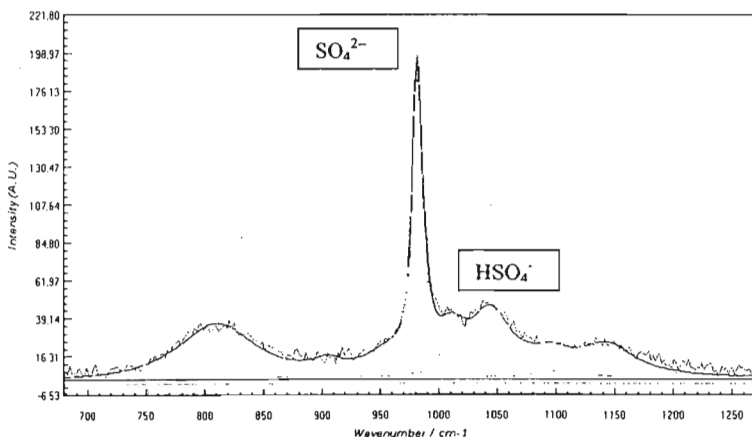


Figura 2. Espectro Raman del agua de Río Tinto en su tramo superior ($\text{pH} \sim 2$). Se aprecian las especies HSO_4^- y SO_4^{2-} . También se aprecian diversos tipos de especies asociadas por interacción iónica (pares iónicos)

Referencias

- Ikawa S., Yamada M. y Kimura M., (1977), J. Raman Spectrosc. 6, 89-91
 Malinowski E.R., Cox R.A. y Haldna U.L. (1984), Anal. Chem. 56, 778-781

LOS DRENAJES ÁCIDOS DE MINA Y SU AFECCIÓN A LA RED FLUVIAL EN LA CUENCA DEL RÍO ODIEL, FAJA PIRÍTICA IBÉRICA, HUELVA: ESTUDIO PRELIMINAR.

J. Sánchez España, E. López Pamo, O. Aduvire Pataca, E. Santofimia

Instituto Geológico y Minero de España, Ríos Rosas 23, 28003 Madrid

Los drenajes ácidos de mina (*Acid Mine Drainage*, AMD) constituyen hoy en día el principal problema medioambiental asociado a la minería. Estos drenajes se originan al darse condiciones favorables (presencia de oxígeno y agua) para las reacciones de oxidación de los sulfuros de hierro, especialmente piritita, con la subsiguiente acidificación y puesta en solución de sulfato y metales (Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Pb, Cd, As) en concentraciones lo suficientemente elevadas como para degradar irreversiblemente ecosistemas completos y originar la desaparición de muchas formas de vida animal y vegetal [3].

Un ejemplo extremo de este problema lo constituyen los drenajes ácidos de mina procedentes de las explotaciones de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) y su consiguiente descarga de sulfato, metales y acidez a la red fluvial del río Odiel. Los focos generadores de estas aguas corrosivas son múltiples e incluyen, cortas y galerías parcialmente inundadas, escombreras, balsas de lodos, etc. La magnitud y extensión superficial de las áreas mineras situadas en la cuenca del Odiel, que incluyen algunas de las más grandes e históricas de la FPI (Corta Atalaya, Tharsis, La Zarza, Sotiel, San Telmo) y otras muchas de tamaño medio (Lomero-Poyatos, San Miguel, Cueva de la Mora, Monte Romero, Aguas Teñidas, Concepción, San Platón, etc.) provocan no sólo un fuerte impacto visual en el entorno, sino también un drástico empeoramiento de la calidad hidroquímica de un gran número de arroyos y afluentes tributarios del río Odiel, y en último término, conduce a la práctica desaparición de formas de vida en gran parte de su curso fluvial. El régimen hídrico de la zona, muy discontinuo (casi torrencial) y de gran variabilidad intra- e inter-anual dificulta el estudio de estos fenómenos.

El IGME ha iniciado recientemente un proyecto centrado en el estudio de la calidad del agua en la cuenca del Odiel y su afección por los drenajes ácidos de mina, incluyendo los siguientes objetivos: (1) caracterización físico-química de los diferentes drenajes de mina en origen y su evolución en función de factores geológicos, mineralógicos e hidrológicos; (2) evolución temporal (estacionalidad) del quimismo de los drenajes de mina en función de factores climáticos; (3) procesos generadores de los drenajes de mina y su evolución; (4) estudio de los mecanismos de atenuación natural; (5) cartografía hidrogeoquímica a escala de cuenca delimitando la calidad en los distintos tramos del río Odiel y su red fluvial. Un objetivo aplicado y complementario a estos últimos será el diseño, construcción y monitorización de un sistema de tratamiento pasivo a escala piloto.

Se está procediendo a la determinación *in situ* de las características físico-químicas de estos drenajes con instrumentación portátil (pHmetro, conductímetro, Ehmetro, etc.), además de medida de caudales por métodos convencionales, y a un muestreo sistemático de aguas naturales, aguas ácidas de mina, sedimentos de arroyos, costras ferruginosas y precipitados coloidales, y su consiguiente análisis en laboratorio (ICP-MS, ICP-AES, FRX, DRX). Las características físico-químicas de las aguas de mina varían en función de la naturaleza mineralógica y geológica del foco emisor, evolucionando aguas abajo desde su salida de mina debido a procesos de oxigenación, dilución por aportes de aguas limpias, formación de oxihidróxidos coloidales de Fe y Al, decantación de estas partículas en suspensión en embalses y

remansos, etc. [3]. La infiltración de agua de lluvia en las escombreras (ej., Corta Atalaya, Filón Norte, San Telmo, San Miguel, etc.) provoca la lixiviación de los sulfuros metálicos y su consiguiente descarga mediante rezumes difusos o canalizados de agua ácida en su base, de naturaleza anóxica, pH 1,8-2,3, Eh 420-550 mV, temperaturas de 20-23 °C, y conductividades de hasta 17.000 μS que sugieren una intensa carga de sulfato y metales en disolución.

Las salidas de agua ácida en bocamina de galerías y pozos también presentan variaciones entre minas, desde aguas totalmente anóxicas y de tono verdoso con aparente predominio de ión ferroso Fe^{2+} sobre el hierro total (ej., La Poderosa, Aguas Teñidas, Angostura), hasta los drenajes parcialmente oxigenados (OD~70-80%), color amarillento a rojizo con aparente predominio del ión férrico Fe^{3+} (ej., Lomero-Poyatos, La Zarza, Tinto y Santa Rosa). Aguas abajo y mediante los procesos naturales arriba descritos, al elevarse el pH de estas aguas a valores cercanos a 3, se producen precipitados coloidales rojizos, principalmente oxi-hidróxidos de hierro. A valores de pH cercanos a 5, los precipitados formados son de color blanquecino y consisten probablemente en oxi-hidróxidos de aluminio. En la confluencia de las aguas ácidas con aguas limpias se reproduce a menudo este fenómeno a escala decimétrica, con la aparición de espectaculares zonaciones que reflejan la precipitación de las principales fases minerales (oxi-hidróxidos de Fe y Al) en función del aumento gradual del pH. Esta zonación llega a observarse en las gravas aluviales, donde también se observan cementaciones ferruginosas que atestiguan la continuidad en el tiempo de estos fenómenos.

No obstante, la homogeneidad y estabilidad del pH en muchos cursos afectados por AMD sugiere la amortiguación y/o estabilización del pH por parte de bacterias catalizadoras de la oxidación del ión Fe^{2+} a Fe^{3+} (del tipo *Thiobacillus ferrooxidans*) que podrían estar jugando un papel decisivo en el equilibrio de estos sistemas [1, 2].

En los cursos de algunos drenajes ácidos (ej., Corta Atalaya, Tharsis) se observan unas llamativas formaciones laminares con morfologías pseudoestromatolíticas donde podría estar dándose la fijación bioinducida de oxi-hidroxisulfatos de hierro por parte de microorganismos. De hecho, se ha constatado la presencia de distintos tipos de algas adaptadas a este medio hostil, de características semejantes a las descritas en el río Tinto [1].

Por otra parte, tras prolongados periodos de estiaje, la evaporación paulatina de aguas ácidas en zonas próximas a las salidas de mina provoca la precipitación de sulfatos de Fe y otros metales (p. ej., melanterita) que constituyen un eficaz almacenamiento temporal de sulfato, metales y acidez, de disponibilidad inmediata al disolverse tras las primeras lluvias del otoño. Con respecto a los metales, mientras Mn y Zn permanecen normalmente en disolución (p.ej., 600 mg/l Mn y 122 mg/l Zn en el agua de la corta de San Telmo), otros como el As o el Pb presentan una fuerte tendencia a coprecipitar o ser adsorbidos sobre las superficies de coloides (p.ej., geles de oxi-hidróxidos con hasta 870 ppm de As en el barranco Bordallo). El estudio difractométrico y mineralógico de estos minerales y el empleo de modelos de especiación geoquímica (OTIS, OTEQ, PHREEQ) permitirán comprender la cinética hidrogeoquímica de la interacción entre las aguas ácidas de mina y el medio físico.

Referencias

- (1) Fernández R., D. et al. (2002). 33rd LPS Conference, 11-15 March, Houston, TX, doc. 1226.pdf.
- (2) Mills, A. (1999) Reviews in Econ. Geol., 6A: 125-132.
- (3) Nordstrom, A., y Alpers, C.N. (1999). Reviews in Econ. Geol., 6A: 133-160.

ANÁLISIS MINERALÓGICO Y GEOQUÍMICO DE SEDIMENTOS DE LA LAGUNA DE ZOÑAR (CÓRDOBA): IMPLICACIONES PALEOAMBIENTALES

B. L. Valero-Garcés⁽¹⁾, M.P Mata⁽²⁾, A. Navas⁽³⁾, A. Delgado-Huertas⁽⁴⁾, J. Machín⁽³⁾, P. González-Sampérez⁽⁵⁾, Martín Puertas, C.⁽²⁾ y A. González-Barrios⁽⁶⁾

¹ Instituto Pirenaico de Ecología- CSIC, Apdo 202, E-50080 Zaragoza. ² EEAD-CSIC, Apdo 202, E-50080 Zaragoza, ³ Dpt. Geología. Univ. Cadiz, 11500 Puerto Real (Cádiz). ⁴ EEZ- CSIC, Granada. ⁵ Terrestrial Ecology Laboratory, University Paul Sabatier, Toulouse, France. ⁶ Univ. Córdoba, Córdoba, Spain.

La laguna de Zoñar (37° 29' 00" N, 4° 41' 22" W, 300 m a.s.l.) es el lago más profundo (hasta 14 m) y grande (37 Ha de superficie) de los 10 lagos que pertenecen a los humedales del Sur de Córdoba. Las aguas son salinas, alcalinas y dominadas por Cl⁻ y Na⁺. Muestra estratificación de las aguas entre mayo y septiembre con una termoclina en torno a los 4 m de profundidad. El origen de la laguna de Zoñar es debido a actividad kárstica y diapirica (Fernández-Delgado et al, 1984; Moya, 1984). Su forma alargada de dirección N45° - 50°E, indica un claro control tectónico. El clima de la zona es semi-húmedo teniendo unas precipitaciones anuales de 538 mm y una temperatura media de 16.1°C. Las características del lago de Zoñar muestran la potencialidad del análisis combinado sedimentológico-geoquímico-mineralógico y biológico como herramienta para descifrar la historia paleohidrológica y paleoambiental. Se han tomado varios sondeos en las zonas más profundas del lago, que han sido analizados con técnicas sedimentológicas, mineralógicas y geoquímicas. Se han analizado 70 muestras mediante microscopía óptica, difracción de rayos X, análisis químico de muestra total y microscopía electrónica de barrido. El análisis detallado de todos los componentes del sedimento es imprescindible a la hora de la interpretación final de la historia del lago y de datos químicos e isótopos estables (Schnurrenberger, 2003).

Con criterios sedimentológicos, se han diferenciado 4 unidades: **Unidad 1** (0-24 cm): compuesta de sedimentos marrones y grises; **Unidad 2** (24-59) compuesta de sedimentos laminados; **Unidad 3** (59-140 cm): compuesta de capas de escala decimétrica de sedimentos grises y marrones y **Unidad 4** (140-170 cm) compuesta de capas centimétricas de sedimentos grises y marrones. Los límites entre las 3 primeras capas superiores están definidos por la aparición de finas (<1 mm) laminaciones en la unidad 2 y entre la 3 y 4 está marcada por una superficie erosiva irregular.

Del estudio combinado de microscopía óptica, difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía electrónica de barrido, se deduce que los sedimentos tienen componentes clásticos, biogénicos y autigénicos. Entre los granos detriticos silicatados los más importantes son el cuarzo y los minerales de la arcilla junto con los feldespatos y los carbonatos (calcita). Entre los componentes biogénicos se han encontrado: materia orgánica terrestre y vegetal y partículas biogénicas (diatomeas, ostrácodos). Por último como componentes autigénicos más importantes están el yeso y la piritita pero siempre en pequeñas cantidades.

La sedimentación clástica en Zoñar es considerable, debido a la presencia de rocas fácilmente erosionables en la cuenca del Lago. En las partes centrales del lago, donde fue tomado el sondeo, la distribución granulométrica indica que las arcillas y los limos dominan el depósito clástico. Los componentes más abundantes son los granos de cuarzo de tamaño limo (<15% del total de la

muestra), subredondeados y los minerales de la arcilla (con valores hasta un 65%). El tercer componente clástico importante son los granos de calcita (valor promedio de 50%) y los feldespatos (siempre en proporciones <5%). En muchas ocasiones no es posible diferenciar entre granos de calcita clásticos y autigénicos. Todos los carbonatos encontrados en Zoñar son calcita, excepto para algunas de las muestras de la Unidad 2 donde se encontró aragonito y dolomita en pequeñas cantidades. Los cristales de calcita grandes, y subredondeados se suponen de origen clástico, son todos similares y se les supone la misma fuente. Los cristales autigénicos de calcita pueden ser euhédricos y algunas muestras caras cristalinas claras, y se ven en forma de grano de arroz o de romboedro. El tamaño es variable desde < 10 micras a 30 μm . Aunque el tamaño de grano puede variar, hay dos poblaciones dominantes, alrededor de 10 micras y de 30 μm . La mayor parte de los granos de calcita de tamaños ca. 10 micras, son posiblemente autigénicos cuando el lago se supersatura en calcita. En la unidad finamente laminada (2), los cristales de calcita menores de 10 micras son claramente autigénicos, en ocasiones forman capas formadas exclusivamente por calcita y no puede ser descartado un posible origen diagenético y/o mediado por bacterias (Talbot y Kelts, 1986; Mayayo et al., 2002). Con respecto a los componentes autigénicos, los sulfuros de Fe se han detectado en las láminas de colores oscuros. Su porcentaje es escaso y su determinación no se ha podido hacer mediante DRX. El yeso aparece sistemáticamente en muy pequeñas cantidades, siendo más abundante en la unidad 2. La composición química de los sedimentos muestra diferencias entre las unidades sedimentarias encontradas. El Al y el Fe son relativamente constantes en unidades 3 y 4 (Fe: 1-1.2 %; Al: 1.5-2.5 %), pero descienden en la unidad 2 (Fe: 0.5 %; Al: 0.7 %) y alcanzan sus valores más altos en la unidad 1. (Fe: 1.8 %; Al: 2.7 %). Si consideramos el Al como indicador del contenido en minerales de la arcilla, los valores altos de la unidad 1 se pueden considerar como un indicador de aportes fluviales. El Fe se puede considerar como indicador de la erosión del suelo, pero también puede estar en las arcillas o precipitar como coloides y óxidos.

La integración de estos datos, (descripción visual, tamaño de grano, composición mineralógica y geoquímica del sedimentos) ha permitido la descripción de 8 facies sedimentarias. La interpretación de los ambientes de depósito de estas facies y de otros indicadores biológicos (polen, diatomeas, ostrácodos), junto con datos históricos de usos del suelo y un marco cronológico basado en dataciones absolutas ^{137}Cs , ^{210}Pb y ^{14}C (Valero-Garcés et al, en prensa) ha permitido reconstruir la historia del lago desde el siglo XV y evaluar las implicaciones paleoclimáticas, paleohidrológicas y paleoambientales de este registro lacustre.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido realizado dentro del proyecto CICYT: REN2000-1136. Así mismo, agradecemos al Director de la reserva natural del Sur de Córdoba, por la ayuda durante la toma de muestras y los datos.

Referencias

- Fernández-Delgado, C.; Hernando, J y Fernández, J. (1981) *Oxyura*, 1, 61-70.
 Moya Mejias, J.L. (1984) *Oxyura*, 1: 21-41.
 Talbot, M.R. y Kelts, K (1986). *Geology*, 14, 912-916.
 Mayayo, M.J.; Luzón, A.; Mata, M.P.; Valero-Garcés, B.L.; González-Sampériz, P.; Navas, A.; Machín, J.; Delgado-Huertas, A. y González Barrios, A. (2002). III Congr. Limnología. P. 306.
 Valero-Garcés, B.; Navas, A., Mata, P; Delgado-Huertas, A. Machín, J.; González-Samperiz, A, Schwalb, M. Schnellmann; Bao, R. González-Barrios, A. (en prensa). In: *Limnogeology in Spain: an homage to Kerry Kelts, Valero-Garcés, Blas*, eds. Biblioteca del CSIC, Colección de Ciencias, 4., Madrid.

APLICACIÓN DE LA $\delta^{15}\text{N}$ Y LA $\delta^{18}\text{O}$ COMO TRAZADORES DE LA CONTAMINACIÓN AGRÍCOLA DE LAS AGUAS SUBTERRÁNEAS DE OSONA (NE ESPAÑA)

L. Vitoria^a, J. Serrano^b, A. Soler^a, A. Àvila^b

^aDpt. Cristalografía, Mineralogía i Dipòsits Minerals. Fac. Geologia, Univ. Barcelona, Barcelona, Spain

^bCentre de Recerca Ecològica i Aplicacions Forestals, Univ. Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Spain

La comarca de Osona (NE España) es una de las zonas clasificadas como *vulnerables por contaminación de nitratos por fuentes agrarias* por la directiva 91/767 de la Unión Europea. Esta comarca de 1263,8 km² existen más de 1000 granjas de cerdos, la mayor parte situadas en la parte central del área. En 1999, la población de ganadera estaba constituida por 927250 cerdos, 90024 vacas y 57391 ovejas. Esta actividad intensiva produce grandes cantidades de residuo, principalmente procedentes de las granjas de cerdos, una pequeña parte de este es procesado en plantas de tratamiento y el resto es vertido en los campos como fertilizante orgánico. Esta mala practica agraria da lugar a una contaminación difusa por nitratos en los acuíferos del area. La concentración de nitratos en las aguas puede llegar a 365 mg/L, la cual es siete veces superior a la máxima permitida para aguas de consumo. El uso adicional de fertilizantes sintéticos, también contribuye a la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas.

Se ha escogido un área de 31 km² para estudiar la hidrodinámica de las aguas, caracterizar la contaminación por nitratos, evaluar la contribución de cada fuente contaminante (e. fertilizantes sintéticos y purines) y identificar los procesos de fraccionamiento debidos a la volatilización de amonio, nitrificación y desnitrificación. Con este objetivo en Octubre del 2001 se recolectaron 38 muestras de agua subterránea en las que se analizo la química de elementos mayoritarios y la $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$.

Los resultados muestran una buena correlación entre cloruros y nitratos (fig. 1A), poniendo de manifiesto un mismo origen para estos elementos. Especialmente las líneas de isoconcentración se distribuyen de forma comparable mostrando una acumulación de nitratos y cloruros según el sentido de flujo. Como el cloruro es un ion conservativo, este puede ser usado para conocer los lugares en los que han realizado los vertidos más importantes i/o estudiar la hidrodinámica de estos compuestos contaminantes.

La composición isotópica del nitrato disuelto en las aguas varia entre +2.2 a +21.0‰ para la $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y desde +4.6 a +9.7‰ para la $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$. La mayor parte de las muestras de agua subterránea presentan valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ superiores al +8‰ (fig.1B), indicando un origen a partir de los purines ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4}$ entre +8 y +15‰; Vitoria *et al.*, 2003). Solo tres muestras presentan valores inferiores que han sido interpretados como correspondientes a aguas contaminadas por fertilizantes sintéticos (los fertilizantes tienen una $\delta^{15}\text{N}_{\text{N}_{\text{total}}}$ cercana al 0‰; Maritotti and Létolle, 1977) o a una mezcla entre ambas fuentes.

Quando los purines o los fertilizantes sintéticos amoniacaes son aplicados a los campos, tienen lugar dos reacciones que incrementan la composición isotópica del amonio residual: la hidrólisis de la urea y la volatilización del amonio. En la zona no saturada, el amonio es nitrificado a nitrato. Las muestras con los valores isotópicos más altos ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ entre +14 y +21‰ y/o $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ entre +7.5 y +10‰), son aquellas que han sido afectadas por procesos de

desnitrificación, los cuales producen un aumento de las composiciones isotópicas $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (Fig. 1B).

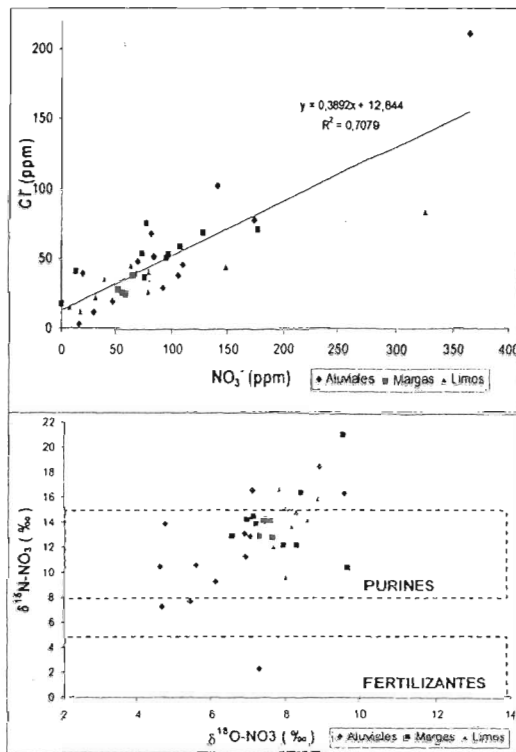


Figura 1. A) Cloruros versus nitratos (mg/L) y B) $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de las muestras estudiadas en los diferentes acuíferos.

La $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ ha permitido determinar que la contaminación de las aguas subterráneas en el área de estudio es debida, principalmente, a las grandes cantidades de purines utilizados como fertilizantes orgánicos en la agricultura. La concentración de cloruros en las aguas, también es debida a la practica agrícola y puede ser utilizada como trazador de la contaminación por purines. La $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ junto con la $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$, permite identificar los procesos de fraccionamiento que afectan a las aguas subterráneas (volatilización, desnitrificación). El uso de otros isótopos estables ($\delta^{34}\text{C}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ o $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$) puede permitir una mejor evaluación de los procesos de desnitrificación.

Agradecimientos.

Este trabajo ha sido realizado mediante los proyectos CICYT HID99-0498 y REN2002-04288-CO2-02 del Ministerio de Ciencia y Tecnología, y el proyecto SGR01-00073 de la Generalitat de Catalunya.

Referencias

- Mariotti, A. and Létolle, R. (1977) *Journal of Hydrology*, **33**, 157-172.
 Vitoria, L.; Soler, A. and Grandia, F. (2002) Proceedings del 40 International Symposium on Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management.

EVOLUCIÓN QUÍMICA (NH₄) Y DE LA COMPOSICIÓN ISOTÓPICA (δ¹⁵N-NH₄) DE PURINES GUARDADOS EN UNA Balsa EXPERIMENTAL.

L. Vitoria, A. Soler, F. Grandia

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

La ganadería, y concretamente la cría de cerdos es una de las actividades económicas importantes de Catalunya. En 1999, la población ganadera de la región ascendía a 690,903 vacas, 870,817 ovejas y 6,019,632 cerdos, en más de 16,700 granjas. Muchas de éstas se concentran en algunas áreas agrícolas, donde la densidad de ganado puede llegar hasta 64 ovejas/km², 79 vacas/km² o 1057 cerdos/km². Esta actividad intensiva produce grandes cantidades de residuo, principalmente procedente de las granjas de cerdos. Si bien una pequeña parte de éstos son procesados en plantas de tratamiento, el resto son vertidos a los campos como fertilizantes orgánicos. Esta mala práctica agraria, produce una contaminación difusa en los acuíferos de estas áreas, dando lugar a altas concentraciones de nitratos, las cuales pueden superar hasta 8 veces el límite para aguas potables (50 mg/l). Por otro lado, el uso de fertilizantes sintéticos en estas mismas áreas contribuye también a la contaminación por nitratos de las aguas subterráneas. En 1998, de acuerdo con la Directiva Europea 91/767/CEE, el gobierno Catalán clasificó seis áreas como *zonas vulnerables por contaminación de nitratos de fuentes agrarias*. En este momento se está preparando un nuevo decreto gubernamental para añadir tres nuevas áreas a esta clasificación.

Los isótopos estables de nitrógeno han sido utilizados como trazadores de la fuente de los nitratos en las aguas subterráneas (Komor y Anderson, 1993). El uso de esta técnica requiere una caracterización previa de los contaminantes más significativos, principalmente fertilizantes sintéticos y purines. Es conocido que los procesos de volatilización del amonio, producen cambios en la composición isotópica del nitrógeno de los purines durante el periodo de tiempo en que estos son almacenados en balsas, antes de ser vertidos a los campos. El objetivo de este estudio es conocer la variación de la composición isotópica del nitrógeno para poder determinar la signatura isotópica de los purines, necesaria para estudios medioambientales.

En este trabajo, se han reproducido las condiciones de almacenamiento de una balsa mediante un bidón abierto de plástico de 125 litros, el cual fue llenado con purines "frescos" y guardado durante 8 meses, desde noviembre del 2001 hasta Julio del 2002 en condiciones atmosféricas. Con una periodicidad semanal durante los primeros seis meses y cada diez días durante los últimos dos meses, se ha medido la concentración de amonio y la composición isotópica del nitrógeno de este.

La concentración de amonio oscila entre 3000 y 4000 ppm, sin mostrar la disminución progresiva que seria de esperar por los procesos de volatilización, ya que la pérdida de agua debida a la evaporación (50% en ocho meses) compensa la pérdida de amonio por volatilización manteniendo la concentración de éste estable.

La composición isotópica del amonio está controlada por los procesos de volatilización. Durante los primeros diez días, el purín tiene una δ¹⁵N_{NH₄⁺} entre +8 y +10‰, y después de 8 meses alcanza valores de hasta +25‰ (Fig. 1). No obstante, habitualmente los purines no son almacenados en balsas más de seis meses; por tanto la variación de los valores δ¹⁵N_{NH₄} de los purines a considerar como valor de la contaminación es estudios ambientales es de +8 a

+15%. No obstante, este valor puede ser superior si los purines son almacenados durante el verano debido a las altas temperaturas que pueden incrementar la proporción de amonio volatilizado e incrementar la composición isotópica del amonio en un periodo de tiempo más corto (Fig.1).

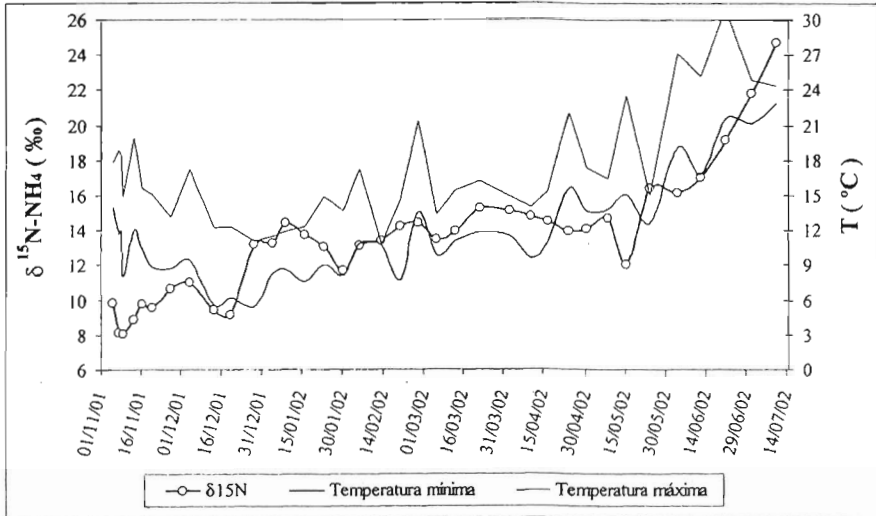


Figura 1: Evolución de la composición isotópica del amonio versus la temperatura atmosférica.

A diferencia de los fertilizantes sintéticos, los cuales se caracterizan por valores de $\delta^{15}\text{N}$ cercanos al 0‰ (Mariotti y Létolle, 1977), los fertilizantes orgánicos (purines) están enriquecidos en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+}$ de +8 a +15‰). Por tanto, la composición isotópica del nitrógeno es una herramienta útil para evaluar el origen del nitrato en casos de contaminación en zonas agrarias. Como ejemplo, la composición isotópica del nitrógeno del nitrato disuelto en las aguas ha sido utilizado en algunas zonas de Catalunya para poner de manifiesto que los purines son los responsables principales de la polución por nitratos en las aguas subterráneas (Vitoria et al., 2003a), si bien en otros casos se ha puesto de manifiesto el origen de los nitratos a partir de los fertilizantes sintéticos (Vitoria et al., 2003b).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado mediante los proyectos: CICYT REN2002-04288-CO2-02 del Ministerio de Ciencia y Tecnología y SGR01-00073 de la Generalitat de Catalunya.

Referencias

- Komor, S.C. y Anderson Jr., H.W. (1993). *Ground Water*, **31**, 260-270.
- Mariotti, A. y Létolle, R. (1977). *Journal of Hydrology*, **33**, 157-172.
- Vitoria, L.; Serrano, J.; Soler, A. y Àvila, A. (2003a). ^{15}N and ^{18}O isotopes as tracers of agricultural groundwater contamination in Osona (NE, Spain). This volume.
- Vitoria, L.; Soler, A.; Aravena, R. y Canals, A. (2003b). *Environmental Chemistry* (Eds. E. Lichtfouse, S. Dudd and D. Robert). *Accepted*.

NUEVA CANTERA ROMANA DE MÁRMOLES EN EL CAMPO DE CARTAGENA: DATOS PRELIMINARES

R. Arana Castillo y J.A. Antolinos Marín.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Campus de Espinardo. 30071-Murcia

Resumen

En el sector central de la Sierra de Cartagena (Murcia, España), entre la ciudad de La Unión y el pueblo costero de Portman, se sitúa el Cabezo del Pino, donde se inicia la Rambla del Abenque, una de las zonas mineras más importantes explotadas en la Antigüedad y durante los siglos XIX y XX. A unos 200 m al sur de esta rambla se ubica un yacimiento romano de los siglos II-I a.C. vinculado a la actividad extractiva y transformadora de galena argentífera, con numerosos restos de labores mineras, como pozos y galerías de extracción y departamentos asociados a la trituración y al lavado del mineral (piedras con cazoletas y piletas de decantación).

En este sentido, se ha comprobado que gran parte de los materiales empleados en la elaboración de las construcciones que aún se conservan en perfecto estado del asentamiento, así como en las obras antiguas de consolidación y fortificación de las excavaciones subterráneas, fueron extraídos de un afloramiento de mármoles fajeados de la serie superior del Complejo Nevado-Filábride, en los que encajan las labores mineras y que forman un suave anticlinal erosionado en el núcleo, por el que transcurre la rambla del Abenque. Es sorprendente que las labores romanas estén situadas justo en el contacto de una cuña alpujárride de filitas y cuarcitas con los mármoles de la serie filábride. En la cartografía geológica a escala 1:50.000 (Hoja 977 de la serie MAGNA) no figuran recogidos estos mármoles, sino más al norte, junto a los restos de un mosaico romano en buen estado de conservación (mina Balsa).

En este trabajo se ha realizado un estudio arqueológico del afloramiento y una datación precisa gracias a la abundante cerámica encontrada y se ha abordado la mineralogía del mismo. Se trata de mineralizaciones tipo BPG explotadas posteriormente en los siglos XIX y XX y pertenecen a la zona intermedia del distrito minero de la Sierra de Cartagena-La Unión (Oen et al., 1975), con paragénesis de sulfuros, carbonatos, cuarzo, magnetita, greenalita y una amplia gama de minerales secundarios. Kager (1980) establece cuatro etapas mineralizantes en esta paragénesis, con amplio desarrollo de los procesos de greenalitización, cristalización de sulfuros, formación de magnetita y cristalización de calcita, ankerita y venas tardías de sulfuros.

Los mármoles presentan un aspecto bandeado con tonos grisáceos, claros y azulados y una textura granoblástica con numerosos granos de cuarzo xenomorfo e inclusiones desorientadas de calcita. Presentan una diseminación primaria de sulfuros de hierro y en algunos tramos numerosas láminas de moscovita, similares a las que se observan en el Cabezo Gordo y Rambla de Trujillo, explotados igualmente por los romanos para numerosas construcciones del campo de Cartagena. La esquistosidad principal tiene de dirección E-O y buza 30° al N; están afectados por varios sistemas de diaclasas muy verticalizados, con direcciones dominantes N40 O y E-O.

En este trabajo se ofrecen los principales rasgos de las mineralizaciones de este yacimiento tras el estudio microscópico y por difracción de rayos X de numerosas muestras recogidas en el interior de las galerías.



Fig. 1. Marmol bandeado de la Rambla del Abenque afectado por varios sistemas de diaclasas y una mineralización de óxidos y carbonatos de hierro.

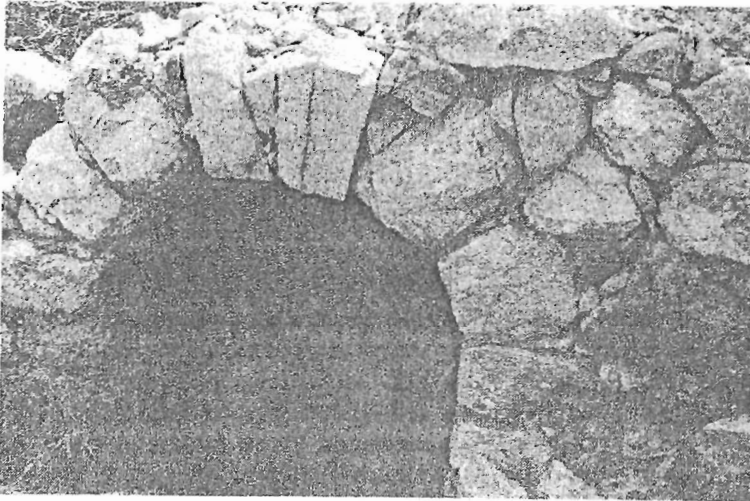


Fig. 2. Entrada a una galería de explotación romana perfectamente conservada. Los materiales utilizados son mármoles cipolínicos del mismo afloramiento.

Bibliografía

- ITGE (1974). Mapa Geológico de España E.1:50.000. Hoja 977 (Cartagena). Madrid
 Kager, P.C.A. (1980). GUA Papers of Geology, Series 1, N° 12, 203 p.
 Oen, I.S., Fernández, J.C. y Manteca, J.I. (1975).. Econ. Geol., 70, 1259-1278.

ESTUDIO DE POLICROMÍAS DE LA IGLESIA DEL MONASTERIO DE SAN JERÓNIMO DE GRANADA: ESTADO DE CONSERVACIÓN

Cardell Fernández, C.¹ y Rodríguez Gordillo, J.²

1.-Dpto. Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Univ. Jaén, 23071 Jaén

2.-Dpto. Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencias, Univ. Granada, 18004 Granada

Introducción

La Iglesia del Monasterio de San Jerónimo, cuya construcción se inicia en el primer tercio del S. XVI, contiene en su interior esculturas policromadas (zona superior del ábside) y pinturas murales que constituyen una de las obras maestras de la imaginería barroca española (Gallego y Burin, 1982). Estudios precedentes (Rodríguez-Navarro et al., 1991; Cardell y Rodríguez Gordillo, 1992) han establecido la naturaleza de sus materiales de fábrica y revestimiento, así como su estado de conservación y factores de deterioro. En el presente trabajo se aborda de manera específica el estudio de sus pinturas murales y policromía de esculturas, composición, técnicas de ejecución y estado de conservación de las mismas.

Experimental y Resultados

Las 21 muestras pictóricas seleccionadas cubren la gama de colores presentes en las policromías ubicadas en las distintas dependencias, así como los signos de alteración tanto de las esculturas policromadas como de la pintura mural. Mediante lupa binocular se ha realizado el examen preliminar de las muestras pictóricas (estructura global, técnica de ejecución y estado de conservación). El estudio con microscopía óptica de luz polarizada (transmitida y reflejada) y de microscopía electrónica de barrido con microanalizador, sobre láminas delgado-pulidas elaboradas en forma de estratigrafías pictóricas, ha permitido establecer la composición y microestructura de las muestras. La descripción de las capas pictóricas comienza siempre desde la zona más interna hasta la superficie. Así, la última capa pictórica descrita corresponde al color en superficie de la muestra. Los datos obtenidos indican:

Esculturas policromadas: Capa de preparación de color gris elaborada con yeso, algo de celestina y abundante cola. La disolución del yeso provoca aumento de la porosidad, microfisuras y despegue de la propia capa. Varias capas de imprimación a base de arcillas ricas en hierro (*Tierra de Siena natural* y *Tierra de Siena tostada*) más calcita, cuarzo, óxidos de hierro y carbonato de plomo (*blanco de plomo*); se detecta además sulfato de hierro como producto de alteración. En cuanto a los pigmentos de las capas pictóricas, se han empleado *minio* y *ocre rojo* para el rojo y *ocre amarillo* para el amarillo (los ocreos son óxidos de hierro), *azul de esmalte* (silicato de cobalto) para el azul claro y oscuro, *oro* y *estaño*.

Pinturas murales: El color gris corresponde a la capa de preparación aplicada sobre la calcarenita y elaborada con yeso más algo de óxido de hierro. En las zonas más alteradas aparece sulfato de hierro. Para el color ocre se aplicó una capa de óxidos de hierro sobre la preparación gris, capa con abundante aglutinante, microfisuras y sulfatos de hierro y sodio como productos de alteración. El color violeta se consiguió aplicando dos capas de yeso, y dos de *Tierra de Siena tostada* (imprimación rojiza) alternativamente y por último una lámina de estaño (muy alterada). La disolución del yeso ha favorecido la formación de poros y desprendimientos. El dorado contiene una capa de yeso sobre la calcarenita, un *bol rojo* (arcillas ricas en hierro), tres capas de yeso y calcita y finalmente una lámina de oro (en su mayoría desaparecido). El color verde corresponde a *amarillo de cromo* (cromato de plomo)

aplicado sobre una capa de calcita. Aparece muy alterado formando grumos amarillentos y verdosos, con cloruros y carbonatos de plomo como productos de alteración. El color rojo se obtuvo aplicando una mezcla de *blanco de plomo* con óxido de hierro (pigmento rojo) sobre dos capas de yeso, detectándose también cloruro de plomo.

Los resultados de la composición, estructura y forma de elaboración de las capas pictóricas de las esculturas policromadas revelan que la técnica de ejecución de la policromía fue el *temple*. A la calcarenita se aplicó una preparación de yeso, encima varias capas de imprimación coloreadas y finalmente las capas pictóricas al óleo. Dado que se trata de un *temple* no hay capas de barniz. La presencia de una preparación de yeso (en contacto con la calcarenita) y las imprimaciones elaboradas con arcillas, han potenciado el estado de degradación de las policromías de las esculturas. Estos minerales son extremadamente absorbentes de la humedad, produciéndose fenómenos de disolución del yeso y alteración de las arcillas, observados con microscopía óptica y electrónica en todas las estratigrafías pictóricas. Los sulfatos libres en el medio se han combinado con los aniones procedentes de los minerales que constituyen los pigmentos, más los aportados por el agua de infiltración, originando sales sulfatadas (entre las más abundantes en las esculturas están los sulfatos de magnesio con 6 ó 7 moléculas de agua). El Mg puede proceder de las arcillas de la imprimación, de la calcarenita y/o del agua de infiltración.

La técnica pictórica empleada en la pintura mural del interior del Templo fue el *fresco secco*, con ciertas variaciones de unas estancias a otras. La identificación de *amarillo de cromo* indica que algunas ejecuciones fueron realizadas a partir de 1797 (Mayer, 1988; Matteini y Moles, 1989). En cuanto a su estado de conservación, el principal agente de alteración de estas pinturas murales es el agua del terreno que asciende por capilaridad. En la habitación W la dolomita presente en el revestimiento de cal y arena (sobre el que se aplicó la pintura) reacciona con el yeso originando subeflorescencias de sulfato de magnesio. La presión que ejercen estas sales provoca el desprendimiento de la policromía. En la habitación E el agua cargada de sales cloruradas reacciona con los pigmentos, principalmente los elaborados a base de plomo, formándose sales de cloruro de plomo. Por tanto, en la zona inferior de la Iglesia la composición de las pinturas murales y la naturaleza de su soporte influyen directamente en el tipo de sales originadas.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido subvencionado por el Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía RNM 176. Los datos de microscopía electrónica han sido obtenidos en el Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada

Referencias

- Cardell y Rodríguez Gordillo, J. (1992). III Congr. Geol. España y VIII Congr. Latinoamericano de Geol. 3, 46-48.
- Gallego y Burín, A. (1982). "*Granada, guía artística e histórica de la ciudad*". Edit. Don Quijote. Madrid, 433.
- Matteini, M. y Moles, A. (1989). *La chimica nel restauro. I materiali dell' arte pittorica*. Edit. Nardini. 379 pp.
- Mayer, R. (1988). *Materiales y técnicas del arte*. Edit. Hermann Blume, Madrid, 687p.
- Rodríguez Navarro, C.; Sebastián, E.; Zezza, U.; De la Torre M. J. y Cardell, C. (1991). *Bol. Soc. Esp. Min.* 14-1, 25-26.

ICP-MS EN ARQUEOMETRÍA. VARISCITAS ARQUEOLÓGICAS EN EL OESTE PENINSULAR, ORIGEN DE LAS MATERIAS PRIMAS GEOLÓGICAS.

S. Domínguez Bella (1); J. M. Nieto (2); R. Sáez (2); F. Nocete (3) y J. Ramos Muñoz (4)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Cádiz. Facultad de Ciencias. Puerto Real. Cádiz. 11510. España.

(2) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales Campus El Carmen, Universidad de Huelva. 21071 Huelva Universidad de Huelva. Campus del Carmen. Huelva.

(3) Departamento de Historia. Universidad de Huelva. Campus del Carmen. 21071. Huelva.

(4) Área de Prehistoria. Universidad de Cádiz. Facultad de Filosofía y Letras. Cádiz. 11001.

En este trabajo se aborda el estudio arqueométrico de diferentes muestras de variscitas arqueológicas y geológicas, pertenecientes tanto a yacimientos arqueológicos de la mitad oeste de la Península Ibérica, como de yacimientos geológicos de dicho material conocidos en la totalidad de esta.

Las cuentas de collar y colgantes en variscita son muy abundantes en los ajuares de muchos contextos arqueológicos del Suroeste de Europa. La cronología de los yacimientos arqueológicos en los que aparecen las cuentas de collar de variscita, sin duda un elemento de prestigio o piedra preciosa, en esta época, se centra en el Neolítico y aparece muy relacionado con el fenómeno del Megalitismo, apareciendo hasta entrada la Edad de Bronce.

Aparece en multitud de yacimientos arqueológicos de Portugal, España y Francia, siendo desde hace más de un siglo, un problema la determinación de las áreas fuentes de donde se abastecieron dichas sociedades de este mineral para la elaboración de dichas cuentas de collar, al igual que ocurre con otros minerales, de color también verde, tales como turquesa, moscovita, sericita, talco, jade, en los que aparecen elaborados este tipo de objetos.

En este trabajo se aborda un estudio sistemático de la mineralogía y geoquímica de los yacimientos españoles de variscitas, con especial atención a los emplazados en la mitad oeste de la Península ibérica.

La técnicas de ICP-MS, utilizando muestras previamente disueltas, nos han permitido realizar un amplio abanico de una selección de muestras representativa de los afloramientos geológicos conocidos para este mineral en la Península Ibérica y de un considerable número de muestras arqueológicas procedentes de Andalucía Occidental, Extremadura y Sur de Portugal, lo que unido a otros análisis mediante FRX, DRX, MEB, EDS, FTIR, nos dará un catálogo de características mineralógicas y geoquímicas de los principales afloramientos geológicos y facilitará la clasificación de muestras arqueológicas y la asignación de áreas fuente para estas.

ANÁLISIS COMPARATIVO DE LA SIMETRÍA EN LAS DECORACIONES DE LAS CERÁMICAS DEL NEOLÍTICO ANTIGUO CARDIAL: ALGUNOS EJEMPLOS DE VALENCIA, ARAGÓN Y CATALUÑA.

Gallart Martí, M.D. y Osácar Soriano, M.C.

Dpto. Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/Pedro Cerbuna 12, 50009-Zaragoza.

Introducción

Las decoraciones de las cerámicas arqueológicas se utilizan para discriminar grupos de poblaciones culturalmente ligadas. En este sentido el estudio de las simetrías presentes es un factor sensible a la adscripción cultural (Hargittai, 1989; Washburn y Crowe, 1998).

El Neolítico Antiguo Cardial, con el que aparecen los primeros agricultores y ganaderos en la Península Ibérica, se halla representado en diferentes yacimientos arqueológicos que constituyen focos aislados y se encuentran localizados en Aragón, Cataluña, Valencia, Andalucía y Portugal (Martí y Juan-Cabanilles, 1997 y 2002).

En este trabajo se analizan las decoraciones de las cerámicas procedentes de yacimientos catalanes (Mestres, 1989) y se comparan los resultados con los obtenidos para poblaciones similares de Aragón y Valencia (Osácar et al., 1999 y 2000). El objetivo es aportar datos para la identificación de los grupos poblacionales que aparecen aislados en diferentes territorios de la Península Ibérica, pero que presentan características comunes en cuanto a su cultura material y registro arqueológico.

Materiales estudiados

Los materiales que forman parte de este trabajo son cerámicas atribuidas al Neolítico Antiguo Cardial, generalmente muy fragmentadas y decoradas con impresiones cardiales, impresiones no cardiales, incisiones y con decoración plástica. Proceden de los siguientes yacimientos arqueológicos: Esquerda de les Roques de El Pany (Torrelles de Foix, Barcelona); Cova Freda y Cova Gran (Collbató, Barcelona); Cova Bonica (Vallirana, Barcelona); Cova de la Sarsa (Bocairent, Valencia); Cova del Or (Beniarrens, Alacant) y Cueva de Chaves (Casbás, Huesca). Todos los yacimientos están situados en la zona costera excepto la Cueva de Chaves que se encuentra en el interior.

Análisis de las simetrías

El estilo decorativo es rudimentario y en muchas ocasiones las piezas estudiadas son fragmentos. A pesar de ello, es posible establecer pautas de repetición que se pueden entender como distintos grupos de simetría.

La simetría de las decoraciones se explica, en la mayor parte de los casos, como grupos de bandas (G_1^2). Ocasionalmente aparecen grupos puntuales (G_0^3) y grupos planos (G_2^2).

Todos los grupos de bandas están representados en las cerámicas estudiadas; la reflexión especular es la operación de simetría más frecuente, y el deslizamiento la más escasa. Los grupos *mtl* y *mtm*, son los más abundantes en el conjunto de los yacimientos estudiados.

El análisis cuantitativo de los grupos presentes muestra, sin embargo, diferencias entre yacimientos de distintas áreas geográficas. Las cerámicas de Aragón se caracterizan por una mayor tendencia a la presencia de rotaciones binarias (grupo *lt2*) y de simetría con deslizamientos; asimismo, los grupos planos son relativamente frecuentes (Fig. 1B). En los yacimientos de Valencia el grupo *gtl* está ausente y el grupo *ltm* es dominante; además aparecen diseños que corresponden a simetría puntual, generalmente grupos *Nm* (Fig. 1C), y que incluyen decoraciones figurativas. Finalmente, en los yacimientos de Cataluña el número

de tipos simétricos encontrados es mucho menor, predominando los que tienen reflexiones en la dirección de la periodicidad (Fig. 1A).

Conclusiones

La decoración de las cerámicas del Neolítico antiguo cardial del NE de la Península Ibérica presenta unas características comunes tanto en la técnica decorativa como en los motivos escogidos. Desde el punto de vista simétrico se caracteriza por el uso predominante de los grupos de bandas, especialmente de los que contienen reflexiones especulares.

Aunque el estilo decorativo es similar en todas las piezas estudiadas, se puede apreciar el predominio o ausencia de un tipo de simetría u otro en yacimientos de distintas zonas, incluso teniendo en cuenta la diferencia en el número de muestras estudiadas en cada uno de los yacimientos.

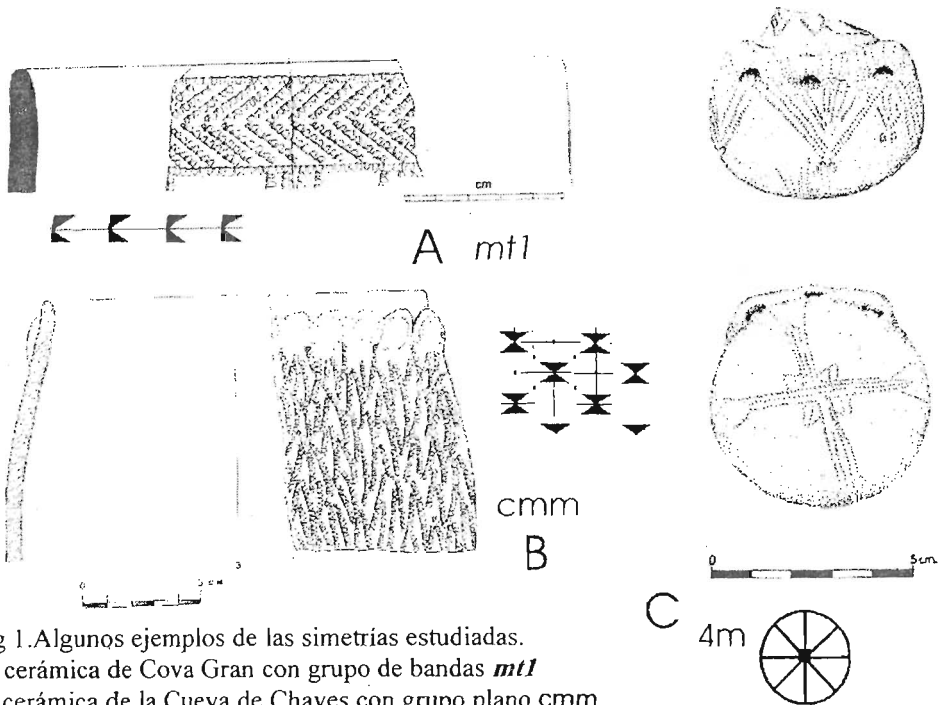


Fig 1. Algunos ejemplos de las simetrías estudiadas.

A: cerámica de Cova Gran con grupo de bandas *mt1*

B: cerámica de la Cueva de Chaves con grupo plano *cmm*

C: cerámica de Cova de l'Or con grupo puntual *4m*

Referencias

- Hargittai, I. Ed. (1989) *Symmetry 2: Unifying Human Understanding*. Pergamon Press.
- Juan-Cabanilles, J. Martí, B. (2002). *Saguntum (PLAV)*, Extra-5, pp. 45-87.
- Martí, B. Juan-Cabanilles, J. (1997). *Espacio, Tiempo y Forma. Serie I. Prehistoria y Arqueología*, t. 10, pp. 215-264.
- Mestres, J. (1989). *El Neolítico Antiguo en Cataluña*. En Baldellou et alii, *El Neolítico Antiguo. Los primeros agricultores y ganaderos en Aragón, Cataluña y Valencia*. Diputación de Huesca.
- Osácar, M.C., Gallart, M.D. and Mata, M.P. (1999) *4th European Meeting on Ancient Ceramics*, Andorra, 1999, pp 224-231
- Osácar, M.C., González, J. and Gallart, M.D. (2000). *7th European Powder Diffraction Conference. Barcelona 2000*, p. 107.
- Washburn, D.K. & Crowe, D.W. (1998) *Symmetries of Culture. Theory and Practice of Plane Pattern Analysis*. Univ. Washington Press.

DESALINIZACIÓN DE MATERIALES PÉTREOS ORNAMENTALES AFECTADOS POR EL CRECIMIENTO DE NaCl

L. Linares-Fernández, E. Sebastián Pardo y C. Rodríguez-Navarro

Dpto. de Mineralogía y Pétrología, F. de Ciencias, Fuentenueva s/n, 18002 Granada.

El crecimiento de sales en los edificios que componen el patrimonio histórico no es solo un problema que afecte al aspecto estético de un edificio, debido a las variaciones cromáticas que generan sino que, además, la cristalización de sales, que se produce en el interior del sistema poroso de un material pétreo, es uno de los mecanismos más dañinos que pueden afectar a los edificios históricos debido a la presión que ejerce una sal durante el crecimiento dentro de un espacio confinado, es decir, un poro.

El objetivo de este trabajo es elaborar diferentes propuestas de intervención que puedan ser aplicadas acordeamente con las dimensiones del objeto a restaurar (fachadas o zonas de interior de edificios, figuras) procurando idear la manera de intervención más eficaz y sencilla. Teniendo en cuenta esto, los tratamientos de desalinización, se diseñaron de tres formas diferentes: (1) para restauración de piezas de pequeño tamaño para lo cual se utilizaron ensayos de succión capilar; (2) para restauración de interiores y/o fachadas de edificios se aplicaron papetas de restauración impregnadas con los aditivos; (3) para restauración en el exterior de zonas de difícil acceso, se diseñó la nebulización de disoluciones acuosas de aditivo.

Los aditivos empleados en los ensayos fueron el ferricianuro potásico ($K_3Fe(CN)_6$), ferrocianuro potásico ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$) y ferrocianuro sódico ($Na_4Fe(CN)_6 \cdot 10 H_2O$) habiendo sido elegidos por ser importantes modificadores del hábito del NaCl ⁽¹⁾ y que han sido testados satisfactoriamente comprobándose que, la cristalización de NaCl en presencia de estos aditivos, no genera daños en el interior de los materiales pétreos ^(1,2).

Los ensayos de desalinización se realizaron en probetas prismáticas (3x3x20 cm) de calcarenita de Santa Pudía (Granada), que fueron forzadas previamente a la succión de 300 ml disolución sobresaturada de NaCl (fig. 1a). Una vez secas las probetas y concluido el proceso de cristalización de la sal en su interior, se procedió a calcular el contenido en sales para cada una de ellas y realizar los tratamientos anteriormente descritos:

Tratamientos por succión capilar. Consiste en la introducción a través del sistema poroso de la roca, aprovechando los fenómenos de ascenso capilar, de 300 ml de una disolución constituida por el aditivo y agua. Los aditivos fueron aplicados en las concentraciones siguientes: ferrocianuro potásico al 0.024M y de ferrocianuro sódico al 0.021 M; evitándose el uso del ferricianuro potásico ya que produce importantes variaciones cromáticas en las probetas de calcarenita. Tras el tratamiento con la disolución acuosa de ferrocianuro potásico al 0.024M, se consiguieron extraer el 97% de las sales que había inicialmente en la probeta, sin que se produjesen pérdidas de material de las probetas de roca. La disolución acuosa de sódico extrajo más del 90% de las sales sin que se produjesen daños. En ambos casos, conforme la disolución con el aditivo penetraba en el interior de la probeta, se producía un desplazado de la costra superficial de NaCl, y cambios en la forma de los cristales de NaCl de la costra dando lugar a la formación de eflorescencias con un marcado desarrollo dendrítico (fig. 1b).

Tratamientos con papetas: este tratamiento se basó en la utilización de papetas de celulosa, que son comúnmente utilizadas por los restauradores. El ensayo se realizó cubriendo la probeta conteniendo la sal, con una papeta impregnada con agua y aditivo; se colocaba la papeta, se dejaba secar tras lo cual se retiraban las sales que habían sido extraídas con un pincel y se volvía a aplicar la disolución, hasta que no se observó crecimiento de sales. Para

este ensayo se utilizaron disoluciones acuosas de ferricianuro potásico al $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de concentración y ferrocianuro potásico al $2 \times 10^{-3} \text{M}$. Tras la primera aplicación de la papeta impregnada con la disolución, al cabo de 36 horas se observaron una cantidad importante de eflorescencias salinas, que en el caso de la papeta con ferricianuro potásico presentaban un color amarillento, mientras que en la papeta con ferrocianuro potásico eran blancas (fig. 1c). El proceso se repitió hasta que no se observaron eflorescencias en la superficie de la papeta; cuando se retiró ésta pudo observarse que ambas probetas habían presentado pérdida de material. La cantidad de sales extraídas fue mayor en la papeta con ferrocianuro potásico (>90%) que en la que se aplicó el ferricianuro potásico (<80%), no observándose cambios colorimétricos en las probetas tras la realización del ensayo.

Tratamientos por nebulizador: para la aplicación de este tratamiento se prepararon disoluciones acuosas de ferricianuro potásico al $1 \times 10^{-3} \text{M}$ y ferrocianuro potásico al $2 \times 10^{-3} \text{M}$, que se fueron pulverizando varias veces sobre las probetas, las eflorescencias generadas eran retiradas mecánicamente con un pincel hasta comprobar que no se producían cambios de peso ni formación de eflorescencias sobre la superficie de la probeta. Tras la primera aplicación de la disolución acuosa con los aditivos, la costra superficial de NaCl se disolvió rápidamente y al cabo de dos días no había signos superficiales de ésta en la probeta tratada con ferricianuro potásico (fig 1c) y en la tratada con ferrocianuro potásico se podía observar una leve pátina. El tratamiento se siguió aplicando hasta que no se observaron variaciones significativas de peso en las probetas. La cantidad de sales extraídas en este tratamiento fue mayor en el caso del ferrocianuro potásico (<90%) que en el del ferricianuro potásico ($\cong 75\%$) y en ambos caso se produjeron pérdidas superficiales de material.

Los ensayos realizados para extraer las sales de NaCl en probetas demuestran la eficiencia de estos aditivos. Sin embargo, en vista de los resultados obtenidos, se puede matizar lo siguiente:

- 1) Para la eliminación de las sales del interior de un material es más recomendable el uso de los ferrocianuros frente al del ferricianuro ya que han demostrado ser más eficaces en la extracción de las sales del interior de las probetas:
- 2) En el caso de materiales pétreos de color oscuro y con costra superficial de NaCl se recomienda el uso de tratamientos por nebulización con ferricianuro, al ser el que menos daños produce y el de mayor efectividad en las primeras horas de tratamiento en la retirada de las costras salinas superficiales.

Referencias:

- (1) Rodríguez-Navarro, C., Linares-Fernández, L., Doehne, E., Sebastián, E. (2002). *J. Crystal Growth*, 243[3], 503-516.
- (2) Selwitz, C.; Doehne, E. (2002); *J. of Cultural Heritage* 3[3], 205-216. 2002.

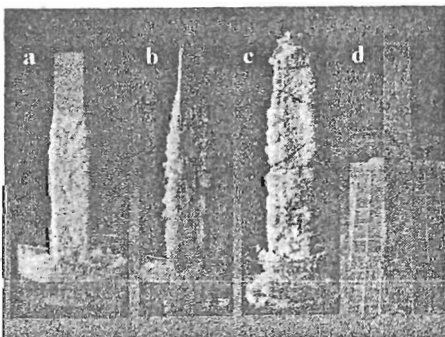


Figura 1:

- a) aspecto inicial de las probetas de calcarenita tras la introducción del NaCl.
- b) aspecto de la probeta tratada con el método de succión capilar tras unas pocas horas
- c) aspecto del tratamiento con papetas
- d) aspecto de una probeta tras 36h del tratamiento por nebulización.

TIPOLOGÍA DE MATERIALES CERÁMICOS EN EL TEATRO ROMANO DE CARTAGENA: MINERALOGÍA Y QUIMISMO.

M^a S. Milá Otero y R. Arana Castillo.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Campus de Espinardo. 30071-Murcia

Resumen

Las excavaciones arqueológicas en el teatro romano de Cartagena han proporcionado información sobre una amplia secuencia estratigráfica que se extiende desde el siglo II a.C. hasta la actualidad. Los materiales encontrados en el contexto de los siglos V al VII son especialmente interesantes ya que están asociados con una importante remodelación de la ciudad. La construcción de un centro comercial, mercado y almacenes durante la segunda mitad del siglo V representa el uso total del teatro, cuyas estructuras han fosilizado en parte, en una nueva forma. La cerámica gruesa de cocina se introduce desde finales del siglo V a principios del VI con la fabricación de las primeras cacerolas y potes con un tratamiento superficial. Las cerámicas de principios del siglo VII tienen superficies mucho más groseras y están fabricadas con torno o de forma manual. Esas cerámicas representan el 24 % de todo el material extraído del yacimiento.

Para este trabajo se han estudiado un total de 130 muestras de cerámica de cocina mediante difracción de rayos X, microscopía de luz transmitida y análisis químico de componentes mayoritarios y trazas, lo que ha permitido establecer cinco grupos diferentes grupos y relacionarlos con talleres locales o con materiales importados.

Se ha determinado SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, MnO, TiO₂, P₂O₅, Na₂O, K₂O, pérdida por calcinación y Ba, Rb, Mo, Th, Nb, Pb, Zr, Y, Sr, Sn, Ce, Co, Ga, V, Zn, W, Cu, Ni y Cr.

Tras el estudio mineralógico realizado, es posible caracterizar cinco grupos diferentes grupos de pastas que se pueden relacionar con la producción cerámica de la zona de Cartagena-Mar Menor. Se ha diferenciado así una producción local muy típica con numerosas inclusiones de filitas y cuarcitas y otras con abundante moscovita. El análisis cluster de componentes mayoritarios y trazas permite establecer, asimismo, cinco grupos de cerámicas que coinciden con los obtenidos del estudio microscópico y difractométrico. Por ello se puede concluir que hubo una importante producción cerámica en el área de Cartagena, en buena parte imitada de la cerámica africana y caracterizada por una pasta gruesa con numerosas inclusiones de filitas y cuarcitas y otras con pequeños fragmentos de rocas volcánicas y cristales de feldspatos y piroxenos, procedentes del volcanismo calcoalcalino del área del Mar Menor. Muchas de estas cerámicas se habían considerado hasta ahora como importadas y se han descrito en otras áreas del Mediterráneo, especialmente en Baleares (Cau Ontiveros, 1966).

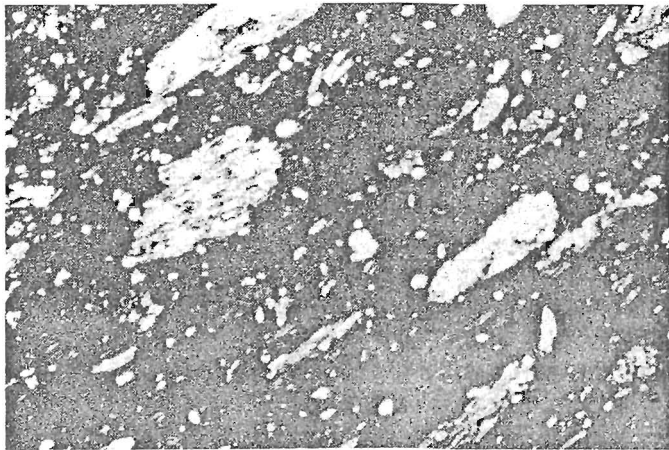


Fig. 1. Cerámica de grano fino del teatro romano de Cartagena. Abundantes fragmentos cuarcíticos, óxidos de hierro, haces de moscovita y granos intersticiales de cuarzo. Polarizadores cruzados.

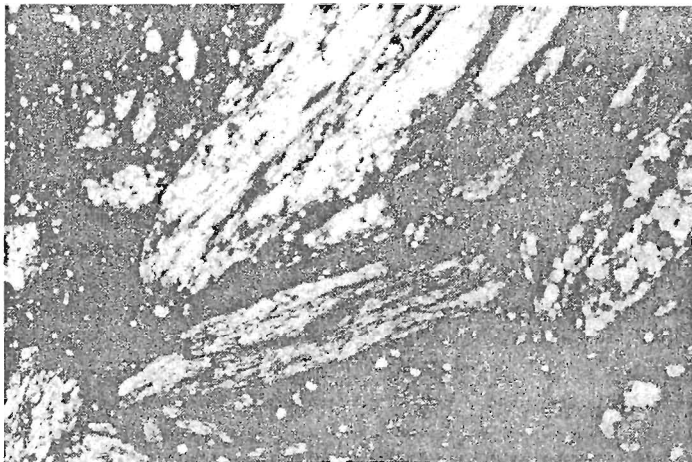


Fig. 2. Cerámica de pasta gruesa del teatro romano de Cartagena con grandes fragmentos de filitas y de cuarcitas en una pasta con abundantes óxidos de hierro y granos de moscovita y cuarzo. Polarizadores cruzados.

Bibliografía

Cau Ontiveros, M.A. (1996). Actes du Colloque de Périgueux, Supplément à la Revue d'Archéométrie: 101-106.

ESTUDIO DE VARIOS AFLORAMIENTOS DE TRAVERTINO EN ANDALUCÍA.

L.Montealegre, J.Barrios Neira* y J.Palma**

Ciencias y recursos agrícolas y forestales. ETSIAM Córdoba

* Dpto. Química Inorgánica. Fac.Ciencias. Campus Rabanales. Univ. Córdoba

**Convenio Universidad-Ayuntamiento de Córdoba

En Andalucía existen grandes zonas de rocas carbonatadas, en alineaciones del Paleozoico de Sierra Morena, en macizos de las zonas Internas (Trias Alpujárride) y Externas (Jurásico y Cretácico) de las Béticas. La abundancia de este tipo de rocas junto a una adecuada climatología, han dado lugar al desarrollo de una importante morfología cárstica en buena parte de la comunidad andaluza.

Los procesos cársticos no sólo dan lugar a las típicas formas de superficie y profundidad, pues la precipitación del carbonato cálcico (debido al proceso de disolución previo) origina acumulaciones sedimentarias (espeleotemas), formas acumulativas, etc. Entre los distintos materiales formados por estos depósitos sedimentarios están los travertinos que por su facilidad de extracción y manejo, así como por el grado de pulido que pueden alcanzar son interesantes para la decoración, revestimiento, etc. en edificaciones.

En el proceso de precipitación del travertino, intervienen condiciones fisicoquímicas adecuadas, como la temperatura, la acción de la vegetación, etc. Las condiciones cambiantes en cada yacimiento pueden ser el origen de diferentes formas de sedimentación, estructuras y espesores. Así por ejemplo existen estructuras nodulares, en lechos agatoides, masivas, algas, etc. Algunas de estas formas son debidas a la compleja sedimentación incrustante, como se ve en algunas de las muestras estudiadas.

Para este estudio se han empleado las técnicas habituales como son la microscopía óptica (lámina delgada), microscopía de barrido, EDAX, difracción de R.X., etc. para poder determinar las características petroestructurales, mineralógicas, físicas y químicas de los distintos materiales. El trabajo se ha centrado en caracterizar los materiales de varios afloramientos de travertino situados en Andalucía, que proceden de diferentes áreas cársticas para así poder comparar sus características con las del travertino empleado en la iglesia de Rabanales (Campus universitario de Córdoba).

Los afloramientos estudiados son:

- a) La formación del travertino de Priego en la zona cárstica del macizo de Cabra-Priego (Jurásico)
- b) El de Albox (próximo a Macael) del Alpujárride de Almería.
- c) El banco de Arbuniel, formado a expensas del Jurásico subbético del norte de Granada.
- d) La formación de los Baños de Alicúm (balneario termal) de la zona de Granada.

El travertino ha sido utilizado en diversas edificaciones en Andalucía, como son: Iglesia del Salvador (Granada), la iglesia del Campus de Rabanales (Córdoba diseñada por Fisac en 1957), el Castillo y otras edificaciones de Priego (Córdoba), etc.



Foto 1: Afloramientos en las proximidades de Máchale (Almería)

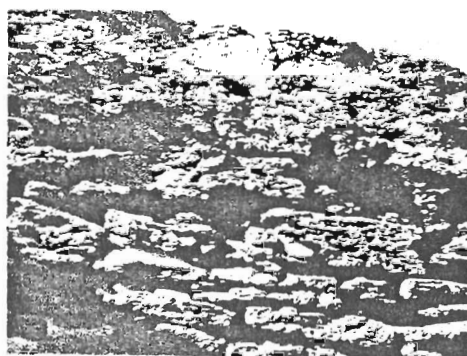


Foto 2: Alforamientos en Priego de Córdoba

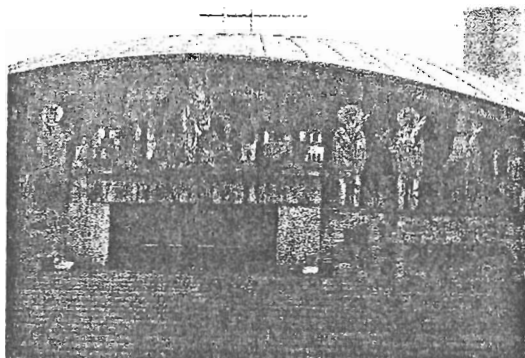


Foto 3: Imagen de la Iglesia de Rabanales (Universidad de Córdoba)



Foto 4. Muestra de Macael (Almería)

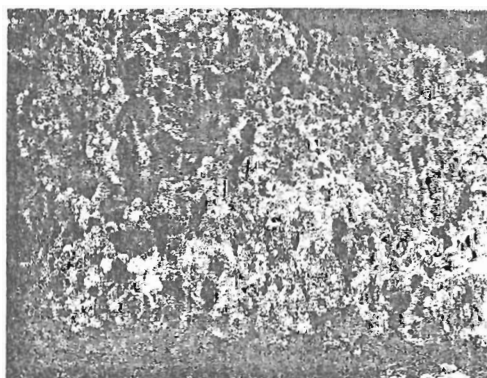


Foto 5. Muestra de Priego de Córdoba

ESTUDIO DE ROCAS BLANDAS (SOFT STONES) PROCEDENTES DE VASIJAS DEL JHEBEL BUHAYS (EMIRATO ARABE UNIDO DE SHARJAH). IMPORTANCIA DEL FACTOR TEXTURAL

M. Pozo (1), J. Casas (1,2), J.A. Medina (1) y J.A. Martín Rubí (3)

(1) Departamento de Q.A., Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias. U.A.M. Cantoblanco. 28049. Madrid.

(2) Centro de Ciencias Medioambientales. C.S.I.C. Serrano 117. 28006 Madrid.

(3) Instituto Geológico y Minero de España. Tres Cantos. Madrid.

Introducción

En yacimientos arqueológicos de las culturas antiguas de Oriente Medio es común el hallazgo de útiles, principalmente vasijas, elaborados con materiales pétreos blandos (soft stones) caracterizados por su facilidad para ser tallados. El estudio de un gran número de muestras procedentes de suroeste asiático por Khol et al (1979) puso de manifiesto que dentro del término "soft stones" se incluyen materiales de composición tan diversa como talco (esteatita), clorita o serpentina.

En este trabajo se pretende caracterizar composicional y texturalmente muestras de "soft stones" procedentes de fragmentos de vasijas de la Edad del Hierro recogidas en las excavaciones efectuadas por la misión arqueológica española en Thuqaybah y Jhebel Buhays (Pozo y Córdoba, 2002) en el Emirato de Sharjah (Emiratos Árabes Unidos). Dado el carácter arqueológico de las muestras se han seleccionado ocho muestras, que se han estudiado mediante métodos mineralógicos (DRX, ATD-TG), químicos (FRX, ICP) y petrográficos (microscopía óptica y electrónica de barrido).

Resultados y discusión

Los resultados mineralógicos han permitido identificar las muestras como cloritas trioctaédricas pertenecientes al politipo IIb. El análisis por espectroscopia de infrarrojos en la región comprendida entre 4000 y 250 cm^{-1} ha mostrado que solo hay pequeñas variaciones estructurales en las muestras estudiadas, atribuibles a cambios en la composición iónica de la red, principalmente debido a hierro y magnesio.

El estudio petrográfico indica que la clorita no es pleocroica, presenta colores de interferencia de primer orden y contiene titanita con trazas de opacos como únicos minerales contaminantes. Desde el punto de vista textural se han diferenciado tres tipos:

Tipo 1. (M-33, 34, 38, 39, 44 y 46). Agregados de cristales clorita con hábito laminar a hojoso, dispuestos aleatoriamente. Tipo 2. (M-45). Agregados mixtos de cristales de clorita con hábito laminar e intersticialmente cristales con disposición fibrorradial esferulítica. Tipo 3. (M-27). Exclusivamente formada por agregados fibrorradiales de clorita con morfología esferulítica.

El análisis mediante ATD-TG ha puesto de manifiesto dos comportamientos térmicos distintos. El primero se presenta en los tipos texturales 1 y 2, y se caracteriza por presentar endotérmicos en torno a 600 y 840°C y un exotérmico alrededor de 875°C

El segundo incluye el tipo textural 3 y presenta endotérmicos en torno a 675°C, un doblete entre 780 y 805°C y un exotérmico próximo a 860°C.

Basándonos en los análisis químicos se calculó la siguiente fórmula promedio: $(\text{Si}_{5.78} \text{Al}_{2.22}) (\text{Al}_{2.13} \text{Fe}^{3+}_{0.93} \text{Fe}^{2+}_{0.34} \text{Ti}_{0.04} \text{Mg}_{8.07}) \text{O}_{20} (\text{OH})_{16}$. La sustitución tetraédrica de Si por Al oscila entre 2,11 y 2,31. El Al octaédrico de 1,77 a 2,42, el Fe 3+ de 1,98 a 0,46 y el Mg entre 6,60 y 8,62. Estas fórmulas permiten, teniendo en cuenta los diagramas de rayos X, clasificar

las muestras como clinocloro, aunque la muestra M-27 (textura de tipo 3) presenta una composición peculiar, con altos contenidos en hierro y más bajos en magnesio, como refleja su fórmula estructural $(\text{Si}_{5.84} \text{Al}_{2.16}) (\text{Al}_{1.77} \text{Fe}^{3+}_{1.98} \text{Fe}^{2+}_{0.71} \text{Ti}_{0.06} \text{Mg}_{6.60}) \text{O}_{20} (\text{OH})_{16}$.

El estudio de la textura y microfábrica de las muestras evidencia un material constituido por láminas que forman bloques compactos y perfectamente imbricados unos con otros. Cuando se examinan las láminas y bloques en detalle, se presenta como un material exfoliable y plástico con propiedades mecánicas peculiares, que les permiten deformarse amoldándose a los espacios libres cuando se someten a esfuerzos de compresión o cizalla. El intenso desarrollo de la exfoliación en los cristales de clorita así como la disposición geométrica de sus cristales justifican el comportamiento de este material al ser tallado y su amplia utilización en la elaboración de vasijas.

El origen de la clorita estudiada es difícil de precisar teniendo en cuenta que este mineral se puede formar en contextos geológicos tan dispares como el diagénético, el metamórfico o el hidrotermal. Sin embargo, la pureza de la clorita y sus rasgos petrográficos sugieren un origen ligado a la alteración hidrotermal de minerales máficos asociados a rocas básicas o ultrabásicas. La abundante presencia de estas rocas en los complejos ofiolíticos de las Montañas de Omán y en los relativamente cercanos del suroeste de Irán (Tepe Yhaya), apoyaría esta interpretación.

Conclusiones

Las muestras de rocas blandas (soft stones) estudiadas están constituidas casi exclusivamente por clorita, detectándose en indicios titanita. La clorita es trioctaédrica de tipo clinocloro y con predominio del politipo IIb. Las diferencias observadas en los análisis químicos y térmico ponen de manifiesto la existencia de variaciones composicionales dentro de la clorita, que se reflejan también en los tipos texturales diferenciados. La microfábrica laminar de la clorita y la disposición de los intercrecimientos de sus cristales, junto a las propiedades mecánicas de este mineral y su pureza, justifican plenamente su utilización para tallar vasijas.

Genéticamente la clorita procedería de la alteración de minerales ferromagnesianos ligados a rocas básicas y ultrabásicas ligadas a los complejos ofiolíticos frecuentes en la región.

Referencias

- Khol, P.L., Harbottle, G. y Sayre, E.V. (1979). *Archeometry* 21: 131-159.
Pozo, M. y Córdoba, J. (2002). *Proceedings of the Seminar for Arabian Studies*. 32: 63-74.

PETROGRAFIA Y MINERALOGIA DE TAPIALES PROCEDENTES DE LOS REALES ALCAZARES DE SEVILLA

A. Ruiz Conde, M^a E. Enrique Magariño (*), A. Ramírez de Arellano López (*) y P. J. Sánchez Soto

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Centro Mixto Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)-Universidad de Sevilla, c/Américo Vesputio s/n, Isla de la cartuja, 41092-Sevilla y (*) Departamento de Física de la Materia Condensada, Facultad de Física, Universidad de Sevilla

Junto a la Catedral de Sevilla y al edificio del Archivo de Indias, los Reales Alcázares de Sevilla son los únicos monumentos de la ciudad de Sevilla inscritos por la UNESCO como bien del Patrimonio de la Humanidad. Los Reales Alcázares de Sevilla se construyeron como sede de los dignatarios y príncipes musulmanes de la Sevilla islámica y desde 1248 hasta nuestros días, sede de la corte de los Reyes castellanos en la ciudad hispalense. Tanto los periodos islámicos como cristianos han ido dejando su huella, de ahí el perfil que ofrece el resultado de una serie de construcciones y remodelaciones efectuadas a lo largo de su historia. Debido a su indudable relevancia, los restos encontrados en las intervenciones arqueológicas que de forma periódica y sistemática se realizan en los Reales Alcázares de Sevilla, son fundamentales para el mejor conocimiento de nuestro Patrimonio.

El objeto de esta investigación es la caracterización petrográfica y mineralógica de los materiales constituyentes de tapiales de los Reales Alcázares de Sevilla. Con este objetivo se procedió a la extracción de fragmentos de los mismos encontrados en diversas excavaciones arqueológicas en los Reales Alcázares de Sevilla. Se seleccionaron en total 11 muestras procedentes de distintos puntos y excavaciones.

El estudio por microscopía óptica petrográfica de estos materiales empleando láminas delgadas es de especial interés para realizar un análisis textural y para la determinación de los minerales presentes. Cada una de estas muestras también ha sido estudiada por microscopía electrónica de barrido (MEB) y analizada mediante microanálisis químico por espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDX) para determinar los elementos químicos presentes, así como proporcionar una mayor información morfológica y microestructural.

Asimismo, una serie de muestras seleccionadas se han examinado por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (IRTF) para llevar a cabo un análisis e identificación de las fases minerales constituyentes de estos materiales, una vez realizado el estudio por microscopía petrográfica, lo que permite profundizar más en los aspectos mineralógicos.

La realización de un completo estudio de estos materiales implica conseguir un número significativo de muestras para establecer similitudes y diferencias, así como una clasificación sobre la base de composiciones, técnicas de fabricación y otras características. Los resultados

obtenidos por microscopía petrográfica indican que las muestras estudiadas presentan una mayor proporción de clastos de cuarzo y fragmentos de roca frente al carbonato identificado en la matriz. Dicha relación es de 80/20 en conjunto, aunque pueden existir excepciones que se corresponden en su totalidad con restos cerámicos, donde esta relación es de 60/40.

Los resultados obtenidos por DRX han permitido comprobar la existencia de fases cristalinas secundarias, difícilmente apreciables y/o distinguibles por microscopía petrográfica debido a su baja proporción relativa en algunas de las muestras estudiadas. Se han detectado fases cristalinas dentro del grupo de sulfatos y carbonatos, asociadas a procesos de alteración por acción del medioambiente, como son carnalita, nesquehonita, thermonatrita, yeso y anhidrita. Los resultados anteriores han sido comprobados mediante la aplicación de otras técnicas instrumentales, como son MEB y análisis químico por EDX, así como espectroscopia IRTF. La información obtenida resulta básica para realizar un estudio de las tecnologías constructivas empleadas en diversas intervenciones de distintas épocas.

Agradecimientos: A la Junta de Andalucía (III P.A.I.) por su apoyo económico al Grupo de Investigación TEP204 (Investigador Responsable: Dr. P.J. Sánchez Soto). Asimismo, se agradece al arqueólogo Dr. M.A. Tabales Rodríguez su interés y apoyo para la realización del presente estudio. Trabajo realizado dentro de las actividades de la *Red Temática Patrimonio Histórico y Cultural del CSIC* constituida en octubre de 2001.

ESTUDIO DE LOS PIGMENTOS MINERALES DERIVADOS DEL OXIDO DE PLOMO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DRX Y MICRO-RAMAN.

A. Sansano, F. Rull, J. Medina

Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 47006, Valladolid.

Los óxidos de Pb forman parte de los pigmentos minerales más usados en la historia. Se han aplicado a la pintura y decoración en murales y frescos, en manuscritos, en estatuas y en diversos objetos arqueológicos y artísticos. El interés de su estudio es por tanto de importancia en el contexto de la identificación de sus usos históricos, sus transformaciones (particularmente las inducidas por degradación) y sus métodos tradicionales de síntesis.

De entre los diversos óxidos que el Pb puede formar en sus estados de oxidación (II y IV) son particularmente interesantes en este contexto, el litargirio (α -PbO) de color rojizo, el massicote (β -PbO) de color amarillo, la plattnerita (PbO_2) de color gris oscuro a negro y el minio (Pb_3O_4) de color rojo.

Su identificación en una pintura determinada suele presentar bastantes dificultades a las técnicas de análisis convencional sobre todo, si por razones del interés histórico o valía de la muestra se deben usar exclusivamente técnicas no destructivas.

La espectroscopia Raman, por otro lado, presenta importantes ventajas en este campo ya que permite realizar análisis de cualquier tipo de material, en modos macro o micro, de forma no destructiva y en muchos casos in-situ. No obstante, la ausencia de estudios espectroscópicos detallados de los diferentes compuestos mencionados, hacen difícil la correcta identificación del espectro de las distintas fases y sus posibles modificaciones.

En este trabajo se pretende abordar este problema con el objetivo de establecer los estándares necesarios en espectroscopia Raman y la metodología de identificación espectral de cada uno de los compuestos. Para ello se han sintetizado las diferentes fases por dos procedimientos diferentes (vía húmeda y seca) y se han caracterizado morfológicamente al microscopio petrográfico y estructuralmente por DRX y micro-Raman.

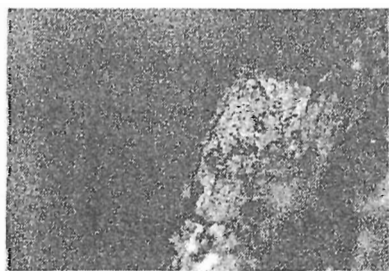


Figura 1.- Cristal de litargirio sintetizado a partir de hidrocerusita.

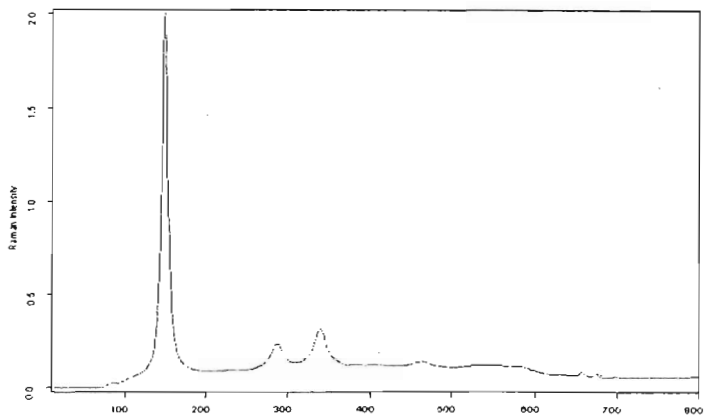


Figura 2. Espectro micro-Raman del litargirio

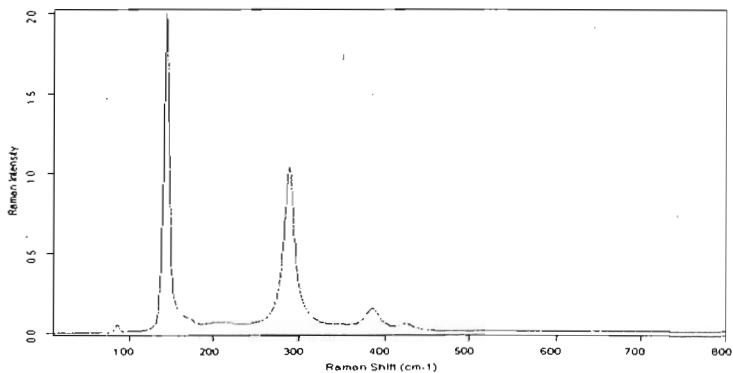


Figura 3.- Espectro micro-Raman del massicot

A partir de los resultados obtenidos se han abordado diversos problemas de identificación de pigmentos en muestras de frescos de Castilla y León sobre los que existe cierta controversia, en particular el Monasterio de San Baudelio, en Soria (Edwards et al. 2001, Rull, 2001). También se discuten, sobre dichos resultados, algunas posibilidades de síntesis que pudieran estar en el origen de las mezclas de fases encontradas, con particular interés en la presencia de los polimorfos litargirio-massicot.

Edwards H.G.M., Rull F., Vandenabeele P., Newton E.M., Moens L., Medina J. y García C., (2001), *Applied Spectroscopy* 55, 71-76.

Rull F. (2001), "Applications of IR and Raman Spectroscopy to the Study of Mediaeval Paintings" en *Handbook of Raman Spectroscopy*, Ed. I.R. Lewis and H.G.M. Edwards Marcel Dekker Inc. New York, pp. 835-862.

TERMOCRONOLOGÍA MEDIANTE HUELLAS DE FISIÓN DE CIRCONES DETRÍTICOS EN MATERIALES TRIÁSICOS DE LA ZONA EXTERNA DE LAS CORDILLERAS BÉTICAS

L. Barbero

Dpto. Geología, Facultad CC del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz

La evolución termal de la zona externa de las Cordilleras Béticas, en el sector de la Sierra de Cazorla y Sierra de Segura, ha sido recientemente abordada basándose en modelos termales establecidos a partir de datos de huellas de fisión en apatito (Barbero et al., 2001, 2002). Estos modelos han sido establecidos utilizando poblaciones de apatitos detríticos de sedimentos de una edad de depósito Albiense. En dichos depósitos se pone en evidencia la existencia de una señal térmica heredada que ha permitido establecer la evolución termal desde tiempos Pérmicos hasta la actualidad ya que la evolución post-deposicional no ha producido un borrado térmico importante; Este borrado térmico suave también se pone de manifiesto con los datos de reflectancia de vitrinita de sedimentos de esta edad disponibles (Barbero et al., 2002). Estos modelos evidencian varios aspectos de la evolución termal del margen sudibérico; uno de los más destacables está ligado a la existencia de un fuerte calentamiento que se inicia a durante el Jurásico y parece tener su máximo térmico en tiempos tardijurásicos o incluso durante el Neocomiense, llegando estos materiales Albienses a temperaturas próximas a los 110° C. on el objeto de obtener datos adicionales que permitan extraer más conclusiones con respecto a este calentamiento finijurásico, se han separado tanto cristales de apatito como de circón en materiales detríticos con edades de depósito más antiguas, en concreto materiales Triásicos con edades de depósito Ladiniense (220 Ma aproximadamente). Se han muestreado depósitos Triásicos tanto en la cobertera sedimentaria que se apoya directamente sobre el zócalo hercínico, como materiales correspondientes a niveles que afloran, emplazados de forma diapírica, entre los materiales Jurásicos carbonatados del sector de la Sierra de Cazorla.

Los resultados obtenidos en circones detríticos de materiales Triásicos indican, por una parte, que durante la evolución post-deposicional las temperaturas máximas alcanzadas han debido situarse alrededor de los 250° C, valor este que se acepta generalmente como temperatura de retención de huellas de fisión en circones (Hurford, 1986). Esto queda evidenciado por la presencia de una o varias poblaciones de circones con edades de huellas de fisión posteriores a la edad de la sedimentación. El hecho de que en algunas muestras se puedan distinguir claramente varias poblaciones es a su vez indicativo de que el borrado térmico de las huellas de fisión en circón ha sido parcial, conservándose pues una señal térmica heredada desde inicio del Paleozoico. Por otra parte, el hecho de que aparezcan poblaciones con edades de huellas de fisión en circón en torno a 65 Ma indica que el momento de máxima temperatura ha debido ser relativamente reciente, en cualquier caso anterior a este valor. Teniendo en cuenta que en los modelos termales de evolución del margen sudibérico obtenidos en apatitos de materiales Albiense, se observaba un calentamiento marcado en torno a los 120 Ma, bien pudiera éste ser el responsable del borrado térmico parcial de las huellas de fisión en circón en materiales que ocupan una posición estratigráfica mucho más inferior y que por lo tanto han podido alcanzar temperaturas muy superiores.

Cabe destacar en este punto que los resultados obtenidos para apatitos de materiales Triásicos (Barbero et al., 2002) proporcionan, en ocasiones, poblaciones de edades de huellas de fisión similares a las de circón, lo cual es un resultado ciertamente sorprendente. Conviene

de todas formas indicar que este hecho no ocurre en una misma muestra sino entre apatitos y circones de muestras distintas, si bien obtenidas próximas unas de otras y sin aparentes accidentes tectónicos entre ellas. En concreto, una muestra situada más próxima al basamento hercínico proporciona exactamente las mismas tres poblaciones de edades de huellas de fisión en apatito que otra situada unos 14 km más hacia el sureste, pero en este segundo caso tratándose de poblaciones de circones. Este hecho es difícil de explicar a no ser que: 1) exista una diferencia grande en cuanto a evolución termal bien ligada a posibles accidentes tectónicos heredados en el basamento hercínico que hace que la evolución termal sea muy distinta entre distintos bloques; 2) en posiciones más proximales al borde del margen no se haya producido un fuerte acumulo de sedimentos post-Triásicos; 3) que exista algún tipo de anomalía térmica irregularmente distribuida (¿ligada a magmatismo?). Con los datos actuales es difícil poder aventurar una hipótesis que explique este hecho. En cualquier caso, el máximo espesor de sedimentos Triásicos, Jurásicos y Cretácicos acumulados en el sector no supera los 1500 m en los sectores más subsidentes de esta parte de la zona Externa de las Béticas, por lo que parece difícil recurrir a cualquier tipo de diferencia en el posible acumulo de sedimentos post-Triásicos, si los hubiere, para explicar diferencias en evolución termal. En dominios subbéticos la presencia de abundante magmatismo básico de edad Jurásico Superior-Cretácico Inferior está bien documentada (Comas, 1978; Rey, 1993) pero no existen evidencias de su presencia en sectores mucho más próximos al paleomargen ibérico. No obstante, es posible que toda la estructura termal a finales del Jurásico principios del Cretácico estuviera perturbada en relación con este magmatismo y esto pudiera explicar este fuerte calentamiento que se observa en los resultados de huellas de fisión tanto en apatito como en circón.

Agradecimientos

Este trabajo se encuadra en los objetivos del proyecto 1FD97-0732 co-financiado por el MCYT y Fondos FEDER y del Grupo de Investigación RNM-326 de la Junta de Andalucía. Quiero agradecer a Carmen Morant la ayuda prestada en la preparación de las muestras y a Ángel Carlos López Garrido por su colaboración en las labores de muestreo previas.

Referencias

- Barbero, L., López-Garrido, A. C., García-Hernández, M., Quesada, S. y Martínez del Olmo, W. (2001) *Geotemas* 3(2), 155-160
- Barbero, L., López-Garrido, A. C., García-Hernández, M. y Quesada, S. (2002) *Geotemas* 4, 23-26.
- Comas, M. C. (1978) Tesis Doctoral, Universidad de Bilbao.
- Hurford, A. J. (1986) *Contr. Min. Petrol.* 92, 413-427.
- Rey, J. (1993) Tesis Doctoral, Universidad de Granada.

EDADES DE HUELLAS DE FISIÓN EN APATITO Y CIRCÓN EN MATERIALES CRETÁVICOS DE LA CUENCA DE CAMEROS: IMPLICACIONES EN LA EVOLUCIÓN TERMAL DE LA CUENCA

L. Barbero¹, A. Gil Imaz², M. P. Mata¹ y A. Casas Sainz²

1 Dpto. de Geología, Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz

2 Dpto. de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza

La evolución tectono-termal de la Cuenca de Cameros ha sido estudiada hasta la actualidad mediante diversos métodos. Así, se han realizado estudios sobre la geometría de la cuenca y la esquistosidad y el plegamiento (Gil Imaz, 1998; Casas Sainz y Gil Imaz, 1998); sobre la evolución termal mediante el análisis de paragénesis minerales, inclusiones fluidas y de isótopos estables (Mata et al., 2001) o sobre la evolución de filosilicatos (Barrenechea et al., 2000). Existen también datos preliminares de Ar-Ar y K-Ar sobre la edad del pico térmico así como de edades de huellas de fisión en apatitos (Barbero et al., 2001). Su evolución desde el Mesozoico hasta la actualidad es compleja y se puede resumir en cuatro etapas: 1) Periodo extensional a lo largo del Cretácico inferior que genera un importante volumen de depósitos sin-rift; 2) Periodo de plegamiento que origina pliegues sinquistosos (Gil-Imaz, 1998); 3) Etapa de metamorfismo de grado bajo de edad en torno a los 100 Ma (Goldberg et al., 1988; Casquet et al., 1992) y condiciones P-T de ~ 350-400 °C y < 2 Kb para el depocentro de la cuenca (Mata et al., 2001). 4) Etapa de inversión durante el Terciario. No obstante esta evolución es objeto de controversia respecto al espesor y disposición de las unidades sedimentarias, el origen del metamorfismo, la esquistosidad cretácica y el modelo de inversión de la Cuenca. Existen dos modelos con respecto a la geometría de la Cuenca de Cameros. En el modelo de Casas-Sainz y Gil-Imaz (1998) se produciría una superposición vertical de las unidades sedimentarias depositadas durante la fase de rifting hasta alcanzar espesores en torno a los 9 km. En este modelo, el metamorfismo del depocentro de la cuenca es esencialmente ocasionado debido al adelgazamiento cortical ligado a la extensión con episodios hidrotermales de carácter local (Mata et al., 2001). Por el contrario, en el modelo de Guimerà et al., (1995) las unidades sedimentarias se yuxtaponen de forma lateral lo que provoca que la secuencia sedimentaria contemporánea con la extensión no alcance espesores en la vertical mayores de 5 km y el metamorfismo se origina principalmente por la presencia de fluidos hidrotermales (Casquet et al., 1992).

Con el objeto de profundizar en el conocimiento de la evolución de la Cuenca de Cameros se han realizado análisis de huellas de fisión en apatitos y circones recuperados de las secuencias detríticas sinextensionales, puesto que esta técnica es ideal para el establecimiento de historias termal a temperaturas inferiores a los 250° C. En este trabajo se han seleccionado tres muestras a lo largo de un corte NE-SW en el sector oriental de la Cuenca. Las muestras MAO-3 y MAO-4 corresponden al techo y muro respectivamente de la secuencia más alta aflorante de la serie (Grupo Oliván) y la muestra POC-9 corresponde al techo del Grupo del Urbión, donde el efecto del metamorfismo es más patente. No se observa ninguna falla importante en el sector y se puede considerar que la secuencia sedimentaria es prácticamente continua entre estas dos muestras. Existe pues una diferencia en la posición estratigráfica de las muestras (considerando la serie completa entre ambas) MAO-3 y POC-9 de unos 2800 metros en la vertical. La muestra MAO-3 presenta tres poblaciones de edades de huellas de fisión en apatito (55, 67 y 100 Ma) lo que parece indicar, la mezcla de tres fuentes. Dado que las areniscas donde se han extraído los apatitos son de naturaleza arcósica (Mata, 1997) no parece probable que estas tres edades representen a una única fuente sedimentaria reciclada. Por otro lado, la presencia de varias componentes de edad en los apatitos indica que

no se han alcanzado temperaturas por encima de los 120° C ya que de ser así está señal térmica heredada habría sido completamente borrada quedando las tres poblaciones reducidas a una única. Se ha podido en esta muestra medir suficiente número de longitudes de huellas confinadas horizontales como para permitir la elaboración de un modelo termal preliminar mediante simulación matemática siguiendo el procedimiento de Ketcham et al. (2000). Los resultados del modelo indican que la máxima temperatura alcanzada debió ser en torno a los 110° C, y que ésta se alcanzó en el intervalo 85-65 Ma. El análisis de huellas de fisión en circón en esta misma muestra revela la existencia también de tres componentes de edad (122, 189 y 422 Ma) lo que es lógico debido a la baja máxima temperatura alcanzada. Para la muestra MAO-4 se ha determinado la existencia de dos poblaciones de edades de apatito (43 y 81 Ma) lo que implica que tampoco para esta muestra se han alcanzado temperaturas máximas superiores a los 120° C. Por último, para la muestra procedente del techo del Grupo Urbión (POC-9) se observa una única población de edades tanto de apatito como de circón (48 Ma para apatito y 87 Ma para circón). Al ser la edad del depósito anterior a la edad de huellas de fisión de circón, necesariamente se ha debido producir un borrado térmico importante o total de las mismas, lo que nos permite establecer que las máximas temperaturas alcanzadas debieron estar próximas a los 200-250° C. Con estos datos se puede estimar un paleogradiente geotérmico de en torno a 46° C/km para tiempos Coniacienses (Cretácico Superior). Estos datos apoyan la evolución propuesta por Mata et al. (2001) que implica un aumento considerable del gradiente geotérmico desde el periodo de extensión hasta el máximo térmico en el Cretácico superior. Aunque es necesaria la obtención de un mayor número de datos para el establecimiento del modelo de evolución termal y de exhumación de la Cuenca de Cameros, el uso de esta técnica está demostrando una gran utilidad, permitiendo establecer con gran precisión para una determinada edad y situación estratigráfica, las temperaturas máximas o mínimas que alcanzaron algunas zonas así como los posibles gradientes geotérmicos existentes entre varias muestras. Estos datos son especialmente interesantes en el contexto del metamorfismo de muy bajo grado, en el que el uso de geotermómetros válidos es muy limitado (Merriman y Peacor, 1999).

Agradecimientos

Este trabajo se incluye dentro de los objetivos del proyecto BTE2002-04168-CO3 del MCYT y del Grupo RNM-326 del Plan Andaluz de Investigación.

Referencias

- Barbero, L., Gil-Imaz, A., Mata, M. P. y Casas-Sainz, A. (2001) *Geotemas* 3(2), 151-154.
- Barrenechea, J. F., Rodas, M., Frey, M., Alonso-Azcárate, J y Mas, R. (2000) *Clays and Clay Minerals*, 48-2, 256-265
- Casas-Sainz, A. y Gil-Imaz, A. (1998) *Geol. Rundsch.*, 86, 802-818
- Casquet, C., Galindo, C., González Casado, J. M., Alonso, A., Mas, R., Rodas, M., García, E. y Barrenechea, J. F., (1992) *Geogaceta* 11, 22-25
- Gil Imaz, A. (1998) Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza
- Goldberg, J. M., Guiraud, M., Maluski, H. y Séguret, M. (1988) *C. R. Acad. Sci. Paris* 307, 521-527
- Guimerà, M., Alonso, A. y Mas, R. (1995) *Geol. Soc. Spec. Pub.* 88, 433-453
- Ketcham, R. A., Donelick, R. A. y Donelick, M. B. (2000) *Geol. Mat. Res.* 2, 1-32
- Mata, M. P. (1997) Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza
- Mata, M. P., Casas, A. M., Canals, A., Gil, A. y Pocovi, A. (2001) *Basin Research* 13, 91-111
- Merriman, R.J. y Peacor, D.R. (1999). In: *Low-grade metamorphism*, Frey and Robinson, ed. Blackwell, 313 pp.

GRANATE CON ALTO CONTENIDO DE TIERRAS RARAS PESADAS (HREE) Y ELEVADA RELACIÓN Sm/Nd, EN PEGMATITAS DE LA SIERRA DE VALLE FÉRTIL (SIERRAS PAMPEANAS, ARGENTINA).

C. Casquet¹, C. Galindo¹, C. Rapela², R.J. Pankhurst³, E. Baldo⁴, J. Saavedra⁵, J. Dahlquist⁶

¹ Departamento de Petrología y Geoquímica, Facultad de Geología, Universidad Complutense, 28040 Madrid.

² Centro de Investigaciones Geológicas, Universidad Nacional de La Plata, Calle 1 No. 644, 1900 La Plata, Argentina.

³ British Geological Survey, Keyworth, Nottingham, NG12 5GG, UK

⁴ Departamento de Geología, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina

⁵ Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Agrobiología y Recursos Naturales, 37071 Salamanca.

⁶ CRILAR-CONICET, La Rioja, Argentina

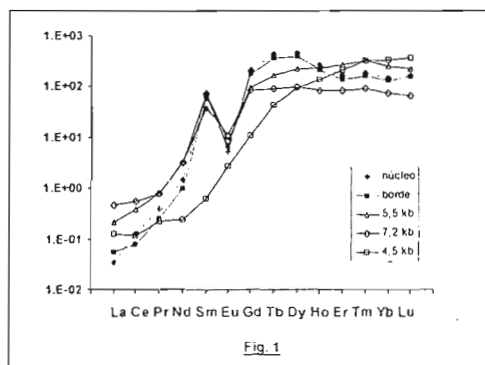
La Sierra de Valle Fértil (SVF) es un bloque de basamento cristalino pre andino, constituido principalmente por gneises migmatíticos con granate ± cordierita – sillimanita, metagabros y un complejo intrusivo granodiorítico más joven.

Las pegmatitas son abundantes y han sido explotadas para extraer moscovita y feldespato potásico, principalmente. Son del tipo moscovítico y presentan una zonalidad y una mineralogía simple. Consisten por lo general en dos zonas: 1) Una externa, muy rica en micas - siempre moscovita, y, a veces, biotita -, que forman agregados radiados de gran tamaño (hasta 1m), granate, feldespato potásico perítico, plagioclasa albítica y cuarzo. Localmente se encuentra cristales de berilo y columbita; 2) Un núcleo de cuarzo puro que reemplaza a la zona externa. Estas pegmatitas forman lentejones de dimensiones muy variables, con corridas que van desde unos pocos metros a hectómetros, y por lo general con una disposición muy tendida. Constituyen cuerpos discordantes con la foliación regional y no muestran deformación interna significativa. Las pegmatitas motivo de este trabajo, se ubican en el extremo norte de la SVF (30° 12'44'' S – 67° 49' 57'' O). El encajante está constituido por cuarzo dioritas anfibólico biotíticas a tonalitas, con enclaves de gneises migmatíticos granatíferos. Se han muestreado todos los minerales principales de las pegmatitas para análisis químico de trazas, incluidas Tierras Raras (ICP-MS; U. de Granada), y para geoquímica isotópica y geocronología (Rb-Sr, Sm-Nd; UCM).

El granate es muy abundante, aunque su distribución es heterogénea. Se presenta en cristales euhedrales grandes (3-4 cm, aunque pueden llegar a los 6 cm), con forma de trapezoides, que desarrollan caras idiomórfas frente al cuarzo y los feldespatos y son alotriomorfos cuando contactan con los agregados de moscovita o biotita. Estos granates son términos intermedios entre almandino y espesartina con proporciones menores de piropo y grosularia (Alm 44.1-48.8 Sps 47.1-42.0 Prp 5.2-6.5 Grs 2.7- 3.6). La mayor parte de los cristales (núcleos) son bastante homogéneos, sin inclusiones, y no se reconoce zonado textural alguno. En los bordes, en contacto con biotita, se observa un débil zonado de tipo normal con enriquecimiento gradual en Fe (y Mg) y empobrecimiento correlativo en Mn (y Ca), llegando a Alm 48.8 Sps 42.0 Prp 6.5 Grs 2.7.

El contenido de Tierras Raras (REE) disminuye ligeramente al pasar del núcleo al borde de los cristales ($\Sigma_{\text{REE}} = 260$ ppm y 213 ppm, respect.). Destaca sobremanera en estos granates el enriquecimiento en Tierras Raras pesadas (HREE) ($\Sigma_{\text{HREE}} = 248$ ppm y 203 ppm

respectivamente), que constituyen aproximadamente el 95% de todas las TR. Destacan, en particular, los elevados contenidos de Gd (42 y 33 ppm), Tb (15.3 y 12.9 ppm) y Dy (117 y 95.5 ppm), así como la elevada relación Sm/Nd (15.2 y 20.5 respect.), por encima de todos los valores que hemos podido encontrar en la literatura. Los espectros de Tierras Raras normalizados al condrito (Fig. 1) muestran el elevado enriquecimiento en HREE con respecto a las Tierras Raras ligeras (LREE). Los valores de las LREE se encuentran por debajo del condrito, elevándose rápidamente por encima del mismo a partir del Nd ($Nd_N = 1.43$ y 0.96 respect.), para alcanzar en el Sm valores de Sm_N de 72.5 y 56.6 en núcleo y borde, respectivamente. La anomalía de Eu es negativa y muy acusada ($Eu/Eu^* = 0.04$ y 0.06 respect.). Las Tierras Raras pesadas muestran a su vez, un máximo en el Dy y un mínimo en el Yb, tanto en el núcleo como en el borde (Figura 1). Estos granates tienen también un contenido elevado de Y (534 y 417 ppm) y bajo de Nb (1.94 y 1.46 ppm).



Debido a que los granates fraccionaron la casi totalidad de las Tierras Raras pesadas del magma, la parte del espectro correspondiente a las mismas en el granate, ha de ser semejante al del de la propia pegmatita, en particular, las relaciones interelementales. Por el contrario, la relación Sm/Nd aumenta significativamente en la pegmatita, respecto al granate, debido al muy bajo contenido de Nd en la moscovita y el feldespato. Estos rasgos son, por lo tanto características geoquímicas del magma pegmatítico.

Es interesante destacar la similitud del espectro de TR del granate de la pegmatita de SVF, con el de los granates de metapelitas de presión moderada a alta (Bea et al., 1997), incluidos para la comparación en la Figura 1. Como puede verse hay un notable parecido con los granates 5.5 y 7.5 kbar, sobretudo por lo que respecta al elevado contenido de Sm y de Tierras Raras pesadas, y a la acusada anomalía negativa del Eu.

Las pegmatitas de SVF se formaron por fusión de protolitos corticales ($^{87}Sr/^{86}Sr = 0.7093$) y se emplazaron bajo condiciones P-T posteriores a las del pico metamórfico local ($T \approx 690 \pm 90^\circ C$ y $P \approx 4.1 \pm 0.4$ kbar), durante una fase de acortamiento horizontal generadora de fracturas extensionales muy tendidas, y de fallas inversas. Se ha obtenido la edad de cristalización de la pegmatita mediante la aplicación de método Sm-Nd (isocrona interna de minerales), resultando ser de 455 ± 3 Ma (MSWD = 1.4). La edad del pico metamórfico es de 466.5 ± 7 Ma (U-Pb SHRIMP; Rapela et al., 2001).

Agradecimientos

El trabajo se realizó en el marco de los proyectos PB97-1246 (MEC) y BTE2001-1486 (MCYT) y PICT98-4189 (Argentina)

Referencias

- Bea, F., Montero, P., Garuti, G., Zacharini, F. (1997): *Geostandards Newsletters*, **21**, 2, 253-270.
- Rapela, C., Pankhurst, R.J., Baldo, E., Castquet, C., Galindo, C., Fanning, M., Saavedra, J. (2001): En *III South American Symposium on Isotope Geology*, Pucón, Chile. Sernageomin, CD-ROM, 616-619.

PATRONES DE DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS EN LOS SKARNS CON WOLLASTONITA DE LA BANDA METAMÓRFICA DE ARACENA (HUELVA)

J.C. Fernández Caliani e I. Moreno-Ventas

Departamento de Geología, Universidad de Huelva

El comportamiento geoquímico de los elementos de tierras raras (REE) en sistemas metamórficos e hidrotermales antiguos, incluyendo los depósitos de skarn, es una cuestión controvertida. En general, estos elementos traza se consideran prácticamente inmóviles durante los procesos de interacción fluido-roca, excepto cuando se produce metasomatismo infiltracional por una intensa circulación de fluidos (e.g. Bau, 1991; Whitney y Olmsted, 1998). En el sector occidental de la Banda Metamórfica de Aracena (BMA) se localizan cuerpos magmáticos félsicos y máficos, tardihercínicos, que desarrollaron una compleja actividad metasomática sobre los mármoles encajantes, originando diversos tipos de skarn: I) skarns con wollastonita asociados a intrusiones de granitoides; II) skarns con wollastonita y granate asociados a diques compuestos; III) skarns con wollastonita y granate asociados a venas leucograníticas; y IV) skarns con wollastonita asociados a diques de cuarzo y pegmatoides graníticos. Con este trabajo se pretende dilucidar los factores que controlan la abundancia y distribución de REE en los depósitos de skarn. Las concentraciones de REE se determinaron mediante ICP-MS sobre muestra global de 13 rocas calcosilicatadas, 11 rocas ígneas y 11 rocas carbonatadas, y fueron normalizadas a condritos. En la Figura 1 se presentan algunos perfiles de REE representativos de los diferentes tipos de skarns.

Los rocas encajantes de las mineralizaciones son mármoles calcíticos con diópsido y flogopita, que soportaron un metamorfismo regional de facies granulitas, previo al reemplazamiento metasomático. En general, el patrón de REE se caracteriza por un notable enriquecimiento de elementos ligeros (LREE) con respecto a pesados (HREE), que se traduce en un valor medio de 25 para la relación La_N/Yb_N , y por una anomalía negativa de europio ($Eu/Eu^* = 0.35-0.85$). Los granitoides implicados en el desarrollo de las mineralizaciones de tipo I son tonalitas biotíticas ricas en cuarzo, con una concentración total de REE en torno a 100 ppm, un fraccionamiento reducido ($La_N/Yb_N \approx 10$), y una discreta anomalía negativa de europio ($Eu/Eu^* \approx 0.8$). La facies diorítica de los diques compuestos relacionados con los skarns de tipo II contienen entre 68 y 101 ppm de REE, presentan relaciones de Eu/Eu^* variables entre 0.69 y 1.14, y muestran un bajo grado de fraccionamiento ($La_N/Yb_N < 6$). Los skarns con wollastonita y granate de tipo III están asociados con venas leucograníticas de feldespato alcalino, caracterizadas por contenidos muy bajos de REE ($\Sigma REE \approx 18$ ppm), un cierto enriquecimiento en HREE ($Gd_N/Yb_N = 0.6$), y una pronunciada anomalía positiva de europio ($Eu/Eu^* = 2.8$). Finalmente, los pegmatoides graníticos de los skarns de tipo IV son igualmente pobres en REE, se encuentran muy fraccionados ($La_N/Yb_N > 150$) y exhiben una pequeña anomalía de europio ($Eu/Eu^* = 0.75$).

La media de las concentraciones totales de REE en las rocas calcosilicatadas ($\Sigma REE = 16$ ppm) es tan baja como en los mármoles reemplazados ($\Sigma REE = 12$ ppm). Así mismo, las muestras de wollastonita presentan anomalías negativas de europio ($Eu/Eu^* = 0.3-0.7$) de la misma magnitud que los mármoles. Sin embargo, comparativamente la wollastonita es más rica en HREE ($La_N/Yb_N < 12$), excepto en el skarn de tipo IV cuyas relaciones de La_N/Yb_N (18.6-29.1) son heredadas de los mármoles. El enriquecimiento relativo de HREE es aún más patente en la zona del granate de los skarns de tipo II y III. Estos resultados sugieren que la interacción de los cuerpos magmáticos, y sus diques asociados, con los mármoles encajantes desarrolló un metasomatismo de REE reconocible por la incorporación selectiva o preferente

de HREE en las posiciones estructurales de wollastonita y granate, sustituyendo al Ca (Pan y Fleet, 1996). Otro rasgo generalizado del patrón de REE de la wollastonita es su morfología ligeramente convexa hacia arriba en la parte central de los perfiles. En este caso, el enriquecimiento relativo de REE intermedias podría estar condicionado por las impurezas de dióxido (Mckay, 1989) que aparecen diseminadas en las masas de wollastonita. La extensión del metasomatismo estuvo limitada no sólo por factores cristaloquímicos intrínsecos, sino también por la abundancia y grado de fraccionamiento de REE en los fluidos mineralizadores. Esto explicaría por qué los skarns de wollastonita de tipo IV, asociados a diques de cuarzo y pegmatoides graníticos extremadamente fraccionados, preservan la abundancia y el patrón de distribución de REE del protolito carbonatado, a pesar de la intensa infiltración hidrotermal que soportaron los mármoles.

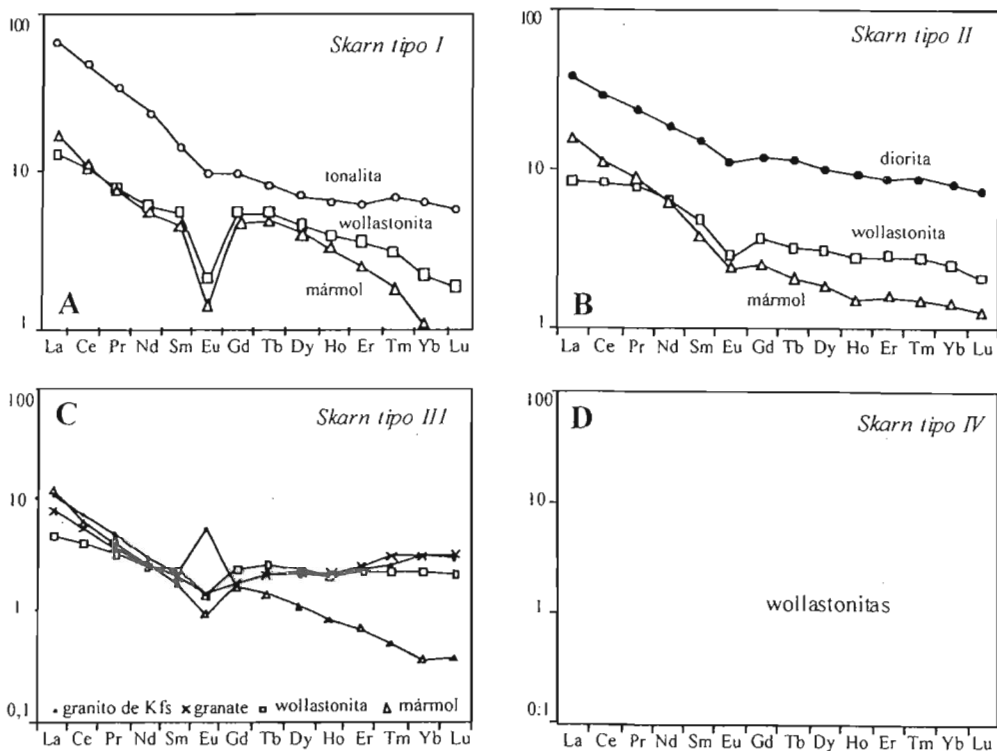


Figura 1: Perfiles normalizados de REE de las wollastonitas y rocas asociadas. A) Skarn con wollastonita asociado a una intrusión tonalítica. B) Skarn con wollastonita y granate asociado a la facies diorítica de los diques compuestos. C) Skarn con wollastonita y granate asociado a venas leucograníticas ricas en feldespato potásico (Kfs). D) Skarn con wollastonita asociado a diques de cuarzo y pegmatoides graníticos.

Referencias

- Bau M. (1991). *Chemical Geology*, **93**, 219-230
 Mckay G.A. (1989). *Reviews in Mineralogy*, **21**, 45-77
 Pan Y. y Fleet M.E. (1996). *Canadian Mineralogist*, **34**, 147-159
 Whitney P.R. y Olmsted J.F. (1998). *Geochimica Cosmochimica Acta*, **62**, 2965-2977

Agradecimientos

Este trabajo es una contribución al Proyecto PB98-0945 (MEC).

CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE SUPERFICIES DE DISCONTINUIDAD EN ROCAS CARBONÁTICAS MARINAS: EL CASO DEL MÁRMOL COMERCIAL GRIS PULPIS (JURÁSICO SUPERIOR DE SANTA MAGDALENA DE PULPIS. CASTELLÓN).

M.A. García del Cura ⁽¹⁾⁽²⁾, A. La Iglesia ⁽¹⁾⁽²⁾, A. Bernabéu ⁽²⁾⁽³⁾, D. Benavente ⁽²⁾⁽³⁾
y S. Ordóñez ⁽²⁾⁽³⁾

⁽¹⁾Instº de Geología Económica. C.S.I.C.- UCM. ⁽²⁾Lab. de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-UA. ⁽³⁾Depto. Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante.

El Mármol Comercial Gris Pulpis (MCGP) se extrae en Santa Magdalena de Pulpis o Polpís, de un litotecto calizo jurásico emplazado en el bloque más oriental de la Cordillera Ibérica (Área del Maestrazgo) datado como Kimmeridgiense por Salas, 1989, quien definió la formación Polpís como un conjunto de potentes sucesiones micríticas con desarrollo local de biohermos de esponjas.

Características petrológico-mineralógicas:

El MCGP está constituido por calizas (mudstones) que presentan una textura que va desde minimicríticas a calizas microcristalinas (1 – 10 µm). En ellas es relativamente frecuente la presencia de fósiles planctónicos, principalmente *Globochaete*. La calcita presenta un contenido de 4 % en moles de MgCO₃, determinado por difracción de rayos X, según el método de Goldsmith et al. 1961. Contiene indicios de cuarzo detrítico cuyo tamaño es del orden de 10 µm, así como pirita (pequeños cristales y agregados framboidales), sílice microcristalina y fluorita (mesocristales asociados a vénulas y/o estilolitos). Es muy característica, en estas calizas, la presencia de estilolitos, en general coloreados y con escasa cantidad de relleno, así como vénulas de diferente tipología.

Características petrofísicas:

La porosidad del MCGP, determinada con porosimetría de mercurio, oscila del 0,2 al 1,7 %. Sus propiedades físicas, que hemos determinado sobre materiales extraídos en diferentes años (1996-2003) y siguiendo las Normas que se expresan, se extienden entre los siguientes intervalos: la resistencia a compresión (norma UNE 22-185) varía entre 112,1 y 135,4 MPa. La resistencia a flexión (UNE 22-186); entre 15,5 y 20,3 MPa. El valor de su resistencia al choque (UNE 22-189) entre 18 y 20 cm. Su resistencia al desgaste (UNE EN 1341:2000. Anexo D) entre 18,3 y 19,1 mm. El valor de su Microdureza knoop (UNE 22-188) entre 144 y 159. La cantidad de agua absorbida a presión atmosférica oscila entre 0,15 y 0,20 %.

Superficies de discontinuidad:

Las superficies de discontinuidad presentes en la roca condicionan su explotación y debido a su influencia en las propiedades físicas son un dato importante a tener en cuenta en su manufactura. Estas superficies presentan una diferenciación mineralógica y textural respecto del conjunto de la caliza micrítica-microcristalina. Se pueden agrupar en tres categorías:

- a) Superficies interestratales (Fig. 1).
- b) Estilolitos (Fig. 2)
- c) Vénulas (Fig. 3).

a) *Las superficies interestratales* que definen los cuerpos litológicos, que suelen tener de 1 a 3 m de potencia, están constituidas por elementos detríticos, especialmente filosilicatos, que presentan con una orientación predominante observable con MEB-ES (Fig.1). Separando

mecánicamente partes de esta superficie, que muestran una estructura pizarrosa (shale u ortopizarra), y estudiando su composición mineralógica semicuantitativa por difracción de rayos X, las composiciones obtenidas se encuentran en el siguiente intervalo: calcita 30-35%, cuarzo: 15-30% y filosilicatos 40-50% de los que de 80 a 85% son illita, un 15 % caolinita, encontrando esmectitas desde indicios a 5%.

Estas superficies condicionan la extracción de esta roca ornamental y son comercializadas en forma de baldosas con la denominación de “Acabado Rústico”.

b) *Estilolitos*: los estilolitos del MCGP presentan un trazado muy característico (Fig. 2), que incluye una gran rugosidad de su superficie. La realización de ensayos de resistencia a flexión del MCGP muestra que no son superficies de rotura preferente, al contrario de lo que ocurre en otros mármoles comerciales como el Mármol Comercial Crema Marfil (García del Cura et al. 1996). Los estilolitos del MCGP muestran un relleno microcristalino muy escaso y en algunos puntos presentan cristales de fluorita asociados, que resaltan al observarlos con MEB en modo de electrones retrodispersados (Fig. 2). La escasez de este relleno puede explicar que no constituyan un punto de debilidad mecánica, ni una superficie de alteración preferente lo que coincidiría con las observaciones de Rautureau et al. 1994.

c) *Vénulas*: se ha detectado la presencia de, al menos, dos categorías de vénulas diferenciadas según sus características mineralógicas y/o texturales como puede verse en la Fig. 3 correspondiente a una fotomicrografía de microscopio óptico de polarización.

- Una constituida por vénulas, de muy pequeño grosor, de calcita, estando los cristales de calcita, pobres en inclusiones, en contacto directo con la calcita primaria. Son las más abundantes (se observan a simple vista como vénulas filiformes blancas).

- Otra categoría está constituida por vénulas de grosor variable que puede llegar a 2 - 3 mm, que junto con calcita, suelen presentar, en al menos una de sus paredes, minerales de arcilla, lo que denota su posible relación con una determinada generación de estilolitos. Este tipo de vénulas, a grandes rasgos, es subparalelo al conjunto mayor de estilolitos y a simple vista se observa con un color ligeramente rosado. Constituyen la superficie de fracturación preferente de estas rocas en los ensayos a flexión. La composición mineralógica de estas vénulas, determinada por difracción de rayos X sobre material separado mecánicamente, da unos valores semicuantitativos de 90% de calcita y 10% de filosilicatos correspondiendo, del orden de un 70%, a illita, 20% a caolinita y 10% a esmectita.

Fig 1.



Fig 2.

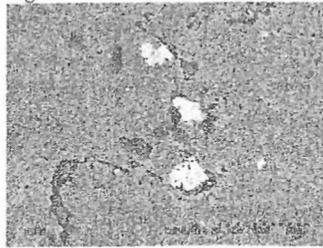
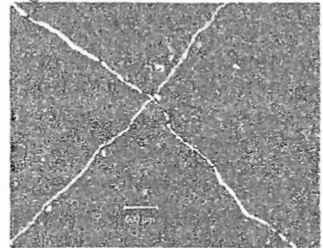


Fig 3.



Referencias

- García del Cura, M.A., Ordóñez, S., Fort, R y Pina, J.A. 1996. *Geogaceta* 20 (3) 731-734.
 Goldsmith, J.R., Graf, D.L. & Heard, H.C. 1961. *Am. Miner.* 46: 453-457.
 Rautureau, M., Pierre, G. & Bendimerad, P. 1994. *III Int. Sym. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Fassina, V., Ott, H & Zezza, F. Eds.: 65-68.
 Salas, R. 1989. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 13, 121-157.

Agradecimientos

Trabajo subvencionado por los Proyectos CTIDIB/2002/159 de la Generalitat Valenciana y “Evaluación de la durabilidad de la Piedra Natural utilizada en pavimentos de exteriores” del Ministerio de Fomento (2002).

EFFECTO DE LA DEFORMACIÓN POR CIZALLA Y DE LA INTERACCIÓN FLUIDO-ROCA EN DIQUES ÁCIDOS DEL STOCK DE SANTA ELENA (N DE JAÉN, MACIZO IBÉRICO MERIDIONAL)

J. Jiménez Millán, I. Abad, M. Vázquez

Dpto. de Geología. Universidad de Jaén.

El stock de Santa Elena es un cuerpo ígneo que intruye la secuencia paleozoica del Antiforme de Sierra Madrona (Dominio Meridional de la Zona Centro-Ibérica, Macizo Ibérico). El stock consta mayoritariamente de facies granodioríticas a tonalíticas y de enclaves gabro-dioríticos que afloran en el sector norte de la intrusión (Larrea *et al.*, 1995). El borde meridional del cuerpo ígneo se caracteriza por un importante desarrollo de diques ácidos de morfología tabular subvertical, cuyo tamaño puede llegar a ser kilométrico. La composición mineralógica de estos diques es de cuarzo, feldespato potásico y moscovita y su aspecto pone de manifiesto una elevada concentración de deformación. De hecho, las rocas ígneas del borde Sur del stock y los materiales paleozoicos del flanco Sur del Antiforme de Sierra Madrona están afectados por una zona de cizalla de aproximadamente 500 m de espesor, de dirección E-W y cuya foliación y lineación de estiramiento buzcan hacia el Sur (Vázquez *et al.*, 2002). También se han desarrollado procesos de interacción fluido-roca a consecuencia de la circulación de fluidos hidrotermales en relación con los yacimientos de metales base del distrito minero de Linares-La Carolina.

En este trabajo se estudian las consecuencias mineralógicas de los procesos de deformación por cizalla y de la circulación de fluidos hidrotermales en los diques ácidos que aparecen en el borde meridional del stock de Santa Elena.

Mineralogía y petrología

Los diagramas de difracción de rayos X, realizados sobre muestras de los diques, revelan la presencia de moscovita, cuarzo, feldespatos y caolinita.

La microestructura de la roca está formada por porfidoclastos fusiformes de cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y moscovita cuyo tamaño es frecuentemente superior al milímetro. Estos porfidoclastos se encuentran delimitados por una red de venas sigmoidales rellenas por una matriz de pequeño tamaño de grano (<20 μm). El cuarzo presenta extinción ondulante y lamelas internas de deformación con orientación óptica diferente. En algunas ocasiones desarrolla fracturas rellenas por granos elongados de cuarzo alineados que definen una microfoliación oblicua a los planos de cizalla. Los porfidoclastos de feldespato potásico también exhiben extinción ondulante y están afectados por venas delgadas (de espesor en torno a 50 μm) rellenas por agregados de moscovita \pm cuarzo \pm caolinita y venas lobulares de mayor espesor (200 μm) rellenas por cristales elongados de cuarzo cuyos bordes presentan textura simplectítica. Estos porfidoclastos suelen contener exsoluciones de albita de origen ígneo con morfologías planares y globulares. La composición de los porfidoclastos de plagioclasa es de oligoclasa. Estos contienen numerosas fracturas internas y sombras de presión rellenas por agregados de feldespato potásico cuyos tamaños alcanzan un espesor de hasta 100 μm . Además, los cristales de plagioclasa poseen una red muy densa de microfracturas internas rellenas por agregados muy finos de cristales de caolinita (<10 μm). Algunos granos de plagioclasa presentan en sus bordes agregados de cuarzo y feldespato con textura simplectítica. Todos los clastos de moscovita tienen morfología fusiforme con varios bordes delimitados por fracturas transversales sigmoidales oblicuas a la dirección de los

planos de exfoliación. A favor de dichas fracturas se forman agregados de moscovita de menor tamaño de grano (<10 μm) que presentan finos intercrecimientos con caolinita. Las sombras de presión de los cristales de moscovita se caracterizan por el desarrollo de agregados de cristales estirados de cuarzo y de moscovita intercrecida con caolinita. Los granos de moscovita suelen estar plegados y contienen, en algunas ocasiones, finas lamelas de caolinita desarrolladas a favor de los planos de exfoliación.

Discusión y conclusiones

Las modificaciones mineralógicas y texturales de rocas cuarzo-feldespáticas sometidas a procesos de deformación están controladas por el comportamiento mecánico de los minerales y el grado de interacción entre la roca y los fluidos (Tsurumi *et al.*, 2003, Yonkeé *et al.*, 2003).

La microfábrica de los minerales, con una textura mayoritariamente soportada por porfidoclastos, donde la matriz sólo aparece en las venas sigmoidales que los rodean, sugiere la presencia de facies con un proceso poco avanzado de milonitización. Los cristales de plagioclasa, con un comportamiento frágil ante la deformación, han desarrollado una intensa red de microfracturas a favor de los planos de exfoliación. La extinción ondulante y las lamelas de deformación interna de los cristales de cuarzo y feldespato potásico, así como el plegamiento de los porfidoblastos de moscovita, sugieren un comportamiento más plástico de estos minerales.

La deformación producida por la zona de cizalla en estos materiales originó un aumento importante de la permeabilidad intra e intergranular, que facilitó la formación de nuevas fases minerales a través de procesos de interacción fluido-roca. En una primera fase de interacción, el proceso de deformación por cizalla acompañado por la circulación de fluidos debió de producir la formación de feldespato potásico que rellenó fracturas y sombras de presión y el desarrollo de venas sigmoidales de moscovita. La disposición textural de la caolinita en intercrecimientos que reemplazan la moscovita de las venas y de las sombras de presión en presencia de cuarzo sugiere una segunda fase de alteración hidrotermal producida por debajo de 270 °C (Parry *et al.*, 1998).

Por otra parte, la presencia de microfracturas internas rellenas de caolinita en los porfidoclastos de plagioclasa y la ausencia de minerales que reemplacen el interior de los porfidoclastos del feldespato potásico, pone de manifiesto el control que ejerce la porosidad y la permeabilidad interna en el grado de desarrollo de la alteración hidrotermal. Montgomery y Brace (1975) revelaron que la plagioclasa es una de las fases silicatadas primarias con mayor porosidad interna en granitos sin alterar (0.5-13.1%). Esta elevada porosidad inicial se incrementa con una respuesta frágil a la deformación, que difiere de la respuesta más plástica de los cristales de feldespato potásico y moscovita, y que favorecería, en este caso, el reemplazamiento masivo de la plagioclasa durante la segunda fase de alteración de los porfidoclastos.

Referencias

- Larrea, F.J., Carracedo, M., Ortega, L.A. y Gil-Ibarguchi, J.I. (1995). C. Lb. Xeol. Laxe, 151-166.
- Montgomery C.W. y Brace W.F. (1975). Contrib. Mineral. Petrol. 52: 17-28.
- Parry, W.T. (1998). Tectonophysics, 290: 1-26.
- Tsurumi, J., Hosonuma, H. y Kanagawa, K. (2003). J. Struct. Geol., 25: 557-574.
- Vazquez, M., Jiménez-Millán, J., Nieto, F., Velilla, N., Azor, A., Poyatos, D.J.M., Martín-Parra, L.M. (2002). Bol. Soc. Esp. Miner., 25A: 101-102.
- Yonkeé, W.A., Parry, W.T. y Bruhn, R.L. (2003). Amer. J. Sci., 303: 1-59.

EL METEORITO DE RELIEGOS: DESCRIPCIÓN PETROGRÁFICA Y MINERALÓGICA

T. Martín Crespo⁽¹⁾ y R. Lozano⁽²⁾

⁽¹⁾ Dpto. Matemáticas y Física aplicadas y Ciencias de la Naturaleza, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos, 28933. Móstoles (Madrid)

⁽²⁾ Museo Geominero (IGME). Ríos Rosas, 23. 28003, Madrid

Introducción

El meteorito de Reliegos es la última caída confirmada de un meteorito en España, y se produjo en el pueblo de Reliegos (León) el 28 de diciembre de 1947. De los 17,3 kilos de material que se recuperó, existen 7 fragmentos ubicados en diversos museos (Grady, 2000). Los dos más importantes son el que se expone en el Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid, con 10,109 kg (Muñoz Espadas et al., 2002a) y el ubicado en el Museo Geominero (IGME), con 620 g. Del meteorito de Reliegos no aparece publicada más información mineralógica y composicional que la necesaria para su clasificación como una condrita ordinaria L5 (McCoy et al., 1990). Es por ello que se está realizando un estudio de detalle en el fragmento del Museo Geominero, cuyas descripciones mineralógica y geoquímica se presentan en este trabajo. Además, se quiere remarcar la existencia de este fragmento, dado que no aparece referenciado en ninguno de los catálogos publicados hasta la fecha.

Petrografía

Reliegos es una condrita muy recristalizada, con texturas frecuentemente obliteradas que habitualmente impiden individualizar cóndrulos y distinguirlos de la matriz. Por ello, se ha decidido considerar "matriz" al material que no puede asignarse claramente como cóndrulo. Todos los cóndrulos presentan inclusiones de plagioclasa (mesostasia), aparecen en secciones elipsoidales (< 3 mm), y con distintos tipos texturales y mineralógicos. Los más frecuentes son los cóndrulos radiales de piroxeno, los porfídicos y los barrados de olivino. En los primeros y en los barrados de olivino se ha encontrado clinopiroxeno accesorio. La tipología menos representada es la compuesta por olivino + ortopiroxeno + fases metálicas, así como un único cóndrulo rico en Cr. Es frecuente observar fracturas planares e irregulares en el olivino, lo que junto a su extinción ondulante ha permitido asignarle un grado de deformación por impacto S4 (Muñoz Espadas et al., 2002b). Los minerales metálicos ocupan intersticios entre los silicatos, y sus tamaños son muy variables, desde unas pocas micras a un máximo de 0.8 mm. La matriz está compuesta por agregados metálicos con tamaños entre 0.3 y 4 mm, y por un agregado heterogéneo de grano más fino (<300µm), compuesto mayoritariamente por olivino, ortopiroxeno y plagioclasa y, en menor proporción, por clinopiroxeno, cromita y apatito.

Mineralogía

Las composiciones químicas medias de los minerales que presenta el meteorito son las que aparecen en la Tabla 1 (minerales no metálicos), y en la Tabla 2 (minerales metálicos). No se han encontrado diferencias composicionales significativas entre los minerales de los cóndrulos y los de la matriz (salvo en el caso del cóndrulo rico en Cr). El olivino presenta una clara homogeneidad composicional, con contenidos en fayalita que varían desde Fa_{22,2} hasta Fa₂₄. Los ortopiroxenos también son homogéneos composicionalmente, y son enstatitas con un contenido en ferrosilita Fs_{18,8-20,2} y en wollastonita de Wo_{1,3}. El clinopiroxeno accesorio es diópsido con un contenido en ferrosilita entre Fs_{5,8-7,3} y en wollastonita de Wo_{44-46,1}. La plagioclasa de la mesostasia tiene una composición media de Ab_{72,4} An_{22,1} Or_{5,5}.

	Oliv.	Or. Px.	Cl. Px.	Plag.	Crom.	Apat.
n análisis	39	20	10	9	11	9
SiO₂	38,35	55,96	53,30	65,69	0,03	0,04
Al₂O₃	0,08	0,40	0,91	21,45	5,99	0,02
FeO	21,43	13,02	4,51	0,43	30,31	0,22
MnO	0,46	0,47	0,24	0,02	0,79	0,03
Mg O	39,51	29,37	17,15	0,30	2,56	0,02
CaO	0,04	0,68	22,17	2,54	0,02	52,87
Na₂O	0,04	0,05	0,68	9,15	0,01	0,38
K₂O	0,01	0,01	0,03	1,04	0,01	0,01
TiO₂	0,02	0,19	0,46	0,05	3,08	0,03
NiO	0,05	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
Cr₂O₃	0,10	0,10	0,76	0,05	56,38	0,04
P₂O₅	0,02	0,02	0,05	-	0,02	40,95
ZnO	0,02	-	0,03	0,03	0,33	0,04
V₂O₃	-	-	-	-	0,75	-
F	-	-	-	-	-	0,68
Cl	-	-	-	-	-	4,61
Total	100,13	100,29	100,33	100,77	100,31	99,96

Tabla 1.- Composición química media (en % peso) de los minerales no metálicos del meteorito de Reliegos.

La relación media Cr/(Cr+Al) de las cromitas es de 0.86. Los apatitos son ricos en Cl (4.6%) y pobres en F (0.68%). La troilita presenta una composición casi estequiométrica, con contenidos reseñables en Ni.

	Troilita	Kamacita	Taenita	Tetrataenita	Cu nativo
n análisis	17	11	2	4	1
Fe	61,86	92,93	68,73	47,03	6,38
S	36,92	0,01	0,01	0,03	0,23
Ni	0,18	5,98	31,11	52,06	2,28
Co	0,07	0,83	0,31	0,15	0,02
Cu	-	-	-	0,11	93,57
Total	99,03	99,75	100,16	99,38	102,48

Tabla 2.- Composición química media (en % peso) de los minerales metálicos del meteorito de Reliegos.

En las fases de Fe-Ni se ha detectado kamacita con un 6% de Ni, así como taenita asociada íntimamente a tetrataenita, una fase metálica aún más enriquecida en Ni. Son reseñables los contenidos en Co de las fases de Fe,Ni. El grano de Cu nativo muestra un contenido reseñable de Fe y Ni, aunque este podría ser debido a una contaminación de las fases metálicas que le engloban.

Bibliografía

- Grady, M. (2000). Catalogue of meteorites: with special reference to those represented in the collection of the Natural History Museum, London. Cambridge University Press. 689 pp.
- McCoy, T.J., Casanova, I., Keil, K. y Wieler, R. (1990). Meteoritics, 25, 77-79.
- Muñoz Espadas, M.J., Martínez-Frías, J., Lunar, R., Sánchez, B. y Sánchez, J. (2002a). Meteoritics & Planetary Science 37, Suplemento. (en prensa).
- Muñoz Espadas, M.J., Martínez-Frías, J. y Lunar, R. (2002b). Bol. Soc. Esp. Min. 25-A, 71-72.

MICROBIAL-MEDIATED CARBONATES IN THE GULF OF CÁDIZ: NEW DATA OF HESPÉRIDES, CORNIDE AND FILA DE HORMIGAS RIDGE CHIMNEYS

M.P. Mata ⁽¹⁾, L. Somoza, ⁽²⁾, C. Taberner ⁽³⁾, D. Teagle, D. ⁽⁴⁾, A. Delgado ⁽⁵⁾, C. Martín Puertas ⁽¹⁾ y V. Díaz-del-Río ⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Dpt. Geología. CC. Mar y Ambientales. Univ. Cádiz. 11510 Puerto Real, Cádiz. ⁽²⁾ IGME. Ríos Rosas, 23, 28003 Madrid ⁽³⁾ Inst. Jaume Almera, CSIC, 08028 Barcelona ⁽⁴⁾ Southampton Oceanog. Centre, Univ. Southampton, U. K. ⁽⁵⁾ EEZ, CSIC, Granada, E-18008. ⁽⁶⁾ Instituto Español de Oceanografía, 29640. Fuengirola (Málaga).

Giant fields of submarine carbonate chimneys, crusts and mounds have been discovered around seafloor seep areas in the Gulf of Cádiz at around 1000 m depth. These giant fields formed through the massive release of methane to the ocean floor and its anaerobic oxidation by methane oxidizing microbes around natural hydrocarbon seeps. The study area (more than 8.500 km²) was intensively surveyed during several cruises carried out by the Spanish research vessels BIO *Hespérides* and R/V *Cornide de Saavedra* from 1999 to 2002 by means of multibeam echosounder, ultra high-resolution reflection seismics, underwater photograph camera, dredging and coring (Somoza et al. 2002). Images of the sea -floor show a spectacular morphology composed of mound towers more than 250 m above sea floor with steep slopes up 25°. Underwater camera images revealed a high density of pipe-like chimneys at the crest and along the flanks of these mounds, forming branching structures more than 20 m length (Díaz-del Río-et al., 2003).

A detailed study of chimneys from different sites has been performed in order to characterize the chemical and textural variability for later comparison to the Ibérico mound structures (Díaz-del-Río et al., 2003). Chimneys from Cornide and Hespérides mud cones, Fila de Hormigas Ridge and Zueco, have been studied by means of optical microscopy, X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, stable ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic analysis.



Samples from Fila de Hormigas Ridge. Left: chimney samples. Right: carbonate crust. Both samples were taken during the Anastasya cruise (09/01)

Díaz-del-Río et al., (2003) described a wide range of morphologies of chimneys of Ibérico mound, where main mineralogy was carbonate. Chimneys from the new studied mud volcanoes are similar in shape and external features to those from Ibérico mound. However, two parallel tubes with two vent orifices have been observed in chimneys from Fila de Hormigas Ridge. The outer walls of the chimneys of the Ibérico mound were red stained, whilst newly studied samples show grey colors and no sign of oxidation. XRD data, petrography and SEM studies reveal differences in color, content of forams, size and nature of the detrital grains. The general texture of the chimneys is made of highly porous fine grained

carbonates (micrite) where abundant detrital grains and forams can be observed (fig.2. left). Quartz, feldspars, kaolinite, chlorite, smectite, calcite, dolomite, and minor amounts of Ti oxides and apatite are the main components of the chimneys. Dolomite and ankerite is present both as micritic grains (fig.2, right) or as coatings on detrital grains (Fig.2., right). Framboidal pyrite can also be observed (Díaz del Río et al., 2003).

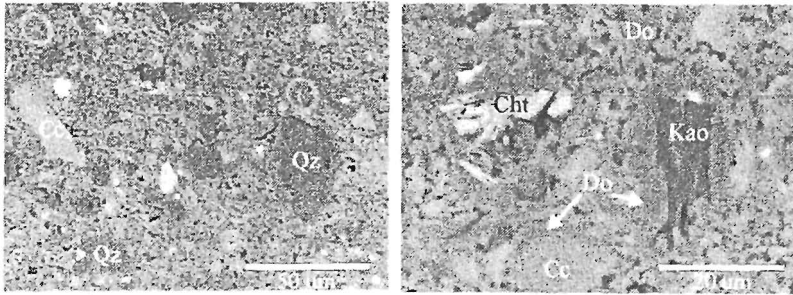


Fig.2. BSE images of chimneys from the Gulf of Cádiz. Left: Detrital grains are abundant and quartz shows corrosion features. Right: dolomite is present as a coating on detrital grains and in the matrix.

$\delta^{18}\text{O}$ values of dolomite ($\approx +6\text{‰}$) suggest precipitation in equilibrium with seawater at 8-9°C. Alternatively these high values can also be explained as related to destabilization of gas-hydrates. $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from -20 to -48‰ PDB can be interpreted as derived from the oxidation of thermogenic as well as biogenic oxidation of methane. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of Ibérico and Hespérides mud cone range from 0.708747 to 0.7091, in agreement with the precipitation from Holocene to recent seawater at both sites.

As pointed out by Díaz-del-Río et al (2003), all these features imply new considerations on the importance of hydrocarbon fluid venting in the Gulf of Cádiz and the active role of the olistostrome wedge of the Gibraltar arc. Recent investigations evidence that intense periods of global warming in different geological times are linked to massive release of methane (CH_4) to the atmosphere throughout massive sublimation of huge reservoirs of gas hydrates trapped beneath the ocean floor (Bratton, 1999). The episodic warming by the Mediterranean outflow waters could be an additional mechanism for the formation of the chimneys in the Gulf of Cádiz.

Acknowledgments

This research was funded by the TASYO project and a grant to M.Pilar Mata by the SOC Fac. of Southampton University. The oceanographical cruises benefited from a Scientific Cooperative Agreement between Universidade do Algarve (Portugal) and Instituto Español de Oceanografía (Spain).

References

- Bratton, J.F. (1999) *Geology* 27, 915-918.
- Díaz del Río, V.; Somoza, L.; Martínez-Frias, J.; Mata, M.P.; Delgado, A.; Hernández-Molina, J.; Lunar, R.; Martín Rubí, A. Maestro, A.; Fernández-Puga, M.C.; León, R.; Llave, E.; Medialdea, T. y Vázquez, J.T. (2003) *Marine Geology*, 3271, 1-24
- Somoza, L., Gardner, J.M., Díaz del Río V., Vázquez, J.T., Hernández Molina, F.J. (2002) *EOS*, 83 (47), 541 y 549

METAMORFISMO DE MUY BAJO GRADO EN LAS ZONAS EXTERNAS DE LAS CORDILLERAS BÉTICAS

D. Morata¹, E. Puga², L. Aguirre¹ y A. Díaz de Federico³

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

2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Avda Fuentenueva s/n, 18002. Granada (epuga@goliat.ugr.es)

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

Los materiales que constituyen las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas se depositaron a partir del Mesozoico en el paleomargen Sudibérico. La evolución de este margen continental estuvo condicionada por la secuencia de diferentes episodios de *rifting* desde el Triásico hasta el Cretáceo. Las manifestaciones ígneas de las Zonas Externas están relacionadas directamente con dos eventos tectónicos durante su evolución: *i*) proceso de *rifting* generalizado durante el Triásico Superior, que dio lugar al emplazamiento de basaltos y doleritas de afinidad toleítica en los materiales arcillosos del Triás de facies Keuper (edades K/Ar de 214 ± 6 a 187 ± 4 Ma); *ii*) vulcanismo fisural de tipo intraplaca, que se desarrolló a lo largo del Jurásico (edades K/Ar de 187 ± 5 a 128 ± 6 Ma), formando coladas submarinas y sills, de afinidad alcalino-sódica, que quedaron intercalados tanto entre los sedimentos coetáneos del Subbético Medio, como entre los materiales del Triás Keuper, infrayacente, en los que forma diques y pequeños stocks (Puga *et al.*, 1988, 1989; Morata, 1993, Portugal-Ferreira *et al.*, 1995, Morata *et al.*, 1997).

Superpuestas a las paragénesis ígneas, en ambos tipos de manifestaciones magmáticas se desarrollaron paragénesis propias de un metamorfismo de muy bajo grado, no deformativo. Los minerales metamórficos se encuentran localizados en tres microdominios fundamentales: 1) reemplazando fases ígneas primarias (esencialmente plagioclasas, olivinos y ortopiroxenos); 2) en la matriz de las rocas; y 3) rellenando espacios abiertos (fisuras y vacuolas).

La paragénesis metamórfica dominante en las metabasitas del Triás Keuper del Subbético es: prehnita+pumpellyita (+ pistacita + clorita + sericita + albita + cuarzo), propia de la facies prehnita-pumpellyita. Esta facies metamórfica ha sido identificada entre las provincias de Cádiz y Murcia, ocupando una zona de unos 400 km de longitud por 40 km de anchura, alargada según la dirección ENE-WSW (Morata, 1993). En una zona paralela a ésta, de unos 100 km de longitud y 10 km de anchura, ubicada principalmente en el Triás de Antequera, entre las provincias de Málaga y Granada, y situada al sur de la zona anterior, las metabasitas presentan la paragénesis: pumpellyita + actinolita (+ anfíbol sódico + piroxeno sódico + pistacita + clorita + sericita + albita + cuarzo) propia de la facies pumpellyita-actinolita.

En las metabasitas presentes entre los sedimentos jurásicos, las asociaciones metamórficas dominantes están caracterizadas por diferentes tipos de ceolitas sódicas (analcima), calco-sódicas (thomsonita) y sodo-cálcicas (mesolita-natrolita), junto a filosilicatos máficos tipo clorita, nontronita y celadonita. Localmente estos filosilicatos se presentan parcialmente transformados en estilpnomelana y piroxeno sódico. Estas asociaciones se han originado en condiciones propias de la facies ceolita.

Los equilibrios de las fases minerales metamórficas características de las tres facies identificadas en las Zonas Externas Béticas, varían entre condiciones próximas a 1,5 kbar y 150°C, para la facies ceolita, hasta aproximadamente 5 kbar y 300°C para la facies pumpellyita-actinolita.

Las condiciones P-T del clímax metamórfico identificado en las metabasitas del Triás de Antequera requiere condiciones de gradiente geotérmico ligeramente inferiores a 20 °C/km, que son propias del metamorfismo de muy bajo grado que se origina en los márgenes destructivos (Robinson, 1987). Bajo este gradiente se podrían originar también las facies prehnita-pumpellyita y ceolita presentes en las otras metabasitas de las Zonas Externas, situadas en una zona algo más alejada de las Zonas Internas que el Triás de Antequera. Ello sugiere una zonación metamórfica, de grado creciente hacia las Zonas Internas Béticas, similar a la identificada en la Zona Helvética de los Alpes occidentales con respecto al dominio Pennínico de los mismos (Frey et al., 1974).

Respecto a la edad de este metamorfismo sólo existen dos dataciones K-Ar de anfíboles sódicos del Triás de Antequera que dieron edades de 78 y 90 Ma respectivamente (Puga *et al.*, 1983). Estas dataciones sugieren que el metamorfismo en las Zonas Externas pudo iniciarse en el Cretácico Superior, coincidiendo con el acontecimiento metamórfico Eoalpino, durante el cual las rocas básicas presentes en las Zonas Internas Béticas alcanzaron su clímax metamórfico (Puga et al., 2002). Otras dataciones K/Ar de roca total sobre diferentes metabasitas del Triás Subbético dan una serie de edades, interpretadas como de rejuvenecimiento, siendo la más reciente de $47,5 \pm 1,4$ Ma (Puga et al., 1988), que puede corresponder al acontecimiento metamórfico Mesoalpino, de edad Terciaria, durante el cual se han retrogradado las metabasitas de las zonas internas (Puga et al., 2002)

Referencias

- Frey, M., Hunziker, J.C., Frank, W., Bocquet, J., Dal Piaz, G.V., Jäger, E. & Niggli, E (1974). Schweiz. Min. Petr. Mitt., 54, 2/3, 247-290
- Morata, D. (1993). Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 342 pp.
- Morata, D., Puga, E., Demant, A. & Aguirre, L. (1997). Estudios Geológicos, 53, 107-120.
- Portugal-Ferreira, M., Morata, D., Puga, E., Demant, A. & Aguirre, L. (1995). Estudios Geológicos, 51, 109-118.
- Puga, E., Morten, L., Bondi, M., Bargossi, J.M., Ruiz Cruz, M.D. & Díaz de Federico, A. (1983). Estudios Geológicos, 39, 307-317.
- Puga, E., Van de Fliert, J.R., Torres-Roldán, R.L. & Sanz de Galdeano, C. (1988). Estudios Geológicos, 44, 47-59.
- Puga, E., Portugal, M., Díaz de Federico, A., Bargossi, G & Morten, L. (1989). Geodinamica Acta, 3, 253-256.
- Puga, E., Díaz de Federico, A. & Nieto, J.M (2002). Geodinamica Acta, 15, 23-43.

GEOTHERMOMETRY APPLIED TO OROGENIC METAMORPHISM AT THE GIANT NEVES CORVO DEPOSIT

A. Moura¹ y F. Rocha²

(1) Dep. Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto & Centro de Geologia Univ. Porto, Portugal ajmoura@fc.up.pt

(2) Dep. Geociências, Univ. Aveiro, Portugal; frocha@geo.ua.pt

The World class Neves Corvo VMS deposit was formed at the end of Devonian. During the Lower Carboniferous the Iberian Pyrite Belt (IPB) suffered the effects of orogenic metamorphism. The temperatures that prevail at these events have been the subject of many studies over the three last decades. Authors using mineralogic-petrologic reactions found the following temperature ranges: 350°-400 °C (Lecolle & Roger, 1976), 250°-350 °C (Bernard & Soler, 1980), 200°-350 °C (Munhá, 1981, 1983, 1990) and 250°-300 °C (Caliani et al., 1994). Other techniques, such as vitrinite reflectance, chlorite chemistry and illite crystallinity have been used more recently. Here we present some results that could be of geothermometric relevance for the Neves Corvo deposit, also integrated with published results from the Neves Corvo area.

General geology

Neves Corvo, the IPB richest mine ever found, is one of the most outstanding mineral deposits in the World. Its main characteristics are: high-grade Cu ores (> 20 % Cu in places), high tonnage and high-grade Sn ores and large tonnage (> 300 Mt ores, the second VMS World deposit, after Rio Tinto). The ores were formed in association with felsic episodes of a bimodal volcanic period during the Fammenian. During and after the Viséan the very low grade orogenic metamorphism affected the deposit. The stratigraphic column in the Neves Corvo area comprises one allochthonous sequence (Mértola Formation- Mt1 and Volcano Sedimentary Complex- VS) and an autochthonous succession formed by the Mértola Formation- Mt2, the ores, VS, and a Phyllite-Quartzite group, all of Devonian age.

Fluid inclusion temperatures

Moura, (2003) based on the study of hundreds of fluid inclusions (FI) from all the stratigraphic levels of the Neves Corvo deposit define, in a P-T domain, the probable fluid evolution. The high P fluids attend ~ 300-320 MPa (12-13 km at lithostatic pressure gradient) and 270°-300 °C. The high T fluids reach ~ 350 °C (at the same or slightly lesser depth). The third record is that of secondary aqueous fluids, with homogenization temperatures (TH) around 170°-180 °C. These are thought to have been trapped during the retrograde metamorphic path.

Vitrinite reflectance

Vitrinite reflectance data on Neves Corvo samples are found in three sources: Fernandes et al. (1997), McCormack (1998) and Moura et al. (2001). Using the Barker (1988) and Barker & Goldstein (1990) geothermometers the following temperatures are obtained: 297°-359 °C (Fernandes et al, 1997), 279°-361 °C (McCormack, 1998) and 278°-336 °C (Moura et al., 2001).

Illite crystallinity

Illite crystallinity values for South Portuguese Zone and Neves Corvo were published by McCormack (1998), Abad et al. (2001), Moura et al. (2001) and Moura (2003). The values

range from 0.20 to 0.35 (32 measurements from the Mertola Formation, PQ group and Pulo do Lobo (Abad et al., 2001); 17 measurements from Neves Corvo samples [Moura, 2003]). These values indicate temperatures ranging from ~ 230 °C to ~ 360 °C. However, as some of the samples contain paragonite and/or muscovite-paragonite the correlative temperatures of these samples are minimum estimates.

Chlorite chemistry

The geothermometer of Cathelineau (1988), which is based on the Al^{IV} content of chlorite, has been used to estimate the formation temperature of chlorites in many places. However this geothermometer has been object of intense criticism (Caritat et al., 1993; Essene & Peacor, 1995; Zane & Sassi, 1998) because it is (strongly?) dependent on host-rock lithology. Abad et al. (2001) and Moura (2003) have reached the same conclusion for the South Portuguese Zone and Neves Corvo respectively. Accordingly these authors consider them to be not useful in the IPB.

Conclusions

Only two of the four geothermometers used to find formation temperatures at Neves Corvo revealed good confidence levels. In fact, the chlorite geothermometer based on the study of Cathelineau (1988) is not useful, at least in the IPB. Concerning the illite geothermometer care must be taken because of the possible presence of paragonite and/or paragonite-muscovite in some samples, which modify the principal peak of illite. The two other geothermometers (fluid inclusions and vitrinite reflectance) are in good agreement. Because TH of fluid inclusions are minimum estimates and vitrinite temperature records the highest temperatures, the use of both geothermometers in the same study is a good approach to estimate the temperature of the overall orogenic metamorphism. At Neves Corvo, the figures obtained with these techniques confirm previous temperatures estimates with classic petrologic methods, particularly those of Munhá (1981, 1983, 1990).

References

- Abad, I., Mata, M., Nieto, F. & Velilla, N. (2001) *Canadian Miner.*, 39: 1571-1589.
- Barker, C. & Goldstein, R. (1990) *Geology*, 18: 1003-1006.
- Barker, C. (1988) *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 1870: 26-29.
- Bernard, A. & Soler, E. (1980) *Publ. n° 26 CGI D5, 26th IGC, Paris*, 54p.
- Caliani, J., Mesa, J. & Galan, E. (1994) *Bol. geol. min., Madrid*, 105, 2: 213-220.
- Caritat, Hutcheon & Walshe (1993) *Clay and clay minerals*, 41, 219-239.
- Cathelineau, M. (1988) *Clay Minerals*, 23, 471-485.
- Essene & Peacor (1995) *Clay and clay minerals*, 43, 540-553
- Fernandes et al. (1997) *SEG Field Conference 1997. Lisbon, 1997, Abstract and Program*, p.110.
- Lécolle, M. & Roger, G. (1976) *Bull. Soc. Géol. France, 7^e Sér.*, 18, 6 : 1687-1698.
- McCormack, N. (1998) PhD thesis. University of Dublin, Ireland.
- Moura et al. (2001) *ECROFI XVI. Mem. Dep. Geol. Fac. Ciênc. Univ. Porto*, 7: 323-326.
- Moura, A. (2003) PhD thesis. Universidade do Porto, Portugal
- Munhá, J. (1981) PhD thesis. University of Western Ontario, Canada.
- Munhá, J. (1983) *Comun. Serv. geol. Portg.*, 69, 3-35.
- Munhá, J. (1990) In: *Pre-Mesozoic Geology of Iberia*, p. 363-368. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Zane & Sassi (1998) *Canadian Mineralogist*, 36, 713-726.

RELIEGOS L5, ÚLTIMO METEORITO RECUPERADO EN ESPAÑA

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

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

(2) Laboratorio de Geología Planetaria, Centro de Astrobiología, CSIC-INTA, Carretera de Ajalvir, km 4. 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.

Dentro de las condritas ordinarias, las del grupo L se caracterizan por presentar una composición fundamentalmente olivino-hipersténica, por un contenido bajo en hierro, de alrededor del 23% en peso y porque sus cuerpos padres asteroidales han sufrido, en la mayor parte de los casos, fuertes impactos que han “reseteado” su edad radiométrica a unos 20 Ma.

Reliegos es una condrita ordinaria L5 caída en León (42°28,30'N, 5°20'W) el 28 de diciembre de 1947, hacia las 8:00 horas. Se trata del último meteorito confirmado que se ha recuperado en España. Se recogieron unos 17,3 kilos de material, de los que el Museo Nacional de Ciencias Naturales posee tres fragmentos que suman unos 10,1 kilos (Muñoz-Espadas *et al.*, 2002a). El estudio de Reliegos se enmarca en una investigación más amplia sobre varias condritas ordinarias equilibradas (Muñoz-Espadas, 2003).

El antecedente bibliográfico más antiguo que se conoce corresponde a Gómez de Llarena y Rodríguez Arango (1950). Se la clasificó inicialmente como de tipo L (Mason, 1963). Dicha clasificación fue posteriormente confirmada por los análisis mineralógicos de McCoy *et al.* (1990), quienes además establecieron que su tipo petrológico es 5. Recientemente se ha determinado su grado de metamorfismo de impacto, establecido en S4 (Muñoz-Espadas *et al.*, 2002b) y se han caracterizado sus cóndrulos (Muñoz-Espadas *et al.*, 2003).

La muestra estudiada en este trabajo es un fragmento de 14,7 g de color gris, intermedio entre el de las condritas H y las LL, como corresponde a su contenido en hierro, menor que el de las primeras y mayor que el de las segundas. La porción silicatada es muy homogénea, y en ella es difícil reconocer cóndrulos. Los granos metálicos son en su mayoría de tamaño submilimétrico. En la superficie de la muestra se aprecia parte de la fina costra de fusión negra-parda.

Al microscopio se observa que Reliegos es una condrita muy recristalizada, en la que las texturas se encuentran bastante obliteradas, pero aún se distinguen los cóndrulos, con cierta dificultad, por sus propias texturas internas (aun cuando en el caso de los cóndrulos porfídicos, el límite de los cóndrulos a menudo sólo es claramente discernible en una parte de su circunferencia externa, o por la presencia de mesostasia entre minerales). De ahí que resulte difícil realizar una distinción neta entre cóndrulos y matriz. Con todo, los cóndrulos claros son escasos (principalmente radiales y porfídicos), y casi todos presentan secciones elipsoidales. Los silicatos adyacentes a granos metálicos muestran halos rojizos, aunque sin alteración a óxidos de hierro.

La Tabla 1 muestra la composición total del meteorito, determinada mediante ICP-OES, junto a la composición media de las condritas L (Wasson y Kallemeyn, 1988). En dicho

análisis se aprecia que los elementos Zn, Ba, Sb y Mo presentan unos valores sistemáticamente más altos, y Cr y V más bajos, que la media de las condritas ordinarias L. El análisis de los cóndrulos y de la matriz se ha llevado a cabo principalmente mediante microsonda electrónica y PIXE (Muñoz-Espadas et al., 2003).

Los olivinos de la matriz tienen una composición media de $Fa_{23,44}$ ($\sigma = 0,76$, $N = 8$), muy similar a la de los olivinos de los cóndrulos ($Fa_{23,55}$; $\sigma = 0,39$, $N = 11$). La composición media de los piroxenos pobres en Ca de la matriz es $En_{77,84}$ ($\sigma = 1,12$, $N = 7$) $Fs_{20,74}$ ($\sigma = 0,85$, $N = 7$), similar a la composición media de los piroxenos pobres en Ca de los cóndrulos, $En_{78,00}$ ($\sigma = 0,34$, $N = 4$) $Fs_{20,45}$ ($\sigma = 0,26$, $N = 4$).

Los minerales metálicos ocupan intersticios entre los silicatos, y sus tamaños son muy variables, desde unas pocas micras a un máximo de 800 μm . La troilita tiene contenidos de Co siempre inferiores a 0,1% en peso. En los granos de aleación de Fe-Ni se ha detectado kamacita con 6% de Ni y 1,68-1,81% de Co, y una taenita con 29,44% de Ni y 0,64% de Co. Las cromitas presentan 28,6-28,79% FeO, 6,36-6,43% en Al_2O_3 , 2,44-2,61% en MgO y 2,14-2,63% en TiO_2 .

Tabla 1: Composición total de la condrita Reliegos L5, determinada mediante ICP-OES.

%	Reliegos	L ¹	ppm	Reliegos	L ¹	ppm	Reliegos	L ¹
Si		18,5000	P	910	950	Be	<1	0,043
Al	1,19	1,2200	Co	493	590	Ce	<5	0,9
Fe	22,33	21,5000	As	<20	1,55	Cu	74	90
Mn	0,2094	0,2570	Ag	<1	0,065	Mo	<4	1,3
Mg	15,89	14,9000	Zn	81	50	Nb	<10	(0,39)
Ca	1,18	1,3100	Cd	<10	0,011	Pb	<10	0,37
Na	0,72	0,7000	Sc	8	8,6	Y	2	2,1
K	0,08	0,0825	V	33	77	W	<10	0,11
Ti	<0,01	0,0630	Sb	18	0,068			
Cr	0,0791	0,3880	La	<5	0,31			
Ni	1,1728	1,2000	Ba	7	3,7			

¹Wasson y Kallemeyn (1988)

Agradecimientos

Este trabajo ha formado parte de la tesis doctoral del primer autor, financiada por la beca FP98-20250393 del Ministerio de Ciencia y Tecnología. Gracias a J.A. Martín-Rubí por su ayuda en la realización de los análisis de ICP-OES.

Referencias

- McCoy, T.J., Casanova, I., Keil, K. y Wieler, R. (1990). *Meteoritics*, 25, 77-79.
- Muñoz-Espadas, M.J., Martínez-Frías, J., Lunar, R., Sánchez, B. y Sánchez, J. (2002a). *MAPS*. 37 (Suplemento). B89-B94.
- Muñoz-Espadas, M.J., Martínez-Frías, J. y Lunar, R. (2002b). Resúmenes de Comunicaciones de la XXII Reunión Anual de la SEM. 25-A, 71-72.
- Muñoz-Espadas, M.J. (2003). Tesis doctoral. UCM. 324 pp.
- Muñoz-Espadas, M.J., Martínez-Frías, J. y Lunar, R. (2003, enviado). *Geogaceta*.
- Wasson, J.T. y Kallemeyn, G.W. (1988). *Phil. Trans. Royal Soc. London*. A325, 535-544.

CARACTERIZACIÓN MINERAL DE LOS ENCLAVES MÁFICOS Y ULTRAMÁFICOS EN LOS LAMPRÓFIDOS ALCALINOS DEL SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL

D. Orejana y C. Villaseca

Dpto. Petrología y Geoquímica, Fac. Ciencias Geológicas, Universidad Complutense. 28040 Madrid

Introducción

El Batolito Hercínico del Sistema Central Español es intruido por un conjunto de enjambres de diques alcalinos de lamprófidos y diabasas (Villaseca y Nuez, 1986), probablemente durante el Pérmico Inferior (Bea et al., 1999). Estos diques transportan un conjunto variado de enclaves (Villaseca et al., 1999) entre los que destacamos el reciente descubrimiento de pequeños enclaves (< 5 cm) máficos y ultramáficos que, en función de su petrografía y química mineral, pueden clasificarse en cuatro grupos principales.

Descripción de los enclaves

Los enclaves de tipo I son muy escasos y de tamaño comprendido entre 1 y 2 cm. Están muy alterados (80-95% del enclave) por lo que es imposible su clasificación petrológica. Presentan espinela marrón rica en Cr_2O_3 (5-13%), clinopiroxeno medio-alto en Cr_2O_3 (0.35-0.8%), así como ocasional anfíbol pargasítico. El XMg de sus minerales es el más alto de los distintos tipos de enclaves estudiados (0.8-0.9). Los clinopiroxenos son Cr-diópsidos incoloros con contenido bajo en FeO_t (2.1-3.4%) y elevado XMg (0.89-0.92) (Fig. 1). El anfíbol tiene un contenido en Cr_2O_3 de 0.58% y un XMg de 0.9 (Fig. 1).

Los enclaves tipo II son clinopiroxenitas y websteritas con espinela. Pueden alcanzar un tamaño que va desde 0.5 a 2.5 cm. Su textura es granuda y los contactos minerales conforman uniones triples. Presentan bordes de reacción. Una de las clinopiroxenitas tiene estructura cataclástica. El clinopiroxeno es augita incolora rica en Al_2O_3 (7-10%), con TiO_2 entre 0.5-1% (Fig. 1), y son pobres en Cr y en Na. El ortopiroxeno tiene una composición muy constante entre En_{78} y En_{80} . La espinela es de color verde (pleonasto) y pobre en Cr.

Los enclaves tipo III comprenden un conjunto heterogéneo de clinopiroxenitas en las que pueden aparecer anfíbol y flogopita en proporciones menores al 15 %. Tienen 2-8 mm de tamaño. En algunos casos las alteraciones suponen el 90% del enclave. Son de textura granuda y los minerales presentan un ligero zonado composicional. Los clinopiroxenos se caracterizan por tener núcleos ricos en Cr_2O_3 (hasta 1%), medio de Al_2O_3 (4-8%) y variable en TiO_2 (0.2-0.9%) (Fig. 1). Hacia los bordes se hacen más ricos en TiO_2 y disminuye el contenido en SiO_2 y Cr_2O_3 . Los anfíboles tienen un zonado muy visible con tendencia al aumento de Ti, K y Ca, y disminución de Cr, Si y Na hacia el borde. La flogopita tiene un contenido en TiO_2 entre 2.5-5% y el Cr_2O_3 varía entre el 0.4-1%.

Los enclaves tipo IV son los más abundantes y de mayor tamaño de los estudiados (varían desde 0.5 hasta 5 cm). Están compuestos fundamentalmente por clinopiroxeno púrpura pálido y anfíbol marrón; en menor proporción puede haber espinela, plagioclasa, talco (pseudomorfos de olivino?), calcita, apatito, flogopita y analcima. Su composición modal variaría entre gabro, hornblendita piroxénica y clinopiroxenita anfibólica. Es común la textura poiquilitica del anfíbol incluyendo clinopiroxeno y probable olivino (alterado). La plagioclasa y analcima suelen ser intersticiales, mientras que la calcita aparece como inclusiones en anfíbol. Los clinopiroxenos presentan una notable variación en su composición: TiO_2 (0.5-2.7%), Al_2O_3 (4.5-10%), Cr_2O_3 (0-0.75%), Na_2O (0.4-1.4%), XMg (0.62-0.83) (Fig. 1). El anfíbol es del tipo pargasita-kaersutita, con una variación del

contenido de TiO_2 entre 2.5-6.5% y el Cr_2O_3 inferior al 0.2% en todos los casos (Fig. 1). La plagioclasa varía entre An_{50} y An_{70} .

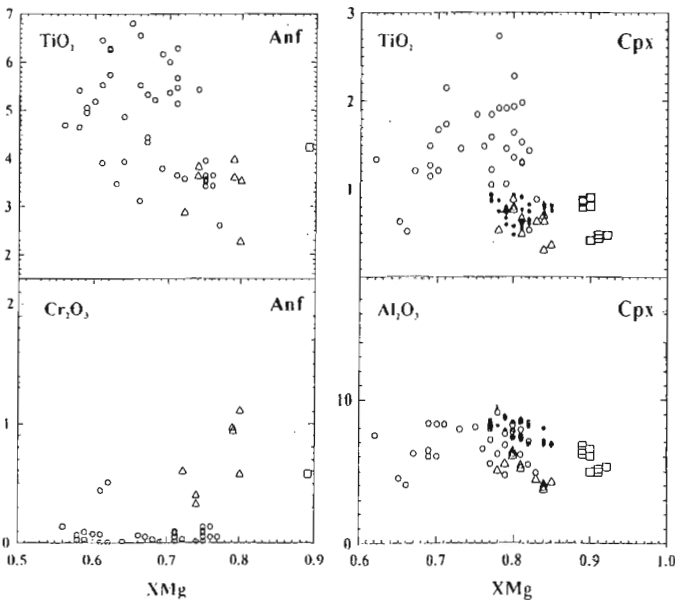


Figura 1: Composición química de minerales máficos de los enclaves. Anf = anfíboles, Cpx = clinopiroxenos. Los cuadrados corresponden a enclaves tipo I, los círculos llenos a enclaves tipo II, los triángulos a enclaves tipo III y los círculos vacíos a enclaves tipo IV.

Discusión

Los enclaves tipo I conservan una mineralogía que les relaciona con los enclaves mantélicos del grupo I de Frey y Prinz (1978) o grupo de diópsidos ricos en Cr de Wilshire y Shervais (1975) por el alto contenido en Cr y Mg de las fases analizadas. Las piroxenitas tipo II presentan características propias de acumulados en una cámara magmática a partir de un fundido basáltico distinto del que da lugar a los diques (piroxenos ricos en Ti y Al, y pobres en Cr; espinela verde pobre en Cr) (Frey & Prinz, 1978; Wilshire & Shervais, 1975) y corresponderían con el Grupo II según Frey y Prinz (1978) o grupo de augitas ricas en Al de Wilshire y Shervais (1975). Las clinopiroxenitas tipo III y los enclaves ricos en anfíbol tipo IV presentan características de productos de cristalización en profundidad de magmas alcalinos similares a los que originan los diques que los transportan (zonados hacia el borde que culminan en composiciones similares a la matriz del dique, contactos no reaccionales con el fundido, textura poiquilítica). No obstante, la química mineral hace pensar en fundidos parentales distintos para ambos tipos de enclaves, lo que explicaría las diferencias notables en el contenido en Ti, Al y Cr de los clinopiroxenos y el de Cr, Ti y XMg en los anfíboles (Fig. 1), así como la ausencia de fases como apatito y plagioclasa en las clinopiroxenitas tipo III.

Agradecimientos

Los datos de microsonda han sido realizados en el CAI de Microscopía Electrónica de la UCM. Este trabajo ha sido financiado por el proyecto DGSIC nº: BTE2000-0575.

Referencias

- Bea, F. Montero, P. y Molina, J.F. (1999). *Jour. Geol.*, 107, 399-419.
 Frey, F.A. y Prinz, M. (1978). *Earth Planet. Sci. Let.*, 38, 129-176.
 Villaseca, C. y Nuez, J. (1986). *Estudios Geol.*, 42, 69-77.
 Villaseca, C., Downes, H., Pin, C. y Barbero, L. (1999). *Jour. Petrol.*, 40, 465-496.
 Wilshire, H.G. y Shervais, J.W. (1975). *Phys. Chem. Earth*, 9, 257-272.

INFLUENCIA DE VOLÁTILES EN UN PROCESO DE SERPENTINIZACIÓN

M. D. Pereira¹, M. Peinado¹, D. Shaw², B. Upton³ y A. Fallick⁴

¹ Dept. de Geología, Universidad de Salamanca, España

² Dept. of Geography and Geology, McMaster University, Hamilton, Canada

³ Dept. of Geology, Edinburgh University, Edinburgh, Escocia

⁴ Scottish Universities Environmental Research Centre, Glasgow, Escocia

La serpentización es un proceso universal, presente en los macizos de rocas ultramáficas, que supone un gran cambio en las propiedades químicas y físicas de las rocas afectadas. El estudio geoquímico de las rocas ultramáficas es una excelente herramienta a la hora de observar variaciones en la alteración de dichas rocas. Los valores de los elementos volátiles, tales como el boro y el cloro, así como los de isótopos estables informan no sólo del grado de serpentización sino también del origen de la misma. Se han estudiado para este trabajo complejos ultramáficos localizados en el SE de Iberia, representados por muestras de la peridotita de Ronda, y del NW de la península, representados por muestras del complejo ultramáfico de Cabo Ortegal. Estos macizos tienen orígenes diferentes y estudios previos han demostrado que las características mineralógicas y químicas de estas rocas dependen ulteriormente de aquellos. De aquí que la alteración que de ellas deriva, las serpentinitas, pueden ser clave en la interpretación de estos orígenes y su evolución.

En el caso de Ronda, se observa la existencia de dos tipos de serpentización superpuestos. La primera, de mayor envergadura volumétrica, se produce por agentes meteóricos. La segunda está asociada a la intrusión de diques graníticos (Acosta et al., 1997; 2000). El estudio geoquímico de la serpentización asociada a los diques demuestra que geoquímicamente la diferencia con la roca fresca es mínima, aunque el contenido en boro y cloro está inequívocamente relacionado con la composición del granito que intruye a la peridotita (Pereira et al., in rev.). También los isótopos estables reflejan esta interacción, puesto que la serpentinita tiene valores de $\delta^{18}\text{O}$ muy altos (5.7-10 ‰) comparados con los que se citan en la bibliografía para estas rocas (5.5-7.4 ‰). Estos valores serían más propios de rocas graníticas, por lo que está claro de los fluidos procedentes de las intrusiones ácidas son los responsables de la serpentización local de la peridotita de Ronda.

El complejo ultramáfico de Cabo Ortegal es uno de los varios que forman parte de los cuerpos que se emplazaron durante la orogenia Varisca en el NW del macizo Ibérico. Este complejo presenta un grado de serpentización variable. Las muestras estudiadas muestran una diferencia composicional relacionada con esta evolución, existiendo un empobrecimiento generalizado de todos los elementos mayores y traza a medida que la serpentización se hace más evidente. Puede incluso que algunos se encuentren por debajo del límite de detección si la roca se encuentra serpentizada totalmente. En el caso del boro y el cloro, la única muestra que se desmarca del resto es la que está totalmente serpentizada, ofreciendo los valores más altos de boro y más bajos de cloro. Del mismo modo, los bajos valores de isótopos de oxígeno, por debajo de 5.5 ‰ para algunas muestras, indican la existencia clara de interacción con fluidos meteóricos. Los valores de $\delta^{18}\text{O}$ están condicionados por la mineralogía de estas rocas, fundamentalmente olivino, piroxeno y magnetita. La disminución de isótopos determina el intercambio isotópico de oxígeno con el agua meteórica. Por ello en Cabo

Ortegal parece que existe una interacción de altas temperaturas con fluidos de procedencia superficial. El estudio de la geoquímica de la serpentización pudiera aportar datos sobre la elevada concentración en elementos del grupo de platino preferentemente en uno de sus macizos (Moreno et al., 1999).

Referencias

- Acosta, A., Pereira, M.D., Shaw, D.M. y Bea, F.(1997). *Revista de la Sociedad Geológica de España* vol. 10 (3-4), 99-106.
- Acosta, A., Pereira, M.D., Shaw, D.M. (2000): *Journal of Geochemical Exploration*.vol. 69-70: 339-342.
- Moreno, T., Prichard, H.M., Lunar, R., Monterrubio, S. y Fisher, P. (1999) *European Journal of Mineralogy*, 11: 363-378.
- Pereira, M.D., Shaw, D.M., Acosta, A. (en revisión): *The Canadian Mineralogist*.

ENDOMORFISMO Y ASIMILACIÓN DE XENOLITOS DEL ZÓCALO DE LA ZONA SUBBÉTICA POR BASALTOS JURÁSICOS E INFLUENCIA DE ESTOS PROCESOS EN LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL MAGMA

E. Puga⁽¹⁾ y A. Díaz de Federico⁽²⁾

⁽¹⁾Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-UGR). Facultad de Ciencias. Campus Fuentenueva s/n. 18071 Granada.

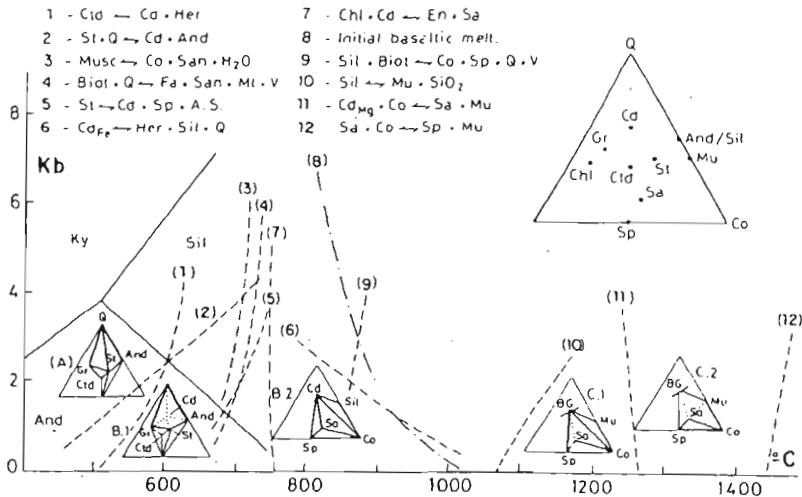
⁽²⁾Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Campus Fuentenueva s/n. 18071 Granada.

Introducción

El magmatismo en la Zona Subbética se inició en el Trías medio-superior, formando pequeñas coladas basálticas submarinas (localmente con pillows) e intrusiones subacuosas someras ambas de afinidad toleítica (Morata, 1993). Durante el Jurásico la actividad volcánica y subvolcánica, se concentró preferentemente en el Subbético medio, siguiendo un sistema de fallas profundas de dirección actual ENE-WSW, donde originó una alineación volcánica submarina de unos 200 km de largo y 5 a 10 km de ancho, presente en las provincias de Málaga, Granada y Jaén. Este vulcanismo fisural, constituido por basaltos de afinidad transicional hacia alcalino-sódica, progresó en el tiempo en una dirección SW a NE. En el extremo SW se inició en el Lías inferior, mientras que en el dominio NE lo hizo en el Dogger y sus manifestaciones cesaron en el Cretáceo inicial. En Alicún de Ortega, situado a unos 60 km al NE de Granada, el vulcanismo se desarrolló desde el Aalenense-Bajocense hasta el Berriasense, alternando con episodios sedimentarios, y alcanzó un clímax durante el Titónico, originándose en este área la mayor acumulación de rocas volcánicas del Subbético, con un espesor próximo a 1 km (Comas et al., 1986; Puga et al., 1989). En los niveles más altos de esta pila volcánica se han encontrado xenolitos y xenocristales, parcialmente digeridos por el magma, que fueron interpretados como procedentes de micaesquistos del zócalo de las Zonas Externas Béticas que no aflora en superficie (Puga, 1987; Puga y Portugal, 1989).

Características de los enclaves y condiciones de los procesos de endomorfismo y asimilación

Los enclaves de rocas semidigeridas por el basalto de Alicún se presentan como fragmentos de formas rectangulares, elipsoidales o ameboides, con una longitud máxima de varios centímetros, por un centímetro de ancho, que destacan claramente en el seno del basalto por presentar un color más oscuro que éste y estar rodeados por un borde de reacción, de uno a varios milímetros de espesor, de color blanquecino. La mayor parte de estos enclaves están formados por agregados de diminutos cristales de espinela y corindón, que pseudomorfizan porfiroblastos preexistentes de andalucita, estauroлита y granate, rodeados por cristales de plagioclasa cálcica con numerosas inclusiones de espinela, que presentan un tamaño mayor que la plagioclasa del basalto encajante, y se concentran preferentemente en el borde externo de reacción. Estos cristales y agregados cristalinos, que forman los enclaves, están separados entre sí por una matriz vítrea con numerosas vesículas actualmente rellenas por esmectita y calcita. Tanto esta textura vitrofídica y vesicular, con fenocristales bien desarrollados de plagioclasa, como las texturas relictas indicativas de la pseudomorfosis de minerales metamórficos preexistentes, sugieren como génesis de estos enclaves un proceso de ultrametamorfismo de xenolitos de diferentes tipos de micaesquistos. Durante este proceso se originaría la fusión de la mica y el cuarzo de los micaesquistos, cuyos componentes serían fácilmente incorporados al magma por asimilación, enriqueciéndolo



fundamentalmente en Si, Al, K, Fe y Mg, además de en algunos elementos traza incompatibles como Rb y Ba. Por fusión de la mica se liberaría también una fase fluida hidratada, muy abundante, que facilitaría la migración de estos componentes y originaría texturas fuertemente vesiculares tanto en el interior de los enclaves, parcialmente fundidos, como en el basalto más leucocrato, con claros indicios químicos y mineralógicos de asimilación, que rodea a los mismos. Los porfidoblastos metamórficos más infusibles presentes en estos enclaves, o formando xenocristales aislados en el basalto, son los de andalucita, que localmente preserva la disposición de las inclusiones de grafito propias de la variedad chistolito. En la parte más interna de estos xenocristales, de varios centímetros de diámetro, se conservan algunos relictos de andalucita en gran parte transformados en silimanita, que hacia la periferia son reemplazados por un entramado formado por cristales aciculares de corindón, separados entre sí por un vidrio vesicular de color marrón con concentraciones locales de espinela. Esta capa formada por corindón, vidrio y espinela, está a su vez rodeada por un borde de reacción, formado fundamentalmente por plagioclasa y espinela, similar al que rodea los otros enclaves. En la figura adjunta se muestran esquemáticamente las transformaciones metamórficas sucesivas que plausiblemente experimentaron los enclaves de diferentes tipos de micaesquistos. Estas transformaciones se desarrollarían a bajas P, del orden de 1 kb, y a T crecientes desde las propias de la facies de las comeanas piroxénicas, en las cuales se darían los cambios progresados entre diferentes silicatos metamórficos, hasta las propias de las comeanas sanidínicas y del ultrametamorfismo, en las que se produciría la fusión de algunas fases minerales mientras que los silicatos serían reemplazados por óxidos.

Referencias

- Comas, M.C., Puga, E., Bargossi, G.M., Morten, L & Rossi, P.L. (1986) *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.*, 7, 385-404.
 Morata, D. (1993) Tesis Doctoral. Univ. Granada, 342 pp.
 Puga, E. (1987) *C. R. Acad. Sci. Paris*, 305, 11, 1503-1506.
 Puga, E & Portugal, M (1989) in *Bonin et al Eds. Teophrastus Publ. Athens*, 115-159.
 Puga, E., Portugal, M., Díaz de Federico, A., Bargossi, G.M. & Morten, L. (1989) *Geodinamica Acta*, 3, 4, 253-256.

METAMORFISMO DE DIQUES MÁFICOS EN LA ZONA DE MÁLAGA

M.D. Ruiz Cruz⁽¹⁾, J.M. Nieto⁽²⁾, E. Puga⁽³⁾ y A. Díaz de Federico⁽⁴⁾

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

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

⁽³⁾Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC. Granada.

⁽⁴⁾Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

Introducción

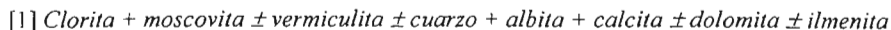
El Paleozoico inferior de los Complejos Maláguide y Alpujárride en la zona de Málaga aparece atravesado por un sistema de diques máficos que se extienden desde Vélez-Málaga (unos 30 km al este de Málaga) hasta Estepona (alrededor de 70 km al oeste de Málaga). Las texturas y la composición química y mineralógica de estas rocas indican que los protolitos ígneos fueron, en su mayoría, andesitas basálticas y andesitas. Este sistema de diques ha sido interpretado por Torres Roldán *et al.* (1986) y Turner *et al.* (1999) como uno de los episodios magmáticos más tempranos dentro de la provincia volcánica Neógena asociada con la evolución-orogénica de la región de Alborán.

Resultados

Con objeto de sistematizar los resultados obtenidos del estudio del metamorfismo de los diques, éstos se han agrupado, de acuerdo con su localización geográfica y con el tipo de rocas (complejo metamórfico) en que intruyen, en tres grandes grupos:

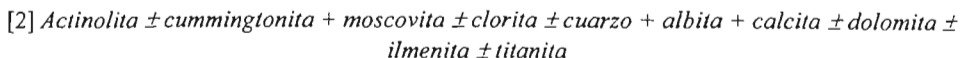
1. Diques situados al este de Málaga, localizados en filitas y esquistos del Complejo Maláguide y en esquistos de la Unidad de Benamocarra.
2. Diques situados en la zona central, al norte de Málaga, localizados en filitas del Complejo Maláguide.
3. Diques situados al oeste de Málaga, localizados en su mayoría en esquistos del Complejo Alpujárride.

Los diques de la zona este se caracterizan por el amplio desarrollo de cloritas y fases vermiculíticas (Ruiz Cruz & Novak, 2003), con escaso desarrollo de anfíboles metamórficos. La asociación metamórfica más frecuente es la siguiente:



con desarrollo local y escaso de actinolita. La asociación [1] representa el menor grado metamórfico identificado en los diques. La aplicación de diversos geotermómetros de clorita (Jowett, 1991; Battaglia, 1999) indica temperaturas de entre 300 y 350 °C. La presión mínima deducida a partir del contenido en Si^{IV} en las fengitas (Massone & Schreyer, 1987) es de 3-5 kb. La aplicación del geotermómetro anfíbol-plagioclasa (Holland & Blundy, 1994) a los diques que contienen actinolita proporciona temperaturas del orden de 500 °C.

Los diques situados al norte de la ciudad de Málaga se caracterizan por un desarrollo importante de anfíboles metamórficos y la asociación mineralógica determinada comprende:



La aplicación del programa THERMOCALC (Powell y Holland, 1998), para distintas composiciones de anfíboles indica, respectivamente, temperaturas de 490 ± 86 °C y presiones del orden de 4 kb y temperaturas de 523 ± 65 °C y presiones de 3.6 ± 2.8 kb.

En la zona oeste aparecen dos poblaciones de diques con paragénesis metamórficas diferentes:

- [3] *Actinolita ± tremolita + talco ± moscovita + clorita ± vermiculita ± cuarzo + calcita ± dolomita*; y
 [4] *Actinolita ± vermiculita ± moscovita ± cuarzo + epidota ± thomsonita*

La aplicación del THERMOCALC a la primera asociación proporciona temperaturas mínimas de 495 ± 43 °C y presiones de 5.3 ± 3.5 kb. No es posible la utilización de este programa con la segunda paragénesis. Sin embargo, la aplicación del geotermómetro anfíbol-plagioclasa proporciona temperaturas de 524 °C.

El estudio químico detallado de las fases metamórficas más abundantes (clorita y actinolita) permite poner de manifiesto una evolución química que, en cierta medida, refleja la variabilidad química observada en los diques. Así, la composición de las cloritas muestra una tendencia que refleja en gran medida la composición química de la roca (Fig. 1). La composición de los anfíboles metamórficos muestra variaciones en el contenido en Al^{IV} y en Ti, que parecen indicar mayor T en la zona central que en la zona este, mientras que en la zona oeste el rango de T solapa el de las otras dos zonas.

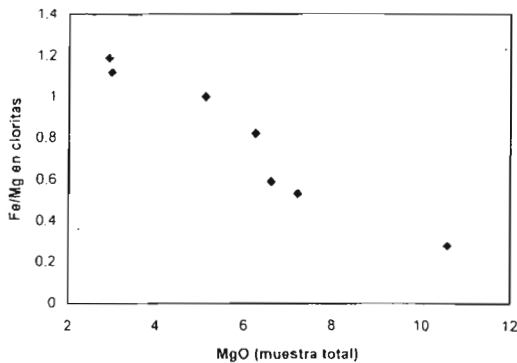


Figura 1.- Relación entre el contenido en MgO en la roca total y la composición de las cloritas.

Los datos expuestos permiten concluir que los diques que intruyen en materiales Paleozoicos en la zona de Málaga muestran un metamorfismo generalizado que abarca la facies esquistos verdes y parte de la facies de las anfíbolitas, con paragénesis metamórficas que reflejan, en gran medida, la composición química del protolito y que ponen de manifiesto una variación en las temperaturas metamórficas entre 300 y 500 °C a bajas presiones. Estas transformaciones probablemente reflejan el último episodio de metamorfismo alpino.

Referencias

- Holland, T.J.B. & Blundy, (1994) *Contrib. Mineral. Petrol.*, **116**, 433-447.
 Jowett, E.C. (1991): *GAC/MAC/SEG Joint Annual Meeting* (Toronto). Programs with Abstracts, **16**, A62.
 Massone, H.J. & Schreyer, W., 1987. *Contr. Mineral. and Petrol.*, **96**, 212-224.
 Powell, R. & Holland, T.J.B., 1988. *J. Metam. Geol.*, **6**, 173-204.
 Ruiz Cruz, M.D. & Novak, J. (2003) *EJM*, **15**, 67-80.
 Torres-Roldán, R.L., Poli, G., Peccerillo, A. (1986): *Geol. Rund.*, **75**, 219-234.
 Turner, S.P., Platt, J.P., George, R.M.M., Kelley, S.P., Pearson, D.G., Nowell, G.M. (1999) *J. Petrol.*, **10**, 1011-1036.

GÉNESIS DE LA BARITA DE LAS HERRERÍAS Y SIERRA ALMAGRERA (CUEVAS DE ALMANZORA, ALMERÍA).

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

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

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

La cuenca de Vera se formó como consecuencia de una intensa actividad tectónica durante el Mioceno Superior, que se manifiesta en forma de grandes fracturas subverticales de dirección N10E. Dichas fracturas individualizan diferentes cuencas en el basamento metamórfico Nevado-Filábride y Alpujárride que se rellenan con sedimentos marinos muy someros o con materiales continentales. Una de dichas cuencas es la de Vera, en relación con la cual la barita aparece en dos posiciones diferentes: a) intercalada entre los sedimentos de la cuenca (yacimiento de Las Herrerías); b) en filones que encajan en el basamento de la cuenca (depósito de Sierra Almagrera). Por lo que se refiere al yacimiento de barita de Las Herrerías, éste está localizado en las proximidades de Las Herrerías (Cuevas de Almanzora, Almería). Se encuentra en explotación por parte de la empresa MINERSA, desde el año 1992. La zona explotada ocupa una extensión de 140 metros de ancho por 300 de largo y una potencia media del orden de 10 metros. Hasta el momento se han extraído de dicho depósito del orden de 2.000.000 Tm. de barita que una vez concentradas se utilizan como carga en lodos de sondeos petrolíferos y en menor medida para la elaboración de material de construcción de alta densidad. El depósito encaja entre limos del Tortoniense Superior, que forman su muro, y las margas del Mesiniense, que forman su techo, sustituyendo en parte la mineralización a las calcarenitas del Tortoniense Superior. La mineralización está constituida fundamentalmente por barita, óxidos de Fe y sílice (jaspe). También se han encontrado pequeñas cantidades de Ag nativa, esfalerita, galena, fluorita y pirita.

A unos 3km al NE de Las Herrerías se encuentra Sierra Almagrera, que constituye el borde oeste de la cuenca de Vera. Dicha sierra está constituida por materiales del complejo Nevado-Filábride (esquistos oscuros), en los cuales encajan numerosos depósitos de metales base con morfología filoniana. Calcopirita, pirita, marcasita, galena y esfalerita son las fases mayoritarias y aparecen también cantidades menores de bismutinita, bismuto nativo, cobres grises, vennita, bourmonita, pirrotina, bravoita y sulfosales de Ag-Bi-Pb. La ganga está constituida por siderita y barita (Martínez Frías et al., 1989; Morales Ruano, 1994). En la cuenca sedimentaria afloran también materiales volcánicos shoshoníticos con una edad de 7,6-8,6 m.a. (Nobel et al., 1981 y Bellon et al., 1983) así como pequeños diques y sills encajados en los esquistos oscuros de Sierra Almagrera (Álvarez, 1991).

La barita de Las Herrerías se encuentra en tres variedades: a) diseminada en la matriz de óxidos, formando ocasionalmente pequeñas geodas con cristales generalmente tabulares muy desarrollados; b) en venas de barita masiva con espesores variables entre centímetros y decímetros generalmente verticales aunque también con buzamientos variables conformando un "stockwork"; c) en un nivel subhorizontal, estratoligado, de barita masiva con jaspe.

Se ha realizado un estudio de isótopos de S de distintos tipos texturales de barita de Las Herrerías y se han comparado con la barita de Sierra Almagrera. Dicho estudio ha puesto de manifiesto un amplio rango de valores de $\delta^{34}\text{S}$ para la barita de Las Herrerías, que oscila entre 21.1 y 29,7‰, situándose el valor medio en 24,5‰. En el histograma de frecuencias de la Figura 1 se aprecia como existen dos poblaciones de valores, una mayoritaria entre 21 y 26‰, con el máximo en 23‰ que corresponden a valores de las diferentes variedades texturales de barita y otra minoritaria con valores entre 29 y 30‰ que corresponde exclusivamente a muestras de barita localizada en los contactos de las venas con la roca encajante.

En cuanto a las mineralizaciones de barita con sulfuros de metales base de las venas de Sierra Almagrera el valor 23,5‰ obtenido concuerda con los valores de $\delta^{34}\text{S}$ encontrados por Morales Ruano (1994), que oscilan entre 22,1 a 23,9‰ (con un máximo de frecuencias de 23‰). Así pues las baritas de Sierra Almagrera presentan una signatura isotópica similar a la población mayoritaria de baritas con S ligero de Las Herrerías, aunque con un rango más restringido. Cabe reseñar que estos valores coinciden plenamente con el rango 21,5 y 24,0‰ que es el propio para el sulfato marino Mediterráneo durante el Mioceno, edad en la que se formó la mineralización.

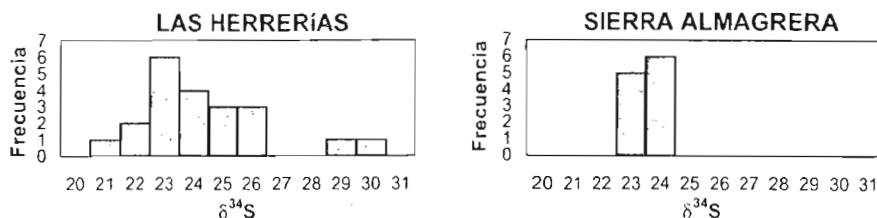


Figura 1. Histograma de frecuencias de $\delta^{34}\text{S}$ de barita.

Se podría afirmar por tanto que una gran parte del sulfato que constituye la barita de las mineralizaciones de Las Herrerías y Sierra Almagrera es de origen marino. Sin embargo el sulfato marino no explicaría la pequeña población de altos valores de $\delta^{34}\text{S}$ encontrados en la barita de los bordes de venas y sería también difícil de justificar los valores por encima de 24‰ encontrados en el resto de la mineralización. Así pues hay que acudir a otras fuentes de S para explicar la génesis de estos sulfatos. Una posible hipótesis consistiría en que el S proviene de SO_2 liberado por los magmas shoshoníticos que originan el vulcanismo de las proximidades de Las Herrerías. Este SO_2 , por procesos de hidrólisis daría lugar a SO_4^{2-} y especies sulfuradas en equilibrio isotópico. Este sulfato, en el comienzo de la actividad hidrotermal, originaría la barita del borde de venas con signatura isotópica de 29-30‰. La cuestión de los sulfuros es más problemática puesto que prácticamente no aparecen en el depósito de Las Herrerías, problema que se resolvería si consideramos los sulfuros de Sierra Almagrera, puesto que se puede considerar que Las Herrerías y Sierra Almagrera son integrantes de un mismo sistema hidrotermal. Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ para éstos sulfuros oscilan entre 2,4‰ y 6,7‰ (Morales Ruano, 1994), valores adecuados para un equilibrio sulfuro-sulfato a temperaturas de 200-250°C, que son las temperaturas obtenidas mediante inclusiones fluidas (Martínez Frías et al., 1989; Morales Ruano, 1994). Así pues el modelo genético que se propone para estas mineralizaciones sería el de ciclos convectivos de aguas mayoritariamente marinas originados por el flujo calorífico del magmatismo Neógeno. Este magmatismo, además de calor, aportó azufre en forma de SO_2 (tal como ponen de manifiesto los altos valores de $\delta^{34}\text{S}$ de la barita) y eventualmente también pudo aportar metales y agua.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto BTE 2001-3308 de la DGCYT y el Grupo de Investigación RNM 131 de la Junta de Andalucía. Los autores agradecen a la empresa MINERSA por las facilidades para el acceso a muestras procedentes de la explotación de la mina.

Referencias

- Álvarez F. (1991) *Studia Geológica Salmanticensis*, XXVII, 33-44.
 Bellon H., Bordet P. y Montecat C. (1983) *Bull. Soc. Géol. France*, XXV, 205-217.
 Claypool G.E. Holser W.T. Kaplan I.R. Sakai H. y Zak I. (1980). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 43-52.
 Nobel F.A., Andriessen P.A.M., Hebeda E.H., Priem H.N.A. y Rondeel, H.E. (1981) *Geol. Mijnb.*, 60, 209-214.
 Martínez Frías J., García Guinéa J., López Ruiz J., López García J.A. y Benito R. (1989). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 12, 261-271.
 Morales Ruano, S. (1994) Tesis doctoral. Universidad de Granada, Granada, España.

ENCUADRE ESTRATIGRÁFICO DE LOS SULFUROS MASIVOS DE LA PARTE SURORIENTAL DE LA FAJA PIRÍTICA: AZNALCÓLLAR-LOS FRAILES, Y LAS CRUCES

C. Conde^a, F. Tornos^a, J. Fernández y M. Doyle^c

^a Instituto Geológico y Minero de España, c/Azafranal 48. 37001 Salamanca

^b Cobre Las Cruces, Avd. El Garrobo 39. 41860 Gerena (Sevilla)

El estudio detallado de la serie estratigráfica en la que encajan los grandes yacimientos de sulfuros masivos del borde sureste de la Faja Pirítica Ibérica (IPB), Aznalcóllar-Los Frailes y Las Cruces, ha permitido establecer el ambiente de formación de los sulfuros masivos y definir una columna estratigráfica de conjunto para la zona. Los sulfuros masivos volcanogénicos de la Faja Pirítica Ibérica encajan en una compleja serie en la que alternan rocas volcánicas, subvolcánicas y volcanoclásticas de composición basáltica y riódacítica junto con pizarras y sedimentos químicos (Complejo Volcano Sedimentario, CVS) de edad Fammeniense Superior-Viseense Superior depositada sobre una secuencia predominantemente siliciclástica del Devónico Superior.

A grandes rasgos, la secuencia estratigráfica existente en los tres yacimientos es similar y está constituida por rocas volcánicas predominantemente de carácter ácido. Incluye depósitos *volcanoclásticos* (cenizas, argilitas y areniscas), *intrusiones coherentes* (lavas, domos y sills), *brechas volcánicas* (autoclásticas y volcanoclásticas) interestratificados con *rocas siliciclásticas* (pizarras oscuras, púrpuras y argilitas).

La secuencia reconocida del CVS incluye cuatro grandes unidades, comunes a los tres depósitos. La *Unidad Inferior* es de composición dacítica y está caracterizada por la abundancia en fenocristales. Mientras que en Aznalcóllar-Los Frailes dominan las facies masivas (Allen, 2001; Fernández, 2001), en Las Cruces la unidad es más fragmentaria. Hay rocas de carácter volcanoclástico (areniscas y brechas) así como hialoclastitas *in situ* o ligeramente transportadas, lo que sugiere un ambiente de flanco de domo. En ambos casos, y hacia el techo, las rocas volcánicas se interestratifican con pizarras y argilitas volcánicas, que son las rocas encajantes de la mineralización. Muchas de las rocas infrayacentes a los sulfuros masivos muestran una cloritización y silicificación irregulares, a las que se asocia una mineralización diseminada o en venillas. Esta zona de alteración hidrotermal se interpreta como la de *stockwork* o zona de alimentación. La *Unidad Intermedia*, predominantemente volcanoclástica, incluye una potente unidad con "*debris flows*" que incluye areniscas dacíticas (*A*) y brechas riolíticas (*B*) cortadas por *sills* félsicos. Ambas unidades, están separadas por una secuencia característica que incluye pizarras grises y verdes, argilitas hematíticas, una intrusión basáltica, y un "*mass flow*" rico en fragmentos de pómez. Esta última unidad es correlacionable en los tres yacimientos. La *Unidad Superior*, está dominada por sedimentos siliciclásticos, pizarras y areniscas, que son también cortados por *sills riolíticos*.

Estas mineralizaciones, como la mayor parte de las existentes en el Dominio Sur de la FPI, encajan en pizarras oscuras. Reúnen una serie de características comunes tales como el gran tonelaje, la relativamente baja proporción de metales base y la presencia de estructuras que sugieren una formación por exhalación de fluidos hidrotermales en el fondo marino. Los fenómenos de remplazamiento se limitan a la zona inferior de los cuerpos mineralizados. Los contenidos en Mn-Fe-V-Ni de las pizarras sugieren que la mineralización se formó en condiciones bastante homogéneas, predominantemente sub-óxicas a anóxicas, pero nunca alcanzando la zona metanogénica (Tornos et al, 2003).

LA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA A MICROESCALA EN EL ESTUDIO DE MINERALIZACIONES DE GRAFITO.

E. Crespo Feo, M. Rodas González y F.J. Luque del Villar

Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Geología, Univ. Complutense, 28040 Madrid.

Introducción

La geoquímica isotópica es una técnica indispensable para lograr la interpretación de la génesis de las mineralizaciones de grafito. A partir de la relación de los isótopos estables de carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) es posible determinar el origen del grafito, ya que las principales fuentes de este elemento (materia orgánica, carbonatos y carbono ígneo de origen mantélico) se caracterizan por unos rangos de valores muy distintos. Por lo general, los análisis isotópicos globales son el método más común para la determinación del $\delta^{13}\text{C}$, siendo el valor obtenido un promedio de las posibles variaciones de los diferentes cristales de grafito en la muestra.

En los últimos años se están realizando análisis isotópicos a microescala sobre diferentes minerales para observar posibles heterogeneidades en los valores de los isótopos estables (principalmente oxígeno y carbono) a nivel intragranular. Las zonaciones isotópicas dentro de un mismo cristal mineral permiten establecer las interacciones fluido-roca (procesos de difusión, fraccionamiento, etc.) que han tenido lugar durante la precipitación del mismo, y determinar si se ha producido infiltración de fluidos exóticos (Wada, 1988). En el caso del grafito son dos las técnicas con las que se puede realizar este tipo de análisis detallado: la espectrometría de masas de ión secundario (SIMS) y la espectrometría de masas a microescala. La primera consiste en el análisis de los iones secundarios generados en la superficie de una muestra al ser bombardeada con un haz de iones primarios de poca energía. La técnica puede considerarse como no destructiva ya que únicamente altera la zona de la muestra donde se produce el impacto del haz iónico que suele ser en torno a 50 μm de diámetro. Los análisis se realizan sobre láminas delgadas o probetas pulidas, de modo que se pueden combinar las observaciones petrográficas con los patrones de zonado isotópico obtenidos a la hora de interpretar los resultados. La segunda técnica se basa en la utilización de una metodología de preparación y análisis de muestras que permite la medida de cantidades muy pequeñas ($\approx 10 \mu\text{L}$) de CO_2 en un espectrómetro de masas convencional. La descripción de esta metodología se encuentra en Wada (1988) y Santosh y Wada (1993), entre otros, y presenta como principal ventaja el permitir un análisis tridimensional del cristal de grafito ya que la obtención de muestra se realiza tanto en el plano a-b como a lo largo del eje c del mineral. La reproducibilidad de los valores $\delta^{13}\text{C}$ en este método es $\leq \pm 0,05\%$ (Satis-Kumar et al., 2002) mientras que en el SIMS el valor varía dependiendo del tiempo de análisis siendo $\leq \pm 1,0\%$ en cualquier caso (Fitzsimmons et al., 2000).

El caso de "Mina Marbella"

La "Mina Marbella" es una mineralización de grafito epigenético asociada a las rocas ultramáficas de la Serranía de Ronda (Málaga). El yacimiento está encajado en la facies lherzolita con espinela de la secuencia ultramáfica, en la zona más interna del macizo peridotítico, con una morfología tipo "stockwork" en venas de tamaño variable (entre pocos mm a 25-30 cm de potencia). El grafito constituye un 90% de la mineralización junto con óxidos e hidróxidos de hierro (principalmente goethita) y una pequeña proporción de cromita (5-10%) diseminada en la masa de grafito. El grafito se presenta con dos morfologías diferentes: en forma de cristales laminares orientados aleatoriamente en el interior de las

venas, y en texturas nodulares generadas por la agrupación de laminillas de grafito. A partir de los datos del estudio estructural y geoquímico, este grafito puede definirse como de alta cristalinidad ($c=6,696 \text{ \AA}$, $L_c=800-850 \text{ \AA}$, $L_a>2000 \text{ \AA}$), con una relación isotópica global que varía entre $\delta^{13}\text{C} = -16,58$ y $-17,33 \text{ ‰}$ (Luque et al., 1992; 1998; Luque y Rodas, 1999).

Sobre una muestra seleccionada de esta mineralización se han realizado análisis isotópicos a microescala mediante las dos técnicas descritas en el apartado anterior. Los datos obtenidos se ilustran en la figura 1, observándose claramente la presencia de zonaciones (hasta del 12 ‰), lo que indica que la precipitación del grafito no se produjo en un único episodio. Los cristales con valores $\delta^{13}\text{C}$ más pesados representarían una primera generación de grafito proveniente de la precipitación a partir de fluidos carbónicos de origen mantélico. Las morfologías laminares pertenecerían al segundo episodio de precipitación y su signatura isotópica más ligera (Fig. 1b) se ha interpretado como un proceso de mezcla de carbono mantélico y carbono biogénico que provendría de la asimilación de rocas sedimentarias, ricas en materia orgánica, de la Unidad Blanca (Luque et al., 1992). Durante la infiltración de estos fluidos, los primeros núcleos de grafito habrían actuado de semilla favoreciendo el crecimiento de nuevo grafito en torno a ellos y creando las texturas nodulares (Fig. 1a y c). En este caso la signatura isotópica es más pesada que en las láminas, probablemente debido a procesos de intercambio isotópico a alta temperatura entre ambas generaciones de grafito (el intercambio isotópico del C en el grafito a baja temperatura es cinéticamente muy lento y puede considerarse nulo).

Así, la geoquímica isotópica a microescala ha permitido diferenciar al menos dos etapas de precipitación de grafito correspondientes a dos generaciones distintas de fluidos, lo que contrasta con interpretaciones anteriores que consideraban un único episodio mineralizador (Gervilla y Leblanc, 1990; Luque et al., 1992).

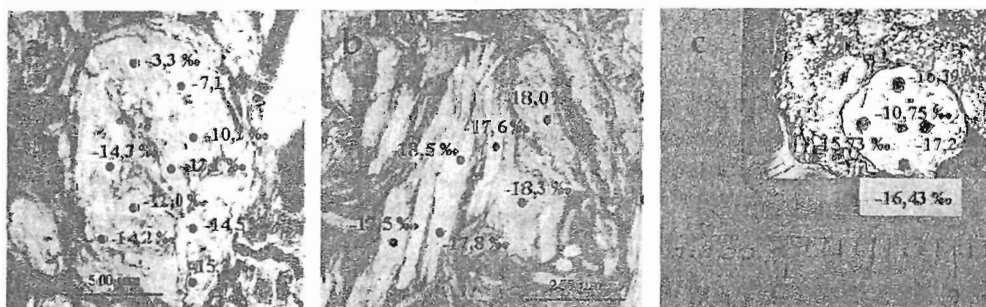


Figura 1: Valores $\delta^{13}\text{C}$ obtenidos para distintos granos de grafito (a y b: mediante SIMS; c: mediante técnica de microanálisis). Todos ellos están referidos al estándar PDB.

- Fitzsimons, C.W., Harte, B. y Clark, R.M. (2000). *Mineral. Mag.*, 64, 59-83.
- Gervilla, F. y Leblanc, M. (1990). *Econ. Geol.*, 85, 112-132.
- Luque, F.J.; Pasteris, J.D.; Wopenka, B.; Rodas, M. y Barrenechea, J.F. (1998). *Am. J. Sci.*, 298, 471-497.
- Luque, F.J. y Rodas, M. (1999). *Miner. Deposita*, 34, 215-219.
- Luque, F.J.; Rodas, M. y Galán, E. (1992). *Miner. Deposita*, 27, 226-233.
- Santosh, M. y Wada, H. (1993). *J. Geol.*, 101, 643-651.
- Satish-Kumar, M.; Wada, H. y Santosh, M. (2002). *J. metamorphic Geol.*, 20, 335-350.
- Wada, H. (1988). *Nature*, 331, 61-63.

LAS ARENISCAS OLIGOCENICAS DE LA Fm SOLSONA (LLEIDA): ESTUDIO COMPARATIVO DE MUESTRAS MINERALIZADAS Y NO MINERALIZADAS.

A. García y Á. Canals

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales. Facultad de Geología.
Universidad de Barcelona. C/ Martí i Franqués s/n. 08028 Barcelona

En este trabajo se ha hecho una comparativa petrográfica entre dos tipos de areniscas, una con mineralizaciones de cobre estratoligado y otra estéril, con el objetivo de obtener información sobre los factores que han podido favorecer el proceso mineralizante. Las areniscas forman parte del relleno oligocénico de la cuenca de antepaís del Pirineo Catalán. Son depósitos de llanura fluvial, pertenecientes a la llamada Formación Solsona, constituida por una alternancia de niveles de arenitas arcósicas y lutitas amarillentas. Las areniscas muestran bases incididas con frecuentes cicatrices internas, propias de paleocanal multiepisódico (Sáez y Riba, 1986). Este tipo de mineralización de cobre, aquí de escasa importancia minera, no se circunscribe exclusivamente a esta zona sino que se extiende, formando una alineación este-oeste en los materiales eocenos-oligocenos a lo largo de toda la cuenca del Ebro (Calvo et al., 1988; Mata, 1990; Subias et al., 2001)

Para llevar a cabo la comparativa, se han levantado dos columnas estratigráficas, en las que se ha realizado un muestreo para su posterior estudio petrográfico. La que contiene la mineralización se sitúa, en parte, en una pequeña mina abandonada, de 30 m de longitud, y, la otra, no mineralizada, a unos 40 m dirección este. La columna mineralizada presenta una simetría de color; así los estratos adyacentes a la mineralización presentan un color ocre, mientras que los estratos mineralizados -donde se distinguen dos capas ricas en materia orgánica (m.o.), una de ellas con moldes de restos vegetales- presentan coloración gris o verde. La columna no mineralizada presenta, en su totalidad, color ocre.

Todas las muestras estudiadas son de tamaño de grano arena, con una baja madurez textural. Tienen una fábrica grano-suportada siendo los granos de cuarzo, feldespato, filosilicato (biotita, moscovita y clorita) y fragmentos de roca carbonatada y metamórfica. Las muestras no mineralizadas tienen más biotitas que cloritas o moscovitas, y aunque algunas biotitas pueden presentar signos de cloritización, esta alteración es mucho más evidente en las muestras mineralizadas. Las areniscas mineralizadas presentan un porcentaje mayor de feldespatos, son más arcósicas, mientras que las no mineralizadas tienen una composición más cuarzoarenítica. Hay además una diferencia en la morfología de los filosilicatos, puesto que los que encontramos en las areniscas mineralizadas presentan una relación largo-ancho mayor.

En el estudio petrográfico se han podido diferenciar tres cementos: sintaxial de cuarzo y, carbonatados interpartícula, uno esparítico y otro micrítico, este último reemplaza parcialmente al esparítico. En las muestras mineralizadas, los cementos carbonatados se pueden encontrar también entre los planos de exfoliación de los filosilicatos (Fig. 1), deformándolos. Se ha observado m.o. en esta misma posición (Fig. 1) y también formando acumulaciones con piritas framboidales alrededor de los filosilicatos. Además, en las muestras mineralizadas se pueden observar unas venas con una anchura de hasta 600 μm . llenas de un material negro cuarteado, también interpretado como m.o.. El contacto entre este

material y el cemento carbonatado, tanto el micrítico como el esparítico, es corrosivo y es frecuente que el carbonato tenga tonalidades verdosas. De forma similar, el cemento micrítico que se encuentra en posición intrafilosilicato, si se halla cercano a la m.o., también presenta colores verdosos. Observaciones con SEM-EDS han permitido comprobar que el color verde viene determinado por la presencia de malaquita, con frecuencia brotoidal (Fig. 2). La mineralización de cobre, se encuentra estrechamente relacionada con las piritas framboidales y la m.o.. De este modo encontramos acumulaciones de piritas framboidales o bien piritas framboidales individuales, reemplazadas en zonas concéntricas por minerales de cobre, con una relación Cu/Fe alta.

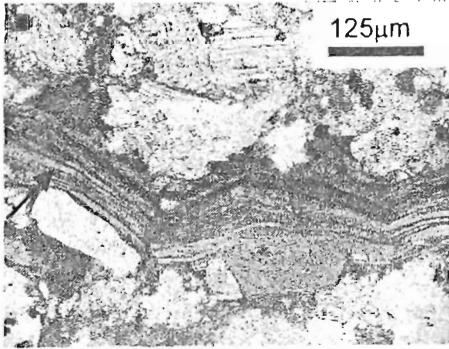


Figura 1: Biotita cloritizada. Obsérvese la m.o. entre los planos de exfoliación.

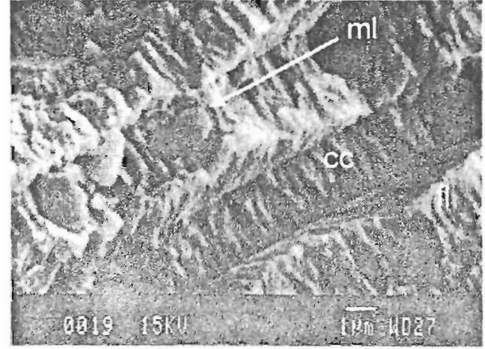


Figura 2: Detalle del filosilicato (fl) con calcita (cc) y malaquita (ml) entre los planos de exfoliación

A partir de todo lo observado, el modelo conceptual que proponemos otorga a los filosilicatos un papel importante en el proceso mineralizador. Las muestras más ricas en feldespatos, mejor representadas en la columna mineralizada, favorecerían las reacciones con los fluidos que interaccionarían con ellas. También los filosilicatos, al presentar una superficie específica mayor que los otros componentes de la roca, reforzarían las reacciones. Hay más cloritas y menos biotitas en la columna mineralizada. La m.o. epigenética se situaría de manera preferencial en estos componentes, se ha descrito tanto en venas como en las cloritas y a su alrededor. Las sustancias húmicas no solo tienen superficies específicas elevadas sino que además tienen una capacidad de adsorción superior a la de los filosilicatos (Ugolini y Spaltenstein, 1992), hecho que influiría a que el fluido mineralizante rico en Cu interaccionara predominantemente con la m.o., de ahí la estrecha relación entre la material orgánica, las piritas framboidales y los minerales de Cu.

Referencias

- Calvo, M., Besteiro, J., Sevillano, E. y Pocovi, A. (1988). *Minerales de Aragón*. Mira editores, 142 pp.
- Mata, J.M^o. (1990). *Els minerals de Catalunya*. Institut Estudis Catalans, 441 pp.
- Sáez, A. i Riba, O. (1986). *Guía de las excursiones del XI Congreso Español de Sedimentología*, 6.1-6.25.
- Subías, I., Fanlo, I. y García-Veigas, J. (2001). In: "Mineral at the beginning of the 21st century", Piestrzynski et al., eds. *Proceedings of the 6th Biennial SGA Meeting*, 243-246.
- Ugolini, F.C y Spaltenstein, H. (1992). *Pedosphere*. In: "Global Biogeochemical Cycles", S. Butcher, S.S., Charlson, R.J., Orians, G.H. y Wolfe, G.V., eds. Academic Press, 123-153.

HETEROGENEIDAD ISOTÓPICA DEL Pb EN LOS YACIMIENTOS FILONIANOS DEL VALLE DE ALCUDIA (ESPAÑA). IMPLICACIONES GENÉTICAS

S. García de Madinabeitia¹, J. F. Santos Zalduegui¹, F. Palero², M. Carracedo¹ y J. I. Gil Iburguchi¹

¹Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad del País Vasco, Apdo. 644, 48080 Bilbao

²MAYASA, Servicio de Geología, Cerco San Teodoro s/n, 13400 Almadén

La región del Valle de Alcudia se sitúa en el borde meridional de la Zona Centro-Ibérica del Macizo Hespérico y está constituida principalmente por materiales sedimentarios de edad Neoproterozoico a Carbonífero. Estos materiales conforman una sucesión de estructuras anticlinales y sinclinales con orientación WSW-ESE resultado de la superposición de varias fases de deformación Cadomienses y Hercínicas. Un rasgo geológico notable de la misma lo constituye el gran número de indicios mineros catalogados, cerca de 500, en su mayor parte de Pb-Zn, lo que hizo que la región fuese un destacado centro de producción de Pb desde finales del Siglo XIX hasta mediados del XX. Atendiendo a su morfología, tipo de encajante, ambiente estructural y asociaciones minerales, los indicios han sido agrupados en cinco tipos de mineralizaciones de Pb-Zn que, de más antiguo a más moderno, se han denominado A, B, C, D y E (Palero, 1991; Palero et al., 2003). El tipo A, que representa únicamente el 1,9 % (sobre un total de 458) de los indicios de Pb-Zn catalogados, corresponde a indicios de tipo estratiforme mientras que los B, C, D y E presentan morfologías filonianas. El análisis isotópico del Pb de galenas de los principales yacimientos filonianos ha permitido obtener los siguientes resultados (cf. Santos et al., 2001 para los detalles analíticos):

- Yacimientos Tipo B: de Zn-Pb-Cu, en filones fuertemente deformados encajados en la unidad Estratos Pochico (Ordovícico Inferior) y que representan el 12,7 % del total. El análisis de 14 galenas refleja una gran homogeneidad en la composición isotópica con valores medios de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,039 \pm 0,034$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,654 \pm 0,017$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,253 \pm 0,058$ (Figura 1). Utilizando los parámetros de Stacey y Kramers (1975), los datos isotópicos obtenidos permiten establecer una edad modelo media de 545 ± 10 Ma, así como valores medios de $\mu_2 = 10,02 \pm 0,07$ y $\omega_2 = 40,47 \pm 0,43$.
- Yacimientos Tipo C: de Zn-Pb, en zonas fracturadas que afectan esencialmente a la unidad Bancos Mixtos (Ordovícico Superior), incluyendo el 4,8 % del total de indicios. Los resultados para 10 muestras de galena son bastante homogéneos, sin que las pequeñas variaciones presentes puedan asociarse a las distintas litologías del encajante. Los valores medios obtenidos son: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,047 \pm 0,033$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,677 \pm 0,012$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,220 \pm 0,043$ (Figura 1). La edad modelo media calculada es de 583 ± 14 Ma, con unos valores de μ_2 y ω_2 medios de $10,13 \pm 0,05$ y $40,47 \pm 0,29$, respectivamente.
- Yacimientos Tipo D: de Zn-Pb, emplazados en fracturas de cizalla desarrolladas en las formaciones Alcudienses, representan únicamente el 5,8 % del total. Los análisis de 11 galenas muestran igualmente resultados muy homogéneos, con valores medios de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17,764 \pm 0,016$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,576 \pm 0,009$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37,745 \pm 0,039$ (Figura 1). La edad modelo media calculada es de 600 ± 13 Ma y los valores medios calculados para μ_2 y ω_2 son $9,76 \pm 0,04$ y $38,23 \pm 0,33$, respectivamente.

• Yacimientos Tipo E: de Pb, Pb-Zn y Pb-Zn-Ag, en filones localizados en fracturas distensivas ampliamente distribuidas por toda la región, especialmente en rocas Neoproterozoicas. Se trata del grupo más importante, representando el 69,8 % de los indicios de la región e incluye las mayores minas explotadas. Se han realizado 50 análisis en los diferentes "pasillos" definidos por Palero (1991). A pesar del elevado número de análisis y de la dispersión geográfica de las muestras, los resultados analíticos son muy homogéneos: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,188 \pm 0,030$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,614 \pm 0,014$ y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,300 \pm 0,061$ (Figura 1). La edad modelo media calculada es claramente más joven que las anteriores: 356 ± 21 Ma, siendo los parámetros μ_2 y ω_2 $9,79 \pm 0,06$ y $38,62 \pm 0,43$, respectivamente.

La Figura 1 muestra cómo las áreas de composición isotópica de los diferentes tipos de yacimientos corresponden a campos bien definidos. Los yacimientos de tipo B y C presentan un grado de superposición elevado (Fig. 1A), lo que sugiere un mismo origen para el Pb de los mismos, estando dicho origen, en principio, relacionado con el modelo de evolución de Pb para la Corteza Superior propuesto por Zartman y Doe (1981; Fig. 1A); más concretamente, podrían relacionarse con los sedimentos post-Tremadoc del área de estudio (Nägler et al., 1995; Fig. 1B). Los yacimientos tipo D y E presentan composiciones claramente diferentes entre sí, así como respecto a las de los tipos B y C (Fig. 1A). En este caso el origen estaría más bien relacionado con modelos acordes con la curva de evolución propuesta para el modelo del Orógeno, caracterizada por valores de μ_2 y ω_2 inferiores a los yacimientos de tipo B y C, lo que apunta a una participación mantélica significativa en la fuente o, lo que parece más probable, a la participación de sedimentos pre-Tremadoc (Figs. 1A, B).

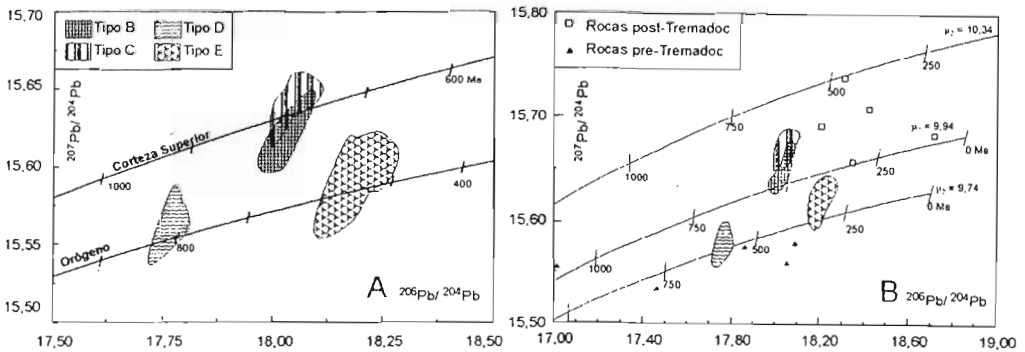


Figura 1. (A) Composiciones isotópicas del Pb de las galenas del distrito minero del Valle de Alcudia. Tipos B, C, D, E de Palero et al. (2003). (B) Comparación de las composiciones isotópicas del Pb de las galenas estudiadas con los datos de Nägler et al. (1995) para los materiales sedimentarios del área. Las líneas de evolución corresponden a las propuestas por este autor para las rocas pre-Tremadoc ($\mu_2 = 9,74$) y post-Tremadoc ($9,94 \leq \mu_2 \leq 10,34$).

Referencias

- Nägler, T., Schäfer, H.J. y Gebauer, D. (1995) *Chemical Geology*, 121, 345-357
 Palero F (1991) Tesis. Univ. Salamanca
 Palero, F.J., Both, R.A., Arribas, A., Boyce, A.J., Mangas, J. y Martín-Izard, A. (2003) *Economic Geology* (in press)
 Santos, J.F., García de Madinabeitia, S. y Gil Iburguchi, J.I. (2001) In Lago, M., Arranz, E. y Galé, C. (eds.) *Proceedings III Iberian Geochemistry meeting*. Zaragoza, 443-446
 Stacey, J.S. y Kramers, J.D. (1975) *Earth Planet. Sci. Letters*, 26: 207-221
 Zartman, R.E. y Doe, B.R. (1981) *Tectonophysics*, 75 135-162.

“MENAS METÁLICAS 2.0”, UN ENTORNO VIRTUAL PARA LA IDENTIFICACIÓN MINERAL

M. Garreta y A. Soler

Dpt. Crist. Min. i Dip. Minerals. Univ. Barcelona. C/Martí i Franqués s/n., 08028 Barcelona

Introducción

Las nuevas tecnologías de la información y comunicación (TIC) son cada día más utilizadas en la enseñanza. El programa “Menas Metálicas 2.0” pretende validar su uso de manera interactiva en el aprendizaje de una materia como la mineralogía, en la que el contacto físico con los minerales es imprescindible. En ningún caso esta nueva metodología de aprendizaje pretende suplir la clásica de contacto y experimentación directa alumno-mineral. “Menas Metálicas 2.0”, es un programa de identificación mineral que tiene como objetivo principal ser una herramienta complementaria de las clases prácticas de la asignatura de mineralogía y de todas aquellas relacionadas con la materia. El programa pretende ayudar al estudiante en la identificación de las diferentes propiedades a observar en un mineral, así como en la adquisición de una metodología de trabajo y de experiencia en la identificación mineral.

Metodología

La metodología del proyecto se divide en dos fases muy diferenciadas. La primera fase se ha basado en construir el entorno virtual con unos criterios mineralógicos docentes y reales, es decir, se ha intentado transportar la complejidad de lo real al entorno virtual. El programa de “Menas metálicas 2.0” se basa en los criterios de identificación mineral descritos por Melgarejo et. al. (1995). El código fuente del programa se ha realizado con Visual Basic 5.0[®], -por tratarse de un lenguaje sencillo en entorno Windows[®]. La base de datos del programa esta realizada en ACCESS[®], con una serie de campos, las propiedades mineralógicas, y 112 registros, los minerales. Aunque la elección del ACCESS[®] como base de datos no es la óptima dado que presenta algunas limitaciones de programación, se ha priorizado frente a otros programas comerciales por su amplia difusión. La segunda fase ha consistido en generar los registros de la base de datos e insertar las fotografías correspondientes.

Una primera versión del programa fue presentada como versión beta a estudiantes y profesorado, con la finalidad de que la utilizarasen y detectasen posibles errores de programación y planteamiento. Una vez recogidas las opiniones y realizados los cambios oportunos, se ha obtenido un entorno virtual para la identificación mineral: el programa “Menas metálicas 2.0”.

Resultados

El programa “Menas metálicas 2.0” está estructurado en cuatro ejercicios individualizados.

El primer ejercicio consiste en mostrar las propiedades a observar en “visu”. Se han diferenciado tres tipos de propiedades: ópticas (color, brillo, etc), mecánicas (exfoliación, color de la raya, dureza, etc) y cristalográficas (hábito, forma, etc). El ejercicio consta de diez pantallas escogidas de forma aleatoria de la base de datos, en las que el usuario tiene que seleccionar la propiedad correcta que se observa en cada una de las diez fotografías. Al final el programa puntúa global e individualmente las respuestas del usuario.

El segundo ejercicio consiste en escoger de entre cuatro fotografías, cual es la imagen que presenta una determinada característica solicitada por el programa. Este ejercicio también consta de diez pantallas, obteniéndose una evaluación global, puntual y un comentario sobre el posible error que haya cometido el usuario.

El tercer ejercicio es una guía para aprender la metodología de identificación, por tanto es totalmente dirigido. En este ejercicio el usuario no participa de forma activa como en los

otros, sino que el programa, a partir de una fotografía, propone aquellas propiedades más adecuadas para su identificación. Se entiende como propiedades adecuadas aquellas que son más objetivas, destacando el color del mineral, el brillo, la dureza y el hábito. A partir de este nivel, si el mineral aún no ha sido identificado, el programa propone propiedades más subjetivas como la presencia de minerales de alteración, etc. Este ejercicio no tiene límite de pantallas ni puntuación.

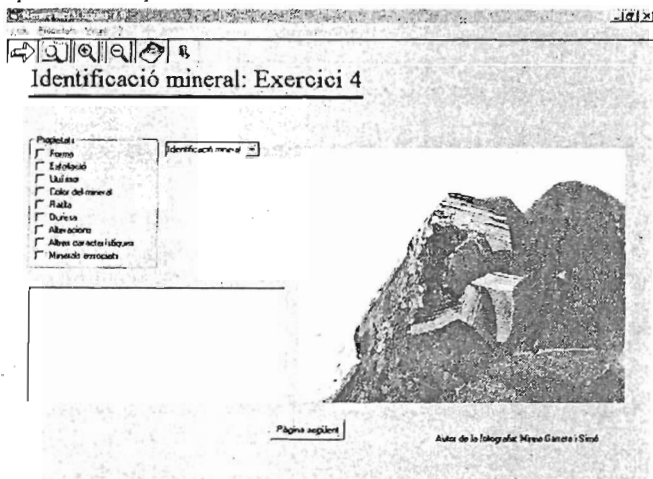


Fig.1- diseño de la pantalla del ejercicio de identificación mineral

El cuarto y último ejercicio es, propiamente, el de identificación mineral (ver fig.1). El ejercicio consiste en identificar el mineral a partir de una fotografía. El usuario puede preguntar al programa aquellas propiedades que son imposibles de ver en una imagen (por ejemplo: color de la raya, dureza, sabor...), así como aquellas propiedades de las cuales el alumno dude, aunque en la fotografía se observen. Este ejercicio también consta de diez puntuaciones global y parcial, además de un

comentario sobre los posibles errores que se hayan cometido.

El sistema de puntuaciones del programa es sencillo. La nota final es la media aritmética de las diez pantallas correspondientes al ejercicio elegido. Cada pantalla se puntúa con un 10 o con un 0, dependiendo si el usuario responde correcta o incorrectamente. En el cuarto ejercicio se distinguen tres tipos de puntuación el 0, el 5 y el 10. Estos valores dependen de si el usuario responde incorrectamente (obtendría un 0), si ha confundido minerales muy parecidos, por ejemplo calcopirita y pirita (obtendría un 5) o si la respuesta es correcta (obtendría un 10). Estas calificaciones individuales se pueden visualizar en la corrección del ejercicio. El programa "Menas metálicas 2.0" incorpora en la corrección individual de cada pantalla un comentario explicativo de la causa del error. De esta forma el alumno sabe en todo momento por qué se ha equivocado.

Conclusiones

Mediante el programa "Menas Metálicas 2.0" el alumno puede consolidar el aprendizaje de la metodología de identificación mineral a "visu". No obstante, el hecho de identificar correctamente todos los minerales del programa no significa que se tenga un gran conocimiento de mineralogía, ya que no sustituye a la práctica real. El alumno debería saber observar por sí mismo las propiedades del mineral que el programa "Menas metálicas 2.0" proporciona directamente. Las nuevas TIC nos brindan una herramienta interactiva docente muy adecuada para reforzar la adquisición de experiencia en la correcta identificación mineral, y sobre todo en la consolidación de la metodología de identificación mineral.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado mediante un proyecto del Gabinet d'Avaluació i Innovació Docent de la Universitat de Barcelona del año 2003.

Referencias

Melgarejo, J.C; Solor, A. y Ayora, C. (1995). Determinació de Minerals de Visu. Dpto. Cristal., Min., Dep. Minerals. Univ.Barcelona. 103 pp.

ESTUDIO PRELIMINAR DE LAS MINERALIZACIONES DE Pb-Zn DE MAZARAMBROZ, BANDA MILONÍTICA DE TOLEDO.

J. A. López-García (1), C. Villaseca (2) y L. Barbero (3).

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad C.C. Geológicas, UCM. 28040 Madrid.

(2) Dpto. Petrología y Geoquímica. Facultad C.C. Geológicas, UCM. 28040 Madrid.

(3) Dpto. Geología. Facultad C.C. Mar y Ambientales. Universidad Cádiz. 11510 Puerto Real.

Las mineralizaciones de plomo y cinc de Mazarambroz han tenido cierta importancia minera, siendo explotadas por la compañía Minas del Guajaraz hasta el final de la década de los años 70. Posteriormente fueron abandonadas y aunque en la actualidad se mantienen los permisos mineros solo quedan los restos de la actividad minera anterior, un castillete y ruinas de los lavaderos de mineral.

No existen referencias de estudios detallados de estas mineralizaciones, con excepción de las investigaciones realizadas por el I.G.M.E (1974) dentro del Programa de Investigación Minera llevado a cabo en esos años. El estudio de estas mineralizaciones se ha llevado a cabo no solamente por su interés científico sino también por la situación geológica de este yacimiento, ya que se encuentra ligado a una fractura tardihercínica E-O que incluye una amplia banda milonítica. La caracterización de estas paragénesis puede contribuir al conocimiento de la evolución térmica del área y su relación con la evolución alpina (Barbero et al, in press).

Contexto geológico

Las mineralizaciones de Mazarambroz se sitúan en la Hoja geológica 657 de Sonseca, entre las localidades de Layos y Mazarambroz, aunque pertenecen al término municipal de éste último.

Geológicamente se emplazan en fracturas E-O que siguen la dirección de la banda milonítica tardihercínica. Este accidente tectónico de edad discutida (Barbero et al, in press), pone en contacto el complejo anatético de Toledo, al norte, con los metasedimentos cámbricos constituidos por cuarcitas y calizas, en los que intruye el batolito granítico de Mora-Las Ventas. Las mineralizaciones son posteriores a la etapa dúctil de este gran accidente tardihercínico. Están ligadas a etapas muy frágiles, posteriores, tal vez en épocas mesozoicas (Barbero et al., in press).

Las mineralizaciones Pb-Zn están asociadas a zonas de fractura y constituyen filones y brechas que pueden englobar restos de los distintos tipos de rocas encajantes. Hay una importante alteración retrógrada de estas rocas, con formación de sericita por la alteración del feldespato potásico, ligada a esta etapa hidrotermal frágil.

Paragénesis mineral

La paragénesis mineral está constituida por galena y esfalerita como minerales principales; como accesorios se han encontrado arsenopirita, pirita, marcasita, gersdorffita y calcopirita. Como gangas abundan el cuarzo y la siderita con cantidades menores de barita. Anglesita, cerusita y goethita son minerales secundarios formados por la alteración supergénica de los minerales primarios

La mineralización se ha formado en diferentes estadios, comenzando por una primera generación de cuarzo y siderita con pequeñas proporciones de pirita y arsenopirita; la galena presenta dos fases de formación, que se pueden observar por la presencia de finas bandas de siderita intercrecidas con ella, el segundo estadio de galena se asocia con la presencia de los

sulfoarseniuros de Ni-Co-Fe (gersdorfitas) que se encuentran como inclusiones o en los bordes de la galena.

La esfalerita es cogenética con la galena, con texturas que indican que ambos minerales son coetáneos. La calcopirita que aparece como mineral accesorio, es ligeramente posterior a la galena, ya que se encuentra rellenando pequeñas fracturas en ella. La barita es el mineral más tardío en la formación de la mineralización.

Química mineral

Se han hecho análisis de microsonda electrónica para caracterizar los distintos minerales. Las observaciones microscópicas de zonados de la galena no se traducen en variaciones composicionales importantes. Puede presentar contenidos apreciables de Ag (2.05 %), Bi (1.66 %) y de Sb (2.38 %).

Las esfaleritas analizadas se caracterizan por ser pobres en hierro, no sobrepasando el 7.1% de átomos de FeS. Los contenidos en otros elementos, como Cd, son muy escasos.

En la mineralización son frecuentes pequeños cristales de gersdorfitas, con variaciones composicionales importantes. Según Klemm (1965), las relaciones de las soluciones sólidas entre NiAsS-CoAsS-FeAsS definirían temperaturas de formación muy diferentes, que podrían ir desde 500°C hasta 200°C. No obstante, la mineralización de Mazarambroz no puede considerarse de origen intramagmático, sino que estos sulfoarseniuros están asociados a la entrada de fluidos hidrotermales; por lo que en nuestro caso las temperaturas de formación estarían más cercanas a los 200°C, al igual que ocurre en otras mineralizaciones similares (Chen et al 1993; Grapes & Challis, 1999).

La arsenopirita se caracteriza por unos contenidos en As por debajo de la fórmula ideal, que nunca llegan al 30%. No se encuentran contenidos relevantes de Ni o Co en estos minerales.

La calcopirita, tampoco presenta anomalías destacables en su composición. Las sideritas contienen proporciones de Mg y Mn que no llegan al 3% en peso; los contenidos en calcio son aún menores.

Otros datos geoquímicos

Aunque las mineralizaciones estudiadas son ricas en cuarzo, la presencia de inclusiones fluidas es escasa. Los datos obtenidos en los estudios preliminares indican que se trata de fluidos acuosos con una salinidad entre 2.5 y 5.5 % en peso de equivalentes de NaCl, y unas temperaturas de homogeneización próximas a 200°C. Estos datos están de acuerdo con los obtenidos en los análisis isotópicos de azufre en las esfalerita y galena, si consideramos ambos minerales formados en equilibrio.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido subvencionado con el proyecto DGICYT nºBTE 2000-0575.

Bibliografía

- Barbero, L., Glasmacher, U.A., Villaseca, C., López-García, J.A. y Martín-Romera, C. (2003) submitted to Intern. Jour. Geoscience.
- Chen, Y., Fleet, M.E. y Pan Y. (1993) Mineral. Petrol., 49, 127-146.
- Grapes, R. y Challis, G. (1999). New Zealand Jour. Geol. Geophys., 42, 205-220.
- I.G.M.E. (1974) Investigación de minerales de plomo del área de Mazarambroz (Toledo) Fase previa. 70 pp.
- Klemm, D. (1965) Neues Jahrb. Mineral. Abh., 103, 205-255.

VENAS DESPLAZANTES Y ESFUERZO INDUCIDO POR CRECIMIENTO: GÉNESIS Y AUTO-ORGANIZACIÓN DE BRECHAS Y RITMITAS EN DOLOMITAS.

E. Merino ⁽¹⁾ y À. Canals ⁽²⁾

⁽¹⁾Geological Sciences, Indiana University, Bloomington, IN 47405, USA.

⁽²⁾Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales. Facultad de Geología. Universidad de Barcelona. C/ Martí i Franqués s/n. 08028 Barcelona

Muchas dolomitas “hidrotermales” de reemplazamiento contienen ritmitas y/o brechas en zonas del orden métrico. Las ritmitas constan de venas paralelas y equidistantes de dolomita blanca y barroca. En muchos depósitos del tipo Mississippi Valley en carbonatos es frecuente encontrar ritmitas de fluorita, barita, blenda, etc que, al menos en algunos casos, se han formado por reemplazamiento de una ritmita dolomítica previa (Zeeh, 1995).

Dado que en muchos casos las ritmitas dolomíticas no parecen ser de reemplazamiento, su origen ha sido atribuido a cementación de supuestas cavidades planares preexistentes (Fontboté y Amstutz, 1980; Doward, 1985, Horton, 1989; Wallace et al, 1994; Nielsen et al., 1998; Boni et al., 2000; entre otros). Sin embargo, observaciones petrográficas y de campo junto con modelos cuantitativos recientes del esfuerzo inducido por una vena que crece en una roca (Fletcher y Merino, 2001), nos llevan a proponer que las ritmitas y brechas en dolomitas se producen, no por cementación ni reemplazamiento, sino por cristalización de venas desplazantes, un modo de crecimiento ya demostrado por Taber (1918) pero luego olvidado. Una vena desplazante, o “active vein” de Fletcher y Merino (2001), se hace sitio desplazando a la fuerza, mediante el esfuerzo inducido, la roca de caja adyacente. El esfuerzo inducido es la respuesta mecánica de la roca de caja al crecimiento, en su interior, de un nuevo cristal o agregado cristalino. El esfuerzo inducido puede en principio desplazar, reemplazar, o fracturar la roca de caja localmente, y es calculable en casos concretos, siendo uno de ellos el de venas desplazantes, combinando reología y cinética (Fletcher y Merino 2001).

En las ritmitas las venas activas crecen paralelas unas a otras probablemente debido a que un estado de esfuerzos anisótropo es capaz de producir a la vez un crecimiento en morfología lenticular y una dirección común de crecimiento lateral. El esfuerzo local inducido en la roca de caja por las venas activas debería producir estilolitos, que se localizarían entre las venas paralelas o justo fuera de la ritmita. La presencia de estilolitos precisamente donde cabe esperarlos y con la orientación prevista (Fig. 1) demuestra que las venas de dolomita barroca son de hecho desplazantes. En las brechas, las venas de dolomita crecen en segmentos cortos orientados al azar, y rompen la dolomita de caja en fragmentos que casan como piezas de rompecabezas. Entre los extremos de dos venas activas cercanas, es necesario que aparezca una microfalla transformante, para permitir desplazamientos opuestos en la roca de caja, de la misma manera que debe existir una falla transformante entre dos segmentos de dorsal medio-oceánica. La presencia de hecho de estas microfallas transformantes en las brechas también corrobora que las venas de dolomita barroca son desplazantes. Cada vena, mediante el esfuerzo inducido que ejerce localmente, puede disolver por presión-disolución otras venas paralelas incipientes que estuvieran demasiado cerca. Esta selección dejaría solo las venas que están a cierta distancia mínima una de otra, produciendo juegos de venas equidistantes, es decir, ritmitas de auto-organización (Merino 1984).

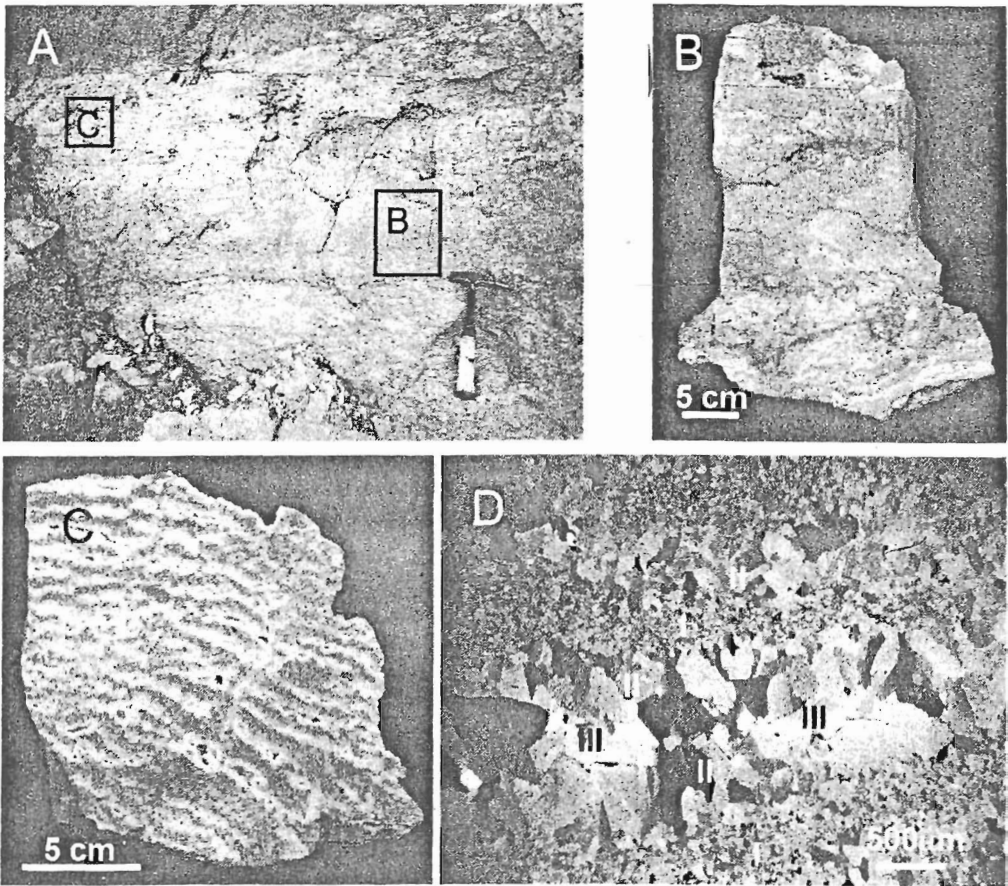


Figura 1. Relación espacial entre ritmitas y estilolitos en dolomitas del Cretácico inferior de la cantera de Buervas (Cantabria): A) Zonas con textura de ritmitas separadas por dolomitas con estilolitos; B y C) muestras de mano representativas de las dos texturas; D) microfotografía de detalle de la textura en ritmita, con las bandas I, II de dolomita y III de calcita.

Referencias

- Boni, M., Parente., G., Bechstädt, T., De Vivo, B. y Iannace, A. (2000) *Sedimen. Geol.*, 131, 181-200.
- Doward, R.C. (1985) *Geol. Soc. America, Abstracts.* 17; 4, 216
- Fletcher, R. C y Merino, E. (2001). *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 65, 3733-3748.
- Fontboté, L. y Amstutz, G.C. (1980). *Rev. Inst. Investigaciones Geológicas* 34, 293-310.
- Horton, R.A. Jr. (1989) *Geol. Soc. America. Abstracts* 21; 5, 95
- Merino, E. (1984) En: *Chemical Instabilities* (G. Nicolis y F. Baras, eds), NATO Adv. Science Inst. Series C, v. 120, pp.305-328, Dordrecht, Reidel Publ.
- Nielsen, P., Swennen, R., Muchez, Ph. y Keppens, E. (1998), *Sedimentology*, 45, 727-743
- Taber, (1918) *Jour. Geol.*, 26, 56-73.
- Wallace, M.W., Both, R.A., Morales-Ruano, S., Fenoll Hach-Ali, P. y Lees, T. (1994) *Econ. Geol.* 89, 1183-1191.
- Zeeh, S. (1995), *Mineral. Deposita*, 30, 469-475.

PRELIMINARY RESULTS ON THE CATHODOLUMINESCENCE OF QUARTZ FROM THE NEVES CORVO VMS DEPOSIT (PORTUGAL)

A. Moura¹; J. Gotze² and F. Sodré Borges¹

(1) Dep. Geologia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto & Centro de Geologia Univ. Porto, Portugal

(2) Technische Universität Bergakademie Freiberg. Fakultät für Geowissenschaften und Bergbau. Institute für Mineralogie, Germany

Aim of the project

This study envisages the possibility of discriminating between volcanogenic and truly metamorphic quartz at the Neves Corvo volcanic massive sulphide metamorphosed deposit.

Firstly, a characterization of the CL signature for quartz of the major units in the Neves Corvo lithologic column is looked for. Secondly, after running a representative number of samples from each unit we will check whether a relation between CL and rock or quartz type exists. Lastly, we also intend, in a near future, to determine the ultimate cause for the quartz CL using a spatially resolved technique. Presently, we are in phase 1 and our immediate objective is merely to present a preliminary description of the CL in quartz from this deposit.

General geology of the area

Neves Corvo is the richest mine in the Iberian Pyrite Belt (IPB), one of the most outstanding metallogenic provinces in the world, which is located in south Portugal and Spain. Production in this underground mine started in 1988 and since then it has been the first Cu and Sn producer of Europe. It is composed of five orebodies with the total amount of more than 300 millions of tonnes of Cu, Sn, Zn, Pb ores and sub-ore massive sulphides. Presently, only the Cu and Sn of three orebodies are in exploitation.

Regional geology is composed of three main units (Oliveira et al., 1997): Mértola Formation (Mt1 and Mt2, late Viséan A and late Viséan B, respectively), Upper and Lower Volcano Sedimentary Complex (UVS and LVS, in the log) are late Viséan and Famennian, respectively and a Phyllite-Quartzite Group (Famennian). In the Neves Corvo column a jasper and carbonate unit (JC) exists on the top of the ores. The Variscan orogenic metamorphism (Munhá, 1983) took place during the Carboniferous and belongs to the prehnite-pumpellyite facies (very low metamorphic grade). Two main folding phases are recognised in the area. The first, mainly linked to thrust tectonics, starts with sedimentation during Viséan times; during the second phase all the structures older than Westfalian D were folded (Silva et al., 1997). The massive sulphide masses were formed during submarine exhalations on the dependency of waning stages of volcanism. About 20 Ma later, during the orogenesis, the ores were slightly metamorphosed. Consequently, parts of them were remobilised. The extent of the remobilisation both in distance and metal content is still unknown.

Mineralization and Ore types

Three different types of mineralizations and several types of ores are recognized at Neves Corvo. The massive ores exceed 70% of total ores. The types of mineralization are: 1- **massive (M)** sulphides, copper-rich (MC) and Cu-Zn-Pb-rich ores; 2- **fissural (F) or stockwork** type mineralization occur mainly beneath the massive ores and are dominantly copper-rich (FC); 3- **urbané (R)** or banded (an overrode stockwork-type) which is composed of

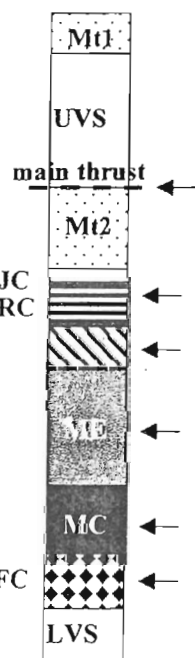


Fig. 1- Neves Corvo synthetic log (see text for legend).

centimetric "layers" or veins of metallic ores within shales; a rubané tin ore (RT) and a rubané copper ore (RC), are recognized. Each type of mineralization has a barren analogous (named ME, FE, RE, respectively).

Sampling and petrography

Samples from 5 different types of ores and from the main thrust were studied (arrows in fig.1). Normal petrographic observations distinguish three types of quartz in the FC and rubané ores: Q1-probably the older, is darker, with many but small (<2 µm) fluid inclusions and often very deformed; Q2- is clear and with fewer but bigger fluid inclusions, is less deformed, and Q3 is the clearest, devoid of fluids, and without deformation. In general samples from the main thrust exhibit a uniform type of quartz, which shows a variety of deformation stages. Samples from the massive ores seem to accommodate two types of quartz, viz. a grey and a clear quartz which may correspond to the two main sulphide stages of deposition (pyrite and chalcopyrite).

CL quartz types

The different types of CL are difficult to clearly define, due to the "transitions" or "overprinting" of CL colours. In the following lines it is related the CL colour observed in each type of sample: **Main thrust**- homogeneous brownish-violet, very dull, and transient blue. **RC**-transient yellow. **RT**- transient yellow, yellow, blue, bluish violet, and non luminescent. **ME**-bright yellow. **MC**- bright yellow, dull brownish, transient blue, **FC**- transient yellow, reddish blue, bluish violet, stable blue and short-lived blue.

Short-lived blue CL is quite common in the FC ore. Zoned CL (blue in the centre and yellow along the border of crystals) are observed in the RT. Fragments of grains with internal zoning and bright yellow CL appear in the MC ore.

Conclusions

At this stage of the study we may concluded that:

- 1- Quartz from the main thrust have very dull CL and brownish-violet CL which probably correspond to the typical metamorphic CL; however, small veins of quartz with transient blue CL do exist.
- 2- Bright yellow CL was only observed in samples from the massive sulphide ores. Petrographic relations suggest a quartz formation simultaneously with the ore minerals, and also that it could represent the primary volcano/hydrothermal quartz.
- 3- Quartz CL shows perfectly idiomorphic sub-milimetric crystals in the RT ore a characteristic that was undetected under the optical microscope.
- 4- In the FC ore rounded quartz phenocrystals are interpreted as a volcanic and probably pre-ore quartz, show a stable blue CL; slightly altered volcanic matrix quartz from the groundmass, exhibits a stable reddish-blue CL; recrystallization locally observed probably results in the "loss" of the yellow CL. In this ore type, strongly altered (kaolinized) areas exist. Another common feature is the occurrence of (secondary?) apatite, which is sometimes zoned and shows yellow (Mn-activated) and violet (REE-activated) CL.
- 5- In the RT and FC ores, minerals such as kaolinite (blue), and apatite (yellow), and various carbonates were quickly found by CL.
- 6- CL often reveals features of brecciation or brittle deformation which are not visible in polarized light, and quartz that is strongly crosscut by different fluid trails.
- 7- Non-luminescent quartz in contact with mineralization in the RT and FC ores predates ore minerals.

References:

- Munhá J. (1983). *Com. Serv. Geol. Portugal*, 69, p.3-35.
- Oliveira, J. T. et al. (1997). SEG Neves Corvo Field Conference 1997. Guidebook Series Volume 27. SEG, 21-71 pp.
- Silva, J.B. et al. (1997). SEG Neves Corvo Field Conference. Abstracts and program, p.88. May 11-14, Lisbon, Portugal.

MOVILIDAD DE CIRCONIO Y TIERRAS RARAS EN HALOS DE ALTERACIÓN HIDROTHERMAL (FAJA PIRÍTICA IBÉRICA): EVIDENCIAS TEXTURALES

M. Toscano⁽¹⁾, E. Pascual⁽¹⁾, G. R. Almodóvar⁽¹⁾, R.W. Nesbitt⁽²⁾, R. Sáez⁽¹⁾

⁽¹⁾ Dpto. Geología, Fac. Ciencias Exp. Univ. de Huelva, Campus de El Carmen 21071-Huelva

⁽²⁾ Southampton Oceanography Centre, Univ. of Southampton, Southampton SO14 3ZH, UK

Los circones son utilizados con frecuencia para datar procesos geológicos porque son considerados como una fase mineral muy estable. Por el contrario, la cristalización de circón en sistemas hidrotermales ha sido descrita pocas veces (Claoué-Long, et al., 1990; Rubin et al., 1989), y ha producido, además, considerable discusión. Por lo tanto, en aquellos sistemas donde confluyen procesos magmáticos e hidrotermales y existe alguna indicación de movilidad de circonio es necesario el establecimiento de criterios texturales y geoquímicos que permitan la discriminación de las distintas poblaciones de circón.

El circón es una fase mineral relativamente abundante en los halos de alteración hidrotermal de los yacimientos de sulfuros masivos de la Faja Pirítica Ibérica, aunque también se encuentran en las rocas volcánicas félsicas de la región (Pascual et al., 1997; Nesbitt et al., 1999; Sáez et al., 1999). El estudio textural y geoquímico detallado de circones en los yacimientos de la FPI permite establecer varios tipos y diferenciar entre circones magmáticos e hidrotermales.

Los circones de la FPI son de forma variable, desde euhédricos a redondeados, de color marrón pálido a amarillo verdoso y su tamaño oscila entre las 8 y 100 μm . Los circones magmáticos son subidiomórficos a redondeados, prácticamente sin evidencias de procesos metamórficos. Los cristales mayores, a veces, presentan zonación e inclusiones de apatito. Su distribución es aleatoria y, a veces, presentan fenómenos de reabsorción, debidos procesos postmagmáticos.

Los circones hidrotermales, suelen ser con más frecuencia xenomorfos, aunque también se encuentran como cristales idiomorfos, sobre todo, cuando nuclean sobre rutilo. Suelen contener inclusiones de minerales típicamente hidrotermales como pirita, galena, sericita, clorita y/o rutilo, lo cual indica que su nucleación tiene lugar una vez iniciados los procesos metasomáticos hidrotermales. Así mismo, estos circones presentan una estrecha relación con fosfatos ricos en tierras raras, como monacita y xenotima. Su distribución espacial es variable, se encuentran bien como cristales dispersos, o bien como alineaciones de un elevado número de microcristales, que siguen probables zonas por donde se canalizaron los fluidos hidrotermales. Con frecuencia, presentan halos metamórficos, que evidencian una mayor proporción de elementos radiogénicos en estos circones. La cristalización hidrotermal de minerales accesorios, considerados comúnmente como estables, se completa con la formación de coronas de xenotima alrededor de los cristales hidrotermales de circón.

Estas diferencias texturales, que claramente indican la movilidad de circonio durante la alteración hidrotermal, confirman las conclusiones previamente obtenidas sobre movilidad de circonio, hafnio y tierras raras en los halos de alteración de las zonas de stockwork (Almodóvar et al., 1995; 1998), y han sido corroboradas mediante estudio geoquímico combinado de microscopía electrónica y LA-ICP-MS, llevados a cabo en las Universidades de Huelva y Southampton (UK), respectivamente. Este estudio pone de manifiesto la

existencia de contrastes notables en elementos trazas. Los contenidos en Hf y Th son significativamente mayores en los circones hidrotermales, donde pueden llegar a tener concentraciones superiores al 5%. También muestran diferencias evidentes en los contenidos en tierras raras y en los perfiles normalizados de las mismas. Los circones magmáticos presentan un perfil de tierras raras muy característico, con anomalías en Ce y Eu, de acuerdo con el patrón común de los circones ígneos (Hinton y Upton, 1991; Maas et al., 1992).

Aunque la movilidad de circonio y la cristalización hidrotermal de circonio han sido previamente relacionadas con la abundancia de flúor en los fluidos hidrotermales (Claoué-Long, et al., 1990), en los halos de alteración hidrotermal de la FPI no hay evidencia alguna de una participación significativa de flúor. Por consiguiente, es preciso explorar otras alternativas, que forman parte de un estudio actualmente en curso.

Referencias

- Almodóvar, G.R., Sáez, R., Toscano, M., Pascual, E. (1995). Co, Ni, and "immobile" element behaviour in ancient hydrothermal systems, Aznalcóllar, Iberian Pyrite Belt, Spain. In: "Mineral Deposits: From Their Origin to Their Environmental Impact", Pašava, J., Kíibek, B., ák, K., eds. Balkema, Rotterdam, 217-220.
- Almodóvar, G.R., R. Sáez, J. M. Pons, A. Maestre, M. Toscano, E. Pascual (1998). *Mineral. Deposita*, 33, 111-136.
- Claoué-Long, J.C.; King, R.W. y Kerrich, R. (1990). *Earth Planet. Sci. Lett.* 98, 109-128.
- Hinton, R.W. y Upton, G.J. (1991). *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3287-3302.
- Maas, R. et al (1992). *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1281-1300.
- Nesbitt, R.W., Pascual, E., Fanning, C.M., Toscano, M., Sáez, R. y Almodóvar, G.R. (1999). *Jour. Geol. Soc. (London)*, 156, 7-10.
- Pascual E., Toscano M., Almodóvar G.R. y Sáez R. (1997). Zirconium Mobility in footwall alteration haloes in the Iberian Pyrite Belt. *The Neves Corvo Field Conf. Soc. Econ. Geol.* 35.
- Rubin, J.N., Henry, C.D. y Price, J.G. (1989). *Amer. Miner.* 74, 865-869.
- Sáez, R., Pascual, E., Toscano, M., Almodóvar, G.R. (1999). *Mineral. Deposita*, 34, 549-570.

Volumen 26-A, 2003

Índice de Autores

Abad, I.	67, 139	Corredor, C.	69
Achab, M.	23	Crespo Feo, E.	163
Aduvire Pataca, O.	101	Cuevas, J.	53
Aguilar, J.	75	Cultrone, G.	27
Aguirre, L.	145	Dahlquist, J.	133
Alías Linares, A.	57	de Haro, S.	45
Álvarez González, F.	25	del Moral, F.	45, 65
Amor, J.M.	63	Delgado Huertas, A.	91, 93, 95, 103, 143
Andara, A.	7	Delgado, R.	77
Anfuso, G.	27	Díaz Beltrán, L.	67
Antolinos Marín, J. A.	109	Díaz de Federico, A.	145, 155, 157
Arana Castillo, R.	57, 109, 119	Díaz del Río, V.	29, 143
Aranda, V.	77	Domínguez Bella, S.	31, 113
Arango, Y. C.	43	Dorronsoro, C.	75
Arenas, C.	81	Doyle, M.	161
Armienta, M. A.	79	Enrique Magariño, M ^a E. ...	125
Astilleros, J. M.	9, 11, 15, 59	Escudero Ramos, F.	57
Auqué, L. F.	81	Extremera, P. J.	21
Ávila, A.	89, 105	Fallick, A. E.	153, 159
Avilés Escaño, A.	125	Fenoll Hach-Alí, P.	159
Ayora, C.	79	Feria, F.	69
Baldo, E.	133	Fernández Caliani, J. C.	71, 135
Barbero, L.	129, 131, 171	Fernández Díaz, L.	9, 11, 15, 19
Barrios Neira, J.	121	Fernández González, A.	7, 17
Benavente, D.	137	Fernández, J.	161
Bentabol, M.	33	Fernández, J. A.	65
Bernabé, J. M.	61	Fernández-Bastero, S.	21
Bernabéu, A.	137	Franco, F.	37
Bernasconi, S. M.	73	Gago Duport, L.	21
Boixereu, E.	63	Galán, E.	71
Boyce A. J.	159	Galindo, C.	133
Calvo, J. P.	47	Gallart Martín, M. D.	115
Canals, A.	83, 165, 173	García de Medinabeitia, S.	167
Cardell, C.	77, 111	García del Cura, M. A.	137
Carracedo, M.	167	García Granda, S.	13
Carretero, M. I.	61	García, A.	43, 165
Carrillo Rosúa, F. J.	35, 159	García, I.	75
Casas Ruiz, M.	69	García, T.	21
Casas Sainz, A.	131	Garreta, M.	169
Casas, J.	47, 123	Gil Iburguchi, J. I.	167
Casquet, C.	133	Gil Imaz, A.	131
Collado, D. M.	45, 65	Godelitsas, A.	59
Conde, C.	161		

Goffé, B.	39	Merino, E.	173
Gómez Elvira, J.	99	Milá Otero, M ^a S.	119
González Barrios, A.	103	Montealegre, L.	121
González Donoso, J. M.	73	Moral Cardona, J. P.	23, 31
González Sampérez, P.	103	Morales Ruano, S.	35, 159
Gotze, J.	175	Morata, D.	145
Grandia, F.	107	Moreno Ventas, I.	135
Gutiérrez Mas, J. M.	23, 31, 55	Moura, A.	147, 175
Hallam, K.	59	Muñoz Espadas, M. J.	149
Heasman, D.	17	Navarro, A.	65
Huertas, F.J.	33	Navas, A.	103
Jiménez Espejo, F. J.	73	Nesbitt, R.W.	177
Jiménez Espinosa, R.	67	Nieto, F.	39
Jimenez Millán, J.	67, 139	Nieto, J. M.	113, 157
Jiménez, A.	13	Nocete, F.	113
La Iglesia, A.	137	Núñez, R.	93, 95
Lázaro, C.	41	Ordóñez, S.	137
Leguey, S.	53	Orejana, D.	151
Liatí, A.	39	Osácar, M. C.	81, 115
Ligero, R. A.	69	Otero, N.	83, 85
Linares Fernández, L.	117	Palero, F.	167
Linares, D.	73	Palma, J.	121
Linares, J.	33	Pankhurst, R. J.	133
Locutura, J.	63	Pascual, E.	177
López Aguayo, F.	25	Peinado, M.	153
López García, J. A.	171	Pereira, D.	153
López Pamo, E.	101	Pérez Maqueda, L. A.	37
Lozano, R.	141	Pérez Rodríguez, J. L.	37
Luna del Barco, A.	55	Pina, C. M.	1, 9, 11, 15, 17, 19
Lunar, R.	149	Pinheiro, L. M.	29
Luque del Villar, F. J.	163	Piñero, M.	21
Machín, J.	103	Piñol, J.	87
Marcos, C.	43, 97	Posfai, M.	3
Márquez, R.	77	Pozo, M.	47, 123
Martín Crespo, T.	141	Prieto, M.	7, 13, 17
Martín García, J. M.	77	Puga, E.	145, 155, 157
Martín Puertas, C.	29, 103, 143	Puig, R.	89
Martín Rubí, J. A.	47, 123	Putnis, A.	9, 59
Martín, F.	75	Quiroga, I.	69
Martínez Frías, J.	149	Ramírez de Arellano	
Martínez López, J.	31	López, A.	125
Martínez Ruiz, F.	73	Ramos Muñoz, J.	113
Mata, M. P.	29, 39, 103, 131, 143	Rapela, C.	133
Medina, J.	127	Raya, J.	91, 93, 95
Medina, J. A.	47, 123	Requena, A.	71
Mendoza, E.	79, 87	Reyes, E.	91, 93, 95

Rocha, F.	147	Santos Zalduegui, F. J.	167
Rodas González, M.	163	Santos, A.	21
Rodríguez Gordillo, J.	111	Sanz de Galdeano, C.	41
Rodríguez Jiménez, P.	51	Sanz, A.	99
Rodríguez, I.	43, 97	Sebastián, E.	27, 117
Rodríguez Navarro, C.	117	Serrano, J.	105
Ruiz Almodóvar, G.	177	Shaw, D.	153
Ruiz Conde, A.	49, 125	Simón, M.	75
Ruiz Cruz, M. D.	33, 41, 51, 157	Sodré Borges, F.	175
Ruiz de León, D.	53	Soler, A.	79, 83, 85, 87, 89, 105, 107, 169
Ruiz, M.	75	Somoza, L.	29, 143
Rull, F.	99, 127	Stuart, F.	5
Saavedra, J.	133	Taberner, C.	143
Sáez, R.	113, 177	Teagle, D.	143
Salvadó, M. A.	13	Tornos, F.	161
Sánchez Bellón, A.	31, 55	Toscano, M.	177
Sánchez España, J.	101	Upton, B.	153
Sánchez Pastor, N.	19	Valero Garcés, B. L.	103
Sánchez Soto, P. J.	49, 125	Vazquez Úrbez, M.	81
Sánchez, C.	45	Vázquez, M.	67, 139
Sánchez, J. A.	45, 65	Villaseca, C.	151, 171
Sánchez, S. T.	45	Viñals, E.	83
Sancho, C.	81	Vitoria, L.	105, 107
Sansano, A.	99, 127		
Santofimia, E.	101		

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA
Instrucciones a los Autores para la publicación de manuscritos

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

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

I- Trabajos originales y revisión de artículos

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 escribirán siempre con minúsculas.

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

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

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

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 lápiz en la parte posterior, el nombre del autor y el número de orden.

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

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

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-121), 28003-MADRID

FICHA DE INSCRIPCIÓN

Nombre _____ Apellidos _____
Fecha y lugar de nacimiento _____
Domicilio _____
Código postal, población y provincia _____
Teléfono part. _____ Teléfono trabajo y extensión _____
Fax _____ Correo electrónico _____ Profesión _____
Dirección del centro de trabajo _____
Código postal, población y provincia _____

Preferencia para el envío de la correspondencia y la revista: domicilio particular ; dirección del trabajo

Tipo de socio (marcar con una X): ordinario ; estudiante ; colectivo ; protector ; vitalicio .

Temas de interés: Cristalografía ; Mineralogía ; Petrología ; Geoquímica ; Yacimientos ; Restauración ; Medio ambiente ; Inclusiones Fluidas ; Coleccionismo ; Otros _____

La cuota del año de ingreso debe abonarse en metálico, mediante cheque o transferencia bancaria a nombre de la Sociedad Española de Mineralogía (Caja Murcia, c/c 20430129710200512387). Las de los años sucesivos se efectuarán por domiciliación bancaria, cumplimentando estos datos:

Firmas de dos socios

Fdo.:

Fdo.:

Cuotas vigentes para el año 2003

Socio ordinario	36.06 €	Socio Colectivo	72.121 €
Socio estudiante	18.03 €	(Empresas, instituciones, etc.)	
(adjuntar documento acreditativo)		Socio vitalicio	480.81 €
Socio Protector	150.253 €	Socio Honorario:	exento

Sr. Tesorero de la Sociedad Española de Mineralogía, c/ Alenza 1, Despacho121, 28003 MADRID

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

BANCO/CAJA DE AHORROS _____ Código (4 dígitos) _____

Sucursal/población _____

Código oficina (4+2 dígitos) _____ N° cuenta (10 dígitos) _____

Firmado (Nombre y apellidos) _____

RESGUARDO PARA EL BANCO

Sr. Director del Banco / Caja de Ahorros _____

Sucursal y dirección _____

Le ruego atienda el cobro de la cuota anual de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la cuenta bancaria siguiente:.

N° cuenta completo (20 dígitos): _____ / _____ / _____ / _____

Domicilio _____

Firmado (Nombre y Apellidos) _____