

# Presencia de Ettringita y Thaumásita en Vacuolas de los Basaltos del Campo de Calatrava (Ciudad Real)

/ MIGUEL CALVO (1,\*), GUIOMAR CALVO SEVILLANO (2), JOAN VIÑALS (3), AGUSTÍN SANZ

(1) Área de Tecnología de los Alimentos. Universidad ed Zaragoza.C/ Miguel Servet 177. 50013, Zaragoza (España)

(2) Departamento de Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España)

(3) Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia. Universidad de Barcelona. C/Martí i Franqués, 1, 08028. Barcelona (España)

## INTRODUCCIÓN.

La zona volcánica del Campo de Calatrava ocupa una superficie de alrededor de 4.000 km<sup>2</sup>, con coladas de rocas máficas subsaturadas alcalinas del Mioceno Superior - Cuaternario (López-Ruiz et al., 1993). Antiguamente se explotaron canteras en varias de estas coladas para extraer bloques para adoquinado y, en época moderna, para obtener áridos de machaqueo. Los labores de explotación, particularmente las de los volcanes Fuente del Arzollar, La Herrería y Cerro Moreno, han permitido examinar un conjunto importante de minerales tardíos, especialmente zeolitas, formados en las vacuolas de la roca basáltica. En las canteras de La Herrería y Cerro Moreno se han encontrado también dos minerales poco frecuentes, ettringita y thaumasita, cuyo estudio es objeto de este trabajo.

La cantera del volcán de La Herrería está situada a aproximadamente 1 km al SSE del casco urbano de Bolaños. La cantera del volcán de Cerro Moreno está situada a 1 km al NE de Almagro. La distancia entre ambos volcanes es de unos 4 km.

## MINERALOGÍA DE LAS VACUOLAS.

En las vacuolas de los basaltos del Campo de Calatrava son frecuentes la calcita y varias zeolitas, especialmente phillipsita, gonnardita, gismondina y estilbita. En ellas, el calcio es el más abundante de entre los cationes intercambiables.

En este trabajo se describe la presencia de ettringita  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3\cdot 26\text{H}_2\text{O}$  y de thaumasita  $\text{Ca}_6\text{Si}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_2\text{CO}_3\cdot 24\text{H}_2\text{O}$  en las vacuolas de algunos basaltos del Campo de Calatrava. Ambos minerales pertenecen al mismo grupo, dentro de los sulfatos, y forman

soluciones sólidas entre sí, con una discontinuidad debida a la diferencia en su estructura, ya que aunque ambos son hexagonales, la ettringita pertenece al grupo espacial P31c y la thaumasita al P6<sub>3</sub> (Barnet et al., 2000).

En las vacuolas de los basaltos del Campo de Calatrava la ettringita y la thaumasita son los últimos minerales en formarse, en una etapa posterior a la phillipsita-Ca, que es una zeolita de baja temperatura. A pesar de su semejanza química, y probablemente también genética, estos dos minerales no se han encontrado directamente asociados.

## Ettringita.

En el Campo de Calatrava, la ettringita se ha encontrado únicamente en la cantera explotada en el volcán de La Herrería, en Bolaños. Aparece sobre

todo en forma de agregados subparalelos de color blanco, translúcidos, formados por cristales prismáticos, curvados en forma de "granos de cebada" (Fig. 1). Las terminaciones de los cristales individuales son en general confusas. Los agregados de cristales de ettringita tienen un tamaño entre 0.5 y 2 milímetros, y forman en algunos casos entre ellos asociaciones divergentes radiales, o bien se encuentran dispersos individualmente de forma desordenada sobre un tapiz de cristales de phillipsita-Ca. También se ha encontrado ettringita, aunque con menos frecuencia, en forma de cristales esqueléticos huecos interiormente, en los que domina la bipirámide combinada con caras pequeñas de prisma. Estos cristales suelen aparecer como agregados paralelos de unos cuantos individuos.



Fig. 1. Agregado fusiforme de cristales de ettringita, asociado a cristales de phillipsita-Ca. Cantera de La Herrería. Fotografía de microscopio electrónico de barrido (electrones secundarios).

**palabras clave:** thaumasita, thaumasita, ettringita, zeolitas, Campo de Calatrava.

**key words:** Thaumásite, ettringite, zeolites, Campo de Calatrava.

### Thaumasita.

La thaumasita aparece formando agregados afieltrados, subparalelos, divergentes o desordenados de cristales capilares muy finos y comparativamente largos (Fig. 2), de hasta 2 centímetros de longitud, aunque, por lo común, es solamente del orden del milímetro, con entre 5 y 20 micrómetros de grueso. En algunos casos puede observarse en los cristales la terminación correspondiente a una bipirámide (Fig. 3). Este tipo de cristales filamentosos se han observado en la cantera del volcán La Herrería. Se encuentra asociada a pequeños cristales de phillipsita-Ca y, con menos frecuencia, a cristales de gismondina-Ca.

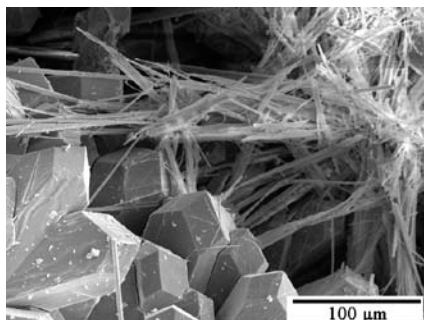


Fig. 2. Cristales capilares de thaumasita asociados a cristales de phillipsita-Ca en una vacuola del basalto de la cantera del volcán La Herrería. Fotografía de microscopio electrónico de barrido (electrones secundarios).

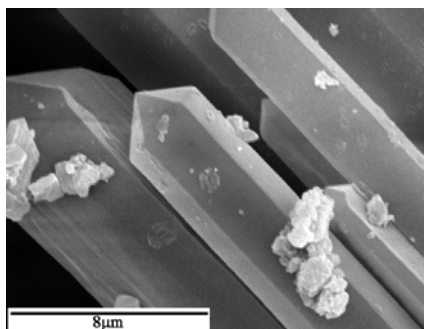


Fig. 3. Terminación piramidal de los cristales capilares prismáticos de thaumasita de La Herrería. Fotografía de microscopio electrónico de barrido (electrones secundarios).

En el Campo de Calatrava, la thaumasita tiene una distribución más amplia y es más abundante que la ettringita. En la cantera de Cerro Moreno se ha encontrado thaumasita como masas compactas multacentimétricas con aspecto de nieve y un brillo algo sedoso, con la parte exterior cubierta de cristales aciculares, sin ningún otro mineral asociado.

### DISCUSIÓN.

La degradación del cemento y del hormigón de las construcciones en presencia de soluciones con sulfatos, da lugar a la formación de ettringita y thaumasita. La gran mayoría de los trabajos modernos realizados sobre estos dos minerales se han hecho precisamente desde ese punto de vista. Sin embargo, las condiciones de su formación en condiciones naturales ha sido menos estudiada.

La thaumasita aparece en tres tipos de yacimientos: como mineral muy tardío en mineralizaciones hidrotermales con sulfuros, como producto del metamorfismo de contacto o por la acción de fuentes hidrotermales o agua del mar sobre basaltos. Por ejemplo, en este último caso se ha encontrado thaumasita formada a temperaturas menores de 100°C en los basaltos de Mururoa (Noack, 1983). En este tipo de yacimientos aparece asociada a zeolitas, especialmente phillipsita y gmelinita. En España, se ha descrito la presencia de thaumasita en Fogars de la Selva como fibras de sección hexagonal, asociada a phillipsita en vacuolas de una roca volcánica (Melgarejo, 1997). La ettringita aparece también en yacimientos en los que se ha producido metamorfismo de contacto, o en rocas que han sufrido alteraciones térmicas, como xenolitos en basalto (en este caso asociada a zeolitas) o como producto de pirometamorfismo.

Hasta el momento, no se había encontrado ettringita en España. A nivel mundial, este mineral parece ser más raro que la thaumasita, ya que se conoce en unas 50 localidades, frente a las 120 en las que se ha descrito thaumasita. Aunque las formas capilares de estos minerales habían pasado inadvertidas, y no se mencionaron en la literatura mineralógica convencional hasta la década de 1990, y en alteraciones del cemento (Macleod y Hall, 1991), son relativamente frecuentes en algunos basaltos, por ejemplo, en los de la cantera de Espalion, en los Pirineos franceses (Boutry et al., 1986).

La peculiaridad de la composición química de la thaumasita, con silicio en forma de  $\text{Si}(\text{OH})_6$ , además de carbonato y sulfato como aniones, hizo que recibiera su nombre, derivado de la palabra griega que significa "sorprendente". En el Campo de

Calatrava las emisiones de  $\text{CO}_2$  son frecuentes incluso en la actualidad, como gas o en los "hervideros", disuelto en agua, lo que representa una buena fuente de este anión. La formación de ettringita y thaumasita en lugar de calcita/aragonito está en consecuencia condicionada y limitada probablemente por la presencia de sulfato. Aparentemente, todos los iones sulfato presentes se han inmovilizado en forma de estos minerales, ya que no se ha encontrado yeso y otros sulfatos, como la baritina, son sumamente raros.

### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo, para el que se han utilizado los medios de los Servicios Científico-técnicos de la Universidad de Barcelona, ha sido financiado por el Museo Histórico-Minero D. Felipe de Borbón y Grecia de la Escuela de Ingenieros de Minas de Madrid.

### REFERENCIAS.

- Barnet, S.J., Adam, C.D., Jackson, A.R.W. (2000): *Solid solutions between ettringite  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , and thaumasite,  $\text{Ca}_3\text{SiSO}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$* . *J. Mat. Sci.*, **35**, 4109-4114.
- Boutry, C., Pelisson, P., Pillard, F. (1986): *Les zeolites d'Espalion*. *Le Cahier des Micromonteurs*, **3**, 3-7.
- López Ruiz, J., Cebriá, J.M., Doblas, M., Oyarzun, R., Hoyos, M., Martín, C. (1993): *Cenozoic intra-plate volcanism related to extensional tectonics at Calatrava, central Iberia*. *J. Geol. Soc.*, **150**, 915-922.
- Melgarejo, J.C. (1997): *Atlas de Asociaciones Minerales en Lámina Delgada*. Universidad de Barcelona, 1076 p.
- Noack, Y. (1983): *Occurrence of thaumasite in a seawater-basalt interaction, Mururoa atoll (French Polynesia, South Pacific)*. *Miner. Mag.*, **47**, 47-50.
- Macleod, G. & Hall, A.J. (1991): *Whisker crystals of the mineral ettringite*. *Miner. Petrol.*, **43**, 211-215.