

Número 2
2004



Resumen de Comunicaciones

**XXIV Reunión de la
Sociedad Española de Mineralogía**

**Museo de las Ciencias de Castilla-La Mancha
Cuenca, del 8 al 11 de septiembre de 2004**

MACLA

**REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA
DE MINERALOGÍA**

MACLA

Vol. 2

Resumen de Comunicaciones

XXIV Reunión de la
Sociedad Española de Mineralogía

Museo de las Ciencias de Castilla-La Mancha
Cuenca, del 8 al 11 de septiembre de 2004

MACLA

Revista de la Sociedad
Española de Mineralogía

DIRECTOR

Manuel Pozo Rodríguez

SECRETARIO

Javier Luque del Villar

COMITÉ EDITORIAL

Benjamín Calvo Pérez

A. Carmelo Colorado

Carlos de la Fuente Cullell

Purificación Fenoll Hach-Alí

Constanza Fernández-Nieto

Fernández

Emilio Galán Huertos

Isabel González Díez

Alberto López Galindo

José López Ruiz

Jesús Martínez Frias

Salvador Mirete Mayo

Manuel Prieto Rubio

Magdalena Rodas González

Francisco Velasco Roldán

DISEÑO DE CUBIERTA

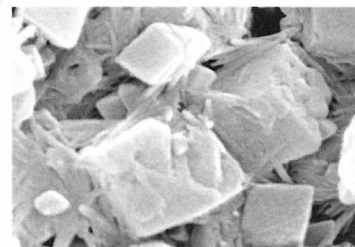
Manuel Pozo Rodríguez

IMPRESIÓN

Elecé Industria Gráfica, S.L.

Depósito Legal: M-38920-2004

Fotografía: Cristales romboédricos de dolomita recubiertos de agregados fibrosos de paligorskita (Campo de Calatrava, Ciudad Real)



XXIV REUNIÓN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA

Cuenca, del 8 al 11 de septiembre de 2004

Organizan

Sociedad Española de Mineralogía
Museo de las Ciencias de Castilla-La Mancha

COMITÉ ORGANIZADOR

Presidente: Jesús Madero Museo de las Ciencias de Castilla-La Mancha
Secretaría: Julia M.^a Turégano Museo de las Ciencias de Castilla-La Mancha

Vocales:

Jesús Martínez-Frías Centro de Astrobiología
Carlos J. Sánchez Universidad de Castilla-La Mancha
Rosario Lunar Universidad Complutense de Madrid
Fernando Rull Universidad de Valladolid
Inmaculada Rubio Museo de las Ciencias de Castilla-La Mancha

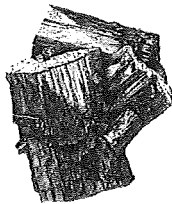
COMITÉ CIENTÍFICO

Presidente:

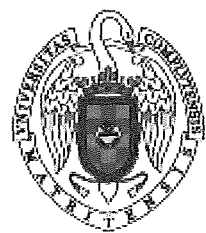
Fernando Rull Universidad de Valladolid

Vocales:

Rafael Arana Universidad de Murcia
Benjamín Calvo ETS Ingenieros de Minas de Madrid
Guillermo Corretgé Universidad de Oviedo
Rosario Lunar Universidad Complutense de Madrid
Jesús Madero Museo de las Ciencias de Castilla-La Mancha
Jesús Martínez-Frías Centro de Astrobiología
Carlos J. Sánchez Universidad de Castilla-La Mancha



CENTRO DE ASTROBIOLOGÍA





CONFERENCIAS PLENARIAS

Nuevas aplicaciones e innovaciones tecnológicas en mineralogía. <i>Jean Dubessy</i>	9
Sorción de metales por precipitación de soluciones sólidas sobre superficies minerales. <i>Manuel Prieto</i>	11
Raman spectroscopy of biologically modified rocks by terrestrial extremophiles and their relevance to martian exploration. <i>Howell G.M. Edwards</i>	13

COMUNICACIONES ORALES

Geoquímica y mineralogía de los elementos del grupo del platino en los depósitos de cromita del Cinturón Ofiolítico Mayarí-Baracoa (Cuba oriental). <i>F. Gervilla, J.M. González Jiménez, J.A. Proenza, J.C. Melgarejo, C.J. Garrido, R. Díaz-Martínez, W. Lavaut, R. Ruiz</i>	17
Origen de los fragmentos máficos-ultramáficos de la brecha mineralizada del yacimiento de Ni-Cu-EGP de Aguablanca (Badajoz). <i>R. Piña, R. Lunar, L. Ortega, F. Gervilla, T. Alapieti, C. Martínez</i>	19
Mineralogía del Gossan del yacimiento de "Las Cruces" (Sevilla). <i>M.A. Capitán, J.M. Nieto, R. Sáez, G.R. Almodóvar</i>	21
Stable and radiogenic isotopic record of Ba and Pb-Zn-(Ag) vein deposits of the Iberian Range (NE Spain). <i>I. Subías, K. Billström, I. Fanlo, C. Recio</i>	23
Evidencias mineralógicas de la fijación de metales en el tratamiento de drenajes ácidos de mina. <i>R. Pérez-López, J.M. Nieto, G.R. Almodóvar</i>	25
Identificación automática de fases minerales por microscopía de reflexión: Aplicación del análisis digital de imagen. <i>R. Castroviejo, E. Berrezueta, M.J. Domínguez Cuesta</i>	27
Edades de cristalización U-Pb en circones del complejo ígneo de Santa Olalla de Cala: implicaciones en la edad del yacimiento de Ni-Cu-EGP de Aguablanca (Badajoz). <i>I. Romeo, R. Lunar, R. Capote, C. Quesada, G. R. Dunning, R. Piña, L. Ortega</i>	29
Mineralogía y geoquímica isotópica de facies carbonáticas del Cerro de los Batallones (cuenca de Madrid). Implicaciones paleoambientales. <i>M. Pozo Rodríguez, J.P. Calvo Sorando</i>	31
Las arcillas de la comarca de Valentín (Murcia). I. Características generales. <i>R. Arana, M^a.S. Milá Otero</i>	33
Las arcillas de la comarca de Valentín (Murcia). II. Estudio térmico y químico. <i>R. Arana, M^a.S. Milá Otero</i>	35
La sudoita en la transición Complejo Maláguide-Complejo Alpujarride: estudio mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. <i>María Dolores Ruiz Cruz, Carlos Sanz de Galdeano, P. Rodríguez Jiménez</i>	37
Estudio de la materia orgánica asociada a depósitos peridiapíricos de Zn-Pb de la cuenca Vasco-Cantábrica. <i>J. Perona, J.R. Disnar, F. Laggoun-Défarge, Á. Canals</i>	39
Caracterización de los materiales utilizados en la industria ladrillera andaluza. <i>I. González, P. Aparicio, A. Miras, E. Galán</i>	41
Relaciones entre morfología y composición en los cristales de la solución sólida (Ba,Sr)SO ₄ <i>N. Sánchez-Pastor, C.M. Pina, Lurdes Fernández-Díaz</i>	43
Modificaciones inducidas en la deshidroxilación de dickita por la intercalación de hidracina. <i>F. Franco, M.D. Ruiz Cruz</i>	45
Cristalización de soluciones sólidas (CaWO ₄ , CaMoO ₄) a partir de disoluciones acuosas. <i>A. Andara, A. Fernández-González, M. Prieto</i>	47
Cristalización de sulfato sódico en presencia de aditivos: estudio dinámico mediante ESEM. <i>E. Ruiz-Agudo, C. Rodríguez-Navarro, E. Sebastián Pardo</i>	49
El empleo del AFM Hidrotermal (HAFM) en el estudio de la deshidratación térmica del yeso. <i>J.M. Astilleros, G. Jordan</i>	51
"Óptica Mineral": una aplicación informática para la caracterización e identificación de minerales en el microscopio petrográfico. <i>Juan Jiménez Millán, Nicolás Velilla</i>	53

Metoritos <i>versus</i> rocas terrestres: el pseudometeorito de Getafe.	55
<i>J. Martínez-Frías, R. Benito, A. Delgado, J.A. Rodríguez-Losada</i>	
Establecimiento de estándares Raman para algunos sulfatos naturales procedentes de Río Tinto y Jaroso.	57
<i>F. Rull Pérez, A. Sanz, J. Medina, J. Martínez-Frías, R. de la Pisa</i>	
Procesos diagenéticos en la transición Cretácico-Terciario del sector occidental de la cuenca Vasco-Cantábrica.	59
<i>F. Ayllón Quevedo, J. Martínez-Frías</i>	
Estudio de fases minerales en preparaciones de pintura de caballete (lienzo y tabla) a través de las épocas artísticas.	61
<i>E. Díez, B. Calvo, I. Sanchez, M. Barrera, A.C. Prieto</i>	
Inorganic formation of (Fe, Ca, Mg) CO ₃ at 25 and 70°C: a first step toward the recognition of inorganic/biological origin of natural samples.	63
<i>C. Jiménez López, Ch. Romanek, Linda Paddock</i>	
Mineralogía y origen de las partículas atmosféricas de la "Punta del Sebo" (Huelva).	65
<i>J.M. Bernabé, M.I. Carretero, E. Galán</i>	
Uso de biominerales (cascarones de huevo, huesos, conchas de moluscos) como indicadores de la contaminación medioambiental.	67
<i>A. Rodríguez Navarro, Ch.S. Romanek, P. Álvarez Lloret, M. Ortega Huertas</i>	
POSTERS	
Aplicación didáctica de la colección mineralógica del Museo de Ciencias de Cogeces del Monte (Valladolid).	71
<i>A. del Valle González, M.P. Niño Sacristán</i>	
Talleres didácticos de crecimiento cristalino en el Museo Geominero (IGME, Madrid).	73
<i>A. Rodrigo, R.P. Lozano</i>	
Modelización geoquímica de serrines de granito.	75
<i>A. Vázquez, J. Delgado, V. Barrientos, R. Juncosa</i>	
Caracterización de pigmentos en obras de arte sobre soportes orgánicos e inorgánicos.	77
<i>B. Padilla, M.I. Castro, C. Saiz, B. Calvo, A. Sanz, I. Sanchez, M. Barrera, A.C. Prieto</i>	
Distribución del Sn y W en relación con las facies del Batolito de Jálama. Aplicación a la valoración del potencial metalogenético.	79
<i>C. Fernández Leyva, J. Locutura, C. Ruiz</i>	
Protection and consolidation of ornamental stone: interaction between autochthonous microbiota and <i>Myxococcus xanthus</i>	81
<i>C. Jiménez-López, C. Rodríguez-Navarro, M^{ta}. González-Muñoz, M. Rodríguez-Gallego</i>	
Characterisation and crystallisation of the Ba(SO ₄ , SeO ₄) solid solution.	83
<i>A.J. Andara, D. Heasman, M. Prieto, A. Fernández González</i>	
Paragénesis de sepiolita y dolomita en niveles de la unidad intermedia de la cuenca de Madrid (zona del aeropuerto de Barajas).	85
<i>D. Ruiz de León, J. Cuevas, R. Fernández, L. Sánchez, R. Vigil de la Villa, S. Leguey</i>	
Geo-referenciación aplicada al análisis digital de imagen para la caracterización de menas metálicas.	87
<i>E. Berrezueta, M.J. Domínguez Cuesta, R. Castroviejo</i>	
Fluidos relacionados con mineralizaciones de Cu-Ag y metamorfismo de muy bajo grado en la región de la Serena (cordillera de la costa, Chile central). Datos preliminares.	89
<i>F.J. Carrillo Rosúa, S. Morales Ruano, D. Morata, M. Belmar, P. Fenoll Hach-Alí</i>	
Mineralogía de los depósitos de cobre del Cretácico inferior de la cordillera de la costa de Chile Central. Datos preliminares.	91
<i>F.J. Carrillo Rosúa, S. Morales Ruano, D. Morata, M. Belmar, P. Fenoll Hach-Alí</i>	
Evolución del medio mineralogenético en un cultivo de bacterias procedentes de un suelo salino.	93
<i>G. Delgado, J. Párraga, V. Aranda, J. Iñiguez, R. Delgado</i>	
Mineralogía de los xenolitos de las lavas del Etna del año 2001.	95
<i>G. Cultrone, S. Gambuzza, E. Sebastián</i>	
Relación entre temperatura de cocción y durabilidad de ladrillos artesanales.	97
<i>G. Cultrone, D. Benavente, L. Linares-Fernández, E. Sebastián Pardo</i>	
Mineralogía del Tránsito Pérmico-Triásico en sedimentos continentales del SE de la cordillera Ibérica: implicaciones paleoambientales.	99
<i>J. F. Barrenechea, M. Rodas, I. Benito, J. López, J. Alonso-Azcárate, A. Arche, J. Luque, R. de la Horra</i>	
Contenido de mercurio en las aguas de la cuenca del Valdeazogues en relación con los yacimientos del distrito de Almadén (Ciudad Real).	101
<i>J. M. Esbrí, P. Higuera</i>	
Procesos de sorción de metales en la interfase solución acuosa-carbonato cálcico: implicaciones medioambientales.	103
<i>J.M. Astilleros, A. Godelitsas, K. Hallam, A. Putnis</i>	

Transformación de montmorillonita a saponita en condiciones alcalinas a 75-200 °C.	105
<i>J. Cuevas Rodríguez, J. Sánchez Calvo, R. Fernández Martín, R. Vigil de la Villa, D. Ruiz de León, S. Ramírez Martín, S. Leguey Jiménez</i>	
Cinética y mecanismos de formación de ilita durante la ilitización de caolinita.	107
<i>M^ªJ. Bentabol Manzanares, M^ªD. Ruiz Cruz, F. Javier Huertas, J. Linares</i>	
Crecimiento epitaxial de celestina sobre la superficie (001) de la barita.	109
<i>N. Sánchez Pastor, C.M. Pina, J.M. Astilleros, L. Fernández-Díaz</i>	
Estudio de la influencia del carbonato en el crecimiento de la barita a nanoescala.	111
<i>N. Sánchez Pastor, C.M. Pina, J.M. Astilleros, L. Fernández-Díaz</i>	
Isótopos de plomo en cinabrio en el distrito de Almadén: implicaciones en la génesis de los yacimientos de mercurio.	113
<i>J. Munhá, C.C.G. Tassinari, P. Higuera, I.R. Ruiz, R. Oyarzun</i>	
Espectroscopía Raman aplicada al estudio de las soluciones acuosas en Río Tinto.	115
<i>Fernando Rull, Pablo Sobrón, Aurelio Sanz, Francisco Sobrón</i>	
Cristalización secuencial de carbonatos cálcicos y yeso en un sistema difusión-reacción.	117
<i>R. López Guijarro, C.M. Pina, L. Fernández-Díaz</i>	
Mineralogical characterisation of different contaminated soils in Spain.	119
<i>R. Moral, M.M. Jordán, R.J. Gilkes</i>	
Mineralogía de los procesos de auto-aislamiento en el tratamiento de residuos ricos en sulfuros.	121
<i>R. Pérez-López, J.M. Nieto, C. Ayora, G.R. Almodóvar</i>	
Neutralización de drenajes ácidos de mina mediante la adición de cenizas volantes: ensayos en columna.	123
<i>R. Pérez-López, J.M. Nieto, G.R. Almodóvar</i>	
Talleres didácticos de identificación mineral en el Museo Geominero (IGME, Madrid): desarrollo y resultados.	125
<i>R.P. Lozano, A. Rodrigo</i>	
Estudio de la materia carbonácea en el meteorito de Allende mediante microespectroscopía Raman.	127
<i>F. Rull Pérez, J. Martínez-Frías, R. de la Pisa</i>	
Caracterización de lodos procedentes de la industria papelera.	129
<i>R. Vigil de la Villa Mencía, R. García Jiménez, M. Frías Rojas, M.I. Sánchez de Rojas, V. Rubio Fernández</i>	
Caracterización mineralógica de eflorescencias incontroladas en la fabricación de productos cerámicos de pasta roja.	131
<i>M.B. Almendro-Candel, M.M. Jordán, J.Ma Rincón, T. Sanfeliu</i>	
Decoloración de mármoles comerciales negros pulidos: variación del color por ataque ácido.	133
<i>Aplicación al Negro Markina y a la Piedra Jabalina.</i>	
<i>D. Benavente, A. Bernabéu, R. Fort, M.A. García del Cura</i>	
ÍNDICE DE AUTORES	135



Conferencias Plenarias

Nuevas aplicaciones e innovaciones tecnológicas en mineralogía

JEAN DUBESSY

G2R, CNRS-UHP, BP-239-54506-Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, Francia

En este trabajo se abordan dos tipos de ejemplos en campos recientes de aplicación de la Mineralogía, uno, desde el punto de vista de la modelización experimental de las interacciones fluido-mineral para el sistema hierro-arcillas en relación con el problema del almacenamiento de los residuos nucleares y otro, sobre la aplicación a la Mineralogía y a la Geoquímica del análisis elemental por espectroscopia LIBS.

1. EL SISTEMA HIERRO-ARCILLA-AGUA

El almacenamiento de los residuos nucleares es una cuestión muy importante desde el punto de vista del medio ambiente. Una posibilidad consistiría en almacenar estos residuos nucleares a cierta profundidad. El concepto discutido en Francia sobre la dirección de ANDRA y que es el objeto de muchas investigaciones científicas sería el siguiente: los residuos colocados en vidrio y este vidrio en un tonel de acero. Este tonel estaría rodeado de una capa de arcillas llamada barrera labrada al contacto de la formación geológica. La barrera de arcillas tiene que ser impermeable al máximo y con grandes propiedades de absorción para que los residuos no se dispersen en la formación geológica en caso de que el tonel de acero se corra. Entonces, como el hierro no es estable en presencia de agua, el problema consiste en conocer la evolución de las arcillas en presencia de hierro. Experimentos en el sistema arcilla (bentonita de Wyoming)-hierro-solución acuosa equilibrada con la bentonita de Wyoming fueron realizadas a temperaturas de 300 y 80 °C a presión de vapor saturante por tiempos de experimentación entre una semana y nueve meses. Los productos antes y después de los experimentos fueron analizados usando la difracción de rayos X, el microscopio electrónico (MEB), el análisis elemental con el sistema EDS del microscopio electrónico de transmisión. Además, un nuevo método de análisis localizado de la valencia del hierro utilizando la espectroscopia de pérdida de energía (EELS) fue calibrada con el Mossbauer.

Los principales resultados son los siguientes. A 300 °C, los experimentos muestran una disolución de la esmectita dioctaédrica de poca carga y la formación de una esmectita trioctaédrica de alta carga muy rica en hierro con una gran proporción de Fe II. Clorita muy rica en hierro y con una gran proporción de FeII aparece en experimentos a partir de 3 meses. En estas condiciones, se produce, cristalización de cuarzo, feldes-

patos alcalinos y zeolitas. A 80 °C, se forma una esmectita muy rica en hierro y al contacto con el hierro un mineral de tipo bertierita. Cuando el hierro nativo está presente en los experimentos, la transformación es muy débil.

2. EL MICRO-LIBS Y SU APLICACION A LA MINERALOGÍA Y A LA GEOQUÍMICA

El análisis elemental a escala micrométrica es ahora rutina en Mineralogía y Geoquímica con la microsonda electrónica. Sin embargo, algunos materiales no soportan el vacío, o no se pueden preparar fácilmente (pulido), o no se puede tomar una muestra del material (muestra de objetos de museos), o porque el objeto de estudio está incluido en otra materia. Además, elementos como Li, B, Be, no pueden ser analizados con la microsonda electrónica. Este nuevo tipo de método analítico utiliza el LIBS (Laser induced break-down spectroscopy). El principio físico está basado en la formación de un plasma de corta duración por un láser pulsado (5 ns). Los elementos están en un nivel electrónico excitado y cuando vuelven al estado fundamental emiten fotones característicos que permiten su identificación gracias a la determinación de la longitud de onda de las radiaciones. Como muchas espectroscopias, esta técnica puede ser miniaturizada gracias a la focalización del láser con un microscopio.

Después de la presentación de la base física de este método, de la instrumentación, de la calibración, se presentan algunas aplicaciones analíticas en Mineralogía, Arqueología, Geoquímica, estudios de medio ambiente, en Biología y por fin proyectos para el estudio del planeta Marte.

REFERENCIAS

- Guillaume D, Neaman A, Cathelineau M, Mosser-Ruck R, Peiffert C, Abdelmoula M, Dubessy J, Villières F & Michau N. (2004) Experimental study of the transformation of smectite at 80°C and 300°C in the presence of iron oxides. *Clay Minerals*, 39, 17-34.
- Guillaume D, Neaman A, Cathelineau M, Mosser-Ruck R, Peiffert C, Abdelmoula M, Dubessy J, Villières F, Baronnet A & Michau N. (2003b) Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic iron. *Clay Minerals*, 38, 283-304.

- Neaman A, Guillaume D, Pelletier M & Villiéras F. (2003) The evolution of textural properties of Na/Ca-bentonite following the hydrothermal treatment at 80 and 300°C in the presence of iron and iron oxides. *Clay Minerals*, 38, 213-223.
- Guillaume D, Abdelmoula M, Pironon J & Ghanbaja J. Valence determination of iron in iron oxides and clays by Mössbauer and electron energy loss spectroscopy. En preparación.
- Guillaume D & Charpentier D. The transformation of montmorillonite as a function of temperature and the distance to a source of iron. Experimental and modelling study. En preparación.

2

- C. Fabre, M.C. Boiron, J. Dubessy & A. Moissette (1999): Determinations of ions in individual fluid inclusions by laser ablation - optical emission spectroscopy: development and applications to natural fluid inclusions. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14, 913-922.
- C. Fabre, M.C. Boiron, J. Dubessy, M. Cathelineau & D. Banks (2002): Palaeo-fluid chemistry of single fluid event : a bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman) of an alpine fluid (Mont-Blanc). *Chemical Geology*, 182, 249-262.
- C. Fabre, M.C. Boiron, J. Dubessy, A. Chabiron, B. Charoy & T. Martin Crespo (2002) : Advances in lithium analysis in solids by means of laser induced breakdown spectroscopy: an exploratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1401-1407.

Sorción de metales por precipitación de soluciones sólidas sobre superficies minerales

MANUEL PRIETO

Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, C/ Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo

En sentido amplio, la sorción es la incorporación de un constituyente químico a un sustrato sólido, independientemente de los mecanismos íntimos que suscitan dicha incorporación. Se trata, por tanto, de un término que agrupa a fenómenos de naturaleza muy distinta (Sposito, 1986), incluyendo 1) la verdadera *ad*-sorción, 2) la *ab*-sorción o difusión hacia el interior del sólido, y 3) la precipitación de superficie. Los dos primeros procesos excluyen la neoformación de una trama estructural periódica que incorpore al sorbato. Por el contrario, la "precipitación de superficie" supone la formación de una capa cristalina adherente de naturaleza química distinta a la del sorbente. De manera específica, cuando el precipitado es una solución sólida en la que el ión sorbido sustituye a uno de los iones que constituyen el mineral sorbente, se habla de 4) "co-precipitación". En este último caso, la fase adherente consta de especies químicas procedentes de la fase acuosa y de la disolución del sustrato, de manera que la sorción es en realidad un proceso de disolución-recristalización, con los correspondientes cambios en la química de las fases implicadas.

Tradicionalmente los estudios de sorción se realizan mediante experimentos macroscópicos en los que se determina la extensión del "atrapamiento" en función del pH, la concentración inicial del metal en la disolución, el tiempo, etc. Las medidas se realizan normalmente en reactores agitados en los que una disolución del metal de interés se sitúa en contacto con fragmentos minerales monofásicos. Tales métodos proporcionan información implícita sobre la naturaleza de la sorción, pero son insuficientes para caracterizar la identidad y estequiometría de las entidades sorbidas. Los estudios macroscópicos necesitan el complemento de técnicas de superficie capaces de proporcionar información sobre el sorbato a escala molecular (Stipp et al., 1992; Brown et al., 1995; Chiarello et al., 1997). En el caso de los sistemas metal-calcita, aunque existen dudas sobre el alcance de un posible proceso inicial de quimisorción, los estudios macroscópicos y las (menos numerosas) observaciones microscópicas permiten afirmar que la precipitación de superficie de soluciones sólidas $\text{Metal}_x\text{-Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ es el mecanismo de sorción más relevante en la mayoría de los casos. De hecho, en presencia del metal, una disolución acuosa saturada en calcita siempre va a estar sobresaturada con respecto a un cierto rango de composiciones de la solución sólida, aunque el metal se halle en concentraciones muy bajas (Tesoriero and Pankow, 1996; Prieto et al., 1997).

Con todo, la determinación de la naturaleza del sorbato es insuficiente para caracterizar completa e inequívocamente el proceso de sorción. Además de la composición y estructura del sorbato es necesario conocer cuáles son sus mecanismos de crecimiento y su distribución espacial. Estudios recientes (Prieto et al., 2003) ilustran que la eficacia de la sorción depende drásticamente de las relaciones cristalográficas entre sorbato y sorbente. Cuando la sorción se produce por precipitación de superficie, la "capacidad de sorción" del sustrato está limitada por la cantidad de precipitado que puede formarse sin "proteger" al sustrato de su ulterior disolución. Si sustrato y precipitado son iso-estructurales y existe un buen ajuste entre ambas estructuras, el proceso de sorción puede bloquearse con el crecimiento de una capa nanométrica o incluso con una capa mono-molecular. En el extremo opuesto, si sustrato y precipitado son diferentes estructuralmente y no se produce orientación epitaxial, la cantidad de precipitado necesaria para recubrir completamente el sustrato es considerable. En este marco, fenómenos como el denominado "efecto plantilla" (Astilleros et al., 2002), en el que la nano-topografía de la superficie pre-existente actúa como una plantilla que determina la evolución de la capa adherente, son especialmente relevantes. Obviamente, la determinación de las relaciones espaciales sustrato-precipitado requiere la utilización de técnicas, como la microscopía de fuerza atómica, que permiten la observación (in situ y ex situ) del proceso de sorción a escala nanométrica.

En la presente comunicación se realiza una revisión de los avances que se han realizado en este campo en los últimos cinco años. El estudio de los mecanismos que, a escala nanométrica, determinan la cinética de sorción, está permitiendo una interpretación de los experimentos macroscópicos bajo una óptica más realista. La elaboración de modelos cinéticos de sorción de metales sobre calcita y aragonito, a partir de una combinación de observaciones macroscópicas y nanoscópicas, constituye uno de los principales retos de futuro. De acuerdo con las consideraciones previas, un modelo cinético para la sorción de metales sobre carbonatos debe combinar 1) la cinética de disolución del sustrato con 2) la cinética de precipitación de una fase no-estequiométrica, cuya composición evoluciona a lo largo del proceso (Prieto et al., 2003). Además, debe incorporar 3) el efecto cinético debido al recubrimiento progresivo del sustrato por la capa sorbato. Algunos modelos cinéticos desarrollados en el campo de la ingeniería quí-

mica pueden constituir una buena base de partida. En concreto, el modelo desarrollado por Cardew & Davey (1985) para el estudio de transformaciones polimórficas mediatizadas por solvente, o el denominado "shrinking-core model" (SCM), desarrollado por Wen (1968) para procesos que implican recubrimiento y aplicado por Nicholson et al. (1990) al estudio de la cinética de oxidación de sulfuros.

REFERENCIAS

- Astilleros, J.M., Pina, C.M., Fernández-Díaz, L., and Putnis, A. (2002). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 2965-2972.
- Brown, G.E., Parks, G.A., and O'Day, P.A. (1995). Sorption at mineral-water interfaces: Macroscopic and microscopic perspectives. In: "Mineral Surfaces", D.J. Vaughan and R.A.D. Patrick, eds. Chapman & Hall, 129-183.
- Cardew, P. and Davey, R. (1985). *Proc. R. Soc. Lond.*, 398, 415-428.
- Chiarello, R., Sturchio, N., Grace, J., Geissbuhler, P., Sorensen, L., Cheng, L., Xu, S. (1997). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 1467-1474.
- Nicholson, R.V., Gillham, R.W., and Reardon, E.J. (1990). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 395-402.
- Prieto, M., Fernández-González, A., Putnis, A., and Fernández-Díaz, L. (1997). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3383-3397.
- Prieto, M., Cubillas, P., and Fernández-González, A. (2003). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 3859-3869.
- Sposito, G. (1986). Distinguishing adsorption from surface precipitation. In: *Geochemical Processes of Mineral Surfaces*, J.A. Davis and K. Hayes, eds. Symposium Series 323. American Chemical Society, 217-228.
- Stipp, S.L., Hochella, M.F., Parks, G.A., and Leckie, J.O. (1992). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 1941-1954.
- Tesoriero, A.J. and Pankow, J. F. (1996). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 1053-1063.
- Wen, C.Y. (1968). *Ind. Eng. Chem.*, 60, 34-54.

Raman spectroscopy of biologically modified rocks by terrestrial extremophiles and their relevance to martian exploration

HOWELL G.M. EDWARDS

Chemical and Forensic Sciences, University of Bradford, Bradford, BD7 1DP, UK. E-mail address: h.g.m.edwards@bradford.ac.uk

Raman spectroscopy is now being considered for adoption as part of an instrumentation suite on future missions involving robotic landers and rovers for the exploration of planetary surfaces, in particular Mars, either alone or with laser-induced breakdown techniques. In this, the miniaturisation of Raman spectrometers in size and mass for space flight is a prerequisite. Although several aspects of Raman techniques have been appreciated for their application to extraterrestrial scenarios, including ease of *in situ* sampling with minimal specimen preparation, adaptability for remote optical probe sensing of surface and subsurface penetration and data acquisition from microscopic sampling, some further important requirements need to be evaluated. The data obtained from Raman spectra show a molecular specificity and characteristic wavenumber patterns for both biological and geological samples. The identification of biogeological molecular signatures arising from extant or relict organisms is particularly useful from their key biomarkers in the Raman spectra (Edwards 2004).

The examination of terrestrial extremophiles which may be considered as putative analogues of Martian situations will provide a database of biological molecules produced by organisms in their survival strategies, which will necessarily include biogeologically modified substrates (Wynn-Williams and Edwards 2000). Here, some examples of extreme terrestrial environmentally stressed microniches will be presented which will illustrate the potential information that can be obtained from the Raman spectroscopic detection of extinct or extant colonies of cyanobacteria and endoliths, which could have possible Martian analogues. From these studies will emerge critical information which will have direct bearing on the selection of particular Raman instrumentation being evaluated for future exobiological studies and planetary exploration. A critical parameter is the laser wavelength used for the excitation of the Raman spectra; comparative spectra presented here will demonstrate the need for the careful selection of the excitation laser wavelength for the examination of biological and geological specimens.

The production of biomolecules by organisms in stressed terrestrial environments could leave evidence of previous colonisation in the mineralogical and geological record even when life has become relict. The recognition of the presence of extinct life as well as extant life is seen to be a critical part of future planetary exploration. Although there is no "Mars analogue" in en-

tirety in terrestrial terms, there are hostile environments which can act as models for the UV-insolation, desiccation and low temperatures which exist now on the surface of Mars, accepting that the highly peroxidising Martian regolith has no parallel on Earth.

The Raman spectra of a cryptoendolithic system comprising a cyanobacterial colony in Beacon sandstone shows bands characteristic of biological and geological components. In the substrata occupied by the biological organism, bands due to hydrated calcium oxalate are identified along with visible depletion in haematite, and at the surface crust the partial conversion of haematite into goethite is noted. These geological modifications are important because they provide a signal that the geological specimen once contained life. A similar situation exists for a specimen of *desert varnish*, in which the spectral signatures of scytonemin, a radiation-protective biochemical produced by cyanobacteria and carotenoids can be clearly seen in spectra excited using 1064 nm excitation.

The Raman spectrum of a cyanobacterial colony inside a gypsum crystal has also been obtained; here, the key biomarkers of scytonemin and other protectants can be noted in a living halophile system beneath several mm of salt crust matrix using confocal Raman microscopy and 785 nm excitation.

Stromatolitic magnesite outcrops supporting cyanobacterial colonies have also added to our database on extremophile systems which have been characterised using Raman spectroscopy. Other habitats include Antarctic lacustrine sediments featuring biological activity related to the oxic and anoxic periods in the lake history, from which useful molecular and mineral geological data are obtained from Raman spectroscopy (Bishop *et al.* 2003).

Several examples are used to illustrate the importance of wavelength selection for excitation of the Raman spectra of extremophiles over the visible and near infrared regions (Edwards *et al.* 2003). For this, the Raman spectra of coloured lichens such as *Xanthoria* and *Acarospora* are evaluated along with cyanobacterial mats of *Nostoc commune* and cryptoendolithic colonies of *Chroococcidiopsis*. Generally, it is found that near infra-red Raman excitation using a wavelength of 1064 nm is best for biological molecular characterisation of the extremophiles, whereas 633 nm or 514.5 nm excitations are significantly better for the characterisation of the geological matrix minerals. A good compromise seems to be effected using 785 nm confocal Raman microscopy.

The spectroscopic results from these systems of extremophilic biological colonisation all have relevance to the detection of traces of life in extraterrestrial robotic exploration using Raman spectroscopic instrumentation on landers and rovers.

REFERENCES

Bishop, J.L., B.L. Aglen, L.M. Pratt, H.G.M. Edwards, D. Des Marais and P.T. Doran, 2003, A spectroscopy and isotope study of sediments from the Antarctic Dry Valleys as analogues for potential palaeolakes on Mars, *Intl. J. Astrobiology*, 2:1-15.

Edwards, H.G.M., 2004 Raman spectroscopic protocol for the molecular recognition of key biomarkers in astrobiological exploration, *Origin of Life and Evol. of the Biosphere*, 34: 3-11.

Edwards, H.G.M. Newton E.M., Wynn-Williams D.D., Dickensheets, Schoen C. and Crowder C., 2003 Laser wavelength selection for Raman spectroscopy of microbial pigments *in situ* in Antarctic desert ecosystem analogues of former habitats on Mars, *Intl. J. Astrobiology*, 1:333-348.

Wynn-Williams D.D. and Edwards H.G.M. 2000, Proximal analysis of regolith habitats and protective biomolecules *in situ* by laser Raman spectroscopy: overview of terrestrial Antarctic habitats and Mars analogs, *Icarus*, 144: 486-503.



Comunicaciones Orales

Geoquímica y mineralogía de los elementos del grupo del platino en los depósitos de cromita del Cinturón Ofiolítico Mayarí-Baracoa (Cuba oriental)

F. GERVILLA (1), J.M. GONZÁLEZ JIMÉNEZ (1), J.A. PROENZA (2), J.C. MELGAREJO (2), C.J. GARRIDO (1), R. DÍAZ-MARTÍNEZ (3), W. LAVAUT (4), R. RUIZ (4)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, Granada, España

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

(3) Instituto Superior Minero-Metalúrgico de Moa, Cuba.

(4) Empresa Geominera de Oriente, Santiago de Cuba, Cuba.

INTRODUCCIÓN

La existencia de complejos ofiolíticos con mineralizaciones de cromita ricas en elementos del grupo del platino (EGP), en contraposición a aquellos en los que las cromititas son pobres en tales metales nobles, es una cuestión aún sujeta a debate. Se ha subrayado el papel que juega la naturaleza del magma parental, poniendo de manifiesto la existencia de una correlación positiva entre el contenido en Cr de la cromita y el contenido total de EGP de la roca (p.e. Leblanc, 1995; Ahmed y Arai, 2003). Así mismo se ha prestado especial atención al ambiente geodinámico en el cual se generan tales complejos ofiolíticos ya que, de acuerdo con algunos autores (p.e. Pritchard et al., 1996), solo aquellos formados en zonas de suprasubducción son susceptibles de contener mineralizaciones ricas en EGP. Las ofiolitas del noreste de Cuba pertenecen al tipo formado en zonas de suprasubducción, y contienen abundantes mineralizaciones de cromita con composiciones muy variadas (Proenza et al., 1999). Esto hace del Cinturón Ofiolítico Mayarí-Baracoa un ejemplo de especial interés para el estudio de la distribución geoquímica y la mineralogía de los EGP.

EL CINTURÓN OFIOLÍTICO MAYARÍ-BARACOA

Este cinturón constituye la porción más oriental del Complejo Ofiolítico Cubano el cual se extiende, de forma desmembrada, a lo largo de 1000 km, al norte de la isla de Cuba. Está constituido por dos grandes macizos: el de Mayarí-Cristal, situado al oeste, y el de Moa-Baracoa, situado al este. En el primero, la secuencia ofiolítica está representada, exclusivamente, por una potente (> 5km) formación de tectonitas mantélicas intruidas, hacia la parte superior, por abundantes diques de diabasas y microgabros. En las tectonitas predominan las harzburgitas con una composición progresivamente más refractaria hacia la base, donde aparecen capas subconcordantes de dunitas y cuerpos tabulares de cromitita. En el macizo de Moa-Baracoa la secuencia ofiolítica contiene, además de las tectonitas basales ([~] 2 km), gabros

bandeados, rocas volcánicas con estructura en almohadilla y radiolaritas. En este macizo, las tectonitas están constituidas por harzburgitas y dunitas las cuales muestran, especialmente hacia la parte superior, zonas con impregnación de plagioclasa y clinopiroxeno, y contienen cuerpos tabulares concordantes de gabros y de cromititas. Todo este conjunto de rocas está intruido por diversas generaciones de diques de gabros, gabros pegmatíticos y, más raramente, diabasas.

CONTENIDO EN ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO EN LAS CROMITITAS

Se han analizado un total de 58 muestras procedentes de 23 yacimientos de cromita cuya composición, expresada en términos de su relación $\#Cr$ [$\#Cr = Cr / (Cr + Al)$], varía desde valores próximos a 0,4 hasta valores superiores a 0,8. Los contenidos totales de EGP son igualmente variables, oscilando entre 18,3 ppb y 3,7 ppm. Estos contenidos dependen, por un lado de la proporción modal de cromita (aumentan en cromitas masivas respecto a las diseminadas o nodulares) y por el otro del contenido en Cr de este mineral. Aunque en determinadas muestras se observan contenidos en EGP anormalmente altos, o demasiado bajos, los contenidos medios de estos metales en cada yacimiento muestran una buena correlación positiva con el valor medio del $\#Cr$ en la cromita y una correlación negativa con el de la relación Pd/Ir.

MINERALOGÍA DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO DEL PLATINO

Los minerales del grupo del platino (MGP) son análogos en las diferentes muestras estudiadas. Entre ellos predominan los términos de la solución sólida laurita-erlichmanita (71% de los granos estudiados) sobre las aleaciones de Os, Ir y/o Ru (16% de los granos) y la irarsita (12% de los granos). Se han identificado, igualmente, otras fases sulfuradas de tamaño inferior a 1 m

que contienen Ir-Cu y Pd-Ir-Os-Cu-Ni, así como una fase cuya fórmula se aproxima a RhNiAs. Determinadas muestras contienen abundantes sulfuros, sulfoarseniuros y arseniuros de Ni, especialmente millerita, godlevskita, heazlewoodita, gersdorfitita y orcelita, y sulfuros de Cu, principalmente bornita. El porcentaje de MGP en las cromititas más pobres en Cr ($\#Cr=0,4-0,5$) es muy bajo, y tiende a aumentar hacia aquellas cuyo $\#Cr$ está en torno a 0,7. Sin embargo, esta tendencia es muy irregular ya que las muestras con mayores contenidos en EGP suelen ser ricas en sulfuros y arseniuros de Ni, y pobres en MGP.

La composición de los disulfuros del grupo de la laurita-erlichmanita no muestra variaciones significativas entre los incluidos en cromititas ricas en Cr y los incluidos en las ricas en Al. En conjunto, predominan las composiciones próximas al término laurita, aunque el contenido en Os puede alcanzar el 47,18% en peso y el de Ir, el 13,54%. No obstante, uno de los rasgos significativos de algunos de los granos estudiados es que muestran una fuerte zonación con núcleos ricos en OsS₂ y bandas irregulares, bien alternantes, o bien progresivamente más ricas en RuS₂, hacia la periferia.

CONSIDERACIONES FINALES

La distribución geoquímica de los EGP entre los diferentes yacimientos de cromita estudiados sugiere una estrecha conexión entre el contenido en metales

nobles de las cromititas y la naturaleza del magma parental, de acuerdo con la idea propuesta por Leblanc (1995) y Ahmed y Arai (2003), entre otros. Los líquidos en equilibrio con las cromititas ricas en Al (ver Proenza et al., 1999) muestran características composicionales análogas a las de los MORB (saturados en S y pobres en EGP), mientras que las ricas en Cr son semejantes a las de los fundidos boniníticos (infraturados en S y ricos en EGP). La correlación negativa entre el contenido en EGP y la relación Pd/Ir muestra que las condiciones fisicoquímicas que provocaron la precipitación de los MGP impidió la formación de fases ricas en Pt y Pd incluso en magmas ricos en estos elementos. No obstante tales condiciones debieron de ser variables (especialmente la fS_2 y/o la temperatura) durante la formación de los MGP, tal y como muestran las zonaciones observadas en los cristales de mayor tamaño. El contexto geodinámico más probable para que se formen este conjunto de mineralizaciones es un arco de isla intraoceánico y la zona de trasera de arco.

REFERENCIAS

- Ahmed, A.H. y Arai, S. (2003). *Can. Mineral.*, 41, 597-616.
 Leblanc, M. (1995). *Econ. Geol.*, 909, 2028-2039.
 Prichard, H.M., Lord, R.A. y Neary, C.R. (1996). *J. Geol. Soc. London*, 153, 323-328.
 Proenza, J., Gervilla, F., Melgarejo, J.C. y Bodinier, J.L. (1999). *Econ. Geol.*, 94, 547-566.

Origen de los fragmentos máficos-ultramáficos de la brecha mineralizada del yacimiento de Ni-Cu-EGP de Aguablanca (Badajoz)

R. PIÑA (1), R. LUNAR (1), L. ORTEGA (1), F. GERVILLA (2), T. ALAPIETI (3), C. MARTÍNEZ (4)

(1) Dpt. Cristalografía y Mineralogía, U. Complutense, 28040 Madrid

(2) Inst. Andaluz de Ciencias de la Tierra, Fac. de Ciencias, U. de Granada, 18002 Granada

(3) Dpt. Geología, Fac. de Ciencias, U. de Oulu, Finlandia

(4) Río Narcea Recursos S.A.

El yacimiento de Aguablanca es una mineralización económica de sulfuros magmáticos de Ni-Cu-Fe, con elementos del grupo del platino asociados, que aparece en el borde Norte del plutón máfico de Aguablanca (Tornos et al., 2001 y Ortega et al., 2004). El plutón se encuentra en el flanco Sur del antiforme Olivenza-Monesterio, situado en el borde SE de la zona de Ossa-Morena del macizo Ibérico, y está compuesto por acumulados de gabros y gabronoritas ricos en hornblenda y flogopita que gradan a dioritas hacia el Sur.

La mineralización de sulfuros está estrechamente asociada a una brecha magmática subvertical (? 70-80° N) formada por una matriz mineralizada de gabronoritas ricas en hornblenda y en menor medida noritas y gabrodioritas que incluyen fragmentos de acumulados máficos-ultramáficos sin mineralizar o muy poco mineralizados (Fig. 1). La brecha tiene una anchura de 250-300m (N-S), una longitud no superior a 600m (E-O) y está bien desarrollada desde unos pocos metros por debajo de la superficie hasta más de 700m en profundidad. Los sulfuros en la matriz aparecen con textura diseminada o semi-masiva. En la primera, los sulfuros constituyen menos del 20% de la roca y aparecen intersticialmente entre los silicatos, mientras que en la se-

mi-masiva, constituyen entre el 20 y el 85% modal de la roca, y engloban cristales idiomorfos de piroxeno y plagioclasa formando una textura conocida como leopardita (Evans-Lamswood et al., 2000). Ocasionalmente, vetas rellenas de calcopirita y de pirrotina-pirita cortan tanto a la matriz mineralizada como a los fragmentos.

La mineralogía primaria de los fragmentos comprende olivino, ortopiroxeno, clinopiroxeno, plagioclasa, hornblenda y flogopita, con importantes variaciones modales que quedan reflejadas en diferentes tipos litológicos: peridotitas (dunita, harzburgita, werhlita), piroxenitas (ortopiroxenita y clinopiroxenita), gabros (gabro *sensu strictu*, gabronorita y gabro anfibólico) y anortositas. Los fragmentos, de tamaño centimétrico, muestran texturas típicas de acumulados ígneos, tienen morfologías subangulares-redondeadas y presentan generalmente contactos netos con la matriz sin ninguna señal de interacción (Fig. 1). Ocasionalmente, en la matriz se observan cristales tabulares de plagioclasa dispuestos paralelamente al contorno de los fragmentos y cristales de piroxeno situados sobre la superficie de los mismos, sugiriendo que estos iniciaron su cristalización sobre una superficie ya consolidada (Oliveira y Tarnay, 1995). Todos estos aspectos indican que los fragmentos

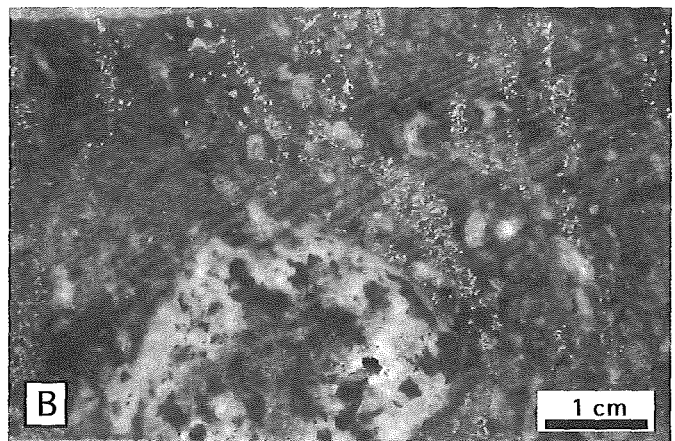
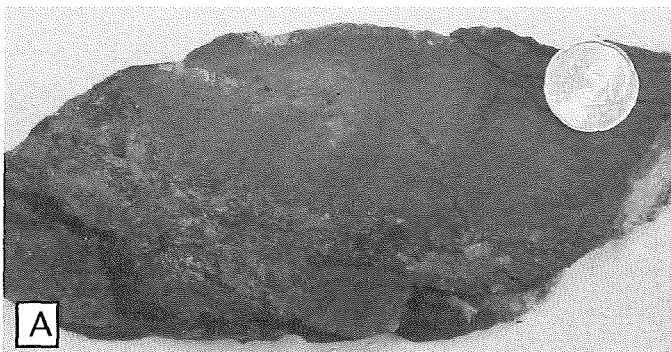


FIGURA 1. Brecha con matriz de sulfuros semi-masivos (A) y diseminados (B) englobando fragmentos sin mineralizar.

TABLA I. Rangos composicionales de las fases magmáticas de los fragmentos en la brecha de Aguablanca

		Peridotitas			Piroxenitas		Gabros		Anortositas
		Dunita	Werhlita	Harzburgita	Opx	Cpx	Gabro s.s.	Gabronorita	Gabro anf.
Olivino	%Fo	83-88	90-91	84					79-81
Ortopiroxeno		0,84-0,85		0,82	0,8		0,77-0,81	0,73-0,81	0,76-0,80
Clinopiroxeno	Mg#	0,91	0,90-0,93			0,83-0,85	0,62-0,89	0,78-0,84	0,83-0,87
Anfíbol		0,82-0,85	0,83-0,87	0,76-0,79		0,8	0,68-0,81	0,68-0,83	0,72-0,77
Flogopita		0,88-0,89		0,85-0,87		0,74-0,75	0,73-0,76	0,69	0,78
Plagioclasa	%An	85	81-88	90		47-55	45-99	67-78	38-57
									50-85

%Fo: 100Mg/(Mg+Fe); Mg#: Mg/(Mg+Fe); %An: 100Ca/(Ca+Na); Opx: ortopiroxena; Cpx: clinopiroxena.

proceden de acumulados ígneos previamente formados, que fueron brechificados y transportados a su emplazamiento actual por un magma silicatado más un líquido sulfurado inmiscible a partir del cual se formaron los sulfuros magmáticos.

Un estudio detallado de la química mineral de las fases magmáticas de los acumulados, presentes como fragmentos en la brecha, ha dado los siguientes rangos composicionales: Fo₉₁-Fo₇₉ en olivino, Mg# (Mg/Mg+Fe) entre 0.85-0.73 en ortopiroxeno, 0.93-0.62 en clinopiroxeno, 0.87-0.68 en anfíbol y 0.89-0.64 en flogopita (Tabla I).

La plagioclasa muestra un amplio rango composicional, An₉₉-An₃₈. Los altos valores en An se pueden atribuir a la presencia de elevados contenidos de agua en el magma, tal y como sugiere la presencia de abundantes fases magmáticas hidratadas. Los datos composicionales, con los minerales ferromagnesianos evolucionando hacia composiciones más ricas en Fe en consonancia con los diferentes tipos litológicos, indican que los acumulados se formaron a partir de magmas que evolucionaron por procesos de diferenciación magmática, y que por lo tanto, los fragmentos procederían

de un complejo máfico-ultramáfico diferenciado situado por debajo de lo que actualmente es la brecha mineralizada de Aguablanca. Distintos aspectos observados en los fragmentos típicos de estos complejos apoyan esta última interpretación: texturas acumuladas que indican procesos de cristalización fraccionada y acumulación gravitatoria, fragmentos compuestos formados por gabro-anortosita sugiriendo el contacto entre dos capas de la hipotética secuencia o el desarrollo de estratificación críptica en los acumulados de gabro s.s.

REFERENCIAS

Evans-Lamswood, D.M., Butt, D.P., Jackson, R.S., Lee, D.V., Muggridge, M.G., Wheeler, R.I. y Wilton, D.H.C. (2000). *Economic Geology*, 95, 749-769
 Oliveira, E.P. y Tarnay, J. (1995). *Mineralium Deposita*, 30-5, 351-373
 Ortega, L., Lunar, R., García-Palomero, F., Moreno, T., Martín-Estévez, J.R., Prichard, H. y Fisher, P. (2004). *The Canadian Mineralogist*, 42-2, 325-350
 Tornos, F., Casquet, C., Galindo, C., Velasco, F. y Canales, A. (2001). *Mineralium Deposita*, 36, 700-706

Mineralogía del Gossan del yacimiento de "Las Cruces" (Sevilla)

M. A. CAPITÁN, J. M. NIETO, R. SÁEZ, G. R. ALMODÓVAR

*Departamento de Geología. Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva.
Avenida de las Fuerzas Armadas s/n, 21071 - Huelva.*

El yacimiento de Las Cruces se encuentra entre las localidades de Gerena, Guillena y Santiponce, a unos 20 kilómetros al N-NO de Sevilla. Se localiza en el extremo oriental de la Faja Pirítica Ibérica (FPI), encajado en materiales paleozoicos y en contacto con los sedimentos de la Depresión del Guadalquivir. Está cubierto por una secuencia de margas y arenas del Mioceno de aproximadamente 150 m. de potencia que no sólo lo han mantenido oculto sino que además ha preservado intactas las zonas de oxidación y de enriquecimiento supergénico (McIntosh *et al.*, 1999). El interés económico se centra en la mineralización supergénica de Cu. El proyecto minero pretende recuperar 834.000 toneladas de cobre metal mediante la explotación y tratamiento hidrometalúrgico, y las reservas son de 15,8 mT con una ley del 5,95% Cu.

La mineralización primaria de Las Cruces se formó cerca del límite Devónico-Carbonífero. Tras el levantamiento de la cadena varisca y a consecuencia de la erosión, se exhumaron las rocas paleozoicas y el cuerpo mineralizado quedó en superficie. El resultado del cambio de condiciones reductoras a oxidantes provocó la oxidación de los sulfuros y su transformación a fases estables en condiciones subaéreas, desarrollándose el gossan. La erosión, los procesos meteóricos y las fluctuaciones del nivel freático, favorecieron la removilización del cobre de los sulfuros primarios y el desarrollo de zonas supergénicas con alta ley de cobre. Tras la

transgresión marina que se produjo en el Terciario, el yacimiento quedó sumergido bajo un mar de escasa profundidad. Se depositaron entonces los conglomerados, las arenas y arcillas que rellenan la depresión del Guadalquivir. Se ha datado la edad mínima de los procesos de oxidación en Las Cruces como Tortoniense superior mediante criterios micropaleontológicos (Moreno *et al.*, 2003), analizando muestras de arenas glauconíticas de la cobertera sedimentaria en contacto directo con el gossan y con cantos de este.

El gossan está localizado en la base de las areniscas Terciarias o cerca de la misma. Su límite inferior está definido en algunas zonas del yacimiento por un nivel silíceo en el que se aprecia un enriquecimiento en ciertos metales. Este nivel se habría formado por procesos de silicificación relacionados con la gossanización de los sulfuros primarios. Por debajo, la zona de enriquecimiento secundario en cobre, que gradualmente pasa a la mineralización primaria, es el resultado de la precipitación de elementos lixiviados en la zona de oxidación.

El gossan es extremadamente variable lateral y verticalmente, sobre todo desde el punto de vista mineralógico. Se superponen las asociaciones minerales desarrolladas durante los procesos de mineralización primaria, oxidación y enriquecimiento supergénico, y diagénesis tras el enterramiento Terciario. Por ello, la mineralogía del gossan de Las Cruces difiere bastante de la de otros

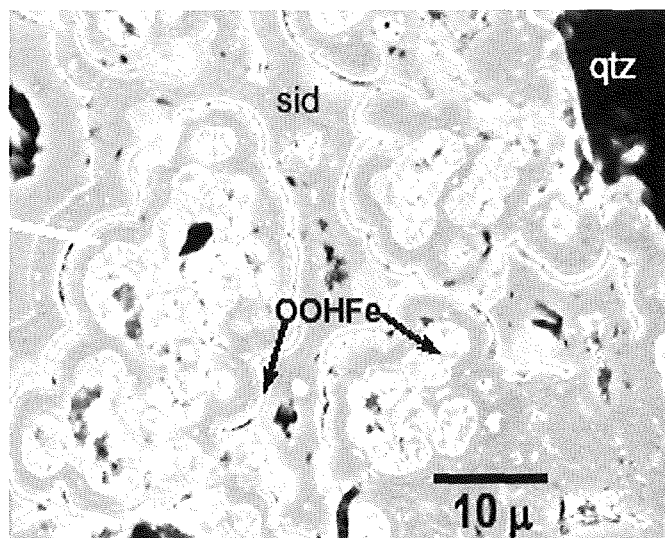
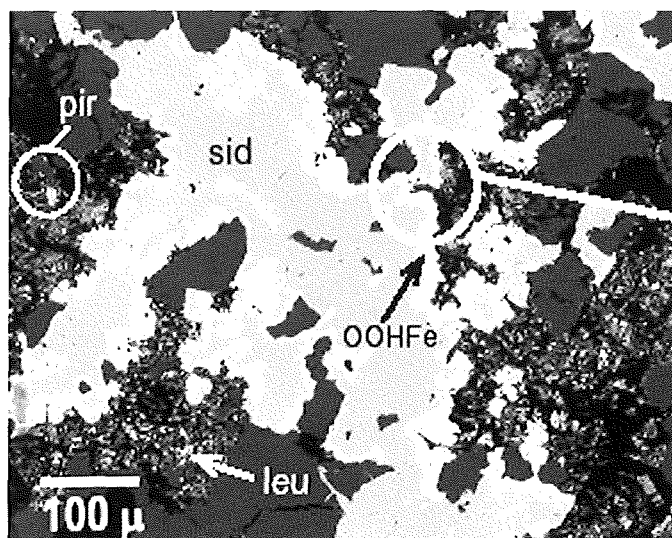


FIGURA 1. Microfotografías que muestran las texturas de reemplazamiento entre las fases mayoritarias del gossan de Las Cruces. Sid: siderita; OOHFe: goethita-hematites; qtz: cuarzo; pir: pirrotina; leu: leucoxeno.

gossans estudiados en la FPI (Capitán *et al.*, 2003). Aunque los óxihidróxidos de hierro característicos de estos depósitos están presentes en todos los perfiles, no son la fase mayoritaria. Goethita y hematites son generalmente menos abundantes que siderita, excepto en algunos niveles. Junto con estos tres minerales, cuarzo y arcillas componen la asociación más característica. Texturalmente, la siderita es reemplazada por goethita y/o hematites muy inmaduras (Fig. 1). Ambas fases, indistinguibles desde el punto de vista textural y/o composicional, se han identificado mediante difracción de Rayos-X. La siderita presenta de forma habitual intercrecimientos con galena. La abundancia de este mineral, que está presente tanto por encima como por debajo del gossan, es muy alta y aumenta hacia la zona de enriquecimiento supergénico. Como fase rica en plata en el gossan se ha identificado fundamentalmente acantita, aunque también se han descrito proustita, pirargirita, y esternbergita, que se concentran sobre todo hacia la parte inferior del gossan (Knight, 2000). Se han observado además zonas enriquecidas en bismuto, con

Bi nativo y bismutinita, hacia la parte central de los perfiles de oxidación. Los sulfuros primarios no fueron totalmente oxidados antes de que se produjera el enterramiento del gossan, existiendo zonas del gossan donde son abundantes tanto los óxi-hidróxidos de hierro como los sulfuros y sulfosales primarias. En estos niveles es donde se han identificado fases que podrían corresponder a schwertmannita y escorodita, y donde el proceso de oxidación habría quedado interrumpido en un estadio intermedio.

REFERENCIAS

- Capitán, M. A., Nieto, J. M., Sáez, R. y Almodóvar, G. R. Bol. Soc. Esp. Min., 23, en prensa.
- Knight, F. (2000). Ph.D. Thesis. University of Wales, Cardiff.
- McIntosh, S.M., Gill, J.P. y Mountford, A.J. (1999). Exploration Geophysics, 30, 123-134.
- Moreno, C., Capitán, M. A., Doyle, M., Nieto, J. M., Ruiz, F. y Sáez, R. (2003). Geogaceta, 33, 67-70.

Stable and radiogenic isotopic record of Ba and Pb-Zn-(Ag) vein deposits of the Iberian Range (NE Spain)

I. SUBÍAS (1), K. BILLSTRÖM (2), I. FANLO (1), C. RECIO (3)

(1) *Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza (España)*

(2) *Naturhistoriska Riksmuseet. Stockholm (Sweden)*

(3) *Servicio General de Análisis de Isótopos Estables. Universidad de Salamanca (España)*

Barite and sulphide veins are widespread in the Iberian Range in of northeast Spain. The present work is focused on some of the Ba-Pb-Zn-(Cu-Ag) veins in this area. Their geological setting and mineralogy are summarized, and new data on lead, strontium, sulphur and oxygen isotopes are discussed. For a more complete descriptions of individual veins, and other deposits not included in this study, the reader is referred to González López et al. (1983), Osácar (1992) and Subías et al. (1994). is also Barite veins are concentrated to the so-called Herrera Unit, a discrete structural unit within the Iberian Range basement. One of the most striking features of this the Herrera unit Unit is the occurrence of dioritic and quartz porphyry dykes. Most of the barite veins are hosted by two different Palaeozoic different rock units: Cambrian and Ordovician quartzites and, occasionally, Ordovician dolomitized limestones. In addition, Triassic arenites and limestones rarely host barite veins. Barite veins strike WNW and NNE and dip steeply, being bound to faults in most cases. Deposits, entirely dominated by barite and quartz, with rare galena and Pb-Cu sulphosalts, are not very large: the length rarely exceeds 100 m and the width is in the cm to m range. Systematic exploitation, which lasts until today, dates back to the mid-19th century.

Two sulphide-bearing veins have been selected for this study on the basis of the following geological criteria: (1) the veins of the Calcena deposit, hosted by Triassic arenites, strike E-W and dip steeply. One of the veins can be followed for 500 m and can be a part of an even larger structure (800 m) as revealed by a drilling programme carried out during the mid-1980's. It has been mined to a depth of 180 m and has an average width of 1 m. Ore mineralogy consists of galena, tennantite, sphalerite, pyrite, arsenopyrite and chalcopyrite. Pertinent to further discussion is that there are ophite occurrences in the surroundings vicinity of the vein field and (2) the Segura de Baños ore vein is located along a brecciated zone, which is the faulted contact between Triassic arenites and a quartz porphyry. This vein strikes N-S, has a maximum length of 100 m, and it was only mined down to a depth of some tens of meters. Ore mineralogy consists of galena, sphalerite, pyrite, and marcasite. Pertinent to further discussion is that

the barite occupies the upper part of the main vein and appears also barite as veinlets crosscutting sulphide breccia.

Present-day Current ideas for the genesis of these vein deposits claim for invoke hydrothermal processes connected related with the opening of the Iberian aulacogen during the Mesozoic epoch. Such an interpretation is in line with the genesis proposed for low temperature F-Ba-Pb-Zn vein deposits in the Hercynian belt of Iberia. Galena samples from Calcena deposit have $d^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ -values between -2.4 and -2.0 per mil versus $\text{CDT}\text{‰}$. Generally, Segura de Baños galena has a lighter $d^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ sulphur isotope composition of -6.1 to -3.8 per mil versus $\text{CDT}\text{‰}$, although one galena sample has a heavier reaches $d^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ -value, =5.7‰. It is likely (2) that sulphide (H_2S) rather than sulphate was the dominant sulphur species in the ore solutions. This means that $d^{34}\text{S}_{\text{SS}}$ of the SS in solution was within a few per mil of zero, which would indicates that sulphur was a probably probable of igneous origin for S in Calcena deposit. This in turn would means magmatic sulphur derived from fluids emanating only such source in the area is the Triassic ophites. The much lighter sulphur isotope composition of the Segura de Baños galena may be explained by more oxidizing conditions during galena precipitation, with the presence of some sulphate in the solution what it is strongly support by, consistent with the occurrence of barite. Nevertheless, a contribution of isotopically light sedimentary sulphur to these veins by leaching of the surrounding Silurian black shales cannot be ruled out. Generally, S and O isotopic the $d^{18}\text{O}$ and $d^{34}\text{S}$ -values of barite cluster tightly between $d^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=10.6$ and to 14.5‰ per mil versus SMOW, and between $d^{34}\text{S}_{\text{CDT}}=15.5$ and to 20.8‰ per mil versus CDT, respectively, which closely matching the published values for Mesozoic evaporites/seawater in Spain (Utrilla et al., 1992). Nevertheless, barite samples from Purroy vein is much heavier, varying from reaches $d^{34}\text{S}_{\text{CDT}}=27.5$ to 28.7 per mil versus $\text{CDT}\text{‰}$. Most of the sulphur and oxygen values of isotopic data for the barite samples support a homogeneous source of sulphate, presumably originating directly from Mesozoic seawater sulphate or by leaching Mesozoic evaporates. However, the much heavier sulphur isotope composition

of the Purroy barite INVENTA UNA EXPLICACIÓN EN DOS PALABRAS may be indicative of an additional source; perhaps Upper Neoproterozoic sulphate (Ibañez et al.).

Lead isotope values from vein galenas range from $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from =18.377- to 18.478, for; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from =15.700- to 15.769 (6), and for $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from =38.752- to 38.991. The data suggest that sulphide veins deposits incorporated an "average crustal Pb-type", suggesting Pb involvement derived from a relatively uniform source, which was tapped at different times. This source may be represented by Hercynian MVT deposits, which show unradiogenic Pb isotope compositions ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ = ca. 18.03-18.16, unpublished data). An important feature is that the $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ (m) values calculated according to Stacey & Kramers (1975) are high (> 10.00) and similar for all galenas, and elevated (> 10.00) suggesting a crustal derivation for Pb in the ore environments considered. Strontium isotope values from barites yield $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios between =0.7138 and to 0.7171, with the exception of a barite vein hosted by dolomitized limestones, whose $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio is =0.712488, what strongly supports supporting a local host-rock control. Taking into account that the Iberian Range barite Sr isotopic signature is more radiogenic than those that of contemporaneous seawater or marine carbonates, and the lack of granitoids and/or gneisses in the study area, Palaeozoic detrital rocks are the most plausible source rocks for strontium.

In conclusion, stable and radiogenic isotopic data support formation of the that sulphide vein deposits formed through hydrothermal activity, maybe related

to the magmatism linked associated to the opening of the Iberian aulacogen, scavenging metals from the Hercynian basement. In addition, the d^{34}S , d^{18}O and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ parameters in barite, which postdates sulphides veins, provide strong evidence that barite deposition was a result of fluid mixing.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support for this work has been provided by DGA through P2000-013 project and by HIGHLAT European Community Grant at the Swedish Museum of Natural History

REFERENCES

- González López, J.M., Gutiérrez Elorza, M. y Simón Gómez, J.L. (1983). *Teruel*, 69, 9-19.
- Ibañez, J.A., Velasco, F., Pesquera, A. (1995). The Palaeozoic Zn-Pb-Cu ore deposits from the Demanda Mountain range (Spain). In: *Mineral deposits; from their origin to their environmental impacts*. J. Pasava, B. Kribek, K. Zak, eds. Balkema, 47-50.
- Osácar, M.C. y Besteiro, J. (1992): La baritina en la Unidad de Herrera (Rama aragonesa de la Cordillera Ibérica). In: *Recursos minerales de España*, J. García Guinea y J. Martínez Frías, eds. Textos Universitarios C.S.I.C., 161-171.
- Stacey, J.S. & Kramers, J.D. (1975). *Earth Planet. Sci. Letters*, 26, 207-221.
- Subías, I., López Ciriano, A., Fanlo, I., Fernández-Nieto, C. (1994). *Bol. Soc. Española Miner*, 17, 95-102.
- Utrilla, R., Pierre, C., Ortí, F., Pueyo, J.J. (1992). *Chem. Geol.*, 102, 229-244.

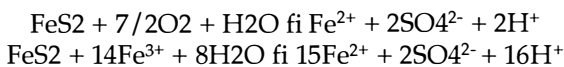
Evidencias mineralógicas de la fijación de metales en el tratamiento de drenajes ácidos de mina

R. PÉREZ-LÓPEZ, J.M. NIETO, G.R. ALMODÓVAR

Dpto. Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071 Huelva.

INTRODUCCIÓN

La pirita es el mineral más abundante en los yacimientos de sulfuros polimetálicos. La oxidación de la pirita en medio acuoso se puede expresar mediante las siguientes reacciones:



Los agentes que intervienen en el proceso de oxidación de la pirita son O_2 y/o Fe^{3+} . El resultado es un drenaje con elevadas concentraciones de protones, hierro y sulfato. Además, en los yacimientos de sulfuros polimetálicos, asociados a la pirita existen otros sulfuros metálicos (calcopirita CuFeS_2 , galena PbS , esfalerita ZnS , arsenopirita AsFeS , etc.) que cuando se oxidan liberan metales en solución (Cu, Pb, Zn, As, etc.). Estos lixiviados extremadamente ácidos y con elevadas concentraciones de sulfato, hierro y otros metales pesados se conocen como Drenaje Ácido de Mina (AMD).

En zonas mineras en las que existen residuos ricos en sulfuros, como es el caso de la Faja Pirítica Ibérica (FPI) del SW de España, es frecuente la producción de estas descargas ácidas. De hecho, el AMD es uno de los principales problemas ambientales asociados a la minería metálica, ya que provoca la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas del entorno. El objetivo de este trabajo es conocer cuales son los procesos mineralógicos asociados a la fijación de metales en ensayos en columnas de neutralización de drenajes ácidos de mina mediante la adición de cenizas volantes.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales utilizados y el diseño experimental del ensayo se muestran en la Fig. 1. Por un lado, se ha uti-

lizado un lodo pirítico como material productor de acidez, sulfato y metales. Y por otro lado, se han utilizado cenizas volantes de la Central Térmica de Los Barrios como material que va a intervenir en los procesos de neutralización e inmovilización de metales.

Se realizó un ensayo de laboratorio mediante la construcción de 4 columnas de lixiviado (Fig. 1), que se han regado una vez por semana con 100 ml de agua Milli-Q durante 30 semanas.

Los procesos de fijación de contaminantes se han estudiado mediante la caracterización mineralógica de las columnas una vez concluidos los ensayos de lixiviación. Dicha caracterización se realizó con un equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance y un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5410.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De las 4 columnas mostradas en la Fig. 1, en las columnas nº 2 y 3 se observaron cambios importantes de color durante los ensayos de lixiviación, correspondientes a la neoformación de fases minerales en las zonas de contacto entre el lodo pirítico y las cenizas volantes. Estas fases son yeso (Fig. 2a), oxi-hidróxidos de hierro (Fig. 2b), y sulfatos de hierro hidratados (Fig. 2c) (en la columna 2) y una fase férrica rica en silicio y aluminio (Fig. 2d) (en la columna 3) que no han podido ser identificadas. Además, los niveles de cenizas volantes quedaron cementados con consecuencia de la precipitación de aragonito (Fig. 2e) en la columna 2, y de yeso (Fig. 2f) en la columna 3.

La adición de cenizas volantes a las columnas neutraliza de forma muy efectiva el drenaje ácido originado por la oxidación del lodo pirítico, alcanzándose valores de pH superiores a 9. En estas condiciones la mayoría de los metales del lixiviado dejan de ser solubles, precipitando fundamentalmente en la zona de

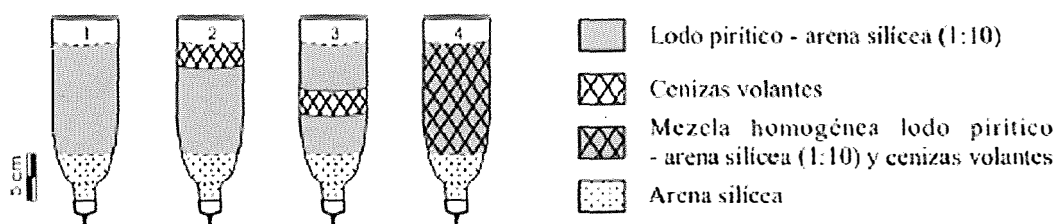


FIGURA 1. Diseño experimental y relleno de las 4 columnas de lixiviado.

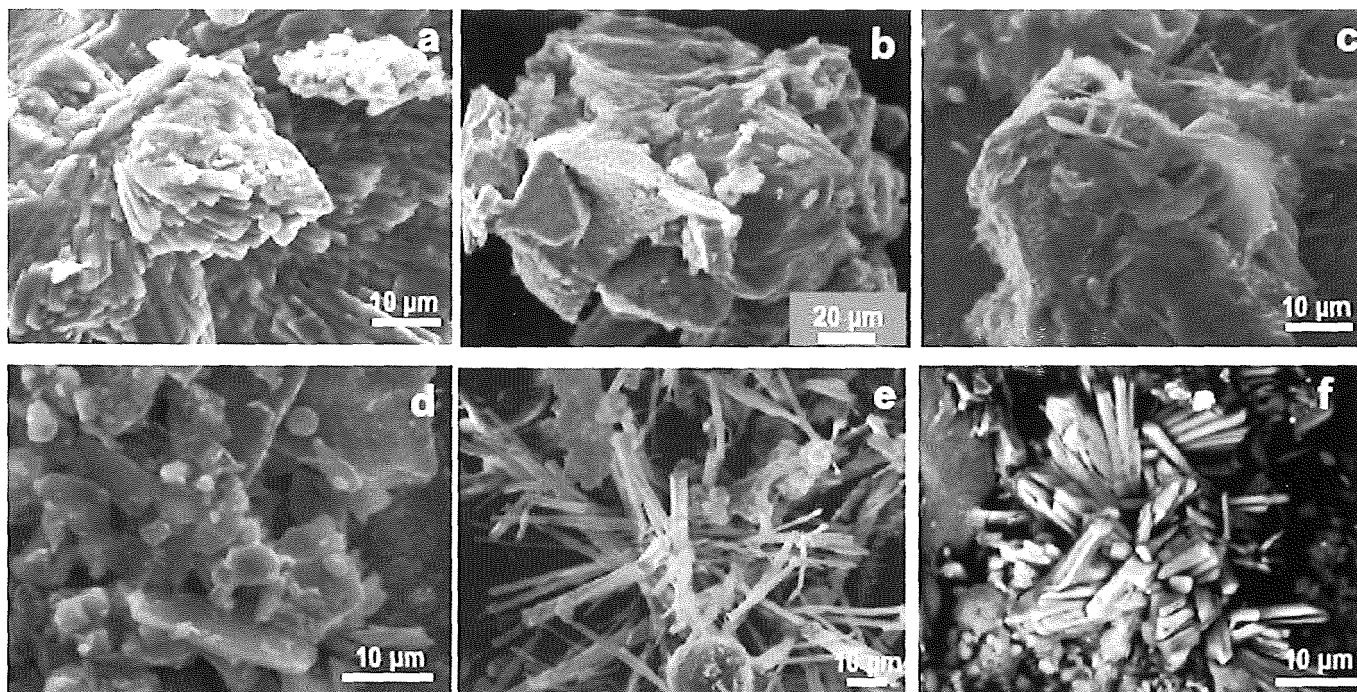


FIGURA 2. *Minerales de neoformación en las columnas para la neutralización de drenajes ácidos de mina mediante la adición de cenizas volantes (explicación en el texto).*

contacto entre el lodo pirítico y las cenizas volantes. La precipitación continuada de estas fases puede originar la formación de una costra rígida o *harpan* en la zona de contacto entre los dos residuos que aislaría al lodo pirítico, evitando de esta forma que los procesos de oxida-

ción continúen. En la columna nº 4, dado que el lodo pirítico está mezclado de forma homogénea con las cenizas volantes, la mayoría de las fases minerales neoformadas descritas anteriormente se distribuyen también de forma homogénea a lo largo de la columna.

Identificación automática de fases minerales por microscopía de reflexión. Aplicación del análisis digital de imagen

R. CASTROVIEJO (1), E. BERREZUETA (2), M.J. DOMÍNGUEZ CUESTA (1)

(1) ETSI Minas (Universidad Politécnica de Madrid), España.

(2) Instituto Geológico y Minero de España. Recursos Minerales y Geoambiente.

PRESENTACIÓN

La identificación automática de las fases minerales visibles en probetas pulidas mediante un sistema experto es un pre-requisito indispensable para la aplicación de las técnicas tradicionales de microscopía a los problemas industriales con un elevado rendimiento. Para su consecución, ha sido necesario obtener una óptima y homogénea calidad de pulido en las muestras utilizadas, lograr la puesta a punto del equipo de *Análisis digital de imagen* —ADI— y aplicar un análisis multiespectral sobre la imagen en color (RGB) obtenida en origen. Para este estudio inicial fueron analizadas un conjunto de probetas de menas sulfuradas con los minerales más comunes: la colección Rehwald, descrita por Ramdohr (1980) y estudiada de nuevo para este objetivo específico.

La metodología se ha puesto a punto en el Laboratorio de Microscopía aplicada y ADI (ETSIM de Madrid, UPM), mediante un proceso continuo de control y mejora desde 1996 (Muzquiz, 1997, Castroviejo, 2002, y Berrezueta 2004). El equipo utilizado consiste en Microscopio óptico *Leica DMRXP*, trabajando en aire, luz reflejada y objetivo 20 X, cámara de vídeo 3 CCD *Dophinsa*, tarjeta de adquisición *Meteor* y *Software* de ADI *Aphelion 3.1*.

METODOLOGÍA

Obtención de una óptima calidad de pulido en las probetas mediante un control de calidad que garantice la reproducibilidad, por el acabado homogéneo de todas las preparaciones.

Puesta a punto del equipo mediante control del color, derivas temporales y espaciales, ruidos y estabilidad de la fuente de alimentación (Berrezueta, E. 2004 y Castroviejo, R. 2002).

Adquisición de imágenes con garantía de reproducibilidad (Berrezueta, E. 2004, Castroviejo, R. 2002 y Coz, E. 2002).

Análisis y Tratamiento de las imágenes en color (RGB) mediante análisis multiespectral, es decir, trabajando en cada una de las bandas de forma individual (Berrezueta, E. 2004).

Presentación, análisis y valoración crítica preliminares de los resultados.

ESTUDIOS POR ANÁLISIS DE IMAGEN

Obtenida la imagen en condiciones óptimas (pasos 1, 2 y 3 de la metodología), cada una de las fases minerales encontradas mediante el reconocimiento preliminar al microscopio fue sometida a la medida de varias ventanas de 20×20 pixels procedentes de diferentes granos pero de una misma probeta (Fig. 1). El valor estadístico media aritmética, calculado para algunos ejemplos, se representan en la Tabla I junto al valor medio de reflectancia.

La distribución estadística de los valores de gris NG para cada una de las bandas analizadas se ajusta a una

TABLA I. Valores de reflectancia (%) y NG para las Bandas R, G. y B.

Mineral	Valores promedio					
	Roja		Verde		Azul	
	% R	NG	% R	NG	% R	NG
Arsenopirita	53	187	53	191	48	159
Bornita	28,8	92	21,3	69	17,9	56
Calcopirita	48,7	161	46,4	157	32	107
Esfalerita	16	57	16,5	61	18,3	60
Galena	42,9	137	43,1	142	49,1	150

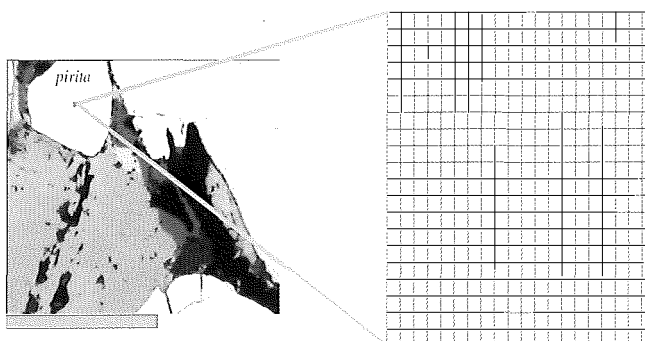


FIGURA 1. Ventana de muestreo 20×20 pixels.

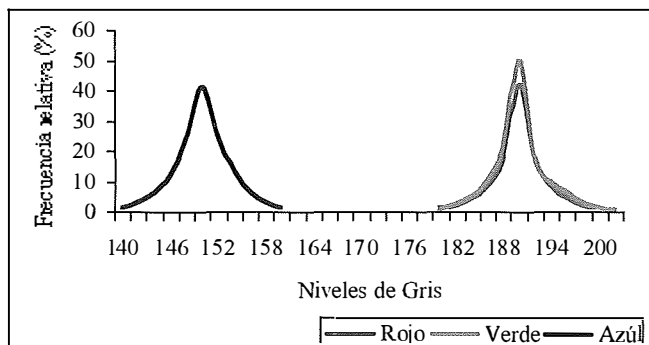


FIGURA 2. Curvas de distribución de pirita.

distribución normal (ejemplo Fig. 2). Es posible obtener el rango de segmentación para cada mineral en cada una de las tres bandas RGB que se han diferenciado en la imagen en color original. La segmentación final resulta de interceptar las segmentaciones parciales obtenidas para cada banda (Fig. 3): $Fase = Media \pm 2 Des. Est\acute{a}ndar$; 95%.

CONCLUSIONES

Desde el punto de vista metodol\ogico, la t\ecnica representa una gran ventaja respecto a los m\etodos cl\asicos ya que, por su mayor *agilidad, potencia y versatilidad*, permite aumentar la base de observaci\on y automatizar el tratamiento matem\atico de los datos, generando resultados *m\as fiables y r\apidos*.

Desde el punto de vista de resultados, la segmentaci\on individual de cada fase mineral mediante an\alisis multiespectral (Rojo, Verde y Azul), es satisfactoria y se ajusta a un criterio de fiabilidad probado.

REFERENCIAS

Berrezueta, E. (2004). Tesis de Doctoral. E.T.S.I. de Minas. Universidad Polit\ecnica de Madrid, 350 pp.
 Castroviejo, R., Berrezueta, E. Y Lastra, R. (2002). Mineral & Metallurgical Processing Journal. VOL. 19 NO. 2. Pag 102 - 109. Denver, Colorado.
 Coz, E., Castroviejo, R (2002). XI Congreso Internacional de Industria, Miner\eda y Metalurgia. Area II: gesti\on y aprovechamiento de recursos Geol\ogicos. Zaragoza.
 Muzquiz, C. 1997. Proyecto Fin de Carrera. E.T.S.I. de Minas. Universidad Polit\ecnica de Madrid, 100 pp.

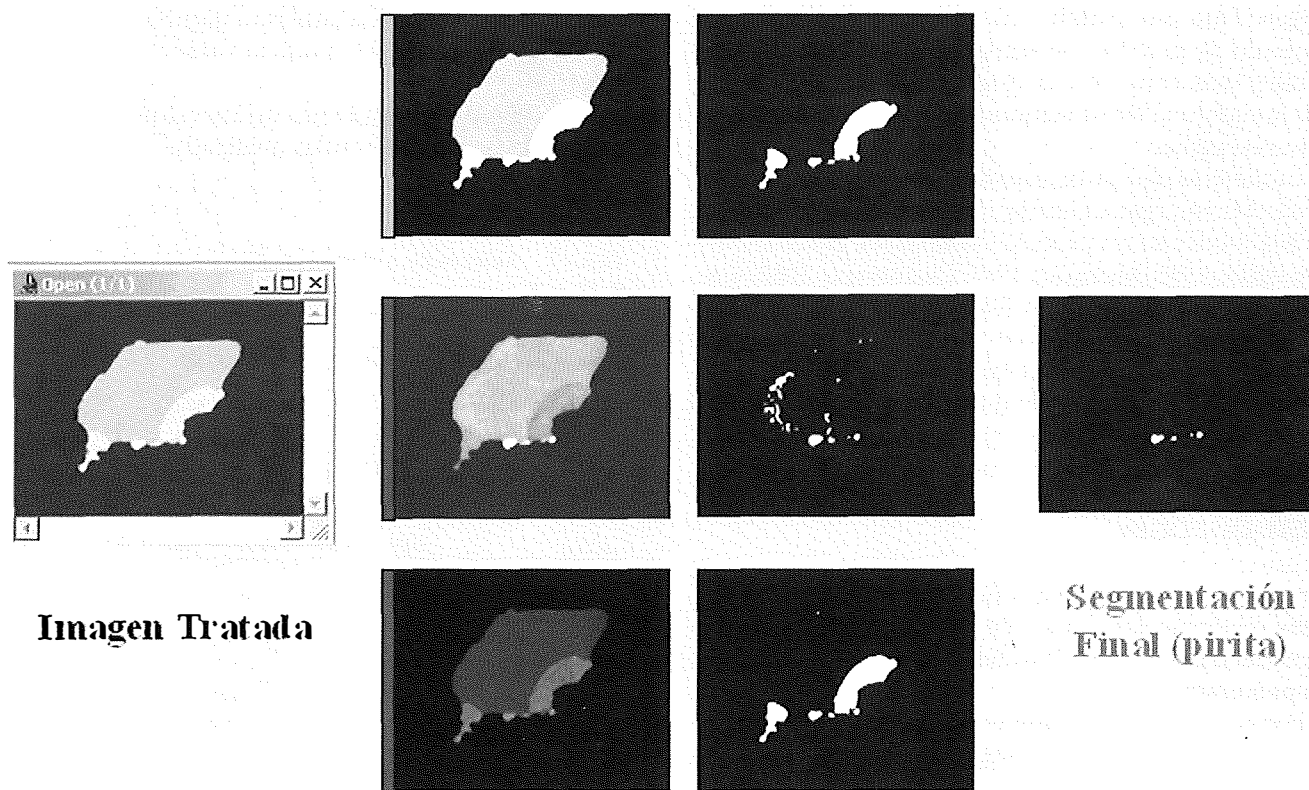


FIGURA 3. Reconocimiento autom\atico de pirita

Edades de cristalización U-Pb en circones del complejo ígneo de Santa Olalla de Cala: implicaciones en la edad del yacimiento de Ni-Cu-EGP de Aguablanca (Badajoz)

I. ROMEO (1), R. LUNAR (2), R. CAPOTE (1), C. QUESADA (3), G. R. DUNNING (4), R. PIÑA (2), L. ORTEGA (2)

(1) Dpt. Geodinámica, U. Complutense, 28040 Madrid

(2) Dpt. Cristalografía y Mineralogía, U. Complutense, 28040 Madrid

(3) Dirección de Geología y Geofísica, IGME, 28003 Madrid

(4) Dpt. Earth Sciences, Memorial University of Newfoundland, Canadá

El Complejo Ígneo de Santa Olalla de Cala intruye en el flanco sur del antiformal de Olivenza-Monesterio (Ossa-Morena), entre las provincias de Badajoz, Sevilla y Huelva. Está compuesto por dos intrusiones principales: el plutón de Santa Olalla, formado por dioritas y tonalitas que gradan hacia el sur a monzogranitos, y el stock de Aguablanca, de menor tamaño, situado en el borde norte y compuesto por gabros, gabronoritas y dioritas con una mineralización de Ni-Cu-EGP asociada (Lunar et al. 1997, Tornos et al. 2001, Ortega et al. 2004). Completan el Complejo Ígneo por un lado la apófisis máfica de la Sultana hacia el NW, formada por tonalitas hornbléndicas, que se considera perteneciente al plutón de Santa Olalla y hacia el norte de Aguablanca el pequeño stock de granito alcalino del Garrote.

La mineralización de sulfuros aparece asociada a una brecha magmática que intruye formando cuerpos subverticales orientados según una dirección E-O en el borde norte del stock de Aguablanca. La matriz de la brecha presenta una mineralización diseminada o semimasiva, englobando fragmentos de acumulados máficos -ultramáficos sin mineralizar o escasamente mineralizados.

La edad del yacimiento de Aguablanca y por lo tanto el entorno geodinámico en el que tuvo lugar su emplazamiento, ha sido objeto de debate hasta la fecha. Hasta el descubrimiento de la mineralización de sulfuros, tanto el plutón de Santa Olalla como el stock de Aguablanca habían sido considerados parte del Complejo Ígneo de Santa Olalla de Cala, formando dos intrusiones diferentes aunque temporalmente relacionadas (Casquet et al. 1998), o formando distintas facies de un único plutón con zonado asimétrico (Eguiluz et al. 1989, Bateman et al. 1992). A partir del descubrimiento de la mineralización fue esbozada una nueva hipótesis para la edad de Aguablanca (Lunar et al. 1997, Ortega et al. 2004), relacionando esta intrusión con el rifting cambro-ordovícico. Este ambiente geodinámico se consideraba favorable para la formación de un tipo de mineralización como la de Aguablanca, inusual en la Pe-

nínsula Ibérica, ya que la mayoría de los yacimientos de sulfuros magmáticos a nivel mundial se encuentran relacionados con etapas de rifting (Leshner 2003, Hauck et al. 1997, Leshner y Keays 2002, Melezhik et al. 1994). Por todos estos motivos la posibilidad de una edad cámbrica para Aguablanca implicando un ambiente geodinámico de rifting debía ser tenida en cuenta, al menos hasta la obtención de edades radiométricas absolutas (Ortega et al. 2004).

El objetivo principal del presente estudio ha sido dilucidar la edad de Aguablanca y por tanto de la mineralización que tiene asociada, así como establecer las edades de otras rocas pertenecientes al Complejo Ígneo de Santa Olalla de Cala. En esta contribución ofrecemos los resultados preliminares del trabajo de geocronología U-Pb en circones realizados en el Center of Earth Resources Research, Memorial University of Newfoundland (Canadá).

Se han recogido 8 muestras para dataciones U-Pb utilizando la técnica de abrasión de los circones por aire (Krogh, 1982) que permite obtener resultados altamente concordantes. De las 8 muestras analizadas en este trabajo presentamos los resultados correspondientes a 4 de ellas a 95% de intervalo de confianza:

- Un dique diorítico que pertenece al plutón de Aguablanca, el cuál ha proporcionado 4 medidas concordantes que indican una edad de cristalización para esta roca de 338.6 ± 0.8 Ma.
- El granito del Garrote o el Helechoso, con seis medidas dispuestas a lo largo de una recta de discordia, aunque altamente concordantes, que intercepta la curva de la concordia en $339 \pm 5/-3$ Ma.
- Tonalitas biotíticas pertenecientes al plutón de Santa Olalla de Cala, con tres medidas en dispuestas según una recta de discordia indicando una edad de 341 ± 3 Ma.

Tonalitas hornbléndicas correspondientes a la apófisis máfica de la Sultana, con una edad $341 \pm 4/-3$ Ma equivalente a la muestra anterior, indicando que ambas pertenecen al mismo evento de intrusión.

Los datos anteriormente descritos muestran edades carboníferas (Viseense) para todas las muestras pertenecientes al Complejo Ígneo de Santa Olalla de Cala, incluyendo el stock de Aguablanca. De este modo se puede descartar la hipótesis de un origen relacionado con el rifting cambro-ordovícico para la mineralización de Aguablanca. Por otro lado queda demostrado el carácter cogenético de todas las rocas datadas, que han intruido durante el evento colisional (transpresivo) varisco, lo cual tiene importantes implicaciones en la prospección de mineralizaciones similares en la zona de Ossa-Morena.

Los resultados completos con la 4 muestras restantes serán publicados próximamente.

REFERENCIAS

- Bateman, R., Martin, M.P. & Castro, A. (1992). *Lithos* **28**, 111-131.
- Casquet, C., Eguiluz, L., Galindo, C., Tornos, F. & Velasco, F. (1998). *Geogaceta* **24**, 71-74.
- Eguiluz, L., Carracedo, M. & Apalategui, O. (1989). *Stvd. Geol. Salaman.* **4**, 145-157.
- Hauck, S.A., Severson, M.J., Zanko, L., Barnes, S.J., Morton, P., Alminas, H., Foord, E.E. & Dahlberg, E.H. (1997). *Geol. Soc. Am., Spec. Pap.* **312**, 137-195.
- Krogh T. E. (1982). *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 637-649.
- Leshner, C.M. (2003). *Can. Inst. Mining Metall., Annual Meeting (Montreal)*.
- Leshner, C.M. & Keays, R.R. (2002). *Can. Inst. Mining, Metall., Petroleum Spec. Vol.* **54**, 579-618.
- Lunar, R., García Palomero, F., Ortega, L., Sierra, J., Moreno, T. & Prichard, H. (1997). Balkema, Rotterdam, The Netherlands (463-466).
- Melezhik, V.A., Hudson-Edwards, K.A., Green, A.H. & Gripenko, L.I. (1994). *Trans. Inst. Mining Metall., Section B, Appl. Earth Sci.* **103**, 146-161.
- Ortega, L., Lunar, R., García-Palomero, F., Moreno, T., Martín-Estévez, J.R., Prichard, H. y Fisher, P. (2004). *The Canadian Mineralogist*, **42-2**, 325-35.
- Tornos, F., Casquet, C., Galindo, C., Velasco, F. y Canales, A. (2001). *Mineralium Deposita*, **36**, 700-706.

Mineralogía y geoquímica isotópica de facies carbonáticas del Cerro de los Batallones (cuenca de Madrid). Implicaciones paleoambientales

M. POZO RODRÍGUEZ (1), J.P. CALVO SORANDO (2)

(1) Depto. Q. A, Geología y Geoquímica, Universidad Autónoma, Madrid, (e-mail: manuel.pozo@uam.es)

(2) Depto. Petrología y Geoquímica, Universidad Complutense, Madrid, (e-mail: jpcalvo@geo.ucm.es)

INTRODUCCIÓN

El Cerro de los Batallones se localiza en la proximidad de las poblaciones de Torrejón de Velasco y Valdemoro, siendo en la actualidad un área con un doble interés geológico. Por un lado contiene depósitos de sepiolita ligados genéticamente a peleosuelos (Pozo et al. 2003a), actualmente en explotación por la compañía TOLSA; por otra parte contiene excepcionales yacimientos de vertebrados (hasta el momento seis descubiertos) que permiten establecer una edad Vallesiense superior para los depósitos de la zona (Morales et al. 1992). La cartografía geológica y el análisis de facies de los materiales aflorantes y expuestos en las canteras han permitido diferenciar tres unidades: I) Lutitas magnésicas bentoníticas. II) Lutitas sepiolíticas y ópalos. III) Carbonatos, margas y sedimentos siliciclásticos. Estas unidades marcan el paso de un margen lacustre salino-alcálico a depósitos palustres edafizados y finalmente a sedimentos lacustres-palustres de agua dulce (Pozo et al. 2003b). Los depósitos que contienen los restos de vertebrados representarían una cuarta unidad estratigráfica caracterizada por la existencia de facies muy similares a las observadas en la unidad III diferenciada en la zona. Se han estudiado los rasgos texturales, la composición mineralógica y la geoquímica isotópica de 75 muestras de materiales pertenecientes a la unidad III y a los rellenos del yacimiento paleontológico, con el fin de determinar la posible relación entre ambos depósitos dentro del contexto sedimentológico de la zona.

RESULTADOS

Los resultados obtenidos indican que en la unidad III predominan los carbonatos (calcita LMC) y los filosilicatos, con texturas similares a las observadas en el relleno de los yacimientos paleontológicos. Así, desde el punto de vista petrográfico se han reconocido dos tipos de carbonatos: el primero está formado por una masa micrítica densa con nódulos, grietas circungranulares y porosidades asociadas a la actividad de raíces, con frecuentes rellenos de micrita y cementos de microesparita a esparita; el segundo tipo de carbonato está formado por micritas fosilíferas a biomicritas donde los

bioclastos son ostrácodos, carofitas, gasterópodos, diatomeas y ocasionalmente restos óseos. El análisis de isótopos estables en los carbonatos (^{13}C y ^{18}O) pone de manifiesto los siguientes resultados: *Unidad III*: ^{13}C entre -11,426‰ y -6,840‰ (media = -9,928), ^{18}O entre -7,160‰ y -3,705‰ (media = -6,237). *Rellenos*: ^{13}C entre -12,049‰ y -10,735‰ (media = -11,474), ^{18}O entre -7,221‰ y -6,142‰ (media = -6,775).

Además de los carbonatos, especialmente en los rellenos se han reconocido facies clásticas tanto de grano fino (lutitas y margas) como de grano grueso (siliciclásticas y carbonáticas). Texturalmente, las facies clásticas de grano fino están constituidas por una masa de arcilla con carbonato micrítico disperso, y en proporción variable diversos tipos de clastos (micríticos, lutíticos, bioclastos y terrígenos). Las facies clásticas de grano gruesa se caracterizan petrográficamente por su textura esquelética grano-soportada y están constituidos principalmente de carbonatos biomicríticos y lutita subordinada. Destaca en la base de la unidad III un material perteneciente a esta facies donde son predominantes los filosilicatos, con proporciones variables de cuarzo, feldespatos, micas y circón.

La mineralogía de la arcilla en las muestras de lutitas y margas presenta las siguientes asociaciones: *Unidad III* (Esmectita aluminica - illita ± sepiolita ± paligorskita ± caolinita). *Rellenos*: 1- Facies clásticas finas (Sepiolita - esmectita ± illita ± paligorskita). 2- Facies clásticas gruesas (Esmectita aluminica - illita ± caolinita).

CONCLUSIONES

1) Los rellenos sedimentarios observados en los yacimientos paleontológicos son posteriores a la unidad III aunque con litofacies similares, con unas asociaciones mineralógicas que se corresponden con la entrada de aportes y la removilización por retrabajamiento de materiales depositados en las unidades infrayacentes. La asociación de minerales de la arcilla predominante, constituida por esmectita aluminica, illita y caolinita, corrobora lo mencionado anteriormente. La presencia de sepiolita y paligorskita en algunas muestras se relaciona, en la mayoría de los casos, con clastos lutíticos retrabajados de esta composición.

2) La asociación de carbonatos y facies siliciclásticas sugiere un ambiente lacustre-palustre donde el predominio del carbonato cálcico y la asociación fosilífera observada (ostrácodos, gasterópodos, carofitas y diatomeas) indicaría una hidroquímica con predominio de las aguas dulces. Se deduce, por consiguiente, que las condiciones paleoambientales eran bastante similares en ambos depósitos. La existencia en las facies siliciclásticas de los rellenos de contactos netos y de sedimentación gradada indica un depósito rápido en aguas someras.

3) Los carbonatos con evidencias de bioturbación y otros rasgos edáficos indican depósitos que sufrieron emersión después de la sedimentación en un sistema lacustre donde se desarrollaron carbonatos palustres. Sin embargo, los carbonatos bioclásticos con ostrácodos, carofitas diatomeas y gasterópodos se consideran ligados a depósitos lacustres de agua dulce de mayor profundidad relativa. Los resultados obtenidos del análisis isotópico (^{13}C y ^{18}O) de los carbonatos de la Uni-

dad III y de los rellenos ponen de manifiesto algunas diferencias significativas que se relacionan con las variaciones en la salinidad y productividad orgánica de las aguas en las que se formaron los carbonatos, observándose la menor variabilidad en los rellenos, lo que se interpreta como una mayor homogeneidad en sus condiciones de formación.

REFERENCIAS

- Morales, J., Capitán, J., Calvo, J.P. y Sesé, C. (1992). *Geogaceta*, 12, 77-80.
- Pozo, M., Calvo, J.P., Morales, J., Silva, P.G., Pelaez-Campanes, P. y Nieto, M. (2003a). 3rd International Limnogeology Congress. (Tucson-USA). Abstracts Volume, 220-221.
- Pozo, M., Casas, J., Calvo, J.P., Medina, J.A., y Martín Rubí, J.A. (2003b)
- XXIII^a Reunión de la SEM. El Puerto de Santa María (Cádiz). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. 26-A. 47-48.

Las arcillas de la comarca de Valentín (Murcia).

I. Características generales

R. ARANA, M^a.S. MILÁ OTERO

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia. 30100-Espinardo (Murcia)

INTRODUCCIÓN

La comarca de Valentín agrupa a una veintena de pequeñas empresas dedicadas a elaborar cerámica de alta calidad, con un merecido prestigio nacional e internacional. La materia prima está formada por margas arcillosas y arcillas con intercalaciones de calizas detríticas y abundante microfauna (globigerinas, rotalíporas, patellinas, globigerinoides, etc.) del Albiense superior, perteneciente al Prebético meridional. Se extiende ampliamente desde Valentín a la Sierra de la Puerta, en la que existen importantes explotaciones de rocas ornamentales.

MATERIALES

Se ha efectuado un muestreo representativo de unas 30 muestras de arcillas, margas arcillosas y calizas detríticas en una amplia zona de esta comarca para su estudio químico, difractométrico y óptico. Asimismo y con objeto de tener datos complementarios sobre la zona de trabajo, se ha realizado un estudio geológico del área de Valentín con cartografía a escala 1:25.000.

EXPERIMENTAL

Tras un rodaje inicial de todas las muestras mediante difracción de polvo, en una primera fase se ha procedido a la extracción de la fracción arcilla y a la preparación de láminas delgadas en las muestras más compactas.

RESULTADOS

Los minerales más comunes de los materiales que sirven de base a la industria cerámica de Valentín son arcillas, cuarzo, calcita, trazas de feldspatos y óxidos y oxihidróxidos de hierro. En varios frentes de explotación se han encontrado abundantes eflorencias blancas constituidas por starkeyita ($\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), (P_2/n), acompañada de pequeñas cantidades de yeso, calcita, cuarzo, moscovita y clorita (Fig. 1).

Esta fase, común entre los productos de alteración supergénica del distrito minero de Mazarrón, aún no había sido descrita en el Prebético.

El estudio de la fracción arcilla revela la presencia de un interstratificado mica-montmorillonita como fase principal, junto a las reflexiones más intensas de caolinita (Fig. 2).

En otras muestras se pone de manifiesto la presencia de esmectitas, caolinita y moscovita como minerales principales de la arcilla. La proporción de filosilicatos en la muestra total raramente supera el 40% ya que el resto está formado por abundante cuarzo y calcita. No obstante, la proporción relativa de estos componentes constituye un excelente material para la industria cerámica de la zona.

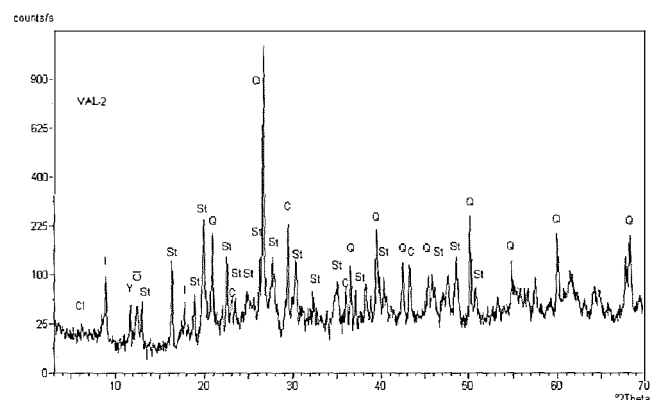


FIGURA 1. Difractograma de polvo de eflorencias blancas. St, starkeyita; Q, cuarzo; C, calcita; Y, yeso; Cl, clorita; I, moscovita.

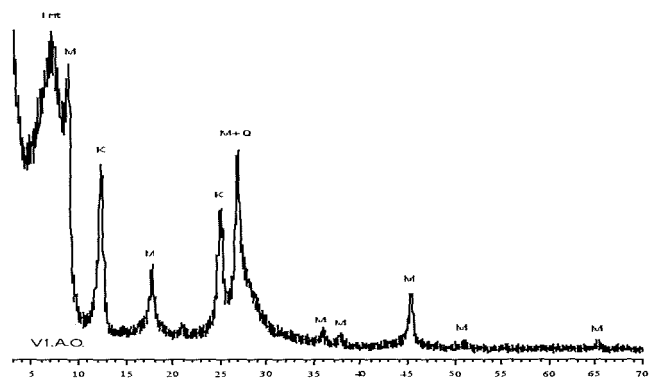


FIGURA 2. Principales fases de la fracción arcilla. Int, interstratificado mica-montmorillonita; K, caolinita; Q, cuarzo; M, moscovita.

CONCLUSIONES

La composición mineralógica encontrada en las muestras de carácter arcilloso de la comarca de Valentín revela una contribución importante de materia-

les carbonatados procedentes en buena parte de la formación del Cenomaniense-Turoniense de la Sierra de la Puerta, así como de una formación de margas y margocalizas de facies "capas rojas", que ocupa todo el Senoniense.

Las arcillas de la comarca de Valentín (Murcia).

II. Estudio térmico y químico

R. ARANA, M^a.S. MILÁ OTERO

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia. 30100-Espinardo (Murcia)

INTRODUCCIÓN

Tras una caracterización mineralógica de unas 30 muestras de la comarca de Valentín, se ha procedido a su estudio químico y al análisis del comportamiento térmico de dos muestras de barro cocido para conocer las principales fases que aparecen al calentar a 1.000°C (la misma temperatura del proceso industrial) durante un tiempo variable entre 5, 6, 7, 8, 24, 48 y 72 horas. Se han preparado dos tipos de cerámica cocida, una de elaboración tradicional y otra de elaboración industrial con probetas de aproximadamente 10 cm de largo x 2 de ancho. Se ha utilizado un espectrofotómetro Philips Magic PRO con tubo de Rh de 4 kW y pastillas obtenidas con una prensa Herzog. Para el estudio térmico se ha usado un horno eléctrico Nabertherm 30-3000°C con controlador P 320. La composición mineralógica se ha llevado a cabo por el método de polvo con un difractor Philips X'Pert.

ESTUDIO QUÍMICO

Se ha llevado a cabo sobre una veintena de muestras cuya mineralogía difiere desde el punto de vista cualitativo aunque presentan las mismas fases. Se han determinado SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, MnO, ZnO, SrO, BaO, SO₃, Y₂O₃, Cl, Rb y la pérdida al fuego (L.O.I), tal como se recoge en la Tabla I.

RESULTADOS

Los minerales más comunes de los materiales que sirven de base a la industria cerámica de Valentín (margas arcillosas y margocalizas) son arcillas, cuarzo, calcita, trazas de feldspatos, y óxidos y oxihidróxidos de hierro. La fracción arcilla está formada por un interestratificado mica-montmorillonita como fase principal, junto a las reflexiones más intensas de caolinita. En otras

TABLA I. Componentes mayoritarios y minoritarios en materias primas de la industria cerámica

Muestra	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	ZnO	SrO	BaO	SO ₃	L.O.I.
Rubio3	47.27	0.66	15.28	5.422	1.947	24.64	0.64	2.34	0.06	0.035	0.01	0.17	0.076	0.565	0.7323
Rubio4	47.046	0.648	15.578	5.236	1.996	24.995	0.701	2.461	0.070	0.025	0.010	0.162	0.064	0.246	0.663
Val-1	57.178	0.839	18.924	4.651	1.754	3.900	0.629	3.256	0.038	0.016	0.011	0.059	-	0.432	8.100
Val-3	29.741	0.443	10.345	3.339	1.590	27.237	0.353	1.442	0.061	0.030	0.009	0.062	-	0.188	24.901
Val-4	56.367	0.817	16.903	12.331	1.531	0.526	0.890	2.942	0.043	0.018	0.109	0.012	0.056	0.587	6..3.93
Val-5	27.524	0.373	9.042	4.180	2.479	26.308	0.283	1.345	0.052	0.028	0.004	0.053	-	0.103	28.111
Val-6	54.239	0.780	17.983	5.144	1.813	5.516	0.553	3.041	0.073	0.021	0.009	0.068	0.069	0.954	9.605
Val-7	15.308	0.238	4.921	2.689	1.001	40.626	0.210	0.813	0.044	0.025	0.002	0.073	0.043	0.122	33.796
Val-8	40.238	0.526	12.477	3.571	1.654	19.321	0.357	1.928	0.047	0.033	0.007	0.042	0.042	0.070	19.494
Val-9	41.536	0.575	12.728	3.408	1.433	18.407	0.565	1.990	0.042	0.023	0.006	0.052	0.069	0.258	18.725
Val-10	50.563	0.756	16.514	4.699	1.628	9.865	0.448	2.603	0.050	0.021	0.009	0.056	0.052	0.230	12.323
Val-12	52.255	0.772	18.037	5.354	1.590	7.923	0.386	3.051	0.056	0.027	0.012	0.054	0.072	0.159	10.118
Val-13	49.782	0.735	16.505	4.907	1.664	9.722	0.495	2.614	0.066	0.017	0.009	0.055	0.043	0.429	12.758
Val-14	44.712	0.685	14.909	7.353	1.338	12.994	0.352	2.280	0.061	0.027	0.006	0.095	0.055	0.076	15.003
Val-15	28.881	0.467	9.059	3.390	1.766	27.553	0.139	1.563	-	0.049	0.006	0.052	0.053	0.093	26.855
Val-16	18.766	0.271	7.507	1.729	0.947	35.787	0.171	0.938	0.044	-	0.005	0.097	0.041	0.451	33.201
Val-17	31.104	0.402	11.369	2.721	1.448	25.184	0.321	1.516	0.042	0.014	0.008	0.081	0.038	1.842	23.830
Val-18	15.106	0.214	4.537	1.590	1.327	40.088	0.101	0.553	0.051	0.020	0.003	0.122	0.044	0.135	36.086
Val-19	14.938	0.205	5.036	1.505	1.331	40.779	0.290	0.487	0.048	-	0.004	0.132	-	0.162	34.963
Val-20	15.991	0.209	4.635	1.700	1.832	39.445	0.116	0.611	0.056	0.020	0.003	0.122	0.054	0.118	35.050
Val-21	65.169	0.894	12.911	5.257	2.949	2.175	0.704	2.459	0.150	0.031	0.007	0.031	0.117	0.136	6.718
Val-22	34.069	0.469	12.186	3.391	1.316	22.834	0.245	1.710	0.113	0.021	0.009	0.219	0.055	0.987	22.352
Val-2	31.206	0.465	10.866	3.356	6.973	5.939	0.747	1.828	0.048	0.016	0.006	0.029	0.030	12.775	25.265
Val-11	21.590	0.281	7.850	2.165	10.047	3.851	0.758	1.150	0.024	0.010	0.003	0.033	0.027	17.515	34.232

Otros componentes identificados en el estudio por FRX son Cl (0.012-0.0317 %), Y₂O₃ (0.01-0.09 %), NiO (0.01-0.019 %), Rb (0.003-0.02 %) y BaO (0.017-0.07 %).

muestras se pone de manifiesto la presencia de esmectitas, caolinita, clorita y moscovita como componentes principales de la arcilla.

Durante el calentamiento a 1000°C se producen una serie de cambios de fases que varían según el tiempo de cocción. Con el estudio difractométrico se puede analizar la evolución de la materia prima con el tiempo. En la primera cocción a 5 horas, desaparecen calcita, micas y clorita y al enfriar se observa la presencia de gehlenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), wollastonita (CaSiO_3), diópsido, cuarzo, albita y hematites. Al aumentar el tiempo de cocción se comprueba un aumento de gehlenita, piroxeno y feldspato, así como un leve descenso de cuarzo, aunque esta fase es siempre mayoritaria en los diagramas, seguida de gehlenita. En las cocciones realizadas a 24, 48 y 72 horas, el piroxeno va aumentando su concentración llegando a ser la fase mayoritaria, junto a gehlenita, mientras que al-

bita y cuarzo reducen su concentración apreciablemente (Fig. 1). Por otra parte, no se han observado diferencias significativas en la composición del material cerámico obtenido por métodos tradicionales o industriales.

El quimismo de las muestras empleadas en la elaboración del barro cocido refleja una herencia importante de los nutrientes del área fuente en los componentes minoritarios, procedentes del arrastre de materiales prebéticos inferiores. El análisis del dendrograma correspondiente muestra claramente dos grupos de muestras según el contenido en cuarzo, calcita y filosilicatos, con oscilaciones significativas en la proporción de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 y CaO . No obstante, la materia prima empleada en la preparación del barro cocido presenta una composición apta para obtener un producto de elevada calidad, por lo que no requiere tratamientos previos de concentración.

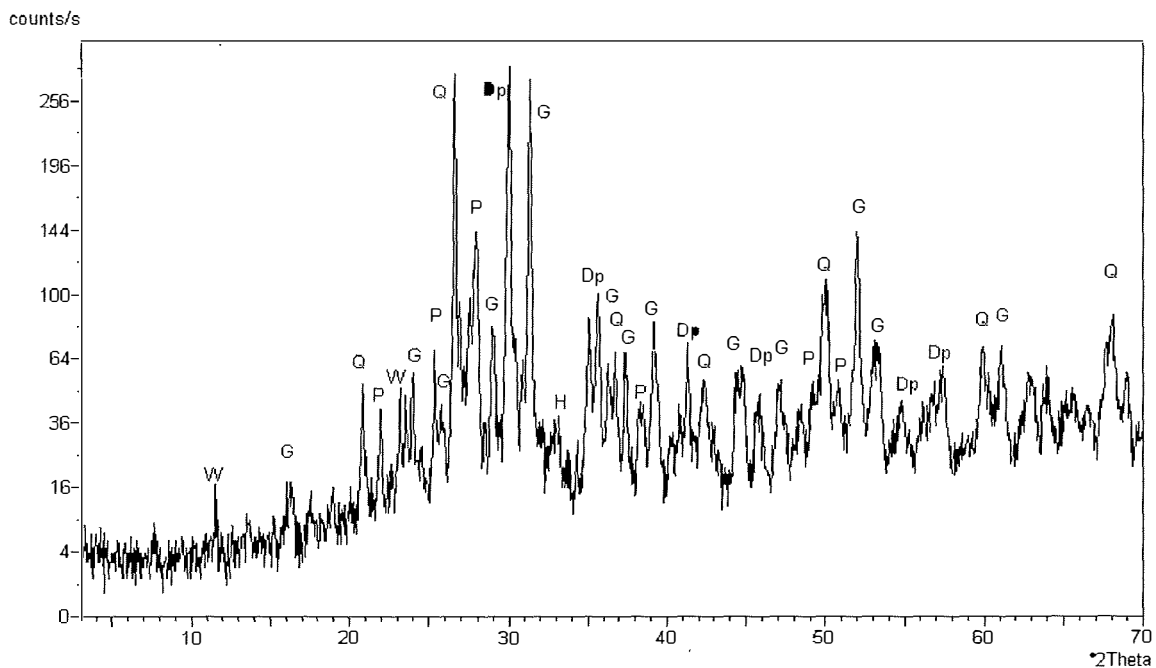


FIGURA 1. Diffractograma de polvo de la materia prima cocida durante 72 horas donde se observan las reflexiones correspondientes a cuarzo (Q), gehlenita (G), diópsido (Dp), albita (P), hematites (H) y wollastonita (W).

La sudoita en la transición Complejo Maláguide-Complejo Alpujárride: estudio mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión

MARÍA DOLORES RUIZ CRUZ (1), CARLOS SANZ DE GALDEANO (2), P. RODRÍGUEZ JIMÉNEZ (1)

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

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra. CSIC-Universidad de Granada. Facultad de Ciencias. 18071-Granada

INTRODUCCIÓN

En la Cordillera Bética, la sudoita se ha identificado en rocas triásicas del Complejo Maláguide (Abad *et al.*, 2003) y en rocas triásicas de unidades intermedias Maláguide-Alpujárride (Lázaro *et al.*, 2003). En este último tipo de secuencias la sudoita es frecuente en rocas de grano fino (lutitas rojas típicas del Complejo Maláguide y filitas azules, típicas del Complejo Alpujárride) y más escasa en rocas de granulometría gruesa. En este trabajo se pone de manifiesto la existencia de una amplia gama de composiciones químicas en la sudoita, que no había sido previamente descrita, así como la presencia de una serie de estructuras interestratificadas con sudoita.

MUESTRAS Y METODOLOGÍA

Las muestras estudiadas proceden de dos secuencias (Diezma y El Molinillo) de la zona de Sierra Arana (Lázaro *et al.*, 2003). A partir de un estudio previo de 77 muestras, se seleccionaron tres de ellas (Tabla I), con diferente litología y asociaciones mineralógicas, para un estudio detallado mediante difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM/AEM). El estudio por XRD se realizó con un equipo Siemens D-5000, con radiación CuK α , a 35 mA y 40 kV (Universidad de Málaga). El estudio mediante TEM/AEM se realizó con un equipo Philips CM-20 (CIC, Universidad de Granada) y un equipo Jeol 2000 FX (Universidad Complutense).

RESULTADOS

El índice de Kübler de las ilitas indica, para las muestras CL-64 y CL-34, una diagénesis profunda y, para la muestra CL-26, la anquizona. Los datos de XRD revelan, además, algunas diferencias significativas entre las sudoitas de las tres muestras. Así, la cristalinidad de la sudoita (anchura de la reflexión a 7 Å) es alta en la muestra CL-26 y desciende considerablemente en las muestras CL-34 y CL-64. Igualmente, el parámetro *b*,

varía entre 9.055 Å (muestra CL-26) y 9.101 Å muestra (CL-34). En la muestra CL-64 la reflexión 060 forma una banda entre 9.06 y 9.10 Å. Estos datos sugieren un contenido en Fe variable de unas muestras a otras, y un cambio simultáneo en el grado de orden de la sudoita.

TABLA I. Litología, mineralogía y parámetros cristaloquímicos de la sudoita

Muestra	Litología	Asociación mineralógica	KI	parámetro b (Å)
CL-64	Conglomerado	Ilita+dickita+sudoita	0.48	9.060-9.100
CL-34	Arenisca	Ilita+pirofilita+sudoita	0.42	9.101
CL-26	Lutita	Ilita+Na-K-ilita+sudoita	0.39	9.055

La observación mediante TEM pone de manifiesto que, en la muestra lutítica, la sudoita forma paquetes bien desarrollados con periodicidades uniformes de 14 Å. Los diagramas de difracción de electrones revelan la presencia de politipos ordenados de 1 y 2 láminas. Los datos químicos de la sudoita son homogéneos, con una composición media (Al_{2.95}Fe³⁺_{0.15}Fe²⁺_{0.10}Mg_{1.70})(Si_{3.10}Al_{0.90})O₁₀(OH)₈, similar a la de las sudoitas descritas en la literatura (Billault *et al.*, 2002).

En las muestras CL-34 y CL-36, los paquetes "sudoíticos" muestran una gran variedad de estructuras. Las imágenes con periodicidad regular de 14 Å son relativamente escasas y los diagramas de difracción de electrones revelan la presencia de abundante desorden. Los datos químicos de la sudoita en la muestra CL-34 indican una composición con altos contenidos en Fe, siendo la fórmula media (Al_{1.98}Fe³⁺_{0.95}Fe²⁺_{0.64}Mg_{1.37})(Si_{3.20}Al_{0.80})O₁₀(OH)₈. En la muestra CL-64, la sudoita muestra composiciones intermedias entre éstas. En estas muestras, algunos cristales muestran desviaciones químicas significativas respecto de los paquetes de sudoita, asociadas con la presencia de diversos tipos de interestratificaciones:

1. El aumento en Al y el descenso paralelo en Fe+Mg reflejan, en la muestra CL-64, la presencia de interestratificaciones dickita/sudoita, en las que localmente se observan periodicidades de 56 Å.
2. El aumento del contenido en K+Na refleja, en las tres muestras, la presencia de láminas de ilita in-

terestratificadas en la sudoita. Estas estructuras son del tipo 1:1 y 1:2 en la muestra CL-34.

3. El aumento del contenido en Si refleja, en el caso de la muestra CL-34, la presencia de interestratificaciones 1:1 y 1:2 pirofilita/sudoita.

CONCLUSIONES

Este estudio ha permitido la identificación de un amplio rango composicional en la sudoita, entre la típica sudoita magnesiana, y términos ricos en Fe (hasta 2 *apfu*). Estas diferencias químicas vienen acompañadas por diferencias estructurales, incluyendo el valor del parámetro b y el grado de orden, muy superior en las sudoitas magnesianas. Estos resultados sugieren la existencia de un solución sólida completa entre sudoita magnesiana y sudoita férrico-ferrosa.

La presencia de interestratificaciones dickita/sudoita indica que en la dickita fue el precursor de la sudoita. La presencia de interestratificados ilita/sudoita y pirofilita/sudoita, probablemente metastables, sugieren

que tuvieron lugar dos tipos de reacciones paralelas: (1) dickita + K + Fe + Mg + H₂O \rightleftharpoons sudoita + ilita + SiO₂ y (2) dickita + Fe + Mg + H₂O \rightleftharpoons sudoita + pirofilita. La composición de la sudoita fue controlada, probablemente, por la mineralogía inicial, especialmente por la disponibilidad de Mg.

REFERENCIAS

- Abad, I., Nieto, F., Peacor, D.R. y Vellilla, N. (2003). Prograde and retrograde diagenetic and metamorphic evolution in metapelitic rocks of Sierra Espuña (Spain). *Clay Miner*, 38, 1-23.
- Billault, V., Beaufort, D., Patrier, P. y Petit, S. (2002). Crystal chemistry of Fe-sudoites from uranium deposits in the Athabasca basin (Saskatchewan, Canada). *Clays Clay Miner*, 50, 70-81.
- Lázaro, C., Ruiz Cruz, M.D. y Sanz de Galdeano, C. (2003) Características metamórficas del Triásico Maláguide en las unidades intermedias del sector de Diezma (Sierra Arana, Cordillera Bética). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 26 (en prensa).

Estudio de la materia orgánica asociada a depositos peridiapíricos de Zn-Pb de la cuenca Vasco-Cantábrica

J. PERONA (1), J.R. DISNAR (2), F. LAGGOUN-DÉFARGE (2), Á. CANALS (3)

(1) Dpto. de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Barcelona. 08193 Bellaterra (Barcelona)

(2) Institut des Sciences de la Terre d'Orléans. Bâtiment de Géosciences, BP 6759, F 45067 Orléans Cedex 2.

(3) Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales. Facultad de Geología. Universidad de Barcelona. C/ Martí i Franqués s/n. 08028 Barcelona

En la cuenca Vasco-Cantábrica se encuentran una serie de mineralizaciones de Zn y Pb, asociadas a estructuras diapíricas, con un gran interés metalogénico, no sólo por su potencial sino también por su posible relación con las mineralizaciones de tipo MVT en la misma cuenca, de mayor importancia económica (Reocín, Txomin...). De acuerdo con los trabajos realizados hasta la fecha la deposición de los sulfuros fue causada por la mezcla entre dos tipos de soluciones que tendrían una salinidad y relaciones de halógenos distintas, en un rango de temperaturas entre 150 y 280°C (Perona et al., 2003). Uno de los fluidos implicados en la mezcla lixivió evaporitas de los diapiros, incorporando azufre a partir de la reducción de sulfato evaporítico (Grandia et al., 2003a). En algunos de estos depósitos, al igual que en otros tipo MVT de la Península (Grandia et al., 2003b), se ha puesto de manifiesto la presencia de materia orgánica, en forma de impregnaciones bituminosas en la roca encajante, así como hidrocarburos en el interior de las inclusiones fluidas. Dado que la materia orgánica puede jugar un papel importante en la génesis

de los depósitos minerales, su análisis representa un complemento a los estudios metalogénicos tradicionales (Disnar y Sureau, 1990; Leventhal y Giordano, 2000).

Este trabajo representa un estudio preliminar de la materia orgánica presente en los depósitos asociados a las estructuras diapíricas de la Cuenca Vasco-Cantábrica. A partir de la caracterización por métodos ópticos se ha determinado la distribución de la misma, su relación textural con la mineralización y su grado de maduración a partir de su reflectancia.

También se han realizado análisis de pirólisis Rock-Eval (Espitalié et al., 1986), con los que se ha determinado el contenido total de carbono (TOC), la temperatura en la que se produce la máxima liberación de hidrocarburos durante la pirólisis de la muestra (Tmax), así como el índice de hidrogeno (HI) y el de oxígeno (OI). Las muestras analizadas provienen tanto de muestras de sondeos como de afloramiento y escombreras.

Los resultados obtenidos han permitido determinar que la materia orgánica presente consiste en bitúmenes

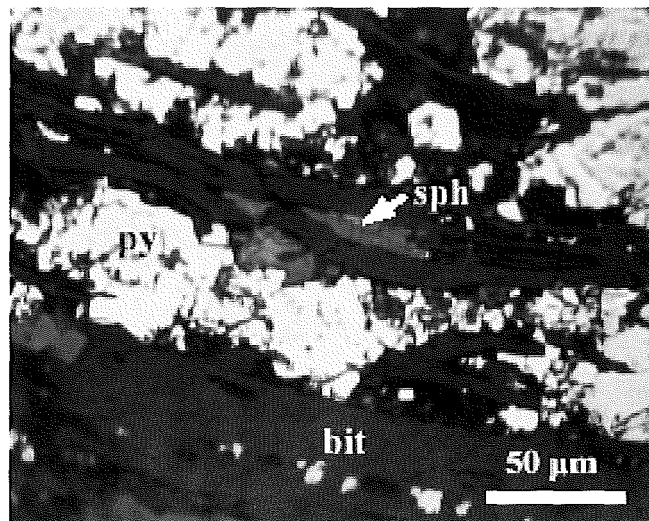
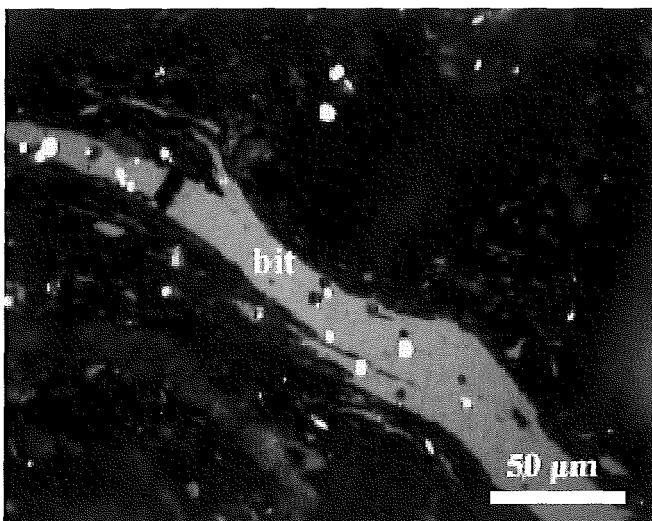


FIGURA 1. Bitumen sólido (bit) mostrando textura fluidal, lo que parece indicar un comportamiento líquido antes de su solidificación

FIGURA 2. Vesícula de desgasificación en bitumen (bit), deformada y rellena de calcita (sph). Observar la abundante pirita (py) asociada.

sólidos originados a partir de hidrocarburos líquidos, como lo evidencian las texturas fluidales observadas (Fig. 1). Su solidificación habría tenido lugar antes o durante la formación de los depósitos de Zn-Pb, como sugieren las fracturas y vesículas rellenas de sulfuros, sulfatos y carbonatos (Fig. 2). La madurez de las muestras, deducida a partir de la medida de la reflectancia y de los datos de Rock-Eval, varía considerablemente de una localidad a otra, desde el inicio de la catagénesis hasta el final de la metagénesis, rango demasiado amplio para suponer que se trata de maduración por simple enterramiento regional. La correlación positiva entre el grado de madurez en los bitúmenes y la temperatura de homogenización (Th) de las inclusiones fluidas en las mineralizaciones sugiere que la maduración fue causada por anomalías térmicas locales relacionadas con la circulación de fluidos calientes. Un estudio detallado de la geoquímica orgánica de los bitúmenes podría aportar datos sobre el papel (activo o pasivo) que puede haber jugado el bitumen en la génesis de los depósitos estudiados, así como el origen de la materia orgánica.

REFERENCIAS

- Disnar, J.R. and Sureau, J.F. (1990): Organic matter in ore genesis: Progress and perspectives. *Org. Geochem.*, 16, 577-599.
- Espitalié, J.; Deroo, G. et Marquis, F. (1986): La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Institut Français du Pétrole, 69 pp.
- Grandia, F.; Canals, A.; Cardellach, E.; Banks, D. and Perona, J. (2003a): Origin of oreforming brines in sediment-hosted Zn-Pb deposits of the Basque-Cantabrian basin, Northern Spain., *Econ. Geol.*, 98, 1397-1412.
- Grandia, F.; Cardellach, E.; Canals, A. and Banks, D. (2003b): Geochemistry of the fluids related to the epigenetic carbonate-hosted Zn-Pb deposits in the Maestrat basin (Eastern Spain): fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidence., *Econ. Geol.*, 85, 933-954.
- Leventhal, J.S. and Giordano, T.H. (2000): The nature and roles of organic matter associated with ores and ore-forming systems: an introduction. *Reviews in Econ. Geol.*, 9, 1-25.
- Perona, J.; Maestro, E.; Grandia, F.; Canals, A.; Corbella, M. and Cardellach, E. (2003): Sandstone-hosted Zn-Pb deposits around salt diapirs in the Basque-Cantabrian Basin, Northern Spain. In: "Mineral Exploration and sustainable development", D.G. Eliopoulos, et al., eds. Millpress, Rotterdam, 709-712

Caracterización de los materiales utilizados en la industria ladrillera andaluza

I. GONZÁLEZ, P. APARICIO, A. MIRAS, E. GALÁN

Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. C/ Prof. García González nº 1. 41012-Sevilla. igonza@us.es; paparicio@us.es; amiras@us.es; egalan@us.es

INTRODUCCIÓN

La industria ladrillera es el sector cerámico de mayor interés en la Comunidad Autónoma Andaluza con más de 100 empresas dedicadas a la fabricación de materiales de construcción. Los principales núcleos de producción están en las provincias de Jaén, Sevilla y Córdoba. Se fabrican productos cerámicos con materias primas de distinta composición mineralógica y por tanto con distinto comportamiento de moldeo, secado y cocción. Estas diferencias influyen en el tipo y la calidad del producto acabado, pudiéndose mejorar en muchos casos con un buen conocimiento de las materias primas, para adecuarlo a un mercado cada vez más exigente.

Por ello el objetivo de este trabajo ha estado dirigido en una primera fase a caracterizar los materiales utilizados en las industrias con mayor producción cerámica en Andalucía, para poder valorar en un futuro la aptitud cerámica de estas materias primas a los productos que se están fabricando.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se han estudiado 49 empresas cerámicas que fabrican ladrillos huecos y macizos, ladrillos caravista, termoarcillas, bovedillas, tejas, losetas y klinkers, y cuecen sus productos en hornos tipo Hoffman o Túnel a temperaturas entre los 850° y los 1100°C. Estas fábricas utilizan las materias primas de canteras cercanas "todo uno", y en algunos casos realizan mezclas entre los distintos barros y/o con arcillas especiales.

Se han tomado 226 muestras que corresponden a: 1) barros utilizados tanto de stock, como de cantera, 2) muestras de galletera, y c) productos cerámicos. Las materias primas pertenecen a sedimentos margosos y arcillosos de origen marino depositados durante el inicio del Mioceno, excepto algunos barros rojos triásicos de la facies Keuper en el área de Bailén, y pizarras aluminicas de Zarza de Alange (Ciudad Real), usados en el área de Bailén.

Se ha realizado una caracterización mineralógica por Difracción de Rayos X, método de polvo desorientado para la muestra total y técnica de agregado orientado para la fracción <math> < 2\mu\text{m}</math>, con tratamientos habituales en condiciones estandar, para la identificación de filosilicatos. En 74 muestras seleccionadas, se efectuó el análisis químico de elementos mayoritarios mediante ICP.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

1. Caracterización química y mineralógica de barros y galleteras

La composición mineralógica de los materiales utilizados en las principales empresas ladrilleras andaluzas es muy variada. En **Almería** se distinguen los barros de Abla en los que los carbonatos están prácticamente ausentes y los de Sorbas con una proporción equilibrada en carbonatos, cuarzo y filosilicatos. Los resultados del análisis químico son coherentes con los datos comentados anteriormente. En efecto los porcentajes en CaO son menores del 3% para las muestras de Abla y del orden del 15% en el resto. Los contenidos en Fe_2O_3 son del orden del 5% en todas las muestras. Los de la provincia de **Cádiz** están constituidos por filosilicatos (esmectitas mayoritarias excepto en San Roque) y carbonatos, con cuarzo menor del 25%. Los barros de la zona de Aguilar (**Córdoba**) tienen una composición mineralógica similar, con cuarzo (<math> < 20\%</math>), carbonatos (>30%), y más del 40% de filosilicatos (esmectitas 85% en el barro "rubio" o illita, 60%, en el barro "negro"). Los de la zona de Puente Genil presentan en su composición halita y yeso. Los contenidos en óxidos de hierro son en todos los casos menores del 5%.

Las muestras de la provincia de **Granada** tienen una mineralogía de filosilicatos (30-48%) y cuarzo (20-50%) como mayoritarios, y calcita en porcentajes menores del 15%. A destacar la presencia de dolomita, halita, yeso y hematites. La mineralogía de la fracción fina tiene illita como mineral mayoritario, y esmectitas, con paragonita, clorita y caolinita en menores proporciones. Ligera-mente distinta es la mineralogía de las muestras utilizadas en Guadix, con altos contenidos en cuarzo y en paragonita (hasta el 30% en la fracción fina). Los resultados del análisis químico también ponen de manifiesto estas diferencias pudiendo llegar a un 60% de sílice en las muestras de Guadix, y el contenido en óxido de magnesio de 4.45 en las muestras ricas en dolomita. Los contenidos en óxidos de hierro son bastante altos, pueden llegar al 7%.

En la provincia de **Huelva** se fabrican losetas planas con un barro único que tiene proporciones similares de cuarzo, calcita y filosilicatos. En **Jaén**, se utilizan mezclas de varios barros (rojo, blanco, negro y rubio), por lo que la composición mineralógica es muy variable tanto en la

composición global como en la fracción menor de 2 micras. El cuarzo está en proporciones comprendidas entre 10-50%, calcita 0-40%, dolomita, y filosilicatos 30-80%. La illita entre 10% - 100%, esmectitas 0-90% y caolinita <10%. Estas diferencias comentadas, siguen poniéndose de manifiesto en los datos de análisis químico, por ejemplo los barrojos sin contenido en calcita tienen porcentajes menores del 1.5% en óxido de calcio, y altos contenidos en óxido de potasio por la presencia mayoritaria de mica en la fracción fina, y de óxidos de hierro. Los barrojos blancos tienen alto contenido en óxido de calcio y bajo contenido en óxidos de hierro. Las muestras de la provincia de Málaga tienen alto contenido en filosilicatos (50%) y de carbonatos (~30%), con esmectita como mineral de la arcilla mayoritario. En Sevilla se utilizan barrojos con altos contenidos en carbonatos (calcita 30% y dolomita >5%), cuarzo (28-40%) y filosilicatos (30% con Sm>I). Los valores de óxidos de hierro son bajos, menores del 3,8%, y se mantienen en los análisis químicos las diferencias apuntadas en la composición mineralógica.

2. Caracterización de los productos cocidos

En la mineralogía de los productos cocidos (Tabla I) predomina el cuarzo y las plagioclasas cálcicas, siendo también frecuentes gehelenita, diópsido y hematites. En algunas muestras aparecen otras nuevas fases minerales como wollastonita y mullita, en función de la mineralogía de las materias primas y de la temperatura de cocción.

TABLA I.

Tipo de producto	Fases Minerales	T °
Ladrillos huecos	Cuarzo>Plagioclasas cálcicas >Diópsido>Gehelenita >Hematites = Mica	850°C
Ladrillos caravista	Cuarzo>Wollastonita>Plagioclasas Cálcicas >Gehelenita>Moscovita	900°-970°C
Termoarcilla	Cuarzo>Gehelenita>Diópsido>Wollastonita>Kylchoanita>Hematites	>900°C
Klinker	Cuarzo>Hematites>Mullita	1100°C

3. Discusión y conclusiones

Las materias primas utilizadas tienen composiciones muy diferentes y no siempre son las idóneas para los productos que fabrican. Para **ladrillos huecos** la mayoría de las fábricas no tienen problemas (excepto en Abla y Guadix), dado el amplio rango de composición con la que se pueden fabricar estos ladrillos. La composición utilizada para **ladrillos caravista** es correcta en todas las fábricas en las que actualmente se están fabricando.

La composición usada en la fabricación de **bovedillas** está en torno al 30% en cuarzo, 50% de filosilicatos y 20% en carbonatos. En Málaga este tipo de producto se hace con una composición diferente, filosilicatos (20%) y carbonatos (40%). Las **termoarcillas** también cubren un rango amplio de composición mineralógica, y los productos realizados son de buena calidad. Las **losetas** se fabrican con proporciones semejantes de cuarzo, filosilicatos y carbonatos, y los **klinkers** se caracterizan por tener sólo trazas de carbonatos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado parcialmente mediante convenio con la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y por el Grupo RNM135 del Plan Andaluz de Investigación.

Relaciones entre morfología y composición en los cristales de la solución sólida $(\text{Ba,Sr})\text{SO}_4$

N. SÁNCHEZ-PASTOR, C.M. PINA, LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ

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

Mediante el análisis químico e isotópico de cristales naturales de la solución sólida $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ es posible inferir la evolución de la composición global del agua del mar o la procedencia y naturaleza de algunos fluidos hidrotermales (Kastner, 1999). Sin embargo, para que los análisis químicos proporcionen información relevante es preciso determinar previamente el origen biogénico o autigénico de los cristales (Reesman, 1968, Whitford et al., 1992). Para ello, con frecuencia se utilizan criterios basados en la morfología de los cristales.

Por otro lado, diversos organismos emplean distintos términos de la solución sólida $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ (generalmente próximos a los extremos puros) como material de construcción de partes duras. Se puede citar el caso de los exoesqueletos construidos por los acantáridos,

que son un ejemplo de la sofisticación de los procesos de cristalización biológicamente controlados.

Parece por tanto claro que un mejor conocimiento de las relaciones entre la composición y el hábito de los cristales de la solución sólida $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ es interesante para futuras investigaciones en geoquímica de aguas y biomineralización.

En esta comunicación presentamos un estudio experimental en el que la evolución morfológica de cristales $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ se ha correlacionado con la evolución de su contenido en Ba y Sr durante el proceso de crecimiento. Los cristales han sido crecidos en un sistema difusión-reacción en el que la relación Ba/Sr en el medio evoluciona en el tiempo y el espacio como consecuencia del proceso de difusión y del consumo iónico debido al propio

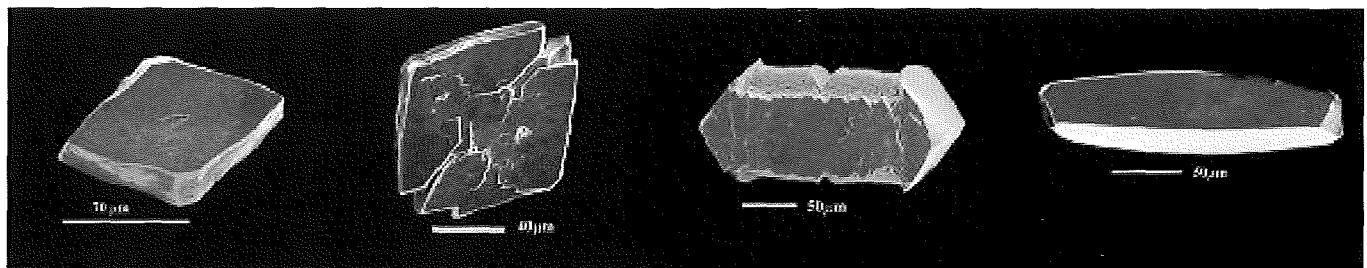


FIGURA 1. Secuencia de cristales de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ mostrando una evolución morfológica relacionada con un incremento en su contenido en Sr, que aumenta de izquierda a derecha.

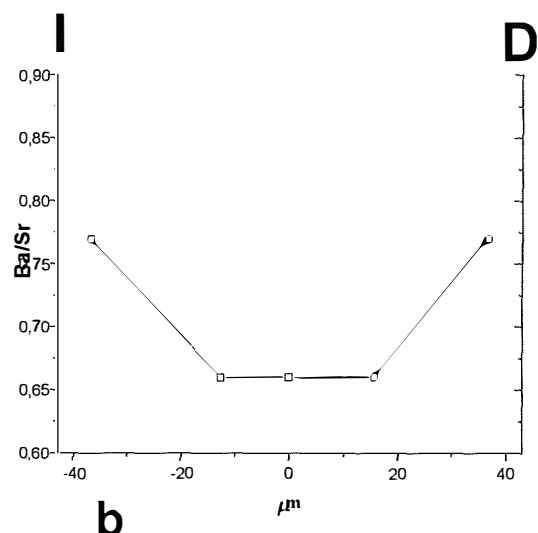
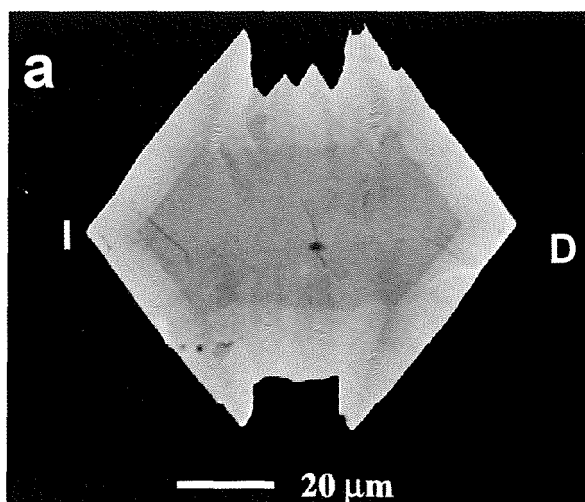


FIGURA 2. (a) Sección pulida de un cristal de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ mostrando la evolución de sus morfologías internas (b) Perfil de composición obtenido mediante análisis de microsonda electrónica. Obsérvese que la morfología interna que constituye el núcleo del cristal (gris más oscuro) tiene una relación Ba/Sr constante y esta definida por las formas $\{100\}$, $\{210\}$ y $\{011\}$. A medida que el cristal se enriquece en Ba la morfología característica de la barita, definida por las formas $\{001\}$ y $\{210\}$, se va "recuperando" progresivamente.

crecimiento. La evolución espacial de la relación Ba/Sr a lo largo del medio de crecimiento conduce a una secuencia característica de morfologías cristalinas (Fig. 1).

Simultáneamente, la evolución temporal de dicha relación en cada uno de los cristales a lo largo del crecimiento se refleja en la variación de sus morfologías internas (Fig. 2).

REFERENCIAS

- Kastner, M. (1999). Proc. Nation. Acad. Sc. USA 96(7), 3380-3387.
- Reesman, R.H. (1968). Econ. Geol. 63: 731-736.
- Whitford, D.J.; Kursch, M.J. and Solomon, M. (1992). Econ. Geol. 87, 953-959.

Modificaciones inducidas en la deshidroxilación de dickita por la intercalación de hidracina

F. FRANCO Y M.D. RUIZ CRUZ

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

INTRODUCCIÓN

El proceso de deshidroxilación de la dickita ha sido estudiado utilizando diferentes técnicas (Stoch, 1984; Frost y Vasallo, 1996) sin embargo hay algunos aspectos de este proceso que no han sido completamente explicados. Algunos trabajos han mostrado que la intercalación de moléculas orgánicas en la estructura de los minerales del grupo de la caolinita modifica notablemente su grado de orden (Franco, 2000). El objetivo de este trabajo es establecer la influencia de estas modificaciones en el proceso de deshidroxilación de la dickita.

MATERIALES

Para realizar este estudio se ha utilizado una muestra de dickita (D) procedente de Tarifa (España) e hidrato de hidracina (Hz). El complejo D-Hz se obtuvo suspendiendo 20 mg de dickita con 5 mL de hidracina. Tras 1 h de reacción, el exceso de Hz se eliminó por evaporación a temperatura ambiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los diagramas de DRX mostraron que la intercalación de Hz en el espacio interlamina de la dickita y su posterior desintercalación, mediante calentamiento a temperaturas crecientes, reduce notablemente el número de láminas de dickita por dominio de difracción (de 73 a 37) y produce un descenso del índice de Hinckley adaptado para la dickita (Brindley et al., 1986) de 2.24 a

1.50, que sugiere un aumento en la proporción de desorden estructural.

La curva de ATD de la dickita natural (Fig. 1a) muestra que el endotérmico correspondiente a la deshidroxilación (427-765°C) resulta del solapamiento de dos efectos endotérmicos centrados a 580 y 657°C. De acuerdo con Frost y Vasallo (1996) y Stoch (1984), el primero de los efectos puede atribuirse a la pérdida de los grupos OH de superficie y el segundo a la pérdida de los grupos OH internos. El análisis de componentes de este endotérmico compuesto muestra que el efecto centrado a 657°C representa la suma de dos picos centrados a 650 y 667°C. Este último endotérmico aún no ha sido interpretado. Por otro lado, la curva de ATD de la dickita desintercalada (Fig. 1b), muestra que el endotérmico correspondiente deshidroxilación presenta notables modificaciones respecto al de la dickita natural. Este endotérmico parece formado por una única banda centrada a 602°C que se extiende desde 425 a 700°C.

La Fig. 2a muestra las bandas correspondientes a las deformaciones de los grupos OH junto con las bandas de vibración de los grupos Si-O del espectro FTIR de la dickita natural. Según Frost (1998), las bandas d_1 , d_2 se deben a las vibraciones de los OH internos y las bandas d_3 , d_4 , d_5 a los OH de superficie. La Fig. 2b muestra que en la primera etapa de la deshidroxilación de la dickita natural, hasta 567°C, la proporción de grupos OH de superficie que se pierden es superior a la de los grupos OH internos. Mientras que en la segunda etapa, a partir de 576°C, la proporción de grupos OH internos perdidos es mayor. Estos resultados apoyan a aquellos presentados por Frost y Vasallo (1996) pero ponen de manifiesto que ambas etapas se hayan solapadas en un amplio rango de temperaturas, tal como muestra la

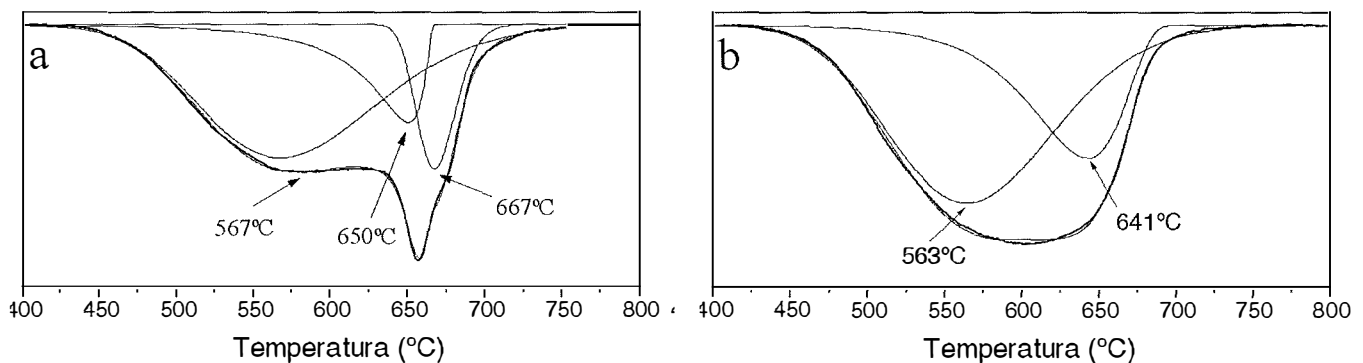


FIGURA 1. Región entre 400 y 800°C de las curvas de ATD de la dickita natural (a) y del complejo D-Hz (b).

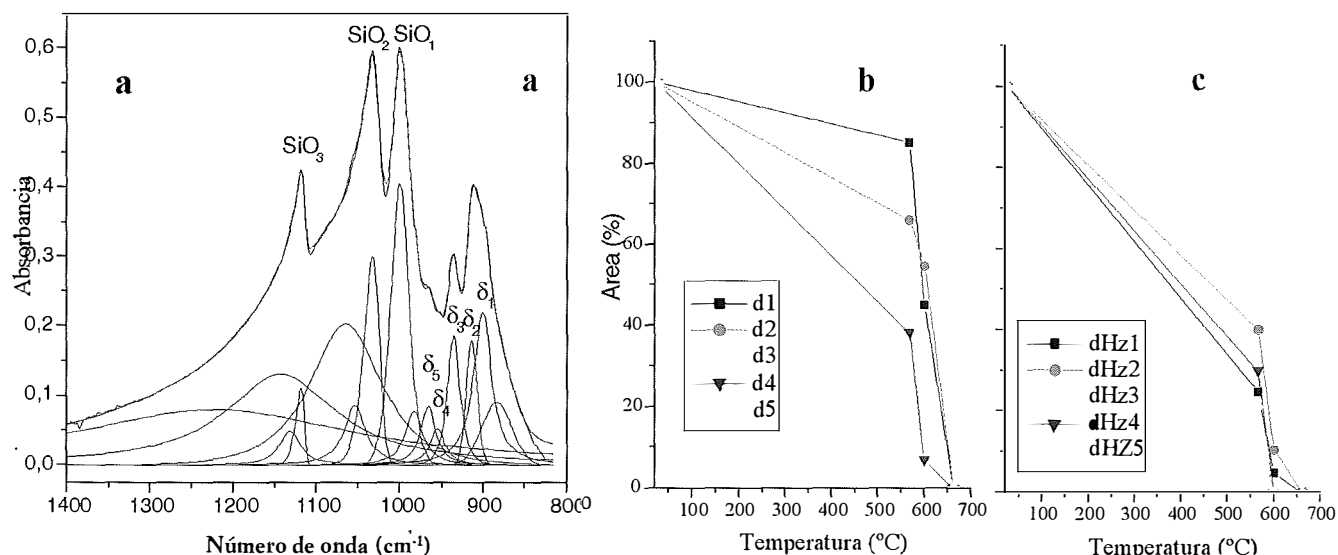


FIGURA 2. Región entre 1400 y 800 cm^{-1} del espectro de FTIR de la dickita sin tratar (a), evolución de las bandas de deformación de los grupos hidroxilo de la dickita natural (b) y de la intercalada con Hz (c).

Fig. 1a. El estudio mediante FTIR de la deshidroxilación de la dickita desintercalada indicó que durante este proceso los grupos OH internos y de superficie se pierden simultáneamente (Fig. 2c), tal como sucede en la deshidroxilación de la caolinita.

Los espectros FTIR de las muestras calentadas a 663°C mostraron la pérdida total de las bandas de tensión y deformación de los grupos OH, sin embargo las curvas de ATD-TG, tras esa temperatura, presentan efectos endotérmicos y pérdidas de masa que deben atribuirse a la eliminación de las moléculas de agua, producto de la deshidroxilación, que han quedado atrapadas en el interior de las partículas de la dickita deshidroxilada, y cuya pérdida puede ser la responsable del efecto endotérmico a 667°C. Este endotérmico no apa-

rece en la curva de ATD de la muestra desintercalada, lo que sugiere que la disminución del espesor de los paquetes de dickita favorece la eliminación de estas moléculas.

REFERENCIAS

- Brindley, G.W. Kao Chich-Chgun, Harrison, J.L. Lipsicas, M.L., Raythata, R (1986) *Clays Clay Miner.*, **34**, 239-249.
- Franco, F. (2000) Tesis Doctoral, Universidad de Málaga. 241 pp. (inédito).
- Frost, R.L. y Vasallo, A.M. (1996) *Clays Clay Miner.*, **44**, 635-651.
- Frost, R.L. (1998) *Clays Clay Miner.*, **46**, 280-289.
- Stoch (1984) *Thermal Anal.*, **29**, 919-929.

Cristalización de soluciones sólidas (CaWO₄-CaMoO₄) a partir de disoluciones acuosas

A. ANDARA (1), A. FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ (2), M. PRIETO (2)

(1) Escuela de Ingeniería Geológica. Universidad de los Andes. 5101A-Mérida (Venezuela)

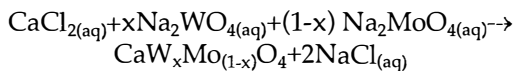
(2) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. 33005-Oviedo (España)

INTRODUCCIÓN

Powellita (CaMoO₄) y scheelita (CaWO₄) forman una solución sólida que es probablemente uno de los ejemplos más sencillos de sustitución aniónica en el mundo mineral. En general se admite que la solución sólida, aunque es completa a temperatura ambiente (Brugger et al., 1998) no es ideal (Kiseleva et al. 1980). Sin embargo, muchos aspectos sobre las propiedades termodinámicas de esta solución sólida y su relación con disoluciones acuosas son aún oscuros. Por ejemplo, existe en la literatura científica cierta polémica sobre la existencia de huecos de miscibilidad que puedan explicar la presencia de zonados oscilatorios como el resultado de un fenómeno de desmezcla. En este trabajo se presenta un estudio estructural y de cristalización de la solución sólida powellita-scheelita a partir de disoluciones acuosas que incluye un modelo de equilibrio del sistema Ca(MoO₄,WO₄)-H₂O y la explicación de los resultados obtenidos con criterios termodinámicos y cinéticos

EXPERIMENTAL

Se han llevado a cabo experiencias de cristalización de la solución sólida Ca(WO₄-MoO₄) a partir de disoluciones acuosas mediante la siguiente reacción a temperatura ambiente:



En un primer conjunto de experimentos la reacción se produjo en disolución libre en un cristizador de vidrio. Los precipitados obtenidos se analizaron química y estructuralmente mediante fluorescencia y difracción de rayos X con el método de polvo. En un segundo con-

junto de experimentos, la reacción y el posterior crecimiento de los sólidos se produjo en un gel de sílice. La técnica empleada ha permitido obtener agregados cristalinos de dimensiones milimétricas que se han caracterizado química y morfológica con microsonda electrónica y microscopio electrónico de barrido.

RESULTADOS

Equilibrio en el sistema Ca(WO₄-MoO₄)-H₂O

Aunque el análisis de los diagramas de rayos X de los precipitados obtenidos ha permitido determinar que la evolución de los parámetros de celda con la composición es prácticamente lineal, la solución sólida en Ca(WO₄,MoO₄) presenta un volumen de exceso de mezclado negativo (Fig. 1a). Este resultado es coherente con los estudios que se encuentran en la bibliografía en los que obtienen valores negativos para la entalpía de mezclado de esta solución sólida. La solución sólida Ca(MoO₄,WO₄) es, según estos datos, no-ideal con tendencia a la ordenación.

En la Fig. 1b se muestra el diagrama de Lippmann que se ha calculado para el sistema Ca(WO₄-MoO₄)-H₂O basándose en los datos del trabajo de Kiseleva et al. 1980 y asumiendo un modelo de solución sólida subregular. Los parámetros de no-idealidad calculados son $a_0 = -4,679$ y $a_1 = 1,934$. Las composiciones solución sólida-disolución acuosa que coexisten en equilibrio se muestran en la Fig. 1c. Mientras que para soluciones acuosas $0 < X(\text{WO}_4^{2-}, \text{aq}) < 0,582$ existe una partición preferente de W hacia la fase sólida, para $0,582 < X(\text{WO}_4^{2-}, \text{aq}) < 1$ es el Mo el que se incorpora preferentemente al sólido.

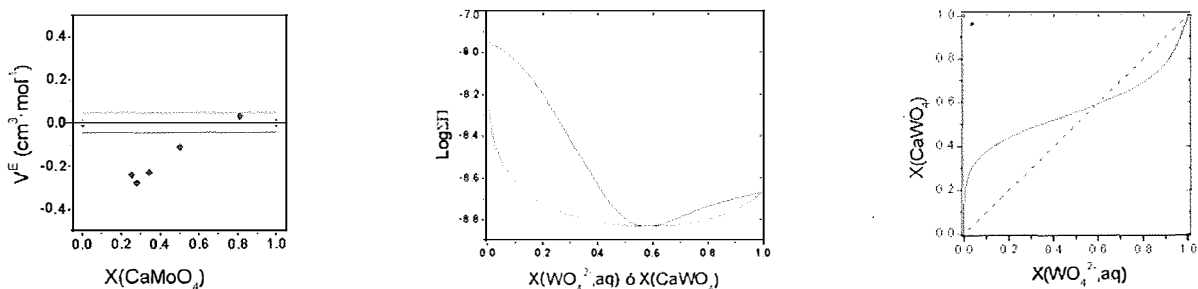


FIGURA 1. (a) Volumen molar de exceso para diferentes composiciones de la solución sólida powellita scheelita. Las líneas finas marcan el rango de error experimental. (b) Diagrama de Lippmann para el sistema Ca(WO₄,MoO₄)-H₂O. (c) Composiciones solución sólida-disolución acuosa en equilibrio.

Crecimiento cristalino

Los cristales de la solución sólida $\text{CaMoO}_4\text{-CaWO}_4$ obtenidos en gel de sílice presentan las morfologías que se muestran en las Figuras 2 a y b. Los términos próximos al extremo CaWO_4 son agregados esferulíticos, mientras que las composiciones intermedias y la próximas al extremo CaMoO_4 son agregados de pequeños cristales laminares y fibrosos. La distribución singular en el espacio de los cristales que componen el esferulito da lugar a una morfología final que parece presentar caras y aristas con simetría tetragonal.

Los agregados cristalinos muestran una misma tendencia general en cuanto a la evolución de su composición durante el crecimiento que se muestra en la figura 2c. La zona central es relativamente rica en W, a continuación se desarrolla una zona intermedia rica en Mo y por último, la periferia vuelve a ser rica en W. Superpuesto a este zonado principal los agregados muestran un zonado

oscilatorio de menor magnitud y amplitud. Este zonado oscilatorio destaca especialmente en los precipitados de algunas experiencias, pero está presente en mayor o menor medida en todos los precipitados analizados.

AGRADECIMEINTOS

Este trabajo ha sido realizado en el marco del proyecto BTE2000-0300. La colaboración entre los autores ha sido posible gracias al convenio ULA-CIED-PDVSA.

REFERENCIAS

- Brugger, J.; Gieri, R.; Grobety, B. and Uspensky, E. (1998). *Amer. Mineral.*, 83, 1100-1110
 Kiseleva, I.A.; Ogorodova, L.P.; and Topor, N.D. (1980). *Geokhimiya*, 5, 764-768.

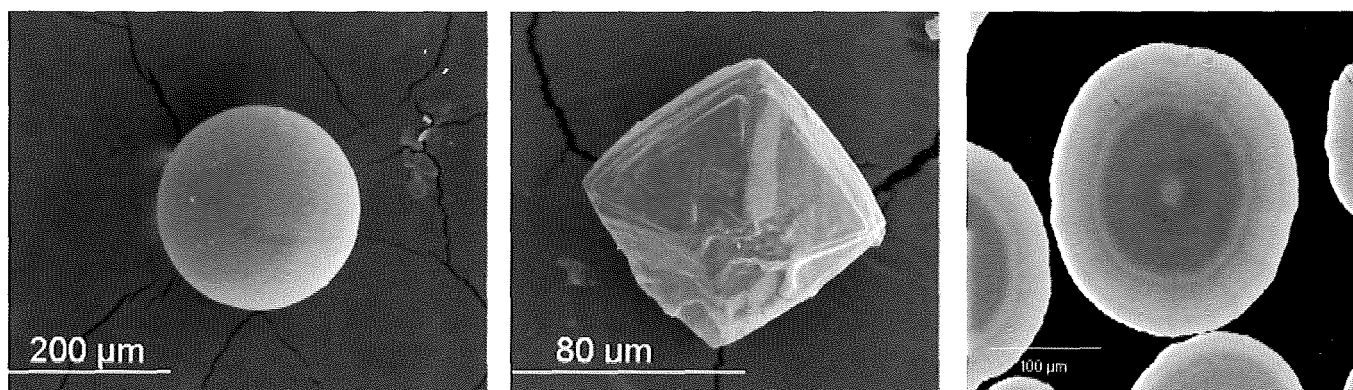


FIGURA 2. (a y b) Morfologías características de los sólidos obtenidos. (c) Imagen de electrones retrodispersados de una sección central de un agregado en la que se observa el zonado.

Cristalización de sulfato sódico en presencia de aditivos: estudio dinámico mediante ESEM

E. RUIZ-AGUDO, C. RODRIGUEZ-NAVARRO, E. SEBASTIÁN PARDO

Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada

INTRODUCCIÓN

La cristalización de sales es uno de los mecanismos de alteración más agresivos que afectan al patrimonio construido (Goudie & Viles, 1997). El daño que provocan las sales solubles ocurre fundamentalmente por la presión ejercida por un cristal cuando éste crece en un espacio finito: un poro (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999). Se han desarrollado multitud de métodos para evitar o minimizar tales efectos, casi todos con escaso éxito.

Recientemente se ha propuesto el uso de aditivos que modificando el proceso de cristalización, bien inhibiéndolo o bien promoviendo, evitan o reducen los daños al sustrato en que la sal precipita (Rodríguez-Navarro et al., 2002). Para evaluar la eficacia de este tipo de tratamiento, se ha estudiado la dinámica de cristalización del sulfato sódico (sal muy común y dañina) en presencia de derivados del ácido fosfónico (inhibidores de amplio espectro). Dado que el sistema Na_2SO_4 - H_2O incluye dos fases, una hidratada, mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), y otra anhidra, ternardita (Na_2SO_4), el proceso de cristalización se ha estudiado a gran magnificación utilizando un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM). Este equipo, a diferencia de un SEM convencional, permite observar las diferentes fases de Na_2SO_4 sin modificar su estado de hidratación, morfología y/o hábito. Además, permite estudiar de forma dinámica (*in situ*) las modificaciones texturales y morfológicas de la sal al cristalizar, disolverse, y/o deshidratarse, en presencia o ausencia de aditivos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se preparó solución saturada de sulfato sódico (Panreac). A esta se añadió ATMP (Amino Tri(Methylene Phosphonic acid)), HEDP (1-Hydroxyethylidene-1,1-Diphosphonic acid), o DTPMP (Diethylenetriamine-pentakis (methylphosphonic acid), en concentraciones desde 10^{-4} M hasta 10^{-2} M. Los aditivos acidifican las soluciones (pH 3.2-3.8); por ello se neutralizaron con $\text{Na}(\text{OH})$. Las soluciones se dejaron evaporar en cristalizadores de vidrio, a temperatura (T) y humedad relativa (HR) controladas ($T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{HR} = 40 \pm 10\%$). Se evaluó la velocidad de evaporación, tiempo de inducción, y sobresaturación crítica ($s = 100(\text{C}-\text{Co})/\text{Co}$; donde C es la concentración alcanzada, y Co la concentración de saturación) alcanzada cuando comienza la

cristalización. Los precipitados fueron analizados por difracción de rayos X (DRX: Philips PW-1710). El hábito y distribución de tamaño de los cristales, así como las modificaciones tanto microtexturales como morfológicas de la sal al disolverse y recristalizar en ausencia y en presencia de aditivos se estudiaron usando un ESEM (Philips Quanta 400). La condensación y evaporación de agua en la muestra salina fue conseguida modificando la temperatura (dispositivo Peltier) y presión de vapor de agua en el interior de la cámara del ESEM (P : 6.5-3.5 Torr; T : 2-8 $^\circ\text{C}$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mientras que para la solución control (sin aditivo), la sobresaturación crítica alcanzó el 27,4%, para las soluciones con ATMP (0.001 M), HEDP (0.0001 M) y DTPMP (0.001 M) (neutralizadas) la máxima sobresaturación crítica fue 21.7%, 16.9%, y 11.7%, respectivamente. Tanto en la solución control, como en las que contenían aditivos (neutralizadas), precipitó mirabilita, como demuestran los análisis de DRX y de ESEM, en

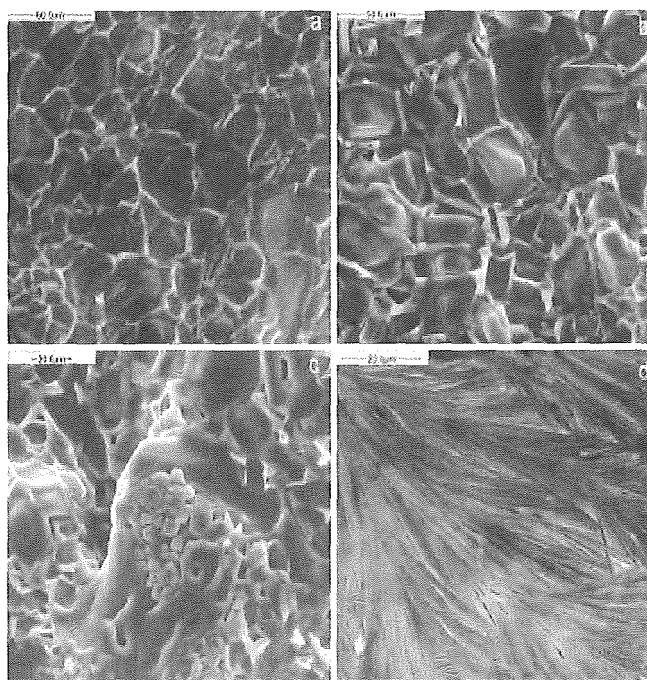


FIGURA 1. Morfología de los cristales de sulfato sódico: (a) disolución control (mirabilita); (b) 10^{-3} M ATMP (mirabilita); (c) 10^{-3} M HEDP (mirabilita); (d) ternardita formada en presencia de 10^{-3} M DTPMP (pH 3.2).

los cuales se aprecia nítida y sistemáticamente la deshidratación de los cristales formados en las condiciones adecuadas de presión y temperatura. En presencia de DTPMP (pH 3.2) precipita tenardita, lo que se ve confirmado por la ausencia de deshidratación en el ESEM. Tanto ATMP (Fig. 1b) como HEDP (Fig. 1c) y DTPMP (soluciones neutralizadas) inducen cambios en la morfología de los cristales de mirabilita, potenciando el crecimiento de aristas y/o centro de caras. Esto se explicaría por su adsorción selectiva en caras específicas de la mirabilita. A pH 3.2, el DTPMP provoca la aparición de agregados dendríticos de tenardita (Fig. 1d), morfología típicamente formada a elevada sobresaturación (Rodríguez Navarro et al., 2000). Esto último sugiere que el DTPMP es un potente inhibidor de la nucleación, por lo que podría tener aplicación en la prevención de daños asociados a la cristalización de sulfato sódico en materiales porosos ornamentales (salvo en aquellos solubles a pH 3.2). A pH ~7 todos los fosfonatos inducen la nucleación a baja sobresaturación, por lo que podrían utilizarse para reducir los daños asociados a la cristalización del sulfato, ya que existe una relación directa entre presión de cristalización y sobresaturación crítica (Rodríguez-Navarro & Doehne, 1999).

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto europeo Saltcontrol (Contract no. SSP1-CT-2003-501571) y el grupo de investigación RNM-179 de la Junta de Andalucía. Se ha utilizado el ESEM del Centro Andaluz de Medioambiente (CEAMA).

REFERENCIAS

- Goudie A. S. and Viles H. (1997) *Salt Weathering Hazards*. John Wiley.
- Rodríguez-Navarro C. and Doehne E. (1999) Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surface Processes Landforms* **24**(3), 191-209.
- Rodríguez-Navarro C., Doehne E., and Sebastian E. (2000) How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building stones. *Cement Concrete Res.* **30**, 1525-1534.
- Rodríguez-Navarro C., Fernandez L. L., Doehne E., and Sebastian E. (2002) Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallization in porous stone. *J. Crystal Growth* **243**, 503-516.

El empleo del AFM Hidrotermal (HAFM) en el estudio de la deshidratación térmica del yeso

J.M. ASTILLEROS (1), G. JORDAN (2)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Univ. Complutense. 28040 Madrid. España (jmastill@geo.ucm.es)

(2) Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum. Alemania (Guntram.Jordan@ruhr-uni-bochum.de)

En las últimas décadas ha aparecido un gran número de trabajos dedicados al estudio del comportamiento térmico del sistema $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Este interés se debe al hecho de que variaciones en la temperatura pueden inducir cambios en el grado de hidratación de la fase sólida. El yeso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la fase estable a 25°C, 1 atm) se deshidrata al aumentar la temperatura, pudiendo dar lugar a varias fases como la basanita ($\text{CaSO}_4\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), la anhidrita ($\gamma\text{-CaSO}_4$ y $\beta\text{-CaSO}_4$) o incluso $\text{CaSO}_4\cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ (Strydom et al., 1995).

Aparte del interés que los fenómenos de hidratación-deshidratación tienen en la industria de la construcción (fabricación de escayola y yeso para la construcción) y los problemas geotécnicos derivados de los cambios de volumen de las fases implicadas, los fenómenos de transformación de las fases $\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0-2$) plantean cuestiones muy interesantes desde el punto de vista de la mineralogía "básica". Por ejemplo: ¿mediante qué mecanismo tiene lugar estas transformaciones?, ¿cuál es la energía de activación asociada a estos procesos?, ¿cómo afecta la cinética del calentamiento al proceso de transformación?

En este trabajo presentamos un estudio preliminar de las reacciones de deshidratación que tienen lugar en la superficie (010) del yeso a) en contacto con soluciones con diferentes grados de sobresaturación y b) a baja presión de vapor. Para ello hemos utilizado un microscopio de fuerza atómica hidrotermal (HAFM) construido por uno de nosotros (Guntram Jordan). Al igual que el AFM tradicional, el HAFM permite observar *in-situ* la evolución de las superficies minerales tanto en contacto con aire como con soluciones acuosas a escala molecular pudiendo, además, trabajar a altas temperaturas (hasta ~ 180°C) (ver, por ejemplo, Jordan et al., 2001).

Puesto que las reacciones de transformación tienen lugar tanto en presencia como en ausencia de solución acuosa (Deer et al., 1962), se realizaron experimentos en ambas condiciones. La temperatura varió en un rango

comprendido entre los 25 y 130°C, siendo constante el flujo de la solución. En los experimentos con soluciones sobresaturadas ($\beta = 1,8 - 5$) se observó crecimiento cristalino en todo el rango de temperaturas. Por el contrario, el comportamiento de la superficie del yeso en contacto con soluciones próximas al equilibrio ($\beta = 1,02$) resultó ser bastante complejo. Mientras que entre 25-55°C la superficie se disuelve ligeramente, superados los 60°C y hasta los ~120°C se observa un claro avance lateral de los escalones.

A partir de esta temperatura se produce una disolución rapidísima de la superficie del yeso, lo que sugiere una transformación del yeso a una fase más estable que, de acuerdo con la literatura, podría corresponder a la fase hemihidratada ($\text{CaSO}_4\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) (Freyer y Voigt, 2003).

A bajas presiones de vapor de agua, el proceso de deshidratación tiene lugar mediante la nucleación y la posterior expansión de pozos de disolución. Es probable que las tensiones de la red originadas por la existencia de impurezas o dislocaciones de filo sean suficientes para desencadenar el proceso de deshidratación. En los rangos de temperatura de nuestros experimentos no se observó deshidratación de los escalones monomoleculares, lo que indicaría que, al contrario que la disolución y el crecimiento cristalino, la energía de superficie asociada con las posiciones de rincón no es suficiente para desencadenar la deshidratación.

REFERENCIAS

- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman J. (1962) Rock forming minerals. Vol. 5. Non-silicates. Longmans.
 Freyer, D. y Voigt, W. (2003) Mh. Chemie 134, 693-719.
 Jordan, G., Higgins, S.R., Eggleston, C.M., Knauss, K.G. y Schmahl, W.W. (2001) Geochim. Cosmochim. Acta 65, 4257-4266.
 Strydom, C.A., Hudson-Lamb, D.L., Potgieter, J.H., Daga, E. (1995) Thermochim. Acta 269, 631-638.

“Óptica Mineral”: una aplicación informática para la caracterización e identificación de minerales en el microscopio petrográfico

JUAN JIMÉNEZ MILLÁN (1), NICOLÁS VELILLA (2)

(1) *Departamento de Geología. Universidad de Jaén*

(2) *Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada*

JUSTIFICACIÓN Y FUNDAMENTO

La comprensión y uso de las propiedades ópticas de los minerales mediante el microscopio es una materia tratada ampliamente en las asignaturas de Cristalografía y Mineralogía de la titulación universitaria de Geología. Sin embargo, en las asignaturas de contenido geológico otras titulaciones de ciencias experimentales, la enseñanza de esta materia no se encuentra suficientemente extendida. Entre las principales causas que han producido esta situación se hallan la base física compleja de algunas de las propiedades que se emplean en la identificación de los minerales, el hecho de contar con un número insuficiente de microscopios petrográficos en la mayoría de los laboratorios de prácticas y, sobre todo, la elevada densidad de las programaciones docentes.

Así, en el diseño curricular actual de la mayoría de los planes de estudios de estas titulaciones, los conocimientos mineralógicos deben impartirse en asignaturas de carácter más amplio que incluyen contenidos de otras disciplinas geológicas. Por ello, el tiempo disponible para la formación en la identificación microscópica de los minerales es muy limitado. Este hecho puede deberse, en parte, a la escasez general de material didáctico que simplifique y haga atractiva para los estudiantes la enseñanza de esta disciplina. Consideramos que el desarrollo de este tipo de materiales resultará fundamental para realizar la adaptación al Espacio Europeo de Enseñanza Superior, debido a la reducción sustancial de la docencia presencial del profesorado y el fomento consecuente del trabajo personal de los estudiantes.

El desarrollo de aplicaciones informáticas de contenido didáctico (programas, sitios web, bases de datos) debe contribuir a la mejora de la docencia de la mineralogía óptica en estas situaciones de escasa disponibilidad de tiempo o de instrumentación adecuada para la realización de ejercicios prácticos de esta materia. La creación de archivos “html” ofrece la posibilidad de producir recursos informáticos fáciles de diseñar y de utilizar por un gran número de usuarios en ordenadores personales, redes locales y a través de *internet*.

En esta línea, la herramienta informática que se presenta, “Óptica Mineral”, facilita el aprendizaje de las propiedades ópticas y su empleo en la caracterización e identificación de minerales. Su diseño pretende que

pueda ser usada como una introducción a la mineralogía óptica en las asignaturas de Cristalografía y Mineralogía de la titulación de Geología y como material básico en las asignaturas con contenido geológico de titulaciones universitarias de ciencias experimentales.

ESTRUCTURA Y FUNCIONAMIENTO

La aplicación se estructura en cinco bloques principales:

1) Introducción; 2) Propiedades ópticas; 3) Base de datos; 4) Identificación guiada y 5) Ejercicios tutoriales. El diseño de las páginas permite desde cualquiera de ellas el acceso a cada uno de los bloques que componen el sitio. Además, se ha procurado proporcionar un elevado grado de interactividad mediante la inclusión de numerosas persianas que al desplegarse permiten introducir al usuario distintos tipos de datos.

1. *Introducción*: el primer bloque detalla los componentes de un microscopio petrográfico y la forma en que deben emplearse para la determinación de las propiedades ópticas que permiten identificar los minerales. Asimismo, se explica el procedimiento que se sigue para la elaboración de las preparaciones.
2. *Propiedades ópticas*: este bloque resume mediante esquemas e imágenes el fundamento de las principales características y propiedades ópticas y explica la forma de medirlas. Las propiedades han sido divididas en tres bloques: a) características que describen aspectos morfológicos de los minerales; b) propiedades medibles con luz polarizada plana (1 polarizador) y c) propiedades medibles con luz polarizador y analizador. Una barra lateral permite acceder en cualquier momento a la explicación de todas las propiedades. Además, pantallas sucesivas posibilitan la obtención de ejemplos y protocolos para su determinación.
3. *Base de datos*: el tercer bloque consiste en una base de datos que contiene un conjunto de fichas de propiedades ópticas y una colección de imágenes de los principales minerales constituyentes de las rocas. La base de datos ha sido estructurada en dos grupos principales: a) silicatos y b) otros minerales. Además, cada página de este bloque contiene una barra lateral de botones que permite acceder

mediante menús desplegables a las fichas correspondientes a cada uno de los minerales de los distintos grupos de silicatos. Por otro lado, desde la página principal también es posible acceder a un menú desplegable con un listado alfabético de los minerales que componen la base de datos.

4. *Identificación guiada*: el cuarto bloque permite realizar una identificación mineral guiada basada en las propiedades observadas en el microscopio. El diseño de este apartado de la aplicación permite introducir los valores determinados para las distintas propiedades ópticas de un mineral a través de una serie de menús. De acuerdo con los datos aportados se despliega un listado de posibles minerales en una ventana de la pantalla. Pulsando sobre su nombre se accede a las imágenes y a la ficha de propiedades completa de estos minerales del bloque de base de datos de la aplicación.
5. *Ejercicios tutoriales*: por último, el programa contiene un apartado de ejercicios tutoriales basados

en el uso de imágenes microscópicas. Este bloque ha sido dividido en dos partes: a) ejercicios sobre la determinación de propiedades ópticas y b) ejercicios para la identificación de minerales. En ambos casos, los usuarios deben elegir los términos apropiados para resolver el ejercicio a través de las opciones que ofrecen un conjunto de menús. Este bloque resulta especialmente interesante ya que, sin necesidad de tener disponible un microscopio, contribuye a que el estudiante adquiriera la metodología de trabajo básica en petrografía, evalúe su grado de conocimiento, e incremente sus habilidades para la identificación de los minerales en el microscopio.

AGRADECIMIENTOS

Grupos de Investigación RNM-179 y RNM-325 de la Junta de Andalucía.

Metoritos *versus* rocas terrestres: el pseudometeorito de Getafe

J. MARTÍNEZ-FRÍAS (1), R. BENITO (2), A. DELGADO (3), J.A. RODRÍGUEZ-LOSADA (4)

(1) Laboratorio de Geología Planetaria, Centro de Astrobiología CSIC/INTA, asociado al NASA Astrobiology Institute, Ctra de Ajalvir km. 4 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid.

(2) Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), C/ José Gutiérrez Abascal 2 28006 Madrid

(3) Estación Experimental del Zaidín (CSIC) Prof. Albareda 1 Granada

(4) Departamento de Edafología y Geología, Facultad de Biología, Universidad de la Laguna, La Laguna, Tenerife

El 21 de junio de 1994, aproximadamente a las 12 del mediodía, una roca de casi 1,5 Kg, impactó violentamente, en trayectoria descendente, contra un automóvil que se dirigía —a una velocidad de unos 100 Km/h—, de Madrid a Andalucía (Martínez-Frías, 1998). El choque se produjo dentro del término municipal de Getafe, en el kilómetro 17 de la N-IV. El área específica donde se produjo el supuesto impacto es una zona de campo abierto constituida principalmente por lechos de margas y arcillas, sin puentes u otros lugares elevados desde donde pudiera haber sido lanzado este material. Evidentemente hipótesis obvias relacionadas con esta posibilidad, fueron también consideradas en la investigación.

A los museos y universidades les llegan a menudo muestras que se sospecha que podrían ser meteoritos, incluso caídas en presencia de testigos, pero que tras una investigación detallada resultan ser simples rocas terrestres. En la mayor parte de los casos estos supuestos "meteoritos" no son más que rocas naturales o artificiales. De hecho, si descartamos las típicas y fácilmente identificables escorias vesiculares de fundición, puede asegurarse que algunos productos metalúrgicos se encuentran entre los casos más difíciles de identificar. Es bien conocido que numerosos minerales que ocurren en meteoritos (cohenita, grafito, melilita, wustita, perovskita, espinelas, etc.) pueden ser generados artificialmente en los grandes hornos industriales, constituyendo los componentes principales de escorias y materiales cerámicos de alta tecnología (por ejemplo, las escorias "Harz Mountains"). Por ello, los criterios de estudio de estos especímenes basados exclusivamente en la mineralogía, mediante el uso de la microscopía o la DRX, no son ni suficientes ni apropiados para este propósito y suelen ser necesarios estudios geoquímicos e isotópicos más precisos. La batería de análisis efectuados para la caracterización y posterior clasificación de la roca de Getafe en el catálogo internacional incluye, además de la determinación de sus propiedades físicas, NAA, ICP-AES, ICP-MS, XRF, AAS, SEM-EDX, XRD, microsonda electrónica, PIXE, espectroscopía de masas y espectroscopía de isótopos de gases nobles (rayos cósmicos) (Martínez-Frías et al. 1999). También, dada su composición inusual y su mi-

neralología similar a la de las escorias, aunque con claras diferencias en las proporciones de las fases minerales, fue necesaria la preparación de nuevos estándares de XRF (Martínez-Frías et al. 2004) mediante la mezcla de otros preexistentes.

Los resultados obtenidos indican que la composición de la roca de Getafe se asemeja mineralógicamente, y en cuanto a la distribución geoquímica de elementos mayores, a las escorias de tipo EAF y, por ello, fue clasificada en el *Meteoritical Bulletin*, por nuestro equipo de investigación, como **pseudometeorito**. Así, la actualización del catálogo del Museo Nacional de Ciencias Naturales refleja la existencia de 26 meteoritos españoles (22 caídas y 4 hallazgos) y dos pseudometeoritos, los de Igast y Getafe (Muñoz Espadas, 2002). De acuerdo con el registro oficial internacional de meteoritos, el último ejemplar recuperado en España cayó en Reliegos (León) el 28 de diciembre de 1947 (Muñoz Espadas et al. 2003) y el último meteorito español que ha sido incorporado al catálogo internacional (en 1998) fue Valencia (Muñoz et al, 1999), una condrita H5 que forma parte de la litoteca del Departamento de Geología de la Universidad de Valencia.

El término pseudometeorito suele ser confundido por su propia etimología, por los no especialistas, como un espécimen de origen no terrestre. Otros casos de pseudometeoritos bien conocidos en la literatura científica son, por ejemplo, Old Chambery (Carion, 1997) o Bleckens-tad (NHM, 2004). La investigación de estas muestras tan peculiares constituye un método muy eficaz en docencia de la meteorítica, para aplicar y entender los criterios de distinción entre meteoritos y rocas terrestres.

Una información más detallada sobre el pseudometeorito de Getafe puede encontrarse en: <http://tierra-rediris.es/merge/getafe.html>

REFERENCIAS

- Carion, A. (1997) The Pseudo-Meteorite of Old Chambery) *Meteorite* 3: 28-29
 NHM (2004) <http://internt.nhm.ac.uk/cgi-bin/earth/meteor-cat/detail.dsm?Key=B2010&index=>

- Martínez-Frías, J. (1998) La roca de Getafe: trayectoria de caída, efectos del impacto y marcadores morfotexturales de vuelo" *Geogaceta 25: 215-218.
- Martínez-Frías, J., Weigel, A., Marti, K., Boyd, T, Wilson, G.H. & Jull, T. (1999) The Getafe rock: Fall, composition and cosmic ray records of an unusual ultrarefractory scoriaceous material. *Revista de Metalurgia* 35: 308-315.
- Martínez-Frías, J. Benito, R. Wilson, G. Delgado, A. Boyd, T. & Marti, K. (2004) analysis and chemical composition of larnite-rich ultrarefractory materials. *Journal of Materials Processing Technology* 147-2: 204-210
- Muñoz, J., Martínez-Frías, J., Lavielle, B. y Gilabert, E. (1999) "First approved meteorite in Spain in 50 years. *Geotimes* 44-9: 8-10
- Muñoz-Espadas, M.J., Martínez-Frías, J. Lunar, R., Sánchez, B. & Sánchez, J. (2002) The meteorite collection of the National Museum of Natural Sciences, Madrid, Spain: An update of the catalog. *Meteoritics and Planetary Science* 37 Supplement 89-95.
- Muñoz-Espadas, M.J., Martínez-Frías, J. y Lunar, R. (2003) Mineralogía, texturas y cosmoquímica de cóndrulos RP y PO en la condrita Reliegos L5 *Geogaceta* 34: 35-39.

Establecimiento de estándares Raman para algunos sulfatos naturales procedentes de Río Tinto y Jaroso

F. RÚLL PÉREZ (1, 2), A. SANZ (2), J. MEDINA (2), J. MARTÍNEZ-FRÍAS (1), R. DE LA PISA (2)

(1) Centro de Astrobiología CAB (CSIC/INTA), asociado al NASA Astrobiology Institute, Torrejón de Ardoz, Madrid

(2) Unidad Asociada Universidad de Valladolid UVA-CAB, Facultad de Ciencias, Valladolid

En este trabajo se presenta el estudio mediante DRX, IR y Raman de minerales evaporíticos procedentes del nacimiento del Río Tinto (Huelva) y el barranco del Jaroso (Almería). El interés principal del estudio consiste en el establecimiento de espectros estándar en espectroscopia Raman de sulfatos relacionados con los complejos procesos de mineralización en ambos sistemas. Se pretende también usar estos espectros como referencia, en el contexto de futuros programas de exploración robótica en Marte mediante técnicas espectroscópicas (<http://marsrovers.nasa.gov/newsroom/pressreleases/20040302a.html>).

Las muestras de Río Tinto fueron seleccionadas en distintas etapas de la evaporación de las soluciones ácidas (Mayo, Julio y Septiembre de 2003) y se caracterizaron por DRX, FT-IR y Raman, en este último caso, en modos macro y micro. Las muestras en el barranco del Jaroso fueron tomadas en el verano de 2003 y ninguna manipulación fue especl.

En el caso de Río Tinto, los resultados indican que, los minerales sedimentarios están compuestos principalmente por sulfatos de hierro, mezclados en diferentes proporciones como Ferricopiapita [$\text{Fe}_5(\text{SO}_4)_6\text{O}(\text{OH})\cdot 20\text{H}_2\text{O}$], Romboclasa [$\text{HFe}(\text{SO}_4)\cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$], Coquimbita [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$], y Szomolnokita [$\text{FeSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$] y a veces aislados como Rozenita [$\text{FeSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. Detectándose también Jarosita [$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$].

A partir de las muestras de El Jaroso se detectaron principalmente Jarosita, Natrojarosita [$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2\cdot (\text{OH})_6$] y Halotrichita [$\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4\cdot 22\text{H}_2\text{O}$] muy puras, así como, varias mezclas de jarosita con otros sulfatos como yeso o barita.

A partir de estos resultados se discuten, por un lado, las posibilidades de identificación de fases minerales a través de espectroscopia Raman en comparación con técnicas mas comunes como DRX y FT-IR y en particular las posibilidades derivadas del uso en modo micro.

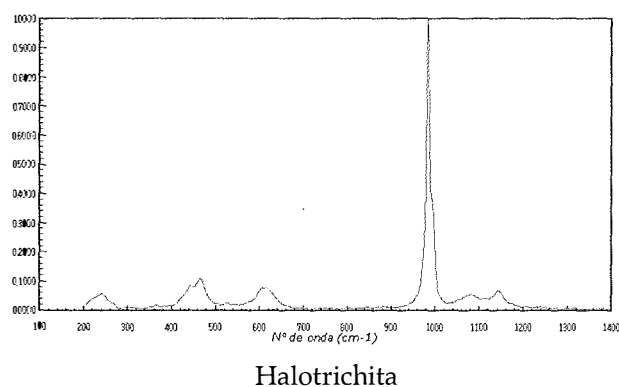
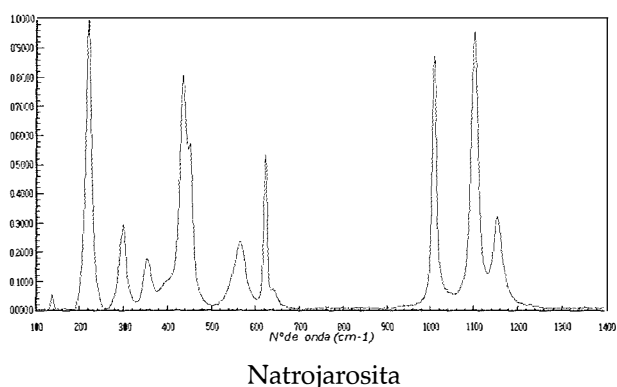
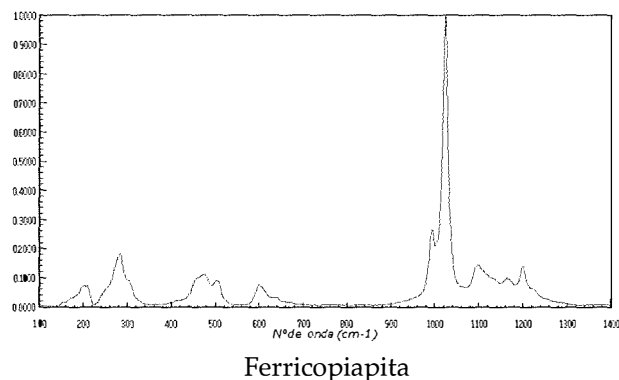
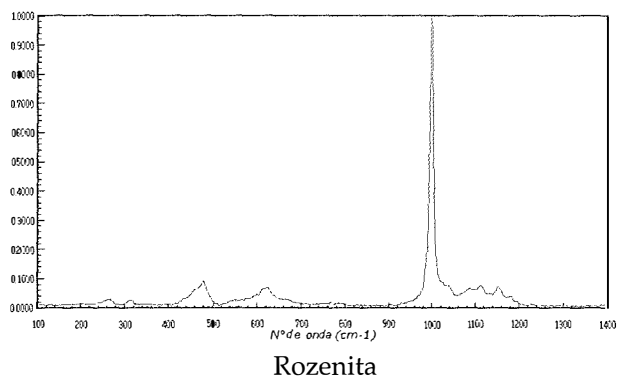


FIGURA 1. Espectros micro-Raman de algunos de los sulfatos identificados en Río Tinto (arriba) y El Jaroso (abajo).

Y por otro, se establecen espectros estándares Raman para minerales como Rozenita, Szomolnokita y Rombo-clasa, recientemente descritos por primera vez en Río Tinto (Buckby et al. 2003, Rull et al. 2004) y sobre todo para Jarosita, comparando los espectros obtenidos en Río Tinto con los obtenidos en el Jaroso, localidad tipo del mineral.

REFERENCIAS

- Buckby T., Black S., Coleman M.L., Hodson M.E. (2003), *Mineralogical Magazine*, 67, 263-278.
- Rull F., Martínez-Frías J., Medina J., González-Pastor E., *Georaman 2004, 6th International Conference on Raman Spectroscopy Applied to Earth and Planetary Sciences*, SOEST-04-02, pg. 59.

Procesos diagenéticos en la transición Cretácico-Terciario del sector occidental de la cuenca Vasco-Cantábrica

F. AYLLÓN QUEVEDO, J. MARTÍNEZ-FRÍAS

Centro de Astrobiología (CSIC-INTA), Ctra. de Ajalvir Km 4, E-28850, Torrejón de Ardoz, España. E-mail: ayllonqf@inta.es

INTRODUCCIÓN

En la provincia de Cantabria afloran varias secciones que contienen la transición del Cretácico al Terciario (± 65 Ma), más conocida por límite K/T. En este trabajo presentamos los resultados de nuestra investigación sobre los cambios mineralógicos que han tenido lugar en las rocas (calcarenitas, calizas y dolomías) depositadas justo antes, durante y después de este intervalo temporal.

Dichas secciones no han sido investigadas previamente en gran detalle debido a la ausencia de una capa de arcilla específica que pueda ser atribuida al impacto meteorítico de Chicxulub. Los mejores afloramientos de entre los reconocidos se encuentran en las secciones costeras de los flancos N y S del sinclinal de San Román, justo al oeste de Santander. La serie investigada abarca desde calcarenitas y calizas arenosas, correspondientes a zonas del interior de una plataforma somera (Fm Cabo de Lata; Maastrichtense); a dolomías secundarias microcristalinas, pseudoolíticas y arenosas, atribuidas a una plataforma interna restringida muy poco profunda y probablemente emergida en ocasiones (miembro inferior de la Fm San Juan; Daniense). Estudios estratigráficos (Heredia et al., 1990) y paleontológicos (Smith et al., 1999) apuntan hacia una transición gradual en la que no puede definirse concretamente el límite Cretácico-Terciario atendiendo a criterios faunísticos.

RESULTADOS

Los procesos de diagénesis, en forma de precipitación a partir de soluciones acuosas, experimentados por las rocas carbonatadas forman una secuencia temporal definida que incluye: *dolomitización*, *silicificación* y formación de *geodas*.

Dolomitización. En el miembro inferior de la Formación San Juan (potencia 56 m) la dolomita reemplazante es micro-cristalina y no mimética, constituyendo en los tramos basales casi el 100% de la roca. En la Formación Cabo Lata, el proceso afecta a los 40 metros superiores y la dolomita es sacaroidea y ferrosa, presentándose como cemento y reemplazando del todo a la calcita.

Silicificación. El nivel silicificado comprende unos 6-7 m de calizas arenosas situadas justo bajo el tramo dolomitizado de la Fm Cabo Lata. La sílice (calcedonia y micro-cuarzo) ha reemplazado a la calcita en la mayor

parte de los bioclastos y también rellenado poros y cavidades formadas por acumulaciones de fósiles. Las calizas encajantes se encuentran dolomitizadas en las zonas de contacto con las concreciones. En estas últimas se presentan también ocasionalmente rellenos centrales de calcita esparítica.

Geodas. En dos capas con una potencia total de 1.5 m, situadas entre los niveles silicificados y los dolomitizados, se presentan numerosos agregados minerales centimétricos de este tipo. Los bordes de las antiguas cavidades se presentan delineados por bioclastos y la secuencia mineral incluye, en orden de cristalización (Fig. 1): (1) cuarzo fibroso (quartzine) y micro-cuarzo, (2) cuarzo y cuarzo euhedral (3) calcita. La precipitación de este último mineral (el más abundante) distorsiona o destruye en la mayor parte de los casos la estructura original de las cavidades. Cristales relictos de anhidrita se encuentran también incluidos en el cuarzo y la calcita. Un análisis microtermométrico de las inclusiones fluidas primarias en el (2) cuarzo (30 inclusiones en dos muestras) muestra que este cristalizó a partir de una solución acuosa de baja salinidad (2.0 a 8.5 eq. wt% NaCl) a temperaturas inferiores a 50°C.

La dolomitización y la presencia de cristales relictos de anhidrita es considerada como evidencia de la existencia de aguas de poro hipersalinas (ricas en Mg^{2+}) durante la diagénesis temprana de unos sedimentos todavía no consolidados. Lo cual es también indicativo de la existencia de condiciones climáticas áridas y ambientes costeros supra mareales durante la sedimentación de la

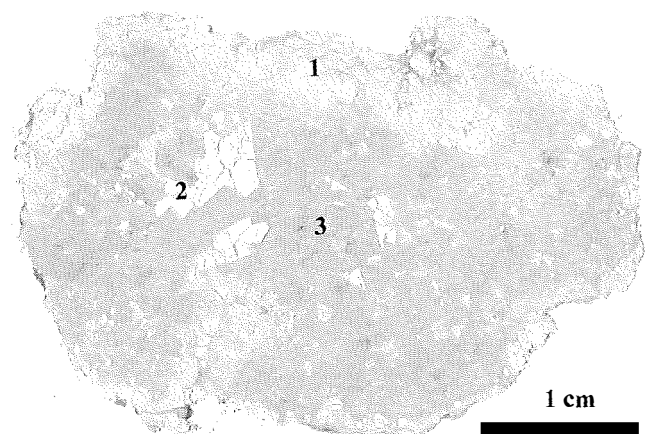


FIGURA 1. Lámina pulida (200 mm) de una geoda en la Fm Cabo Lata.

formación San Juan en el Daniense. Los sulfatos, que originalmente formaron nódulos, fueron los primeros minerales en ser reemplazados cuando fases acuosas de baja salinidad percolaron a través de las rocas precipitando las distintas fases de sílice y formando las geodas (Elorza y Rodríguez-Lázaro, 1984). Dichos fluidos pueden ser de origen marino en este caso, ya que una trasgresión tuvo lugar en la región durante el Thanetiense (miembro superior calcarenítico de la formación San Juan). El origen de la sílice es probablemente local y biogénico (radiolarios, fragmentos de esponjas, etc.), lo que explicaría la ausencia de silicificación fuera de los niveles con alta concentración de fósiles.

REFERENCIAS

- Elorza, J. J. y Rodríguez-Lázaro, J. (1984). "Late Cretaceous quartz geodes after anhydrite from Burgos, Spain." *Geological Magazine* **121**: 107-113.
- Heredia, N., Robador, A., et al. (1990). Memoria. Mapa Geológico-Minero. Escala 1:100.000. 133pp., 29 figuras, 2 mapas. Cantabria. Instituto Tecnológico Geominero de España-Diputación Regional de Cantabria.
- Smith, A. B., Gallemi, J., et al. (1999). Late Cretaceous-early Tertiary echinoids from northern Spain; implications for the Cretaceous-Tertiary extinction event. *Bulletin of the Natural History Museum. Geology Series* **55**(2): 81-137.

Estudio de fases minerales en preparaciones de pintura de caballete (lienzo y tabla) a través de las épocas artísticas

E. Díez (1), B. CALVO (1), I. SANCHEZ (2), M. BARRERA (2), A. C. PRIETO (1)

(1) Dpto. de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 47011-Valladolid. Spain

(2) Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León. Carretera, 2. 47130- Simancas (Valladolid). Spain

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo pretende determinar por primera vez, de modo científico y sistemático, las fases mineralógicas presentes en diferentes capas de preparación de pinturas de caballete de obras castellano leonesas, así como la evolución composicional de las mismas a lo largo de diversas épocas artísticas.

MATERIALES

Las muestras analizadas consisten en una serie representativa de probetas extraídas de pinturas sobre lienzo y tabla, procedentes de diversos lugares de la geografía castellano-leonesa y previamente estudiadas para su restauración por el Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León. La colección examinada consiste en 20 obras datadas entre los siglos XV y XX, siendo éste el intervalo temporal sobre el que se centra el presente estudio.

EXPERIMENTAL

La caracterización morfológica de los cortes estratigráficos, representativos de las obras seleccionadas, se ha efectuado mediante Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) Las técnicas instrumentales para la determinación química y estructural de las fases minerales pigmentantes han sido: microanálisis de Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva acoplada al microscopio electrónico (SEM+EDX) y espectroscopía microRaman (MR).

Para el estudio de microscopía óptica se han utilizado un estereomicroscopio LEICA MS5 con aumentos x6,3 x10, x16, x25 y x40. La fuente de iluminación utilizada es la CLS 100X de Leica, con lámpara halógena de 100 W, control de luminosidad y filtro azul de luz diurna y un Microscopio petrográfico LEICA DMLP de luz transmitida e incidente, equipado con objetivos hasta x100, de interferometría diferencial tipo Nomarski e iluminación convencional de transmisión y reflexión. Dispone de iluminación de incidencia epifluorescente

con lámpara de Hg de 1000 W, y sistema colector compuesto de filtro verde para autofluorescencia en el rango espectral azul (420-490 nm.), espejo divisor de excitación RK a 510 nm. y filtro de barrera LP de 515 nm. Ambos equipos disponen de un sistema de captura en tiempo real y tratamiento de imágenes mediante una cámara digital LEICA DC 100. Los análisis SEM y SEM+EDX fueron obtenidas con un microscopio JEOL JSM-820 equipado con un analizador de energía dispersiva de Rayos-X (EDX) (LINK QX-2000). El espectro microRaman se ha registrado con un espectrómetro Raman Dilor XY acoplado a un microscopio metalográfico Olympus BHT, equipado con óptica DIC tipo Nomarski. Como excitación se ha utilizado la línea de 514.5 nm procedente de un láser de Argón ionizado, focalizado por el objetivo del microscopio que también recoge la radiación dispersada en una configuración de retrodispersión con el haz láser perpendicular al plano de la muestra. La señal Raman resuelta con un espectrógrafo se detecta con un sistema CCD refrigerado por nitrógeno líquido. En las condiciones experimentales utilizadas la resolución lateral es menor de 1 μ m.

RESULTADOS

En las obras pictóricas desarrolladas sobre Tabla, la preparación consiste en la superposición de tres capas: un adhesivo o cola en medio gel, una capa de naturaleza inorgánica mineral y una tercera capa de imprimación, que soporta la capa pictórica. La capa de preparación es normalmente blanca y está constituida por yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o por calcita, CaCO_3 dependiendo de su origen Castellano o de influencia Flamenca, respectivamente. La capa de imprimación suele ser débilmente coloreada, con intensidad variable y presencia de pequeñas concentraciones del mineral cromóforo de la capa pictórica. Si la Tabla presenta motivos metálicos (dorados y/o plateados al agua), la imprimación es a base de arcillas ferrosas que constituyen un bol de color rojo anaranjado.

Análogamente, las preparaciones sobre Lienzo llevan también una estructura en tres capas semejante a las obras sobre Tabla. En el siglo XVI las tres capas son

perfectamente distinguibles, destacando la presencia de calcita, CaCO_3 , y/o cerusita, PbCO_3 , e hidrocerusita $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ en la capa de preparación. La capa de imprimación es muy similar a la efectuada en soportes de madera, llevando un compuesto de tipo orgánico, cerusita y pequeños cristales pigmento de la capa pictórica superior.

Durante el siglo XVII la estructura en tres capas ya no parece ser fundamental, siendo en ocasiones difícil diferenciar las capas de preparación e imprimación, dado que pueden ambas reducirse a un solo estrato fuertemente coloreado. En su composición mineralógica abundan las tierras ocre y sienas, negros de carbón coexistiendo con cerusita, hidrocerusita y calcita.

En el siglo XVIII, se mantiene la tendencia del siglo anterior de mantener, bajo la capa pictórica, una capa de preparación coloreada, simplificando el sistema de tres capas. Todas las capas de preparación e imprimación son bastante homogéneas en cuanto a las fases minerales componentes. Están constituidas por ocre, negros de carbón y hueso junto con carbonatos de plomo y calcio.

Los siglos XIX y XX se caracterizan por simplificar las capas de preparación, disminuyendo enormemente

su espesor respecto a los siglos precedentes, siendo la preparación, a su vez, capa de imprimación. En el siglo XIX se mantienen las mismas fases minerales coloreadas anteriores ocre, materia orgánica poco organizada (grafitos, carbones procedentes de la combustión de madera, negro de huesos, etc.) con bases de cerusita y calcita. Las obras de principios del siglo XX se caracterizan por llevar una capa de blanco de plomo, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, como única capa de preparación de los lienzos.

CONCLUSIONES

Se pone de manifiesto que las tres técnicas utilizadas en este estudio permiten caracterizar morfología, composición y fases mineralógicas constituyentes de las capas de preparación de obras de arte sobre caballete. Ello ha posibilitado constatar la evolución de las tendencias artísticas, a través de los siglos, poniéndose de manifiesto el tránsito hacia una simplificación estructural (de tres a dos capas) y composicional, retornando a preparaciones de color blanco con reducción del espesor de las capas.

Inorganic formation of (Fe, Ca, Mg) CO₃ at 25 and 70°C: a first step toward the recognition of inorganic/biological origin of natural samples

C. JIMÉNEZ LÓPEZ (1), CH. ROMANEK (2), LINDA PADDOCK (2)

(1) Dpto. Microbiología, Univ. Granada, Campus de Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

(2) Dept. Geology-Savannah River Ecology Lab., Univ. Georgia, Drawer E, Aiken, SC 29802, USA

INTRODUCTION

Carbonate minerals containing significant proportions of Ca, Fe, and Mg are common in sediments and rocks of all ages (i.e.: Thyne and Gwinn, 1994) and have also been identified in extraterrestrial material (meteorites and interplanetary dust particles; Romanek et al., 1994). Carbonates also form a basic skeletal framework for many organisms that are preserved in the rock record, which form the rich resource of material documenting the origin and evolution of life on earth. Microbes are known to mediate formation of carbonate minerals: calcite, dolomite and siderite in surficial environments (i.e.: Zhang et al., 2001). In fact, some researchers have hypothesized that siderites in Precambrian iron formations may be microbial in origin, although this topic is highly controversial. There are very few studies in this regard, as most of the studies about (Fe, Ca, Mg)CO₃ grew those carbonates at high pressure and temperature (>250°C; i.e.: Rosenberg, 1967), and there are almost no data at low temperature (25°C). A set of (Fe, Ca, Mg)CO₃ precipitation experiments were performed at 25 and at 70°C in an attempt to better understand the inorganic formation of these "mixed cation" carbonates, as a first step to distinguish between the inorganic/biological origin of natural samples.

MATERIALS AND METHODS

Mixed-cation carbonate precipitation was carried out from Ca(ClO₄)₂-Mg(ClO₄)₂ and NaHCO₃ solutions. Twenty two experiments were prepared under anaerobic conditions to reach different cation ratios (Ca/Fe<0.1, Mg/Fe<1.6). Each of these solutions was kept in 1 L Pyrex bottles. Bottles were tightly closed and stored for 3 months at 25 and 70°C. Afterwards, these bottles were filtered and solids and solutions were collected. Solutions were analyzed by ICP-OS and solids were characterized by XRD and SEM.

RESULTS AND DISCUSSION

At 25°C, and initial fluid composition within the range for most all natural waters (Ca < 25 mM, and Fe < 50

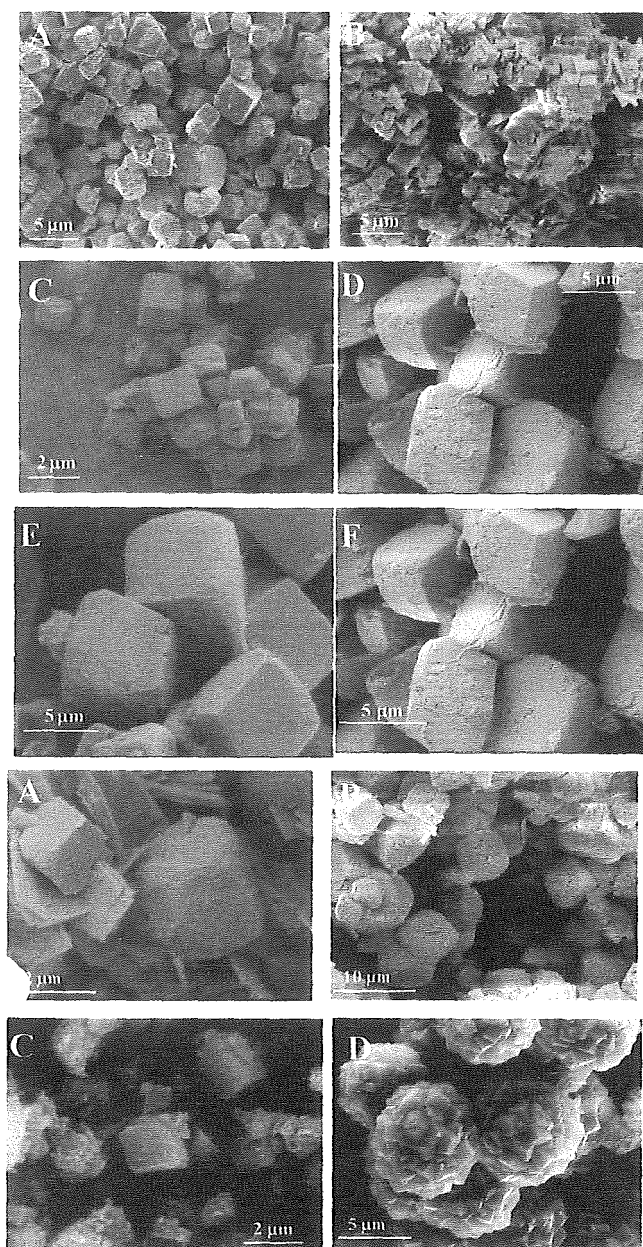


FIGURA 1. Inorganic synthesis of siderite from solutions. A: 25 mM Fe, 100 mol% FeCO₃. B: 25 mM Fe, 25 mM Mg, 100 mol% FeCO₃. C: 25 mM Fe, 25 mM Mg, 1 mM Ca, 98.9 mol% FeCO₃ and 1.1 mol% CaCO₃. D: 25 mM Fe, 50 mM Mg, 2 mM Ca, 97.2 mol% FeCO₃ and 2.8 mol% CaCO₃. E: 25 mM Fe, 25 mM Mg, 5 mM Ca, 93.7 mol% FeCO₃ and 6.3 mol% CaCO₃. F: 25 mM Fe, 25 mM Mg, 25 mM Ca, 82.1 mol% FeCO₃ and 17.9 mol% CaCO₃.

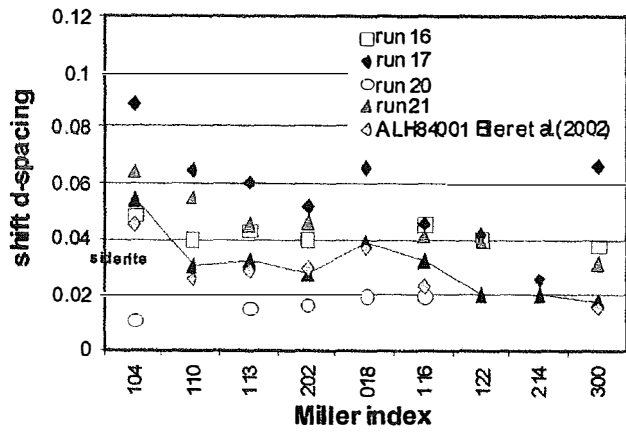


FIGURA 2. Shift in d-spacing for Ca-substituted siderite compared to pure siderite.

mM), calcium was readily incorporated in siderite up to 18 mol% Ca, while magnesium was excluded from the crystal structure. According to XRD, d-spacings for most of the prevalent Miller indices of Ca-substituted siderite increased systematically compared to that of pure siderite (Figs. 1 and 2). This is the expected trend for a more open crystal structure, as the ionic radius for Ca (1.08 Å) is significantly larger than for Fe (0.86 Å). Magnesium was only incorporated in siderite when the Mg concentration of precipitating solution was outside the range of natural waters (Mg ~ 60 mM). For solutions lacking Ca, a 12 mol% Mg-siderite was produced at 25°C, while at 70°C, a 29 mol% magnesite was produced. XRD analysis of these solids is consistent with their chemical composition (Figs. 3 and 4). This suggests the Mg-content of siderite and the Fe-content of magnesite may potentially be used as a paleothermometer when solution compositions are dominated by magnesium. A different outcome occurred when a small amount of Ca and Fe was added to the solution. At 25°C, a mixed cation carbonate precipitated having a molar Ca:Mg:Fe ratio that is outside the range of any known stable solid field in the lowest temperature Ca-Mg-Fe carbonate ternary available (250°C; Anovitz and Essene, 1987). At 70°C, a poorly ordered Ca-rich ankerite precipitated.

These preliminary results suggest that at 25°C, it is highly unlikely that Mg is incorporated in siderite while Ca may be a common co-precipitate. Only under elevated temperature (70°C) or extreme Mg concentration should Mg be incorporated in inorganically grown siderite. Magnesite formation is only possible at elevated

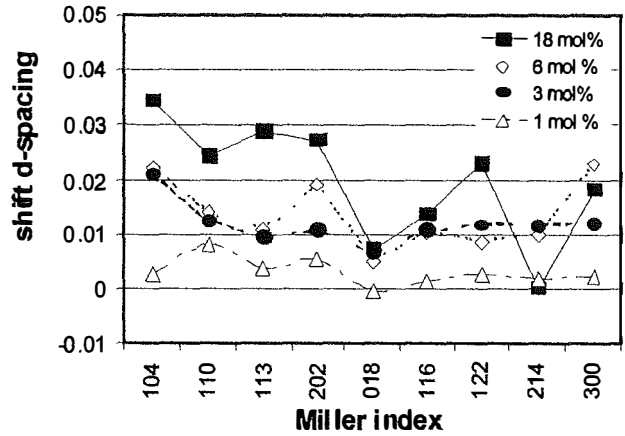


FIGURA 3. Shift in d-spacing for Ca- and Mg-substituted siderite compared to pure magnesite.

temperature from solutions devoid of Ca, as even at a relatively low Ca concentration, ankerite will form. In conclusion, the limited available data for the inorganic growth of mixed cation carbonates is inconsistent with the observed geochemistry of low temperature siderite and magnesite, except at temperatures significantly higher than 25°C and highly unusual fluid compositions. A metal chelation mechanism may facilitate the formation of Mg-bearing siderite and Fe-bearing magnesite. This mechanism may be tied directly or indirectly to microbial metabolism, providing an explanation for the unusual geochemistry of some carbonates in the rock record, especially those of the Precambrian Era.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the support from the U.S. DOE, MEC/Fulbright Program, NASA Astrobiology Institute (JSC) and Ancient Martian Meteorite Program.

REFERENCES

- Thyne G.D. and Gwinn C.J. (1994) *J. Sed. Res.* A64 (4), 726-732.
- Romanek C.S., Grady M.M., Wright I.P. et al. (1994) *Nature* 372, 655-430.
- Zhang C.L., Horita J., Cole D.R. et al. (2001) *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (14), 2257-2271.
- Rosenberg P.E. (1967) *Am. Mineral.* 52 (5-6), 787-793.
- Anovitz L.M. and Essene E.J. (1987) *J. Geol.* 95 (5), 633-645.

Mineralogía y origen de las partículas atmosféricas de la "Punta del Sebo" (Huelva)

J.M. BERNABÉ, M.I. CARRETERO, E. GALÁN

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

El lugar conocido como la "Punta del Sebo" se localiza en la confluencia de los ríos Tinto y Odiel, entre la ciudad de Huelva (al Norte) y del Océano Atlántico (al Sur), distando aproximadamente 5 Km de ambos. El área presenta una fuerte industrialización debido al desarrollo a partir de 1960 de los polos químicos industriales "Punta del Sebo" y "Nuevo Puerto", ubicados al Norte y al Sur, respectivamente, así como de un tercer polo industrial denominado "Tartesos", localizado a 12 Km en dirección Noreste.

El periodo de muestreo de las partículas atmosféricas se ha realizado a lo largo de un año, con frecuencia bimensual, durante una semana completa. Se han utilizado dos sistemas de captación, ambos instalados en la parte superior de una torreta de 14 metros de altura. El primero, diseñado para recoger las partículas totales en suspensión (TSP), consta de un embudo de 20 cm de diámetro unido a un bote colector de polietileno de 1 litro. Para arrastrar las partículas depositadas se han utilizado 50 ml de agua destilada. El segundo sistema consta de un captador de aerosoles con filtros de 0,4 µm de diámetro de poro, conectado a un caudalímetro y una bomba de vacío. El equipo estaba diseñado para evitar la captación de partículas sedimentables o agua de lluvia. Junto a los equipos de captación se instaló una estación climática DELTA-T LOGGER con sensores

de dirección y velocidad del viento, temperatura, humedad relativa, radiación solar y pluviómetro, tomándose datos con frecuencia horaria durante el periodo de muestreo. Además, se dispuso de datos meteorológicos y de contaminación facilitados por la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía y por el Centro Meteorológico Territorial de Huelva. La composición mineralógica de la fracción insoluble de TSP y aerosoles se ha determinado mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Las partículas insolubles de TSP se han observado además a la lupa binocular y al microscopio petrográfico. La composición química de la fracción soluble de TSP se ha determinado mediante métodos analíticos convencionales: cloruros, carbonatos y bicarbonatos por volumetría, sulfatos por turbidimetría, nitratos por espectrofotometría ultravioleta-visible, y cationes por espectroscopia de absorción atómica (sodio y potasio por emisión). Con los datos obtenidos del análisis químico se ha realizado un estudio estadístico.

Los minerales presentes en las partículas atmosféricas del entorno del monumento (aerosoles y fracción insoluble de TSP) son cuarzo, calcita y feldespatos como mayoritarios, dolomita en menor proporción, y filosilicatos, barita, apatito, esfalerita y pirita, como minoritarios, aunque estos últimos algo más abundantes en

TABLA I. Composición mineralógica, origen y fuentes de las fracciones TSP y aerosol del entorno de la "Punta del Sebo" en Huelva.

	TSP		Aerosoles		Origen y Fuentes
	DRX	MEB	DRX	MEB (*)	
Cuarzo					Minerales terrígenos procedentes del terreno del entorno o transportados de otras áreas
Calcita					
Fesdespatos					
Filosilicatos					
Dolomita					
Barita					Procedente del terreno o de emisiones de las industrias
Yeso					Procedente de las emisiones SO ₂ y/o industria de fertilizantes
Apatito					Procedente de la industria de fertilizantes
Esfalerita					Procedentes de las materias primas de la industria metalúrgica
Pirita					
Calcopirita					
Siderita					Minerales terrígenos o emisiones de las industrias
Hematites					
Ankerita					
Halita					Procedente de aerosoles marinos

(*) Bernabé y Carretero, 2003.

TSP. Además, aparece yeso, que es abundante en aerosoles formando eflorescencias, aunque también se observa en TSP como partículas irregulares, y siderita, hematites y ankerita que solo aparecen en la fracción TSP. La calcopirita se presenta en aerosoles y TSP, aunque en escasa proporción, al igual que la halita, solo detectada por MEB en aerosoles (Tabla I). Se han encontrado también otras partículas de origen antrópico (partículas esféricas) y biológico (polen y diatomeas).

El análisis químico de la fracción soluble de TSP muestra mayor concentración de HCO_3^- y Na^+ (0.8-0.9 meq/l) que de Cl^- , SO_4^{2-} , y Ca^{2+} (0.5-0.3 meq/l), y una concentración baja de NO_3^- , K^+ y Mg^{+2} (< 0.15 meq/l). A partir del estudio estadístico de estos datos se deduce que los compuestos más abundantes que podrían formar parte de esta fracción soluble de TSP serían bicarbonatos cálcico y sódico, sulfatos sódico y cálcico, y cloruro cálcico. En menor proporción podrían existir también sulfato magnésico, cloruro magnésico y nitrato potásico.

Cuarzo, calcita, feldespatos, dolomita y filosilicatos son minerales muy frecuentes en sedimentos cuaternarios y suelos del entorno, por lo que deben considerarse como aportes terrígenos. No se descarta que circunstancialmente puedan proceder también de otras

fuentes terrígenas más lejanas, transportados por fenómenos meteorológicos favorables. Los sulfuros (pirita, calcopirita y esfalerita) proceden de las industrias metalúrgicas de transformación de sulfuros complejos que existen en el entorno, el apatito de las industrias de generación de fertilizantes, y el yeso de las reacciones secundarias de emisiones industriales de SO_2 (formando eflorescencias sobre el filtro) y/o industrias de fertilizantes (como partículas irregulares). La barita puede presentar un origen industrial o terrígeno, cuyas fuentes no han podido ser determinadas con exactitud. Igualmente, siderita, hematites y ankerita pueden proceder del propio terreno o de emisiones industriales ricas en Fe. La halita procede de los aerosoles marinos.

De estudio mineralógico por DRX se desprende que las partículas atmosféricas mayoritarias son de origen terrígeno a pesar de la fuerte industrialización del área y de su cercanía al mar. Estos minerales se concentran mayoritariamente en el periodo estival debido a la escasez de lluvia y al escaso lavado de la atmósfera.

REFERENCIAS

Bernabé, J.M. y Carretero, M.I. (2003). Bol. Soc. Esp. Min., 26.

Uso de biominerales (cascarones de huevo, huesos, conchas de moluscos) como indicadores de la contaminación medioambiental

A. RODRÍGUEZ NAVARRO (1), CH.S. ROMANEK (2), P. ÁLVAREZ LLORET (1), M. ORTEGA HUERTAS (1)

(1) Dpto. de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada, 18002 Granada.

(2) Savannah River Ecology Laboratory, University of Georgia, Drawer E, Aiken, SC 29802, EE.UU.

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas que se plantean para evaluar los efectos de la contaminación es la cuatificación de su impacto en un ecosistema. En este estudio se evalúa el uso de tejidos mineralizados (biominerales) como indicadores que permitan determinar los daños causados por efecto de la contaminación. Anteriormente se ha demostrado que ciertos *contaminantes*, en particular organoclorados y metales pesados, afectan negativamente a los procesos de calcificación de tejidos (Puzas 1992; Berlung et al. 2000). Estos contaminantes inhiben la absorción de calcio. Esto hace que, por ejemplo, se reduzca el espesor de la cáscara de huevo, lo cual afecta negativamente a la reproducción de ciertas especies de aves que son muy sensibles (Cooke 1973). Así mismo, algunos de estos contaminantes dañan al riñón (p.ej., Pb, Cd, Hg) o afectan a las células responsables del crecimiento y remodelación de los huesos, produciendo una calcificación y composición anómala de éstos. Por tanto, los efectos de estos contaminantes se pueden evaluar mediante el análisis de la composición de los tejidos mineralizados y su grado de mineralización. Por otra parte, las conchas de moluscos, así como otros tejidos calcificados que crecen por acreción (p.ej., otolitos de peces, estatolitos de moluscos y corales), acumulan secuencialmente capas en las que quedan atrapados los contaminantes presentes en el agua. Por tanto, estos materiales constituyen un registro continuo de la contaminación de las aguas muy preciso (Van der Putten et al. 1999). Sin embargo, el uso de estos materiales como registros de la contaminación en aguas se ve limitado por la influencia de factores ambientales (temperatura, salinidad) y fisiológicos (velocidad de crecimiento) que afectan a la incorporación de los contaminantes a estos materiales (Rosember & Hughes 1991). En este estudio se evalúa cómo afectan estos factores a la incorporación de metales y cómo se puede corregir su influencia.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron para el estudio cascarones de huevo y huesos de una población de Clapper rails (*Rallus Longirostris*) que habitan en una zona altamente contamina-

da de la costa de Georgia (EE.UU.). Como control se utilizó otra población de las mismas aves que habitaban en una zona cercana no contaminada. Así mismo, se recolectaron bivalvos (*Cobacula fluminea*) de un arroyo (Beaver Creek, Savannah River Site, Georgia, EE.UU.) para contrastar la variación de la composición de la concha con la composición de agua, que se recogía mensualmente. La microtextura de las muestras se estudió mediante microscopía óptica previa preparación de láminas delgadas. La composición de las muestras se analizó mediante espectrometría de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y espectrometría de masas (ICP-MS) y para microanálisis, un láser de ablación conectado a un espectrómetro de masas (LA-ICP-MS). También se utilizó análisis de isótopos estables (IRMS) para determinar la secuencia temporal del crecimiento de las conchas de bivalvos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la zona contaminada, los huevos tienen una cáscara significativamente más delgada. También se observó que la composición de sus huesos se vio afectada por la contaminación. Los huesos de la población que habita en la zona contaminada tienen una razón Ca/P significativamente más alta que las aves que no han estado expuestas a la contaminación (Rodríguez-Navarro et al. 2002). Ambos resultados (reducción en el espesor de la cáscara de huevo y cambio en la composición de los huesos) sugieren que los contaminantes presentes en la zona contaminada afectan específicamente al transporte del calcio y que éste queda inmovilizado en los huesos.

En una segunda parte del estudio, se usaron conchas de bivalvos como registros de la evolución de la contaminación de aguas. En particular, se estudió cómo influyen diferentes factores ambientales (temperatura) y fisiológicos (velocidad de crecimiento) a la incorporación de contaminantes (en particular metales pesados). También se investigó cómo influye el organismo a la incorporación de metales a la concha ya que no es directa, como en el caso de un mineral precipitado inorgánicamente, sino que viene regulada por el transporte de estos a través del epitelio del manto que es selectivo y puede favorecer a unos metales frente a otros.

AGRADECIMIENTOS

ARN agradece la financiación a través del Programa Ramón y Cajal y del proyecto REN2003-07375 (McyT). CSR agradece la financiación de DE-FC09-96-SR18546 (DOE, EE.UU.).

REFERENCIAS

Berlund, M., Akesson, A., Bjellerup, P., Vahter, M. (2000). Metal-bone interactions. *Toxicology letters* 112, 219-225.
Puzas, J.E., Sickel, M.J. and Felter, M.E. (1992). Osteoblasts and chondrocytes are important target cells for the toxic effects of lead. *Neurotoxicology* 13, 783-788.

Cooke, A.S. (1973). Shell thinning in avian eggs by environmental pollutants. *Environ. Pollut.* 4: 85-152.
Rodríguez-Navarro, A., Gaines, K.F., Romanek, C.S., Masson, G. (2002). Effect of contamination on mineralization of eggshells from Clapper Rails inhabiting a contaminated marsh system, GA. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 43, 449-460.
Rosemberg, G.D. and Hughes, W.W. (1991). A metabolic model for the determination of shell composition in the bivalve mollusc, *Mytilus edulis*, *Lethaia* 24, 83-86.
Van der Putten, E., Deharis, F., Keppens, E., Baeyens, W. (1999). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 997-1011.



Posters

Aplicación didáctica de la colección mineralógica del Museo de Ciencias de Cogeces del Monte (Valladolid)

A. DEL VALLE GONZÁLEZ, M.P. NIÑO SACRISTÁN

Museo de Ciencias de Cogeces del Monte. 47313 Cogeces del Monte (Valladolid)

El Museo de Ciencias de Cogeces del Monte se inaugura en Octubre de 1998 y se somete a reformas y ampliación durante el año 2003. En la actualidad cuenta con una colección mineralógica que ronda los 1.110 ejemplares, con un constante incremento de los fondos. La situación geográfica, lejos de grandes núcleos de población, hace que las visitas individuales no sean muy numerosas, aunque sí muy selectivas. Sin embargo, sí se acercan bastantes grupos colegiales de las comarcas cercanas, incluso desde la capital. Por este motivo se ha creído conveniente un aprovechamiento didáctico de estos recursos.

A la hora de mostrar los minerales a los visitantes es importante hacerlo bajo criterios que faciliten su comprensión, sin que necesariamente haya que basarse siempre en fundamentos científicos que, por otro lado, suelen ser los que requieren mayor esfuerzo de explicación para los guías y una mayor atención para los visitantes. Para hacer más amena la visita la Colección se ha dividido en 3 subcolecciones que atienden a 3 criterios:

1. En la COLECCIÓN SISTEMÁTICA se considera la composición química y la estructura cristalina como base para el establecimiento de clases, subclases y tipos estructurales. Mediante criterios geoquímicos se establecen los grupos y las series minerales, hasta llegar a las especies. El criterio de clasificación aplicado es el admitido actualmente por la IMA y que aparece bien documentado en los trabajos de H. Strunz y E. H. Nickel (2001). Esta colección se muestra en tres vitrinas donde aparecen los aspectos más característicos de cada especie. En el mostrador de dicha vitrina se expone la información correspondiente, como la definición de mineral, criterios de clasificación y nomenclatura mineral.

2. La CLASIFICACIÓN TECNOLÓGICA toma como criterio las aplicaciones que tienen los recursos minerales. Desde las menas metálicas, hasta las rocas ornamentales, pasando por los materiales de interés gemológico y por los minerales industriales, se encuentran aquí representados. Esta colección no es muy numerosa (2 vitrinas) pues la mayoría de los minerales expuestos no tienen aplicaciones, mostrando únicamente un interés científico y coleccionista. Junto a esta colección se exponen varias explicaciones referentes a este tema, entre las que destacan los criterios pa-

ra considerar piedras preciosas o piedras semipreciosas a determinadas especies, o la descripción de las variedades del cuarzo que se están contemplando en la vitrina.

3. La COLECCIÓN GEOGRÁFICA no atiende a criterios científicos, pero sirve para ubicar los minerales en sus lugares de procedencia. Se exponen minerales de Castilla y León (6 vitrinas), resto de España (8 vitrinas) y de otras zonas del mundo (2 vitrinas). Hay que tener en cuenta que bastantes visitantes se interesan por conocer las localizaciones de los minerales

Hay que destacar la Colección de Minerales de Castilla y León, una zona de España que presenta una gran variedad de ambientes geológicos, lo que propicia una considerable riqueza mineral. Desde los cuarzos de Zamora, Salamanca, Burgos o Segovia, hasta las piritas de Soria, pasando por los aragonitos de León, puede admirarse una amplia representación de la Mineralogía castellano-leonesa. Además, los visitantes tienen ocasión de comprender mejor esta colección con el apoyo de un Mapa Geológico de la región. Las demás autonomías cuentan con 8 vitrinas, en las que se recogen tanto ejemplares clásicos, como hallazgos recientes. En las vitrinas de minerales extranjeros pueden contemplarse ejemplares de gran espectacularidad.

Ante la mínima duda, los ejemplares expuestos han sido sometidos, tanto a técnicas microquímicas, como a DRX y FRX. Así, de los 1.110 ejemplares expuestos, 807 han sido sometidos a DRX y, aproximadamente 100, a FRX cuantitativo. Varios de estos ejemplares han sido objeto de trabajos científicos publicados en varias revistas. Este museo cuenta con un pequeño laboratorio para análisis microquímico y para la preparación de muestras para DRX.

Para mejorar la comprensión de estos contenidos se han realizado varias presentaciones en soporte informático que pueden ser vistas en los ordenadores del museo. La primera de tales presentaciones consiste en una introducción al museo en la que constan sus datos básicos, siendo su duración de 2 minutos y medio. Para reforzar las ideas de sistemática mineral se ha preparado una presentación con 50 fichas (1 minuto/ficha) de los principales minerales. Para grupos colegiales de edad menor, tal presentación se suele dividir en dos, evitando el aburrimiento de los alumnos. Otra presentación muestra a los minerales como recursos naturales

no renovables y se van mostrando los diferentes grupos que constituyen tales recursos, en 15 minutos aproximadamente. Además, existen herramientas didácticas sobre aspectos geológicos y mineralógicos de algunas provincias de Castilla y León.

Actualmente se está preparando una herramienta sobre el origen de los minerales y otra sobre algunas de sus propiedades. En todo caso, los visitantes, pueden acceder al Servidor de Minerales de la Universidad de Valladolid (<http://greco.fnc.cie.uva.es>) o a un CD-ROM

con los mismos contenidos que son muy útiles para completar la información. Se incluye aquí un pequeño curso de Mineralogía y de Química Mineral.

REFERENCIAS

Strunz, H. y Nickel, E.H. (2001). Strunz Mineralogical Tables Chemical-Structural Mineral Classification System. 9ª ed. Stuttgart Schweizerbart. 870 pp.

Talleres didácticos de crecimiento cristalino en el Museo Geominero (IGME, Madrid)

A. RODRIGO, R.P. LOZANO

Museo Geominero (Instituto Geológico y Minero de España, IGME). Ríos Rosas, 23. 28003 Madrid

INTRODUCCIÓN

Una de las acciones didácticas llevadas a cabo en el Museo Geominero consiste en el desarrollo de actividades relacionadas con el crecimiento de cristales en laboratorio y dirigidas a escolares con edades comprendidas entre 9 y 12 años. Esta línea de actuación se integra dentro de los Programas Públicos del Museo, cuyo objetivo fundamental es la didáctica y difusión de las Ciencias de la Tierra, y se desarrolla en el marco de los denominados Talleres de Verano.

OBJETIVOS DIDÁCTICOS

En el nivel educativo correspondiente al segundo ciclo de la Educación Primaria parece apropiado conseguir que los alumnos adquieran sólidos fundamentos de la cultura científica. Para ello es conveniente aproximarlos al estudio de los métodos propios de la Ciencia, aprovechando la curiosidad y el interés de los escolares por conocer y explorar el medio que les rodea. Partiendo de esta premisa, el conocimiento de los procesos que tienen lugar en la naturaleza, así como el conocimiento de las propiedades y los cambios físicos y químicos de los materiales, constituyen una prioridad del área educativa del Museo Geominero, en relación con los alumnos de esta edad. Las propuestas educativas deben basarse en la aproximación a la realidad, favoreciendo la experiencia y el contacto directo, en la medida de lo posible, con los elementos y procesos naturales.

Los objetivos de esta práctica están relacionados con procesos físico-químicos básicos que constituyen una buena aproximación a procesos geológicos concretos, muy comunes en la naturaleza, como la formación de cristales. El crecimiento de los cristales de algunas sustancias puede incidir positivamente en la motivación del alumno, ya que la aparición espontánea de formas geométricas a partir de disoluciones puede favorecer el desarrollo de las actitudes de observación, que en última instancia deberían conducir al alumno a un proceso de reflexión y razonamiento sobre la información obtenida. Dado que es fundamental que los alumnos desarrollen la capacidad de discusión, de comunicación, el intercambio de ideas, el respeto y comprensión hacia las opiniones ajenas, así como el descubrimiento de los propios errores, esta actividad está diseñada para realizarse en grupo. No obstante, es recomendable distribuir a los alumnos en grupos de no más de seis personas.

Centrándonos ahora en la actividad desarrollada, los objetivos que se trabajan están relacionados con los conceptos de disolución, saturación, gradiente de temperatura, cristalización y morfología de los cristales.

DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD

De los métodos empleados en el crecimiento cristalino, es decir, cristalización por enfriamiento de fundidos, por sublimación o por precipitación a partir de soluciones, se ha escogido este último ya que se puede realizar en laboratorio sin el empleo de técnicas sofisticadas. El crecimiento de cristales a partir de disoluciones se puede llevar a cabo por evaporación o por sobresaturación. El primer método requiere cierto tiempo, por lo que hemos utilizado la cristalización por sobresaturación, que proporciona buenos resultados en dos o tres días, tiempo razonable dentro de la duración de la actividad. Son numerosas las sustancias químicas solubles en agua que permiten obtener cristales utilizando este método. De ellas se han escogido tres sulfatos: sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), alumbre potásico ($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) y alumbre de cromo ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), así como un fosfato de amonio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). La metodología y el control ejercido sobre los procesos son sencillos y acordes con los objetivos propuestos. Únicamente se ha controlado la pérdida brusca de temperatura cerrando el recipiente, así como el reposo absoluto de la disolución. Para todas las sustancias se ha utilizado el mismo proceso: primero se disuelven 600 g en un litro de agua, calentando la disolución hasta que desaparece el soluto. Posteriormente se vierte el líquido en recipientes comunes de plástico de dimensiones decimétricas. Transcurridos tres días los alumnos descubren el recipiente y obtienen los cristales. Durante este proceso se transmite a los escolares los conceptos básicos de disolución, saturación y precipitación, vinculándolos con fenómenos similares conocidos por ellos. Por ejemplo, se relaciona la disolución con la desaparición del cacao en polvo en la leche del desayuno o la precipitación con los cercos salinos que se pueden observar en las charcas de la playa con marea baja.

Una vez obtenidos los sólidos nos enfrentamos al problema de aproximar al alumnado al concepto de cristal. Dado el nivel educativo, no es recomendable profundizar demasiado en conceptos tales como la periodicidad o la simetría cristalina, aunque resulta muy interesante relacionar la morfología de los cristales ob-

tenidos con la de algunos cristales naturales que forman parte de nuestras colecciones didácticas. Además, otro aspecto difícil de transmitir es la idea de tiempo geológico indispensable para comprender el crecimiento cristalino en la naturaleza. Por ello es necesario explicar que el crecimiento cristalino en condiciones naturales requiere habitualmente de largos periodos de tiempo, aunque el proceso puede ser básicamente el mismo que el observado en la actividad.

El sulfato de cobre se ha utilizado tradicionalmente en prácticas escolares, ya que sus cristales presentan un llamativo color azul. Los cristales de monofosfato de amonio son incoloros siendo sus formas prismáticas su

principal atractivo. No obstante, se pueden realizar tinciones sencillas con colorantes alimentarios. Los cristales de alumbre se generan a partir de la mezcla de dos sulfatos potásicos de aluminio y de cromo. El color resultante está directamente relacionado con la proporción de la mezcla, pudiéndose obtener desde cristales incoloros (sólo Al) hasta negros (sólo Cr). La combinación de ambas sustancias proporciona una gama cromática desde el púrpura hasta el rojo intenso.

Los contenidos de esta práctica se adecuan al programa curricular de segundo ciclo de Educación Primaria establecido por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (Real Decreto 115/2004).

Modelización geoquímica de serrines de granito

A. VÁZQUEZ, J. DELGADO, V. BARRIENTOS, R. JUNCOSA

E.T.S. de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad de La Coruña, Campus de Elviña s/n, 15192. La Coruña

INTRODUCCIÓN

La industria de la piedra ornamental constituye un sector estratégico de la economía gallega. Los métodos de producción tradicional implican una baja generación de estériles (inferior al 2 % del volumen total transformado). Una parte de ellos puede ser reaprovechada como áridos tras su paso por plantas de machaqueo. Sin embargo, la fracción de granulometría más fina (los *serrines* de granito), resultantes de los procesos de corte y pulido de la piedra, no tiene aplicaciones definidas y constituye, por tanto, un residuo. Desde ese punto de vista, el Catálogo Europeo de Residuos (Xunta de Galicia, 1998) determina que los serrines de granito se encuadren en las categorías 010102 y 010406.

El proceso de corte de los bloques en las plantas de transformación suele hacerse empleando telares con flejes metálicos refrigerados con agua. Para facilitar el proceso de corte, al agua se le añade cal hidratada y granalla metálica. De ese modo, la mineralogía de los lodos está conformada por los propios minerales de la litología aserrada, virutas metálicas así como una serie de minerales secundarios. Por otro lado, la separación del serrín del agua de recirculación de los telares se realiza, según el centro de labor, a través de distintos métodos: balsas de decantación, sacos filtrantes o filtros-prensa.

La combinación de los distintos materiales del ciclo productivo (minerales, cal, granalla y agua) determina que los serrines de granito no puedan considerarse residuos inertes. Así, los ensayos prescritos por el R.D. 1481/2001 (Ministerio de Medio Ambiente, 2001) relativos a la admisión de residuos a vertedero determinan que, en ensayos de lixiviación, las aguas resultantes sean marcadamente alcalinas y que se produzca la movilización de metales. A fin de verificar la aplicabilidad de los ensayos indicados en el mencionado R.D. a los serrines de granito, hemos realizado una serie de ensayos de lixiviación los cuales hemos modelizado a continuación.

CARACTERIZACIÓN Y ENSAYOS

La caracterización de los serrines de granito incluyó la identificación de su mineralogía (DRX) y composición química (FRX, ICP-MS). La proporción de los distintos minerales presentes en el lodo se obtuvo a través de análisis normativos mientras que la superficie específica (BET) se determinó experimentalmente.

Por otro lado, hemos realizado tres ensayos consecuti-

vos de lixiviación consecutivos con agua destilada, manteniendo en todos ellos una relación sólido/líquido 1:2 y un periodo de agitación de 6 horas. De cada uno de los ensayos se determinaron los siguientes parámetros y concentraciones: temperatura, pH, alcalinidad, conductividad eléctrica, elementos mayores (Na, K, Ca, Mg, Si, carbono inorgánico total, Cl, SO₄) y traza (Ti, Al, Fe, Mn, Cr, Ni, V, Mo, Ga, Rb, Sr y U). Los resultados de dichos ensayos fueron combinados con los realizados por Silva et al. (2000) en los que muestras comparables de serrín de granito se hicieron reaccionar durante tiempos prescritos y una solución de HCl 0.1N. De ese modo, los ensayos de lixiviación con agua destilada dan información de los diferentes procesos que serán de interés en las condiciones de exposición natural de los lodos mientras que los lixiviados ácidos permiten identificar una mayor gama de procesos físico-químicos y evaluar su comportamiento en relación con la eventual neutralización de aguas ácidas.

La modelización se ha llevado a cabo utilizando los códigos EQ3NR y EQ6 (Wolery, 1979). En ella hemos considerado la mineralogía presente y sus correspondientes proporciones, el control de su solubilidad de acuerdo con distintas velocidades de reacción y distintos procesos geoquímicos potencialmente importantes (p. Ej. carbonatación de la solución saturada en cal de los telares) en relación con la evolución química de las aguas de los lodos. En el desarrollo de los cálculos hemos procedido incrementando de forma progresiva la complejidad del sistema químico de modo que el modelo final refleja los resultados de la práctica totalidad

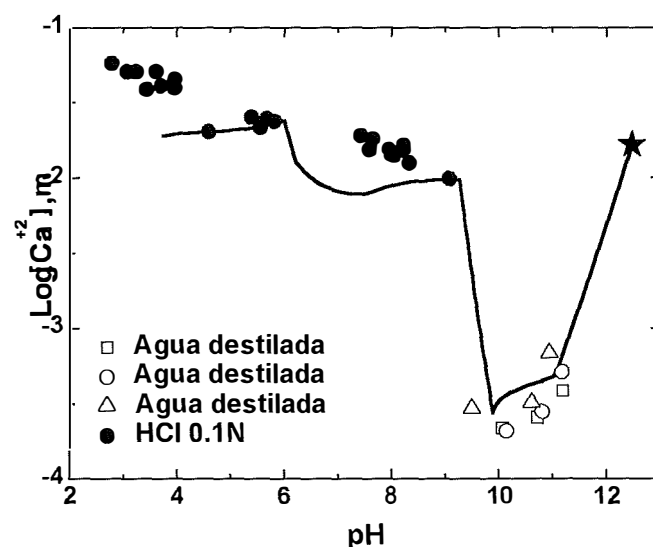


FIGURA 1

de los elementos mayores analizados. A modo de ejemplo, la Fig. 1 ilustra los resultados de la modelización en relación con las concentraciones de Ca medidas. De forma general, podemos observar que el modelo reproduce razonablemente bien las tendencias observadas.

CONCLUSIONES

La caracterización, ensayos y modelización realizados permiten establecer que, si bien los serrines de granito dan lugar a aguas de elevado pH, la alcalinidad de las mismas es muy baja lo cual atenúa significativamente los riesgos en relación con su interacción con el medio receptor. Asimismo, bajo condiciones normales (p. Ej. lixiviados con agua destilada) la movilidad de metales está muy limitada de acuerdo con la importancia relativa de distintos procesos de retención físico-químicos (sorción en oxihidróxidos de Fe, reducción de formas oxidadas por la presencia de granalla metálica, elevado pH). Dicha movilidad se incrementa a pH bajo. No obstante, la importante fracción de minerales carbonatados de los serrines (producto de la carbonatación de la cal en el agua de los telares) actúa a modo de reserva alcalina, impidiendo que el pH evolucione hacia valores ácidos antes de haberla consumido totalmente. Por ello, los serrines de granito, pese a no ser un residuo inerte,

tampoco constituyen por sí mismos, un riesgo significativo para el medio ambiente.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado a través de los siguientes proyectos de investigación: REN2001-0832-C01/02 (Ministerio de Ciencia y Tecnología) y PGIDIT02PXIC16201PN (Xunta de Galicia).

REFERENCIAS

- Ministerio de Medio Ambiente (2001) Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero; Boletín Oficial del Estado 25, 29/1/2002.
- Silva, B.; Barral, M.T.; García-Rodeja, E. Y Vázquez-Freire, N. (2000) Evaluación del uso de lodos graníticos como enmienda y fertilizante de suelos ácidos. Universidad de Santiago de Compostela. Informe inédito.
- Wolery, T. 1979. Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: The EQ3/6 software package. Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-52658.
- Xunta de Galicia (1998) Decreto 154/1998, de 28 de mayo, por el que se publica el catálogo de residuos de Galicia. Diario Oficial de Galicia 107, 05/6/1998.

Caracterización de pigmentos en obras de arte sobre soportes orgánicos e inorgánicos

B. PADILLA (1), M.I. CASTRO (1), C. SAIZ (1), B. CALVO (1), A. SANZ (1), I. SANCHEZ (2), M. BARRERA (2), A.C. PRIETO (1)

(1) *Dpto. de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Valladolid. 47011-Valladolid. Spain.*

(2) *Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León. Carretera, 2. 47130- Simancas (Valladolid). Spain.*

INTRODUCCIÓN

Este estudio se ha realizado sobre tres obras "Desposorios de la Virgen" de Pedro Berruete del S. XV, "Nacimiento de la Virgen" de autor anónimo datada en el S. XVII y cuatro óleos sobre cobre, obra anónima del S. XVIII, representativas de pintura sobre soporte orgánico (madera, tela) e inorgánico (cobre). Las piezas han sido restauradas en el Centro de Conservación y Restauración de Bienes Culturales de la Junta de Castilla y León, durante el año 2004. Es conocida la importancia del conocimiento de los materiales a la hora de abordar la restauración de una obra. En el presente trabajo se ha llevado a cabo su caracterización morfológica y físico-química, identificando las diferentes fases minerales pigmentantes, con especial atención en la peculiaridad propia de cada soporte y por consiguiente de cada obra.

MATERIALES

Se parte de un número representativo de micromuestras introducidas en una resina polimérica transparente. El corte transversal de estas probetas ofrece una sección estratigráfica donde están presentes todas las capas de pintura. Convenientemente tratadas son aptas para los análisis químico-físicos que se realizaran por los métodos instrumentales seleccionados.

EXPERIMENTAL

La caracterización morfológica de los cortes estratigráficos se ha efectuado mediante Microscopía Óptica (MO), con un equipo LEICA DMLP y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), equipo JEOL JSM-820, con analizador de energía dispersiva de rayos X, LINK QX-2000 (SEM+EDX), que permite determinar la composición química cualitativa de la muestra. Mediante espectroscopia microRaman (MR), espectrómetro Dilor XY acoplado a un microscopio petrográfico Olympus BHT, se ha efectuado la caracterización estructural de las fases sólidas, permitiendo el análisis e identificación de los pigmentos.

RESULTADOS

Considerando el orden cronológico y el tipo de soporte se describen en primer lugar el estudio realizado sobre la tabla "Desposorios de la Virgen". La madera fue el primer soporte elegido inicialmente como medio de expresión pictórica. Normalmente las tablas formaban parte de un Retablo, hecho que sucede en nuestro caso ya que según las fuentes históricas esta tabla pertenecía a un Retablo dedicado a la vida de la Virgen. Es por ello que aparecen dos franjas azules horizontales en la parte superior superpuestas a la pintura original adecuándola de esta manera al retablo y simulando el fondo azul típico de este tipo de estructuras.

La preparación de la tabla es la típica de la escuela castellana de esta época; consta de yeso y cola animal. La calidad de las obras de Berruete se basa en un dibujo de gran corrección y sensibilidad. Esto queda patente en los análisis por espectroscopía microRaman que detectan la presencia de negro de carbón en la interfase preparación-capas pictóricas. El pigmento utilizado en las dos franjas que ocultan la pintura en la parte superior es azul azurita que aparece junto con baritina, pigmento blanco que se utiliza a partir del siglo XIX lo que puede datar la modificación de la tabla para su reubicación en el retablo. El manto de la Virgen lleva azul azurita con carga mineral de alúmina. La degradación de este pigmento obligó a repintar el manto con azul de Prusia. En las calzas verdes se utilizó cerusita y verde malaquita.

En el lienzo "Nacimiento de la Virgen" se aprecia una tendencia al realismo tenebrista. Es una obra de autor desconocido ligado a la escuela de Caravaggio. El análisis de los materiales es útil, en ocasiones, para asignar a la obra una ubicación geográfica y temporal. Ello incluye los pigmentos originales y también aquellos que se han alterado a lo largo del tiempo como consecuencia de una aplicación incorrecta (incompatibilidad entre pigmento y aglutinante o entre pigmentos) ó por la degradación ambiental. Se han analizado cuatro muestras extraídas de lugares significativos de la misma. La toma de muestras se realiza siguiendo el principio de mínimo deterioro ó daño a la pieza por lo que se aprovechan zonas donde ya existe una falta pictórica. El estudio estratigráfico, análisis elemental y espectroscópico presenta

unos resultados que concuerdan con los asignados por los tratadistas acerca de la época de elaboración de la misma. Sobre el lienzo se aplica en primer lugar una capa de naturaleza orgánica, cola o gelatina a modo de adhesivo. A continuación se extiende una primera mano de pintura a base de calcita, cerusita, cuarzo, arcillas y ocre. Es de color blanquecino y presenta un grosor máximo de 200 μm . La capa que recibe directamente el color es un estrato más fino, unas 60 μm . Está compuesta por cerusita, cuarzo, hematite y arcillas como pigmentos minerales. Aparece laca roja y aceite secante como medios orgánicos. En la capa pictórica se han encontrado pigmentos tales como cerusita y calcita como pigmentos blancos, azul ultramar y azurita entre los azules, amarillo de hierro y negro carbón junto con arcillas y carga mineral (cuarzo). La identificación de uno de los pigmentos azules no es muy clara a causa de la alteración que presenta en la actualidad. La contaminación de la muestra constatada por otras técnicas instrumentales (FTIR) (presencia de oxalato y nitrato de calcio), corrobora la dificultad de la identificación. Se determina que es azul esmalte, pigmento que presenta interacciones con el medio aglutinante oleaginoso.

Sobre soporte inorgánico se han elegido cuatro pinturas sobre cobre que representan escenas religiosas con orla floral. El cobre como soporte pictórico tubo una sin-

gular importancia desde la segunda mitad del siglo XVI hasta el siglo XVIII, fecha de datación de estas obras. Este soporte ofrecía infinidad de posibilidades; el cobre no absorbe los pigmentos tan rápidamente como otros soportes, es un material de gran firmeza y fácilmente transportable. A pesar de la dificultad, debido al escaso grosor de la película pictórica y del buen estado de la misma, se han tomado muestras de algunos de los pigmentos pictóricos. La capa de preparación, es un fino estrato, de unas 20 μm , compuesto por hidrocerusita y trazas de negro de humo. A continuación se aplicó la capa de color, en una o dos manos cuando el motivo va sobrepuesto a un fondo. Como pigmentos se han utilizado: negro de humo azul azurita, azul esmalte, amarillo de plomo y estaño, cinabrio y ocre.

CONCLUSIONES

Se ha realizado un estudio de los materiales pictóricos sobre distintos soportes. Sin ánimo de establecer comparaciones, se puede concluir que los pigmentos y técnicas estilísticas responden en cada caso a la época de su datación destacando la distinta ejecución de las capas subyacentes (preparación, imprimación) según el tipo de soporte.

Distribución del Sn y W en relación con las facies del Batolito de Jálama. Aplicación a la valoración del potencial metalogenético

C. FERNÁNDEZ LEYVA (1), J. LOCUTURA (1), C. RUIZ (2)

(1) Instituto Geológico y Minero de España, Madrid.

(2) ETSI Minas (Universidad Politécnica de Madrid)

INTRODUCCIÓN

Este plutón puede incluirse dentro de los granitoides tipo Araya (Corretgé et al. 1985). Se trata de un cuerpo granítico alóctono, de geometría ovoidal y extensión de 220 km², emplazado en el dominio Epizonal de la Zona Centro Ibérica. Se han diferenciado las siguientes facies (Fig. 1): granitos con sillimanita de grano fino-medio (GS), granito porfídico de dos micas de grano medio-grosero (GP), leucogranito con turmalina (LT) y leucogranitos tardíos (Lt) (Ramírez, 1996). Este plutón presenta mineralizaciones de Sn y W, intra y extrabatolítica, y raramente de Pb-Zn.

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE LAS FACIES GRANÍTICAS

Todas las muestras analizadas del plutón de Jálama (65) son de carácter peraluminico (Fig. 2) según los parámetros A-B (Debon & Le Fort, 1983). Los leucogranitos están caracterizados por tener menos del 7% de minerales oscuros (B= Fe+Mg+Ti es entonces menos de 38,8 gramos-átomos x 10³). Los granitos del Jálama se caracterizan por una alta concentración en SiO₂ (65,21-76,11%), álcalis y P₂O₅ (0,26-0,63%). Las concentraciones de FeO, MgO, TiO₂ y CaO son moderadas y todas disminuyen con la diferenciación. La relación K/Na es menor en los leucogranitos (LT y Lt) que en los granitos (GP y GS).

VALORACIÓN DEL POTENCIAL METALOGÉNÉTICO DE LAS FACIES GRANÍTICAS

La abundancia de Sn se ha usado en la literatura como criterio de discriminación entre granitos especializados y

granitos estériles (Tischendorf, 1977). Los valores medios de Sn para cada una de las facies son indicadores de aquellas que potencialmente pueden estar relacionadas con mineralizaciones. Tal es el caso de los LT y los Lt que presentan concentraciones más altas de Sn que los GS (Tabla I). Las concentraciones medias en el GP nos indican que esta facies puede presentar mineralizaciones, aunque no de forma generalizada. A la vista de los datos se deduce que existe una zonación de los contenidos de Sn que se incrementan desde el núcleo hacia las zonas de borde.

Las concentraciones de W de los GS y GP son similares y en general son bajas para ser considerados granitos especializados, aunque los valores en los GP estarían muy próximos a los de los granitos especializados. Los LT y Lt presentan concentraciones más altas de W por lo que son considerados especializados.

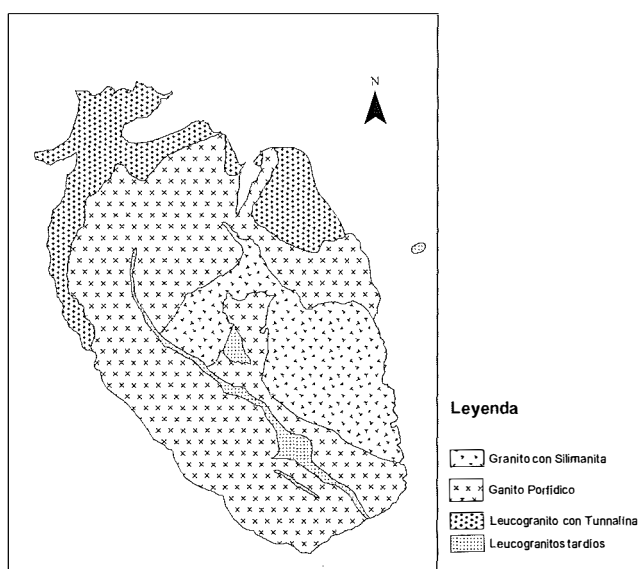


FIGURA 1. Esquema de facies.

TABLA I. Medias y rangos de Sn y W en las facies del Batolito de Jálama

	Granito con Sillimanita		Granito Porfídico		Leucogranito con Turmalina		Leucogranitos Tardíos	
	Media	Rangos	Media	Rangos	Media	Rangos	Media	Rangos
Nº de muestras	n=19		n=25		n=7		n=14	
SiO ₂ %	69,21	65,21-71,01	71,8	69,08-76,04	74,08	72,88-76,11	73,26	72,15-75,79
Sn ppm	10,79	2,22-26,36	24,65	9,77-79,79	38,86	21,79-80,11	44,10	23,44-67,43
W ppm	2,38	1,00-4,89	3,68	1,48-8,95	5,72	3,95-8,26	8,43	3,81-14,29

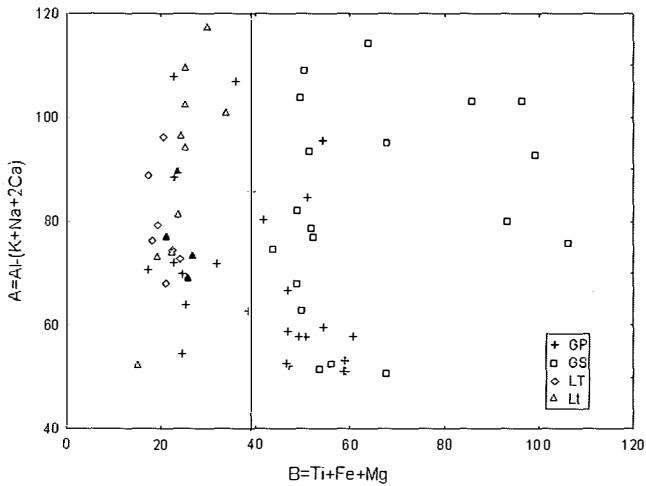


FIGURA 2. Diagrama de Debon & Le Fort (1983).

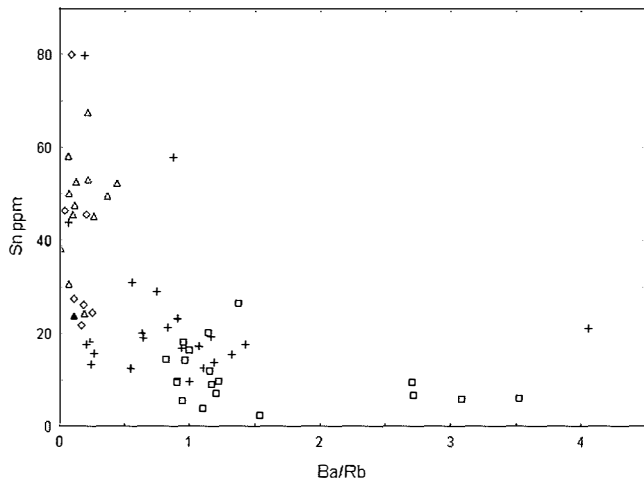


FIGURA 3. Variación del Sn vs. Ba/Rb.

Para discriminar granitos mineralizados de granitos estériles se han utilizado también los cocientes Ba/Rb y Sr/Rb (Olade, 1980; Ríos et al., 1995). Los LT, Lt y los GP de borde están enriquecidos en Rb y empobrecidos en Ba y Sr, por tanto tienen valores bajos de Ba/Rb y Sr/Rb. En la Fig. 3 observamos que los valores más bajos para Ba/Rb se corresponden con las concentraciones más altas de Sn. En las Fig. 4 (a) y 4 (b) las rectas representadas separan adecuadamente los campos de los granitos mineralizados y los granitos estériles. A la vista de los resultados, GS y GP serán estériles frente a los LT, Lt y GP de borde que estarán mineralizados.

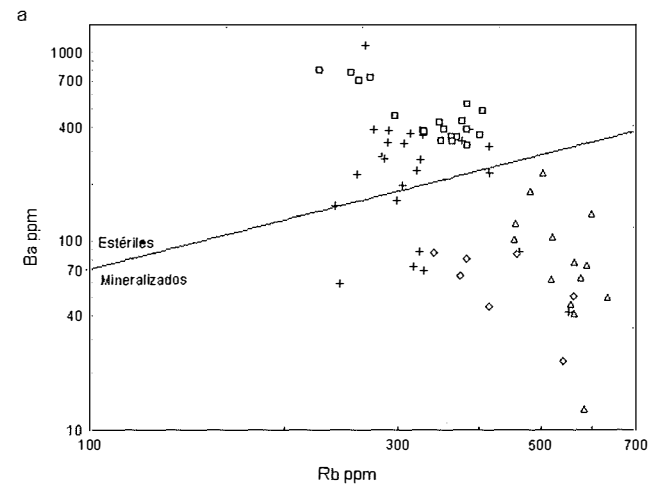
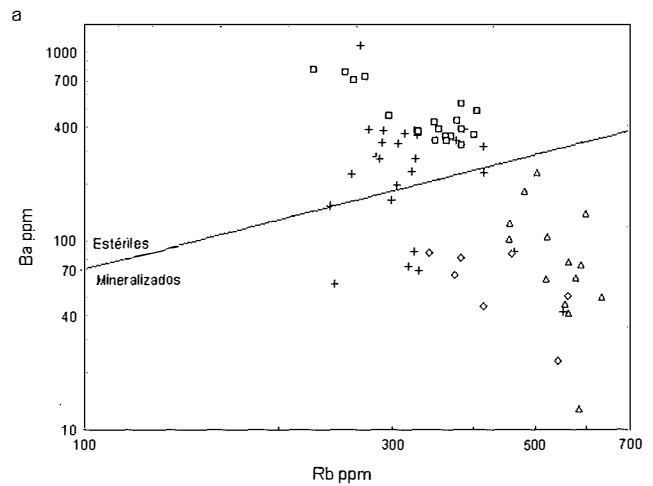


FIGURA 4. Variación del Ba y Sr vs. Rb.

BIBLIOGRAFÍA

Corretgé *et al.* (1985) Trab. Geol. Univ. Oviedo, 15, 219-238
 Debon, F. y Le Fort, P. (1983). Transac. Royal Society of Edinburgh Earth Sciences, 73, 135-149.
 Ramírez, J. A. (1996). Tesis Doctoral, Univ. Granada.
 Olade, M. A. (1980). Economic Geology, 75, 71-82.
 Ríos et al. (1995). Revista Brasileira de Geociencias, 25 (1), 20-31.
 Tischendorf, G. (1977). In Stempok, M., Burnol, L. and Tischendorf, G., eds., Symposium, MAWAM: Prague Geological Survey, 2, 41-96.

Protection and consolidation of ornamental stone: interaction between autochthonous microbiota and *Myxococcus xanthus*

C. JIMÉNEZ-LÓPEZ (2), C. RODRÍGUEZ-NAVARRO (1), M^aT. GONZÁLEZ-MUÑOZ (2), M. RODRÍGUEZ-GALLEGO(1)

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología. Univ. Granada, Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

(2) Dpto. Microbiología. Univ. Granada, Fuentenueva s/n, 18071 Granada, Spain

INTRODUCTION

Bacterially induced mineralization has emerged as a new means for the protection of decayed ornamental stone. Rodríguez-Navarro et al. (2003) proposed a new bacterial conservation method based on the use of *Myxococcus xanthus*, a non-pathogenic, common soil bacterium, that has significant advantage over the *Bacillus cereus* used by Castanier et al. (2000): 1) when feeding of nutrients is discontinued the bacterium dies without forming resistant stages, which limits considerably the possibility of forming undesired biofilms under uncontrolled conditions; and 2) has gliding motility, which could be a significant advantage for in-depth consolidation of porous stone. This bacterium was previously demonstrated to be very effective in promoting the precipitation of a range of minerals (González-Muñoz et al., 1996) and induces the formation of a coherent CaCO₃ cement on porous limestone (calcarene) 10 to 50 µm in thickness, without pore plugging, and down to a depth of ~1 mm. The newly formed bacterial cement was more resistant to dissolution or mechanical stress than the original carbonate in the stone (Rodríguez-Navarro et al. 2003). However, an important point not previously addressed is the possible interaction between *M. xanthus* and the stone microbiota. In order to study this interaction bacterial conservation tests were performed and the formation of bacterial carbonates was studied.

MATERIAL AND METHODS

Stone slabs from a calcarenite decayed pinnacle from the Granada Cathedral were cut out and sterilized. Another set of 12 slabs was used without any sterilization treatment. The microorganism used was *M. xanthus* (strain 422; Spanish Type Culture Collection) precultured in liquid medium CT (conc. Wt/vol %; 1% Bacto

Casitone and 0.1% MgSO₄·7H₂O, 10 mM phosphate buffer, pH 6.5) and incubated for 48 h at 28 °C (180 rpm). Biomineralization tests were conducted in two liquid media: M-3 and M3-P (media composition in (Rodríguez-Navarro et al. 2003). A volume of 100 ml of either culture liquid media M-3 or M-3P was placed in 12 Erlenmeyer flasks (total of 24) and sterilized. Then, half of the Erlenmeyer flasks containing either M-3 or M-3P were inoculated with 2 ml of *M. xanthus* inoculum culture and stone slabs were introduced in all 24 Erlenmeyer flasks. They were incubated at 28 °C and shaken at 57 rpm. Table I shows all different experimental runs.

RESULTS AND DISCUSSION

Representative results are shown for M-3P media (Fig. 1a-e). Results in M-3 media followed similar trends. SEM observation of the sterile samples immersed in inoculated culture media evidence the formation of a newly formed cement (Fig. 1c). No precipitate was observed in the controls (Fig. 1b). Vaterite (spherulitic or needle shaped crystals) was observed in samples cultured in M-3P medium. Calcite (rhombohedral shaped) was more abundant in samples cultured in M-3P medium (Fig. 1c). SEM pictures of the non-sterile stone samples immersed in non-inoculated nutritional medium (Fig. 1d), evidence limited formation of small rounded or rhombohedral precipitates, irrespectively of the media composition. Abundant newly formed rhombohedra (calcite) along with scarce spherical precipitates (vaterite) were observed cementing the non-sterile stone samples treated with *M. xanthus* (Fig. 1 e). No pore plugging and limited biofilm growth was observed in all the experiments. The density of newly formed calcium carbonate crystals was maximum on samples cultured in M-3P medium.

Culture media	Without stone	Non-inoculated; With stone		Inoculated with <i>M. Xanthus</i> ; With stone	
	Control	Control: sterile stone	Control: non-sterile stone	Sterile stone	Non-sterile stone
M-3	M-3	M-3,s/control	M-3,ns/control	M-3,s	M-3,ns
M-3P	M-3P	M-3P,s/control	M-3P,ns/control	M-3P,s	M-3P,ns

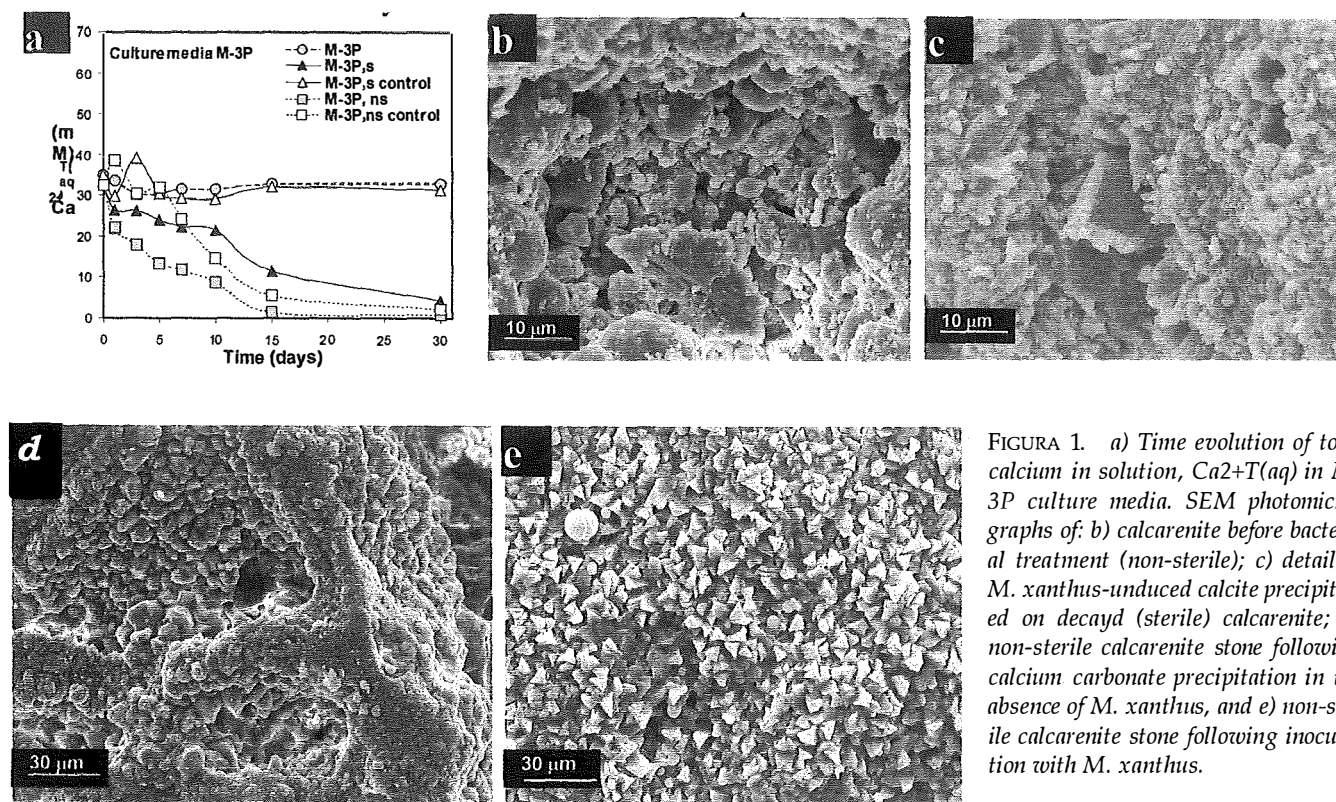


FIGURA 1. a) Time evolution of total calcium in solution, $Ca^{2+} + T(aq)$ in M-3P culture media. SEM photomicrographs of: b) calcarenite before bacterial treatment (non-sterile); c) detail of *M. xanthus*-induced calcite precipitated on decayed (sterile) calcarenite; d) non-sterile calcarenite stone following calcium carbonate precipitation in the absence of *M. xanthus*, and e) non-sterile calcarenite stone following inoculation with *M. xanthus*.

M. xanthus metabolic activity produces CO_2 and NH_3 , which leads to a pH rise and increases $Co3_{(aq)}^{2-}$ concentration in the surroundings of the bacteria. When a sufficient carbonate concentration is reached, the high supersaturation with respect to a particular calcium carbonate phase, induces the precipitation of this phase (mainly vaterite and/or calcite; González-Muñoz et al., 2000). The metabolic activity of autochthonous bacteria in the decayed calcarenite is unknown. According to $Ca^{2+} + T(aq)$ and SEM pictures, heterogeneous precipitation of solid carbonate did take place on the slabs and the more intense precipitation occurred in the following sequence (higher to lower): 1) non-sterile stones immersed in *M. xanthus*-inoculated culture media, 2) non-sterile stones immersed in non-inoculated media, 3) sterile stones immersed in inoculated media and finally, 4) sterile stones immersed in non-inoculated media (i.e., control with no precipitation). The amount of precipitate is more noticeable in samples cultured in M-3P medium. These results evidence that the autochthonous bacteria in the decayed calcarenite from the Granada Cathedral were able of producing $CaCO_3$ precipitation both as vaterite and as

calcite, once in contact with the culture media. They also show that a synergistic action occurs among the *M. xanthus* and the autochthonous bacteria, leading to massive calcium carbonate precipitation.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support has been provided by MCYT (contract no. MAT2001-3074) and research group NMR 179 and FQM 195 (Junta de Andalucía).

REFERENCES

- Castanier, S., G. et al. (2000). O. Ciferri et al. (eds.), New York: Plenum, 2000. p. 201-216.
- González-Muñoz, M.T. et al. (1996) J. Crystal Growth 163, 434-439.
- González-Muñoz, M.T. et al. (2000) J. Sedimentary Petrology 70, 559-564.
- Rodríguez-Navarro, C. et al. (2003) Appl. Environ. Microbiology 69, 2182-2193.

Characterisation and crystallisation of the $\text{Ba}(\text{SO}_4, \text{SeO}_4)$ solid solution

A.J. ANDARA, D. HEASMAN, M. PRIETO, A. FERNÁNDEZ GONZÁLEZ

Departamento de Geología, Universidad de Oviedo, Calle Jesus de Arias de Velasco, s/n, 33005, Oviedo, Asturias

INTRODUCTION

The characterisation of solid solutions is important because their formation can control the mobility of elements in natural and industrial systems. The $\text{Ba}(\text{SO}_4, \text{SeO}_4)$ solid solution may play an important role in the mobility of selenium in aquatic environments. Although selenium is a micronutrient, large concentrations (up to $10 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$) can be teratogenic and can reduce growth of aquatic organisms. In addition to this it can bioaccumulate in the food chain and is thought to be re-

sponsible for large scale fish kills e.g. Belews Lake, North Carolina, USA, in the late 1970s (Hamilton, 2004 & references therein).

The study of this system was divided into three main parts. The first part of the study consisted of the resolution of the structure of the BaSeO_4 end member. The second part involved the assessment of the ideality of this solid solution and the third was a study of the morphological and compositional evolution of the solid phases crystallised from solutions with different $\text{SO}_4^{2-}/\text{SeO}_4^{2-}$ ratios.

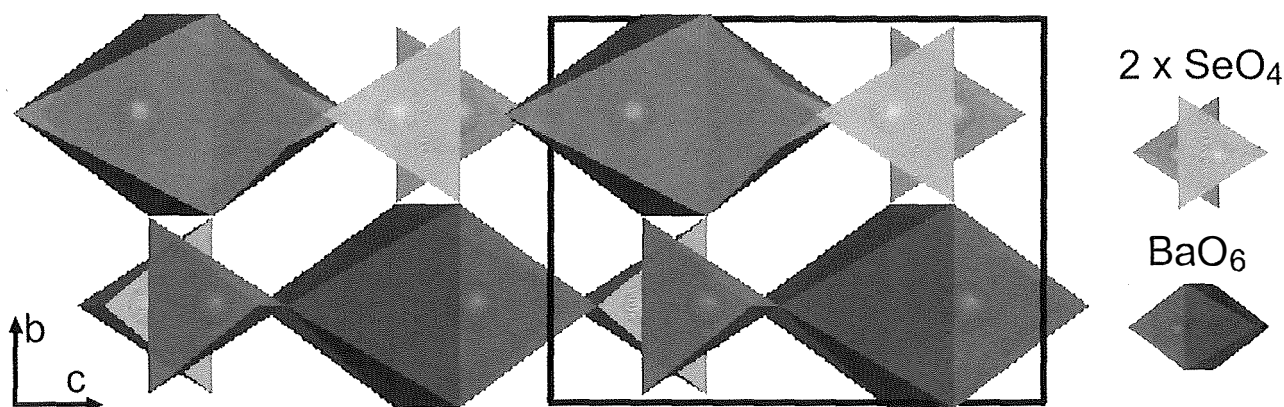


FIGURA 1. The structure of the BaSeO_4 end member.

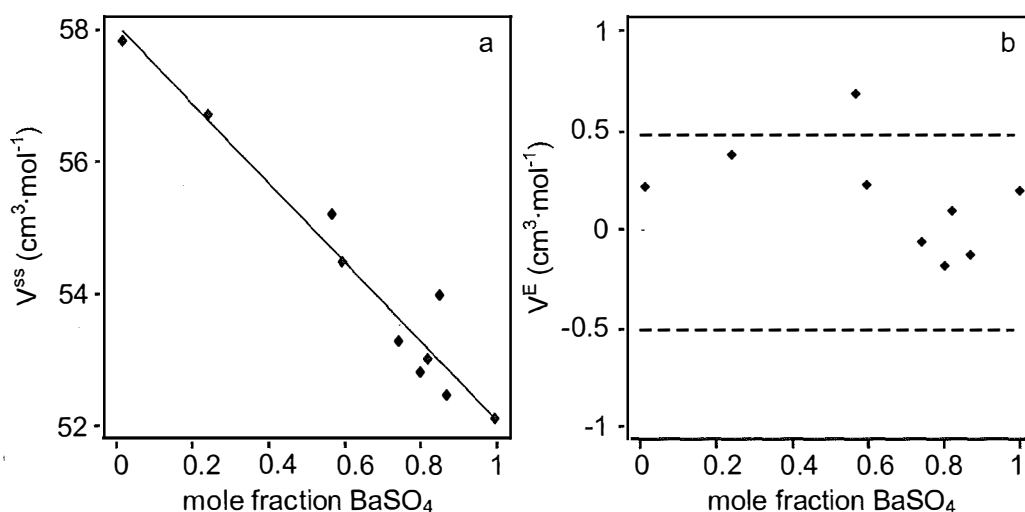


FIGURA 2. a) V^{SS} and b) V^E as a function of solid composition.

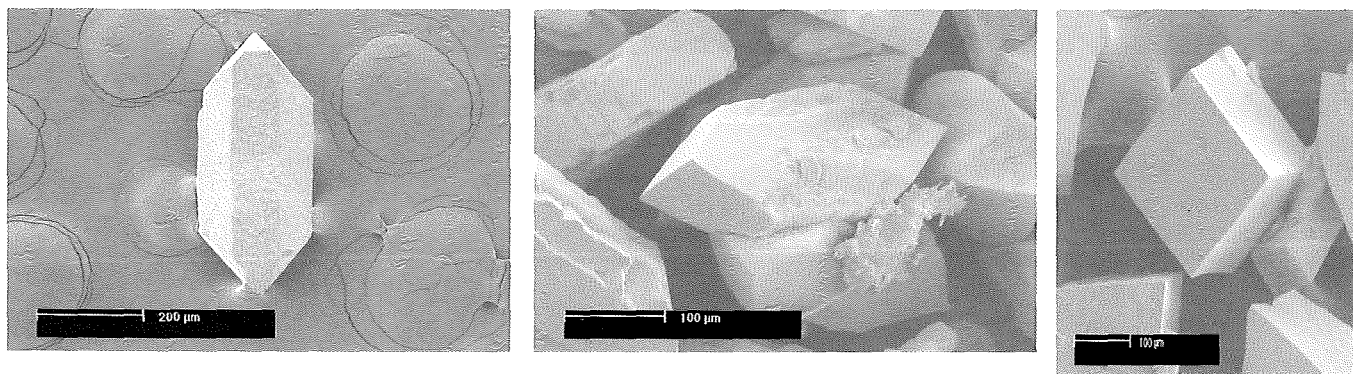


FIGURA 3. Changes in crystal morphology with composition. Mole fraction of $BaSO_4$ increases from left to right: mole fraction of $BaSO_4$ = 0%, 50% and 100% respectively.

EXPERIMENTAL METHODS

Two methods were used to crystallise different compositions of the $Ba(SO_4,SeO_4)$ solid solution. The first involved direct mixing of a solution of $BaCl_2$ with a solution containing different ratios of Na_2SO_4 and Na_2SeO_4 . The crystals produced were homogenous and were analysed by powder XRD to measure how the unit cell parameters varied with composition. The second involved crystallisation in silica gel. A single crystal of the pure $BaSeO_4$ end member was analysed by single crystal XRD to allow resolution of the structure. Also, all of the crystals from the gels were analysed by SEM, to analyse the morphological development of the solid solution, and by EMP to analyse the compositional evolution as crystallisation occurred.

RESULTS

The refinement of the single crystal XRD data shows that $BaSeO_4$ crystallises in the orthorhombic system with the space group $Pnma$ and is isomorphic with barite (Sawada and Takeuchi, 1990). The structure consists of isolated selenate tetrahedra joined together by

irregular polyhedra consisting of barium atoms coordinated to 12 oxygens. The structure is easier to visualise by considering the six nearest oxygens to each barium atom. These oxygens form a distorted octahedra which form chains along the a -axis and these chains are linked together by the selenate tetrahedra (Fig. 1).

The change in solid solution volume (V^{SS}) of the $Ba(SO_4,SeO_4)$ solid solution as a function of composition is shown in Fig. 2a. There is a clear linear trend in the data ($R^2 = 0.94$) and considering that the excess volumes (V^E , Figure 2b) are randomly distributed within the experimental error (dotted lines, Figure 2b) then this solid solution can be thought of as ideal.

Examples of the morphologies of the solid solution are shown in Fig. 3. The figure shows the shape changes from the pure $BaSeO_4$ form (left) to the pure $BaSO_4$ form (right) via a mixture of the two forms at intermediate compositions (middle).

REFERENCES

- Hamilton, S.J. (2004). *Science of the Total Environment*, 326, 1-31.
 Sawada, H. and Takeuchi, Y. (1990). *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 191, 161-171.

Paragénesis de sepiolita y dolomita en niveles de la unidad intermedia de la cuenca de Madrid (zona del aeropuerto de Barajas)

D. RUIZ DE LEÓN, J. CUEVAS, R. FERNÁNDEZ, L. SÁNCHEZ, R. VIGIL DE LA VILLA, S. LEGUEY

Dpto. Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, Ctra. Colmenar Km. 15, 28049 Madrid.

En el subsuelo de la zona de la nueva ampliación del aeropuerto de Barajas, aparecen varios niveles de sepiolita. Acompañan habitualmente a la sepiolita filosilicatos dioctaédricos (ilita, esmectita), dolomita y minerales detríticos (cuarzo y albita).

En los niveles basales aparecen también lentejones de sílex, mientras que en los niveles intermedios está presente la paligorskita. En los superiores aparecen esporádicamente lentejones de sílex con menor desarrollo que en la zona basal, y en ocasiones zeolitas (analcima y heulandita-clinoptilolita).

En el presente trabajo nos centramos en el estudio de la zona basal, dónde aparece la mayor concentración de sepiolita en paragénesis con dolomita.

El nivel de sepiolita se encuentra formando parte de una secuencia constituida de muro a techo por margocaliza, sepiolita y lutita margosa. Los contenidos en sepiolita oscilan entre el 20 y el 80%, coincidiendo los valores más altos con la práctica desaparición de la esmectita y de la ilita. Los valores mínimos de sepiolita coinciden con las intercalaciones de lentejones de sílice. Por debajo del sílex se encuentra ausente la dolomita y son abundantes los minerales detríticos, con porcentajes superiores al 20%. Por encima de este nivel disminuyen los niveles detríticos y está presente la dolomita con valores comprendidos entre 10 y 35%.

Para estudiar la relación entre la sepiolita y la dolomita se han utilizado técnicas de microscopía, tanto óp-

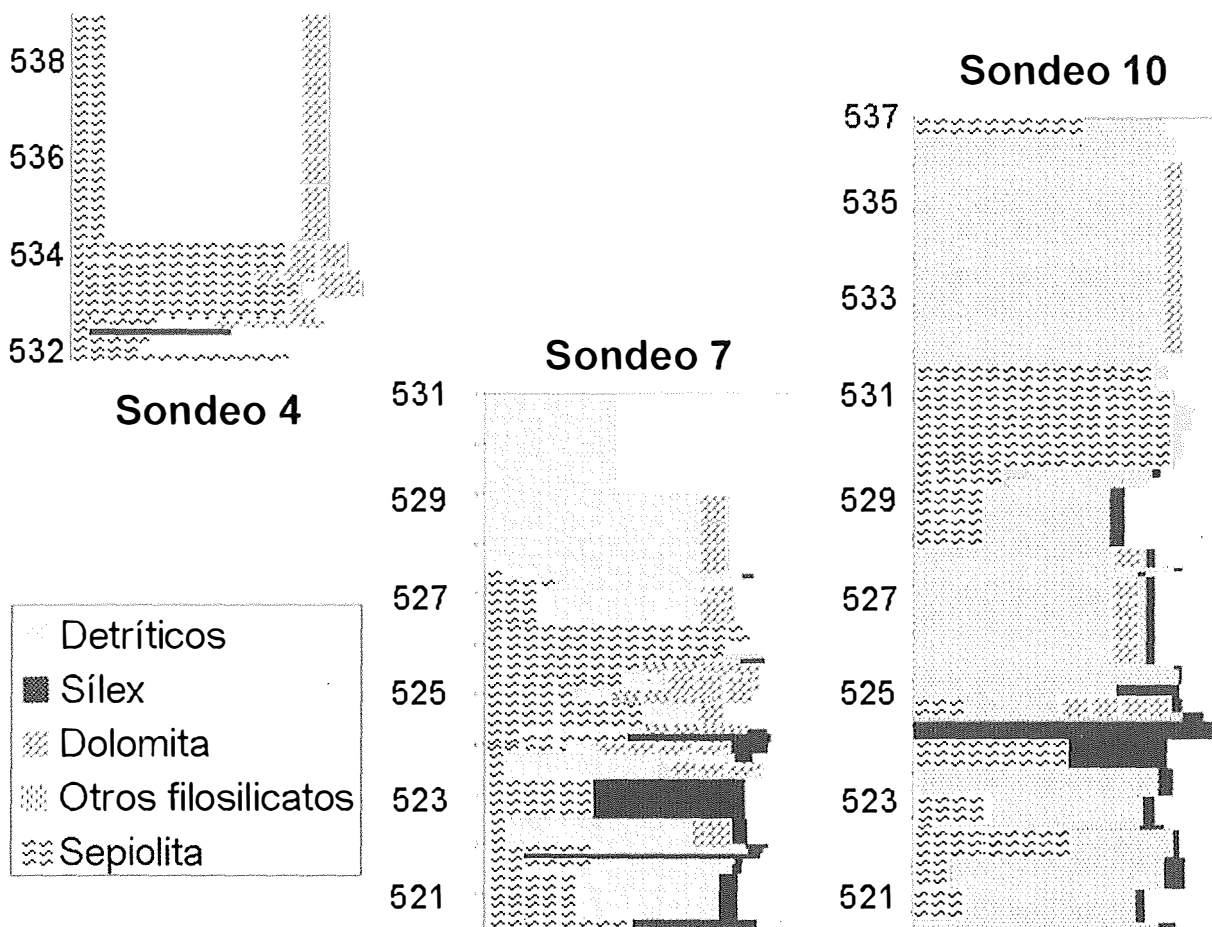


FIGURA 1. Mineralogía de los niveles estudiados en tres de los sondeos.

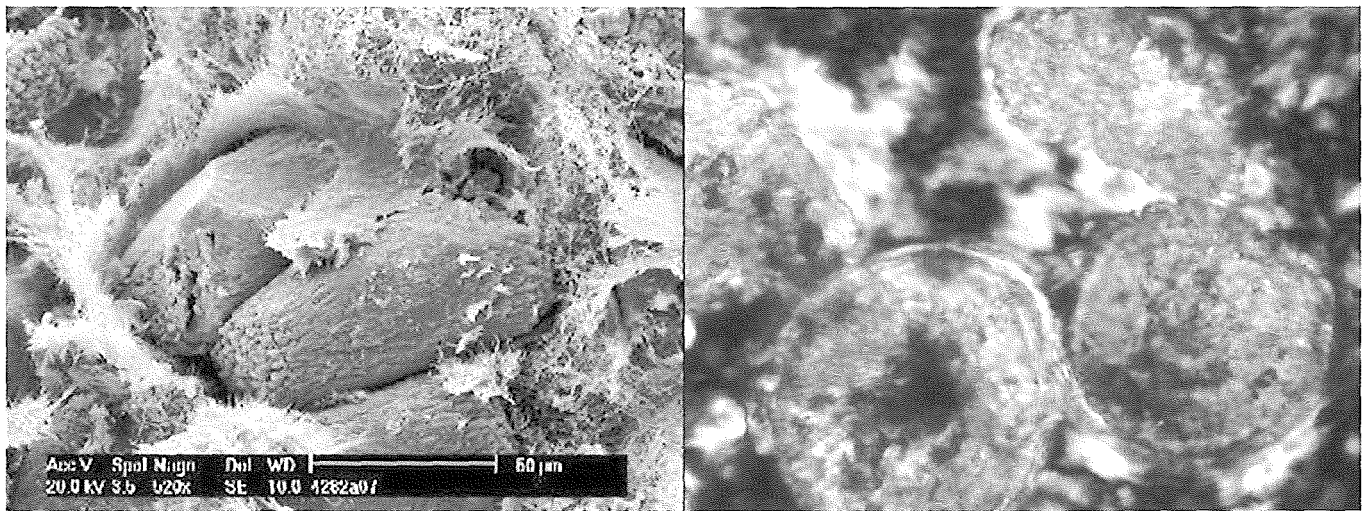


FIGURA 2. Agregados cristalinos de dolomita. A la izquierda imagen de microscopía electrónica de barrido y a la derecha imagen de microscopía óptica.

tica como electrónica de barrido. En las imágenes pueden apreciarse procesos de alteración de policristales de dolomita dentro de la matriz arcillosa y procesos de formación de las fibras de sepiolita entre los agregados cristalinos de dolomita.

Se pueden diferenciar dos tipos de agregados cristalinos de dolomita, unos primarios de un tamaño de unos 15-20 μm y dispersos en la matriz arcillosa, y otros

secundarios que se encuentran concentrados en grietas de desecación. Muchos de estos agregados de dolomita tienen una estructura cuasicilíndrica hueca vista por microscopía óptica cuyo origen posiblemente se relacione con presencia de raíces.

La formación de la sepiolita se relaciona con la disolución de la dolomita y la alteración de los filosilicatos dioctaédricos.

Geo-referenciación aplicada al análisis digital de imagen para la caracterización de menas metálicas

E. BERREZUETA (1), M.J. DOMÍNGUEZ CUESTA (2), R. CASTROVIEJO (2)

(1) Instituto Geológico y Minero de España. Recursos Minerales y Geoambiente.

(2) ETSI Minas (Universidad Politécnica de Madrid)

PRESENTACIÓN

El análisis cuantitativo de las fases minerales visibles en probetas pulidas mediante un sistema experto y automático representan un eficaz complemento a las técnicas tradicionales de microscopía de reflexión. El Análisis digital de imagen, ADI, en comparación con las técnicas habitualmente usadas de cuantificación (platina integradora), supone un ahorro enorme de tiempo, a la vez que facilita un potentísimo instrumento para el tratamiento estadístico de las medidas que se realizan.

El desarrollo de metodologías que abordan el estudio y control de todas las variables que condicionan el proceso de ADI (pulido de las muestras, puesta a punto del equipo, etc), ha permitido garantizar la reproducibilidad de las medidas obtenidas (cf. Castroviejo *et al.*, este vol.), la cuales han sido contrastadas mediante técnicas independientes (Castroviejo *et al.*, 1999, 2002). Adicionalmente, se plantea el problema de obtener una imagen que abarque una amplia área de la escena estudiada y que a la vez, mantenga una gran resolución.

La solución que se plantea en este trabajo es la utilización de un proceso análogo a la geo-referenciación empleada en teledetección y por los Sistemas de Infor-

mación Geográfica sobre datos raster. La referenciación de las imágenes microscópicas se realizará utilizando un sistema de coordenadas (x,y) que permita combinar las imágenes secuencialmente de forma automática y guardar el conjunto como una sola imagen (mosaico).

METODOLOGÍA DESARROLLADA

- Adquisición de las Imágenes con garantía de reproducibilidad. (Berrezueta, E. 2004).
- Referenciación de las imágenes microscópicas según filas y columnas.
- Obtención de una imagen compuesta por imágenes individuales solapadas (imagen mosaico).
- Segmentación y cuantificación de las fases minerales en la imagen mosaico.

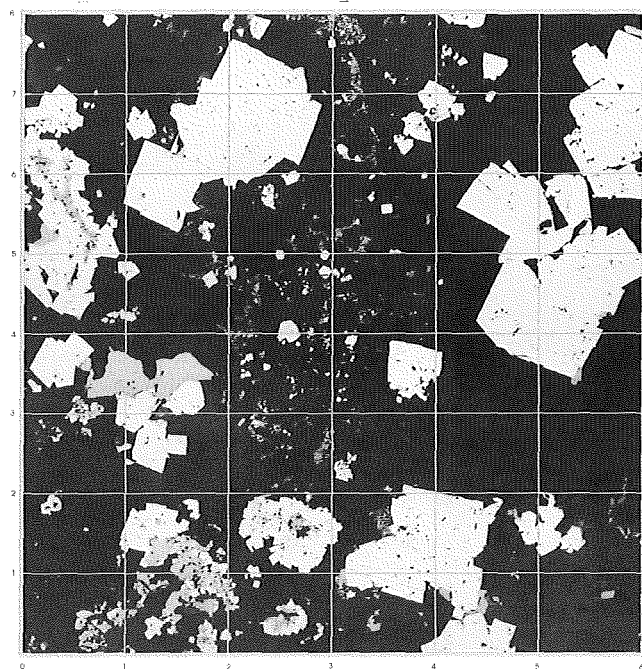


FIGURA 1. Imagen mosaico con 48 imágenes individuales. 20 X.

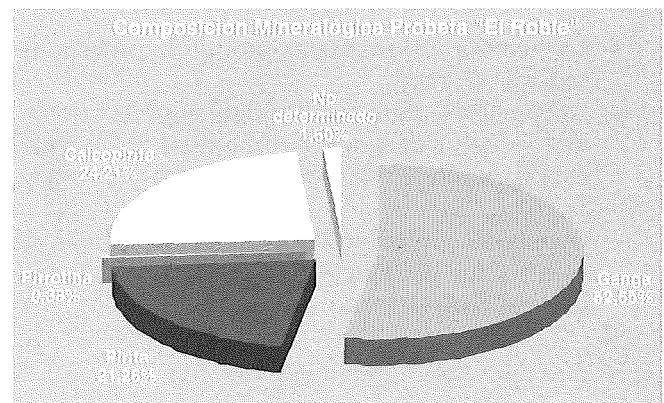


FIGURA 2. Composición Mineralógica (% de Áreas).

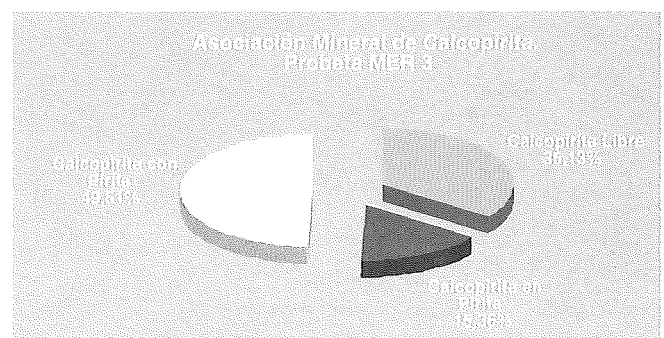


FIGURA 3. Asociación Mineral (Pirita -Galcopirita).

CALCOPIRITA

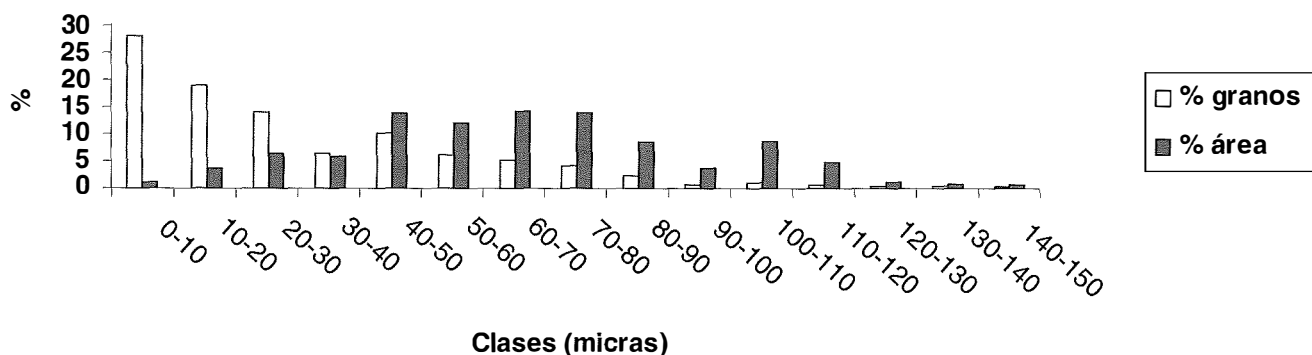


FIGURA 4. Distribución de la Calcopirita según rangos de tamaño.

RESULTADOS OBTENIDOS

A manera de ensayo, se ha sido planteado la cuantificación de los minerales presentes en imágenes mosaico procedentes de probetas pulidas del yacimiento de sulfuros masivos explotados en la mina "El Roble" (Chocó, Colombia). El análisis de imágenes mosaico (Fig. 1) ha sido planteado para aportar datos mineralógicos cuantitativos que permitan mejorar los procesos de beneficio de la mena e, indirectamente, facilitar el control ambiental del uso de reactivos durante estos procesos. Los resultados de la cuantificación mineral son los siguientes:

- La cuantificación mineralógica de la probeta estudiada. (Fig. 2).
- La relación textural cuantificada entre la calcopirita, mineral de interés económico, y la pirita, condicionante en la recuperación de cobre (Fig. 3).
- El análisis granulométrico, mediante curvas de distribución por rangos de tamaño para cada fase mineral (Fig. 4).

CONCLUSIONES

El método aporta un avance que representa una nueva dimensión en las rutinas de aplicación del ADI a la cuantificación de minerales, si se compara con las rutinas tradicionales sobre imágenes individuales, por cuanto permiten medir simultáneamente tanto las fases minerales más pequeñas (que exigen imágenes de alta resolución) como las de mayor tamaño (antes cortadas por los bordes del campo en imágenes individuales), posibilitando la caracterización completa de la muestra sea cual sea la escala.

BIBLIOGRAFÍA

Berrezueta, E. (2004). Tesis de Doctoral. E.T.S.I. de Minas. Universidad Politécnica de Madrid, 350 pp.
 Castroviejo, R., Chacon, E., Tarquini. (1999). Geovision 99 Sy. Unv. Lige, Bélgica, pag. 37-47.
 —, Berrezueta, E. y Lastra, R. (2002). Min. & Met. Pro. J. v. 19,2, pag. 102 - 109

Fluidos relacionados con mineralizaciones de Cu-Ag y metamorfismo de muy bajo grado en la región de la Serena (cordillera de la costa, Chile central). Datos preliminares

F.J. CARRILLO ROSÚA (1), S. MORALES RUANO (1), D. MORATA (2), M. BELMAR (2), P. FENOLL HACH-ALÍ (1)

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología, Fac. de Ciencias, Avda Fuentenueva s/n, 18002 Granada, España.

(2) Departamento de Geología, Universidad de Chile, P. Ercilla 803, Santiago de Chile, Chile.

En la región de La Serena, 450 km al norte de Santiago de Chile, aparecen tres tipos de depósitos minerales en relación con materiales cretácicos: a) estratoligados de Mn; b) estratoligados de Cu(-Ag); c) filonianos de Ba(-Ag) (Tabla I). Dichas mineralizaciones se encuentran encajadas en secuencias vulcanosedimentarias de la Formación Arqueros ((a) y (c)) y de la Formación Quebrada Marquesa ((a) y (b)). La Formación Arqueros, de edad Hauteriviense-Barremiense, está constituida por 1500 m de lavas andesíticas porfídicas y calizas marinas fosilíferas, mientras que la Formación Quebrada Marquesa, de edad Barremiense Superior-Albiense, está constituida por 1900 m de rocas clásticas continentales y lavas, brechas y tobas andesíticas, con intercalaciones menores de calizas marinas (Aguirre y Egert, 1965). Estas secuencias están intruidas por granitoides calcoalcalinos (con edades K-Ar comprendidas entre los 89 y 98 Ma, Aguirre *et al.*, 1974). Dentro de los materiales volcánicos se han encontrado asociaciones minerales metamórficas que indican condiciones de muy bajo grado (Morata *et al.*, 2003).

Estratoligados de Mn
Estratoligados de Cu(-Ag)
Venas de Ba(-Ag)
Mayoritarios Braunita, piemontita, (pirolusita) bornita, calcopirita, (cobres grises y esfalerita)
Fases metálicas muy escasas: cobres grises, sulfuros de Fe-Cu y Ag-Cu, acantita, Ag nativa, cloruros de Ag
Minoritarios Pirolusita (hematites)
Ganga Barita, calcita, albita (mica)
Roca de caja Areniscas volcanoclásticas de la Fm. Quebrada Marquesa

ca) calcita, barita (albita y mica como pseudomorfos)
Barita, calcita, albita, clorita, (carbonato de Cu, anhídrita)
Roca de caja Areniscas volcanoclásticas de la Fm. Quebrada Marquesa
Niveles volcanoclásticas de la Fm. Quebrada Marquesa
Cortando secuencias volcano-sedimentarias de la Fm Arqueros y Quebrada Marquesa
Tabla I: Mineralogía metálica, ganga y roca de caja de los depósitos de la zona de La Serena.

Se ha realizado un estudio preliminar de inclusiones fluidas (I.F.) en calcita y barita de los tres tipos de mineralización arriba descritos, además de I.F. en calcita y prehnita que rellenan vacuolas y geodas en la roca volcánica que ha sufrido el metamorfismo de muy bajo grado.

Dicho estudio pone de manifiesto que todas las inclusiones son bifásicas (L+V), con un grado de relleno siempre superior a 0.8. Los datos microtermométricos muestran que la temperatura eutéctica (Te) es muy similar en todos los depósitos y en los segregados metamórficos, alrededor de -50°C, indicando que los fluidos implicados pertenecen al mismo sistema CaCl₂-NaCl(-KCl). Durante el ciclo de enfriamiento no se ha observado cambio de fases en la fase vapor, lo que sugiere que la cantidad de volátiles no es significativa. Las temperaturas de homogenización (Th) para el conjunto de los datos oscila entre 62 y 213°C, aunque existen ciertas diferencias entre las Th de I.F. de diferentes contextos: a) las Th más elevadas (aproximadamente entre 110 y

TABLA I: Mineralogía metálica, ganga y roca de caja de los depósitos de la zona de La Serena.

	Estratoligados de Mn	Estratoligados de Cu(-Ag)	Venas de Ba(-Ag)
Mayoritarios	Braunita, piemontita, (pirolusita)	bornita, calcopirita, (cobres grises y esfalerita)	Fases metálicas muy escasas: cobres grises, sulfuros de Fe-Cu y Ag-Cu, acantita, Ag nativa, cloruros de Ag
Minoritarios	Pirolusita (hematites)	galena, estromeyorita, (cobaltina, hematites)	
Ganga	Barita, calcita, albita (mica)	calcita, barita (albita y mica como pseudomorfos)	Barita, calcita, albita, clorita, (carbonato de Cu, anhídrita)
Roca de caja	Areniscas volcanoclásticas de la Fm. Quebrada Marquesa	Niveles volcanoclásticas de la Fm. Quebrada Marquesa	Cortando secuencias volcano-sedimentarias de la Fm Arqueros y Quebrada Marquesa

180°C) corresponden a las I.F. de las mineralizaciones estratoligadas de Cu-(Ag) y filonianas de Ba-(Ag); b) las Th intermedias corresponden a I.F. de las mineralizaciones estratoligadas de Mn; y c) las más bajas Th determinadas son las correspondientes a las I.F. pertenecientes a fases originadas por el metamorfismo de bajo grado (prehnita: entre 60 y 132°C; calcita: entre 91 y 145°C). En cuanto a las salinidades, éstas son relativamente altas (entre 3.2 y 25.0% eq. peso NaCl, si bien la mayoría de los valores está entre 10 y 25% eq. NaCl), existiendo también ciertas diferencias entre los diferentes tipos:

a) La mayor salinidad, con valores relativamente constantes, entre 20.5 y 25.5% eq. NaCl, corresponden a las I.F. de las mineralizaciones estratoligadas de Cu-(Ag).

b) Son también relativamente salinas las I.F. determinadas en el metamorfismo (15.3 y 24.5% eq. NaCl).

c) Las I.F. encontradas en las mineralizaciones estratoligadas de Ba-(Ag) presentan una salinidad muy variable que oscila 3.4 y 20.4% eq. NaCl.

d) Las I.F. menos salinas son las pertenecientes a las mineralizaciones estratoligadas de Mn con valores entre 11.1 y 19.9% eq. peso NaCl.

Estos datos microtermométricos sugieren que en la génesis de los tres tipos de mineralizaciones descritos intervienen fluidos con características similares. Resulta bastante probable que en los tres tipos de mineralizaciones hayan intervenido fundamentalmente unos fluidos de moderada temperatura (aproximadamente entre 100 y 180°C) que han sufrido significativa interacción con las rocas por las que han circulado, esto último sugerido por las salinidades moderadamente altas que se observan (15 y 25% eq. peso NaCl). También se deduce que, sobre todo en las mineralizaciones estratoligadas de Mn, y en menor medida en las filonianas de Ba-(Ag), parte de los fluidos pudo provenir de aguas superficiales (marinas o meteóricas) con un grado de interacción y circulación mucho menor. Así pues en es-

tos dos tipos de mineralizaciones es probable que hayan intervenido procesos de mezclas de fluidos.

Los fluidos asociados al metamorfismo muestran características microtermométricas similares a las del supuesto fluido de moderada temperatura y salinidad al que se ha aludido para la formación de las mineralizaciones. Solamente las Th parecen ser menores. Sin embargo, si consideramos el efecto de la presión, significativo en el caso del metamorfismo, las diferencias en la temperatura real de atrapamiento desaparecen. Esto puede indicar la posibilidad de que parte de los fluidos implicados en las mineralizaciones cupríferas provengan de procesos metamórficos que actúan a profundidades mayores que las que se encuentran las mineralizaciones en el momento de su formación. No obstante, para corroborar esta hipótesis preliminar se precisa de un estudio más amplio de inclusiones fluidas, así como un estudio isotópico, ambos actualmente en curso.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de cooperación CSIC-Universidad de Chile 2001-CL-00015 y CSIC/2001/02-08, los proyectos BTE 2001-3308 y 2003-06265 de la DGICYT, el "Plan Propio de la Universidad de Granada" (Programa 17, Convenio 680), el proyecto de la Universidad de Chile DID I001-99/2 y el Grupo de Investigación RNM 131 de la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

- Aguirre L., Charrier R., Davidson A., Mpodozis C., Rivano S., Thiele R., Tidy E., Vergara M. y Vicente, J.C. (1974) *Pacific Geology*, 8, 1-38.
- Aguirre, L. y Egert, E. (1965) Cuadrángulo Quebrada Marquesa, Provincia de Coquimbo. Instituto de Investigaciones Geológicas, Chile, 15, 92 pp.
- Morata, D., Aguirre, L., Belmar, M., Morales, S. y Carrillo, F.J. (2003). 10º *Congreso Geológico Chileno*, Octubre 2003, Concepción (Chile).

Mineralogía de los depósitos de cobre del Cretácico inferior de la cordillera de la costa de Chile Central. Datos preliminares

F.J. CARRILLO ROSÚA (1), S. MORALES RUANO (1), D. MORATA (2), BELMAR M. (2), P. FENOLL HACH-ALÍ (1)

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología, Fac. de Ciencias, Avda Fuentenueva s/n, 18002 Granada, España.

(2) Departamento de Geología, Universidad de Chile, P. Ercilla 803, Santiago de Chile, Chile.

Las mineralizaciones filonianas y estratoligadas de Cu (y Cu-Ag) de la Cordillera de la Costa de Chile central en la región de Melipilla, 50 km al suroeste de Santiago, se encuentran alojadas en niveles carbonatados de la *Formación Lo Prado* (Berriasiense Superior-Hauteriviense) y en rocas volcánicas de la *Formación Veta Negra* (Hauteriviense-Barremiense). Ambas unidades están intruidas por granitoides del Cretácico Superior y presentan paragénesis minerales metamórficas propias de la facies prehnita-pumpellyita.

Se han distinguido dos tipos de mineralizaciones según la paragénesis mineral característica:

Tipo A Es la mineralización más escasa constituida por una densa diseminación de bornita, calcosina siendo accesoria la covellina, asociada con materia orgánica. La bornita, que comienza a cristalizar previamente a la calcosina, presenta con ésta intercrecimientos simplectíticos (Fig. 1a). En cuanto a los minerales de la ganga, éstos son fundamentalmente cuarzo granular y prehnita, siendo menos abundantes pumpellyita, epido-

ta calcita y clorita. La prehnita presenta pequeñas cantidades de Fe (1.93 – 2.53% at.), mientras que la calcita posee pequeños contenidos en Mg (0.14 – 0.16% at.) y prácticamente nulos de Mn y Fe.

Tipo B: Es la mineralización más frecuente, variando desde finas diseminaciones de sulfuros a agregados muy ricos en éstos en venas. La mineralogía metálica mayoritaria está constituida por calcopirita y pirita. Entre las fases minoritarias destacan cobres grises, esfalerita, galena, arsenopirita, marcasita y cobaltina (aunque debido al pequeño tamaño de sus cristales no se ha podido corroborar con exactitud su naturaleza). La pirita se presenta con textura de grano grueso, con Cu como único elemento accesorio, o con textura framboidal. La calcopirita posee zonaciones de enriquecimiento en As de hasta 0.2% at. Los cobres grises corresponden a términos muy ricos en tenantita (porcentaje en tetraedrita entre 0 y 19%, media: 4%), y Zn/(Fe+Zn) entre 0.50 y 0.68. El Zn (y lo inverso para el Fe) presenta una buena correlación directa con el Sb e inversa con el As. El con-

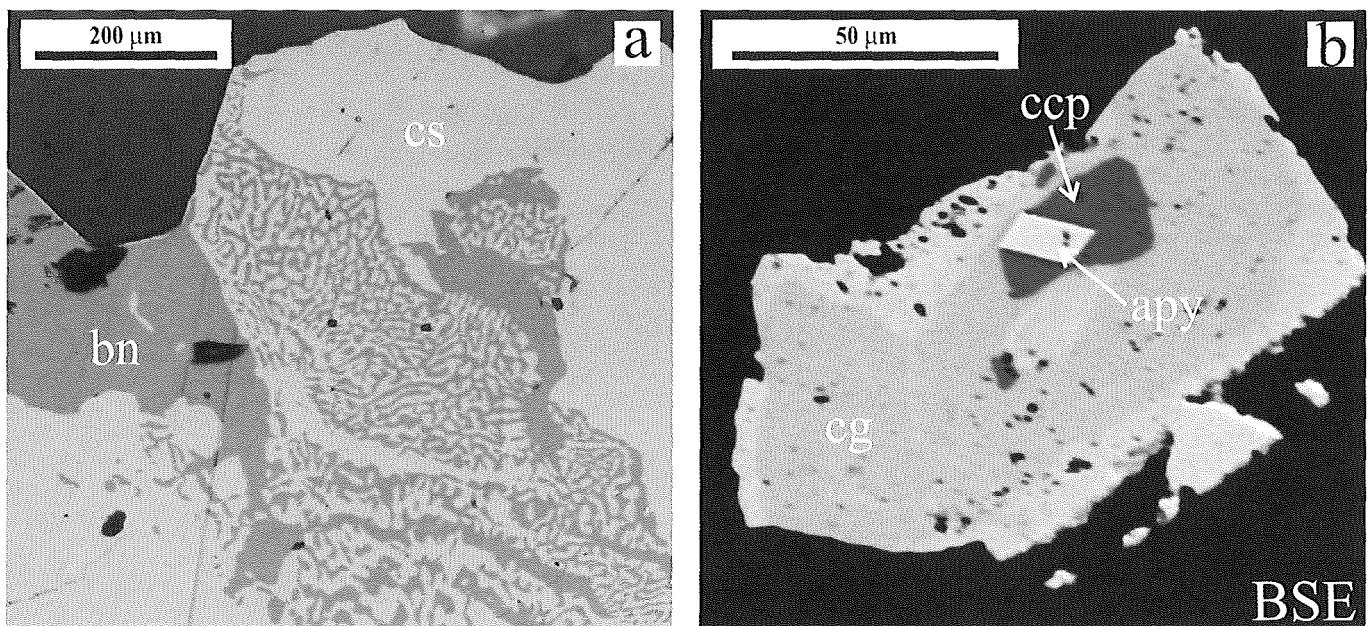


FIGURA 1. (a) Fotomicrofotografía de luz reflejada de un intercrecimiento simplectítico de bornita (bn) con calcosina (cs). (b) Imagen de electrones retrodispersados de arsenopirita (apy), calcopirita (ccp) y cobre gris (cg). Este último está zonado con borde (más rico en Sb y Zn y empobrecido en As) más claro que el núcleo

tenido en Ag es bajo en todos los casos, generalmente inferior a 0.45 a.p.f.u. Se constata que los cobres grises pueden presentar zonaciones químicas (Fig. 1b). En cuanto a la esfalerita, es siempre incolora y con Fe < 1% at. La secuencia paragenética deducida del estudio petrográfico para las fases metálicas es: arsenopirita + pirita + marcasita + cobaltina \Rightarrow calcopirita + esfalerita + cobre gris + galena \Rightarrow cobre gris + esfalerita. Respecto a la mineralogía de la ganga, los filosilicatos y la calcita son los más abundantes, siendo más escasos el cuarzo y la calcedonia. El estudio de microscopía óptica y electrónica de los filosilicatos ha mostrado que existen dos variedades: a) intercrecimientos de mica y clorita, que son los más abundantes, ligados estrechamente con las fases metálicas, que precipitarían directamente por los fluidos hidrotermales; b) pequeños cristales de clorita, muy escasos, con Al_{total} entre 1.77 y 2.08 a.p.f.u., Si entre 3.24 y 3.30 a.p.f.u. y Fe/(Fe+Mg) entre 0.40 y 0.47. La calcita asociada a la mineralización presenta contenidos altos de Mn (0.01 - 1.92% at.) y en menor medida de Mg (0.03 - 0.63% at.) y Fe (0.00 - 0.16% at.), estando Fe y Mn aproximadamente en relación directa, mientras que el contenido en Mg presenta un comportamiento "antitético" con el de Fe+Mg. Este significativo contenido en elementos minoritarios se ve también reflejado en la existencia de zonaciones químicas de carácter complejo. En cuanto a la calcita de la roca encajante, ésta presenta una composición diferente, con contenidos menores de Mn (< de 0.3% at.) y en menor medida de Mg (< de 0.2% at.). También es diferente la composición de la calcita encontrada en venillas sin apenas mineralización, que atraviesan la roca hidrotermalmente alterada, con muy bajos contenidos en Mn, Mg y Fe (menores de 0.1% at.). Los feldespatos de clastos de roca volcánica encontrados en la mineralización corresponden a pseudomorfo de plagioclasa cálcica albitizados o transformados a feldespato potásico (con hasta 0.07 a.p.f.u. de Ba). También se ha observado en estas rocas hidrotermalmente alteradas la presencia de masas de clorita, posiblemente correspondientes a antiguas vacuolas, con características químicas diferentes a las de las encontradas en la mineralización ($Al_{total} = 2.25 - 2.61$ a.p.f.u., Si = 2.79 - 2.98 a.p.f.u. y Fe/(Fe+Mg) = 0.59 - 0.75).

Las características mineralógicas de los depósitos de Cu (Cu-Ag) de este sector de la Cordillera de la Costa

en Chile central indican la existencia de dos tipos de mineralizaciones. La formada en primer lugar, tal como indica el estudio petrográfico, es la de **tipo A**. Es la mineralógicamente más pobre, y la que se pudo haber originado por procesos ligados a un metamorfismo de muy bajo grado, tal como pone de manifiesto las relaciones texturales entre los minerales metamórficos (prehnita, pumpellita, clorita y epidota) y los sulfuros. También es coherente con esta hipótesis la existencia de intercrecimientos simplectíticos de bornita y calcosina, ligados a procesos de exsolución por cambios lentos de temperatura y la presencia de materia orgánica que provendría de la removilización desde las rocas sedimentarias durante el proceso metamórfico. La mineralización más abundante en volumen y cantidad de sulfuros, la de **tipo B**, tiene una mineralogía relativamente variada. Podría estar originada por fluidos epitermales de moderada o baja temperatura, tal como sugiere la presencia de pirita framboidal y calcedonia. Dichos fluidos presentarían, en las etapas iniciales de la mineralización, un pH relativamente bajo (marcasita "hidrotermal" pH<5, Murowchick y Barnes (1986)) y alta f_S (presencia de arsenopirita). No obstante, para corroborar esta hipótesis preliminar, sería necesario disponer de estudios mineralógicos, isotópicos y de inclusiones fluidas actualmente en curso.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto de cooperación CSIC-Universidad de Chile 2001-CL-00015 y CSIC/2001/02-08, los proyectos BTE 2001-3308 y 2003-06265 de la DGICYT, el "Plan Propio de la Universidad de Granada" (Programa 17, Convenio 680), el proyecto de la Universidad de Chile DID I001-99/2 y el Grupo de Investigación RNM 131 de la Junta de Andalucía. Se agradece a Compañía Minera "Las Abuelitas" su apoyo y facilidades en los trabajos de terreno.

REFERENCIAS

Murowchick J.B. y Barnes H.L. (1986) *Geochem. Cosmochim. Acta*, 50, 2615-2629.

Evolución del medio mineralogénico en un cultivo de bacterias procedentes de un suelo salino

G. DELGADO (1), J. PÁRRAGA (1), V. ARANDA (2), J. IÑIGUEZ (1), R. DELGADO (1)

(1) Dpto. Edafología, F. Farmacia, Univ. de Granada, 18071.

(2) Dpto. Geología, F. Ciencias Experimentales, Univ. de Jaén, 23071.

INTRODUCCIÓN

Las bacterias inducen la precipitación de carbonatos en sus habitats naturales y en medios artificiales de cultivo (Párraga et al. 2004). Las bacterias halófilas moderadas, propias de los suelos salinos, crecen óptimamente entre 3% y 15% de concentración de sales y en cultivos precipitan calcita, calcita magnesiana, aragonito, dolomita y monohidrocalcita; la mineralogía de los precipitados depende del pH, de la concentración de iones Mg^{2+} y Ca^{2+} y de la relación molar Mg^{2+}/Ca^{2+} (Párraga et al., 2004; Rivadeneyra et al., 2004). El metabolismo bacteriano modifica esos parámetros: las bacterias bombean Mg^{2+} al interior de las células, expulsan Ca^{2+} de su interior y metabolizan los nutrientes orgánicos nitrogenados, generando iones NH_4^+ que elevan el pH (Erlich, 1996). Por tanto, se deben controlar esos parámetros y una forma de hacerlo es emplear electrodos selectivos (Dittrich et al, 2003).

Realizamos un seguimiento de la biomineralización por bacterias del horizonte A de un suelo salino ubicado en La Malahá (Granada) en el que se han descrito carbonatos secundarios. Las bacterias de este suelo son de los géneros: *Vibrio*, *Deleya-Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium*, *Paracoccus* y *Planococcus*. (Del Moral et al., 1987).

MATERIAL Y MÉTODOS

Las bacterias se cultivaron en solución de sales marinas al 7.5%, con 1% de extracto de levadura, 0.5% de proteosa-peptona y 0.1 % de glucosa. Se efectuaron dos experiencias. a) En un matraz de 500 ml con 150 ml del medio de cultivo, inoculado con bacterias del suelo, se introdujeron microelectrodos estériles, de pH (Jenway), de Ca^{2+} y de Mg^{2+} (Lazar); el registro de los datos se realizó con un dataloger (Pico); el matraz se incubó aeróbicamente 45 días a 25°C. b) Se incubaron varios matraces en las mismas condiciones, pero sin electrodos; el cultivo se interrumpió a los 5, 10, 20, 25, 35 y 45 días; previa centrifugación, en los sobrenadantes se determinó pH (potenciométricamente) y Ca^{2+} y Mg^{2+} (absorción atómica, Perkin-Elmer 1100B); en el precipitado se recuperaron los minerales formados. Se realizaron cultivos control en las mismas condiciones anteriores, inoculados con bacterias muertas en autoclave, o sin bacterias. El índice de saturación se determinó con el programa PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999). La mineralogía de los precipitados se determinó en un difractómetro Siemens D5005D. La proporción de Mg en las calcitas magnesianas se determinó por el método de Goldsmith et al. (1961). Los biolitos fueron observados con SEM (HitachiS-510, a 25 KV).

TABLA I. Parámetros fisicoquímicos, mineralógicos y geoquímicos, en los días de cultivo.

Días	0	5	10	15	20	25	35	45
pH (1)	7.2	7.4	8.4	8.1	8.1	8.2	8.0	7.4
pH (2)	7.2	7.8	8.4	8.1	8.0	8.1	8.1	7.2
Ca ²⁺ (1)	27.1	26.9	24.4	22.5	22.3	21.9	21.6	21.4
Ca ²⁺ (2)	27.1	26.8	25.1	23.8	23.1	22.7	22.8	23.4
Mg ²⁺ (1)	111.6	114.0	108.8	106.4	103.2	99.9	98.6	97.4
Mg ²⁺ (2)	111.6	114.4	106.9	103.6	100.1	99.0	98.1	98.4
Mg ²⁺ /Ca ²⁺ (1)	4.1	4.2	4.5	4.7	4.6	4.6	4.6	4.6
Mg ²⁺ /Ca ²⁺ (2)	4.1	4.3	4.3	4.4	4.3	4.4	4.3	4.2
Aragonito	-	-	97	81	91	92	90	88
%Calcita-Mg/cont. (3)	-	-	3/0.128	19/0.190	9/0.101	8/0.187	9/0.169	8/0.137
%Monohidrocalcita	-	-	-	-	-	trazas	1	4
%Estruvita	-	-	-	-	-	trazas	5	3
SI aragonito	0.93	1.13	2.03	1.74	1.73	1.82	1.63	1.05
SI calcita	1.08	1.28	2.17	1.88	1.88	1.96	1.78	1.20
SI dolomita	4.01	4.42	6.24	5.68	5.66	5.83	5.45	4.28
SI monohidrocal.	0.21	0.41	1.30	1.01	1.01	1.09	0.91	0.33
SI magnesita	1.31	1.52	2.44	2.17	2.16	2.24	2.05	1.46
SI estruvita	-11.89	-11.69	-10.88	-11.08	-11.09	-11.02	-11.17	-11.72

(1): Determinados en la experiencia de cultivo a. (2): Determinados en la experiencia de cultivo b. Calcita-Mg: calcita magnesiana. (3): contenido de magnesio por fórmula. SI: índice de saturación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El cultivo de bacterias modificó el medio y se produjo precipitación de minerales (Tabla I). Las modificaciones del medio se deben al metabolismo bacteriano y a la precipitación. Los valores de pH, Ca^{2+} y Mg^{2+} , medidos en las experiencias *a* y *b*, son comparables. El pH sube de 7.2 a 8.4, por efecto de la formación de NH_4^+ , desciende a 8.1, por la presencia de carbonatos precipitados (tampón carbonato-bicarbonato), se mantiene en valores cercanos a 8 hasta los 35 días y a partir de aquí baja a 7.4. El Ca^{2+} y el Mg^{2+} , disminuyen su concentración a lo largo del cultivo por incorporación a la biomasa y a los minerales precipitados; las concentraciones de ambos se estabilizan a partir de los 25 días. La precipitación de minerales comienza en los primeros días, pero no es significativa hasta el día 10. Precipitan aragonito, calcita magnesiana y a partir de los 25 días, monohidrocalcita y estruvita. Los índices de saturación mineral (SI, Tabla I) indican la posibilidad de precipitación por vía inorgánica de aragonito, calcita, dolomita, monohidrocalcita y magnesita. La morfología, determinada con SEM, es principalmente esferulítica (50 a 300 μm de diámetro), característica de la biomineralización bacteriana. El proceso estudiado tiene tres etapas. *Entre 0 y 10 días*: crecimiento bacteriano rápido; se detecta formación de cristales, pero el pH menor de 8.2 dificulta la precipitación de carbonatos. *Entre 10 y 25 días*: continúa el crecimiento bacteriano pero a menor velocidad que en la etapa anterior; el pH es superior a 8 y el me-

dio es favorable a la precipitación de carbonatos. *Después de 25 días*: se ralentizan el crecimiento bacteriano y la mineralización; se observan procesos de disolución y recristalización.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo ha sido financiado por el Proyecto REN-2003-09136, del Ministerio de Ciencia y Tecnología del Gobierno Español.

REFERENCIAS

- Del Moral A., Quesada E. and Ramos-Cormenzana A. (1987). *Annales Institute Pasteur Microbiologie*, 138: 59-66.
- Dittrich M., Müller B. Mavrocordatos D. and Wherli B. (2003). *Acta Hydrochimica Hydrobiologica*, 2: 162-169.
- Erlich H.L. (1996). *Geomicrobiology*. Marcel Dekker, New York. 719 pp.
- Goldsmith J.R., Graf D.L. and Heard H.C. (1961). *American Mineralogist*, 46: 453-457.
- Parkhurst D.L. and Appelo C.A. (1999). *User's Guide to PHREEQC* (version 2). Water Resources Investigation Report 99-4959. Denver, Colorado, U.S. 312 pp.
- Párraga J., Rivadeneyra, M.A., Martín-García J.M., Delgado R. and Delgado G. (2004). *Geomicrobiology Journal*, 21: 55-66.
- Rivadeneyra, M.A., Párraga J., Delgado R. Ramos-Cormenzana A. and Delgado G. (2004). *FEMS Microbiology Ecology*, 48: 39-46.

Mineralogía de los xenolitos de las lavas del Etna del año 2001

G. CULTRONE (1), S. GAMBUZZA (2), E. SEBASTIÁN (1)

(1) Dpto. Mineralogía y Petrología, Fac. Ciencias, Universidad de Granada

(2) Ufficio Tecnico, Provincia Regionale di Catania

La erupción del Etna (Sicilia, Italia) de julio del año 2001 se caracterizó por la apertura de numerosas bocas volcánicas ubicadas a cotas diferentes, según un sistema de fracturas orientadas norte-sur. La actividad volcánica fue en parte de tipo estromboliano y en parte de tipo efusivo. En las lavas emitidas en dicha erupción se han encontrado xenolitos de color blanquecino y de dimensiones variables, oscilando desde unos pocos milímetros a tamaños superiores a cinco centímetros. La composición mineralógica de los xenolitos puede dar indicaciones sobre la naturaleza de algunos litotipos que constituyen el zócalo del edificio volcánico etneo con los que ha interactuado el magma.

Mediante difracción de rayos X se han reconocido dos tipos de xenolitos, ambos constituidos por fases monominerálicas. Un grupo, el más abundante, está constituido por cuarzo, mientras que en el segundo se reconoce la wollastonita (CaSiO_3). El análisis mineralógico ha evidenciado que el cuarzo presenta bordes redondeados y los cristales, de diámetro inferior al milímetro, en la mayor parte de los casos, están rodeados por vidrio. La superficie de contacto entre los xenolitos de cuarzo y la lava se distingue perfectamente por un halo negro. A mayores aumentos, es posible reconocer en estos halos cristales aciculares de piroxeno dispuestos sin ninguna orientación preferente alrededor de los xenolitos (Fig. 1a).

En el caso de la wollastonita, los cristales están generalmente elongados según el eje *b* llegando a alcanzar los

3 mm de largo (Fig. 1b). El contacto entre los cristales es continuo, sin la interposición de vidrio como ocurre en el caso del cuarzo. Entre los cristales de wollastonita se reconocen, ocasionalmente, pequeños cristales más birrefringentes de diópsido. La superficie de contacto xenolito-lava es de color pardo-verdusco y está caracterizada por la presencia de cristales aciculares de piroxeno.

La lava que engloba los dos grupos de xenolitos está compuesta por plagioclasas, zonadas o con maclas de tipo albita, y escaso olivino. El análisis al SEM de los xenolitos de cuarzo pone de manifiesto una morfología redondeada de los cristales y caracterizados por fracturas concoides.

La existencia de xenolitos de naturaleza magmática, silíceo o carbonatada en las lavas del Etna no es un caso extraño, puesto que su presencia ha sido señalada en otras lavas históricas, como en las erupciones del año 1886 (Ferla et al., 1978), años 1892 y 1989 (Villemant et al., 1993) y año 1986 (Michaud, 1995). Se puede suponer que los xenolitos de las lavas del año 2001 se han formado de acuerdo con el mismo mecanismo de las erupciones anteriores: proceden de la interacción del magma con el zócalo de la corteza y son transportados a la superficie por erupciones volcánicas bastante violentas (Michaud, 1995). Considerando el esquema geológico de Fig. 2 parece lógico pensar que estos xenolitos proceden de las sucesiones sedimentarias ubicadas debajo del edificio volcánico, es decir la "Cadena Appenninico-Magrebide" y el "Avanpaese Ibleo".

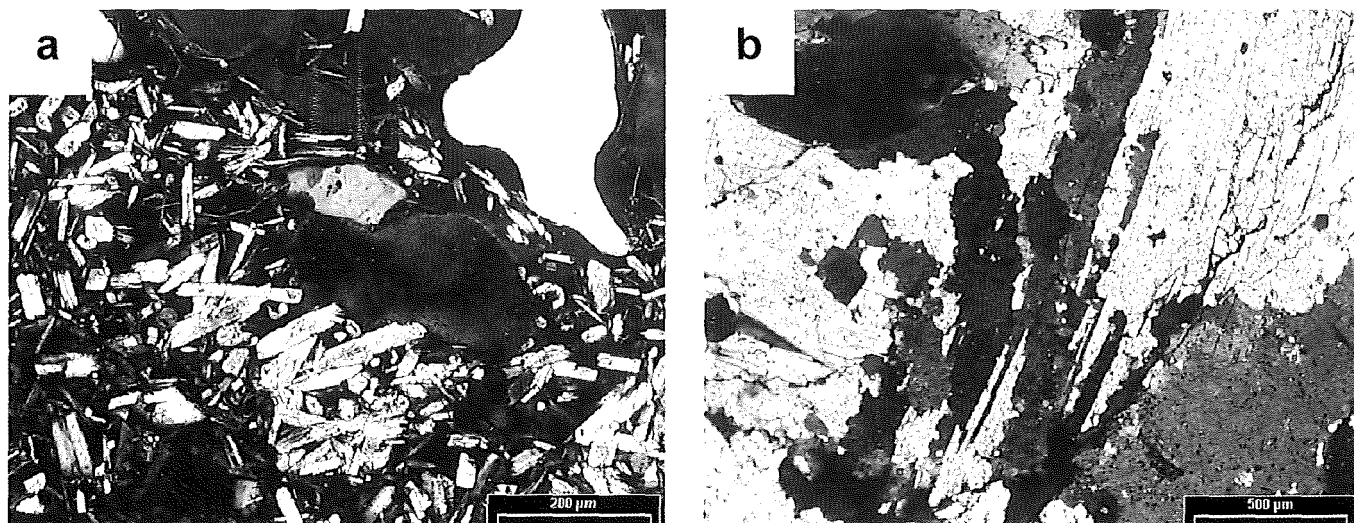


FIGURA 1. Microfotografías de los xenolitos de cuarzo (a) y wollastonita (b).

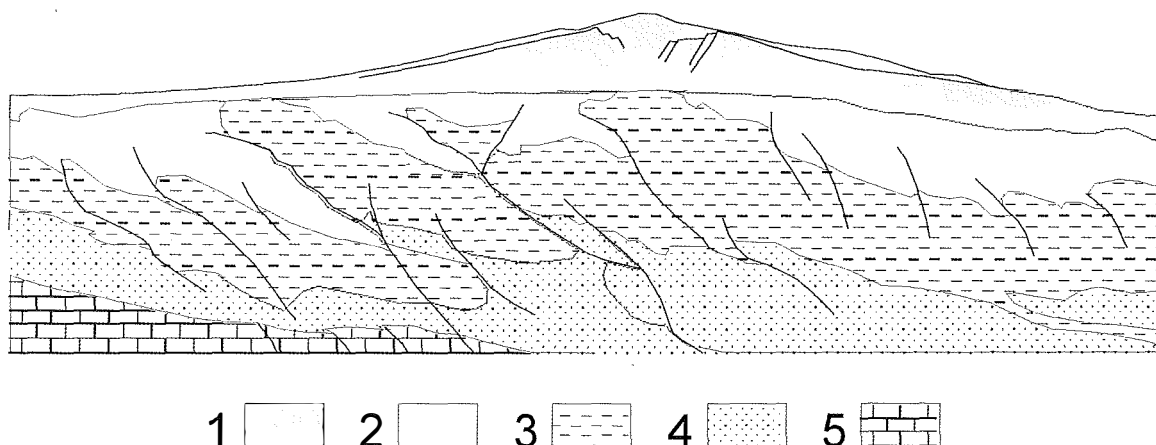


FIGURA 2. Esquema geológico-estructural del subsuelo etneo. Leyenda: 1) vulcanitas etneas; 2) Unidades Sicilidi; 3) Flysch Numídico; 4) Unidades Imeresi y Monte Judica (2, 3 y 4 pertenecen a la cadena Appenninico-Magrebide); 5) Unidades carbonáticas del Avampaese Ibleo.

Los xenolitos de cuarzo pueden proceder de las cuarzoarenitas del Flysch Numídico de la Cadena Appenninico-Magrebide, ya que dichas rocas están constituidas casi exclusivamente por cuarzo. Ya Ferla et al. (1978), avanzaron la hipótesis de que los xenolitos cuarzosos hallados en las lavas de 1886, 1892 y 1989 procedían de las areniscas oligo-miocenas del Flysch Numídico. Por lo que atañe a la wollastonita, el área de procedencia debería ser la de las rocas calcáreas o dolomíticas del Avampaese Ibleo. Ello porque el contacto de un magma con material carbonático puede originar, en presencia de sílice, silicatos de calcio tipo wollastonita o gehlenita. Además, el hecho de que este tipo de xenolitos sean menos frecuentes con respecto a los de cuarzo se debe a que el zócalo carbonático (punto 5, Fig. 2) se localiza a mayor profundidad con respecto al Flysch Numídico y, por tanto, se necesita mayor energía durante el evento eruptivo para que lleguen a la superficie.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con la financiación del grupo de investigación RNM 0179.

REFERENCIAS

- Ferla P., Nuccio P. M. y Valenza M. (1978). *Mineral. Petrogr. Acta*, 22, 71-84.
 Michaud V. (1995). *Chem. Geol.*, 122, 21-42.
 Schiano P., Clocchiatti R., Ottolini L. y Busà T. (2001). *Nature*, 412, 900-904.
 Villemant B., Michaud V. y Metrich N. (1993). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 1169-1180.

Relación entre temperatura de cocción y durabilidad de ladrillos artesanales

CULTRONE, G. (1), BENAVENTE, D. (2), LINARES-FERNÁNDEZ, L. (3), SEBASTIÁN PARDO, E. (1)

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

(2) Laboratorio de Petrología Aplicada. Dpto. Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente, Universidad de Alicante, 03080 Alicante

(3) Dpto. de Construcciones Arquitectónicas, Universidad de Alicante, 03080 Alicante

Los materiales cerámicos son susceptibles al deterioro con el paso del tiempo. En el caso de los ladrillos artesanales, es frecuente encontrarlos en los edificios históricos con un alto grado de deterioro, que en la mayoría de los casos se manifiesta visualmente como fracturas, exfoliaciones, presencia de pátinas, eflorescencias y deformaciones. La durabilidad de estos materiales depende, entre otros factores, del grado de vitrificación, del sistema poroso (porosidad y distribución de tamaño de poros) y de su resistencia mecánica.

El objetivo de este estudio es determinar las temperaturas de cocción más óptimas para que la durabilidad de ladrillos macizos frente a la cristalización de las sales solubles sea mayor. La sal utilizada en este trabajo ha sido el sulfato sódico debido a la elevada agresividad que presenta.

Los ladrillos fueron preparados manualmente, siguiendo el método artesanal, a partir de una tierra arcillosa rica en filosilicatos, cuarzo y escasas cantidades de feldespato (Cultrone et al., 2001), procedente de Guadix (Granada). Las piezas fueron cocidas en un horno eléctrico (marca Herotec CR-35) con fuente de calor fija a las siguientes temperaturas (entre paréntesis se indica la sigla de las muestras): 700°C (G7), 800°C (G8), 900°C (G9), 1000°C (G10) y 1100 °C (G11). Durante la cocción, los ladrillos mostraron una progresiva sinterización

conforme aumentaba la temperatura de cocción y se alcanzó la vitrificación a partir de 1000 °C (Cultrone et al., 2004). Para los ensayos físicos se utilizaron probetas cortadas en prismas (7 × 3,5 × 2 cm). Se estudió el comportamiento de las muestras frente a disoluciones saturadas de sulfato sódico mediante ensayos de alteración acelerada por cristalización de sales. El proceso seguido es el siguiente: las probetas se colocaron verticalmente en cristalizadores de vidrio (11,5 cm de diámetro y 6,5 cm de altura) que contenían una disolución saturada de sulfato sódico cubierta con parafina, que evitaba su evaporación, de esta forma se fuerza a la disolución a que ascienda por capilaridad por el interior del sistema poroso del ladrillo.

A los tres días del comienzo del ensayo, en las muestras G7, G8 y G9 se pudo observar como la aparición de eflorescencias provocaba una descamación superficial, que fue incrementándose a lo largo del ensayo. El deterioro fue más evidente en las muestras G7, G8 y G9 (Fig. 1a, b y c), mientras que en las G10 y G11 no se apreciaban pérdidas de material (Fig. 2).

La evolución de la forma del sistema poroso de los ladrillos con la temperatura presenta una relación directa con el grado de deterioro producido en los ensayos de cristalización de sales. Así, para los ladrillos G7, G8 y G9, se observaron pérdidas de material al finalizar el ensayo que fueron mayores para el caso de los ladri-

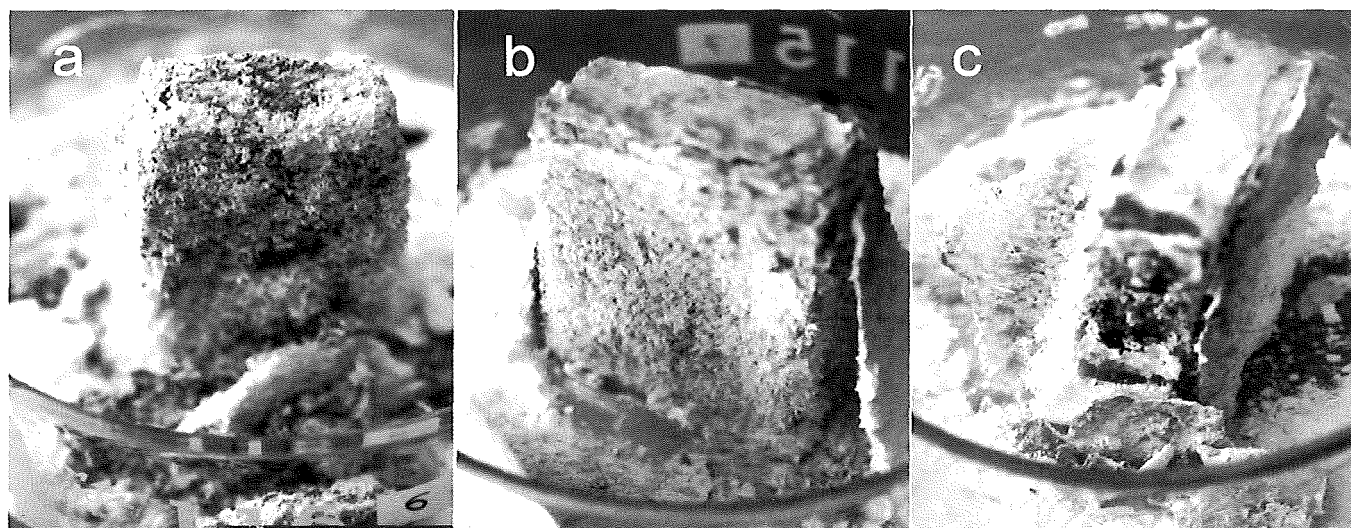


FIGURA 1. Aspecto de los ladrillos tras 14 días del ensayo de cristalización de sales. (a) 700°C, (b) 800°C y (c) 900°C.

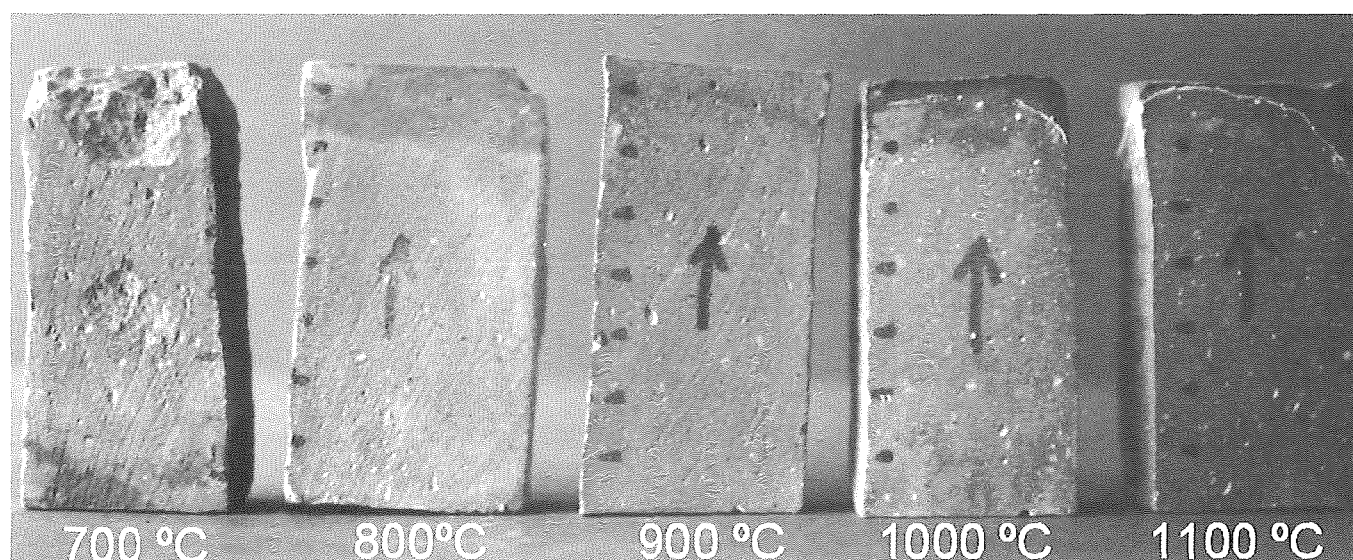


FIGURA 2. Aspecto de los ladrillos al final del ensayo.

llos cocidos a 700 °C ya que se alcanzaron unas pérdidas de material del 10%. Conforme aumentaba la temperatura de cocción estos daños de material fueron disminuyendo, siendo casi inapreciables en los ladrillos cocidos a 1000 y 1100 °C.

En general, los ladrillos procedentes de Guadix y cocidos a temperaturas iguales o superiores a 1000 °C muestran los mejores resultados ya que su durabilidad es notablemente superior a los cocidos a temperaturas más bajas. Por tanto, debido a que la alterabilidad frente a las sales de los ladrillos procedentes de Guadix a 1000 °C es similar a la de los cocidos a 1100 °C, es recomendable desde el punto de vista económico, elaborar los ladrillos a la menor temperatura por su mayor ahorro energético. Los ladrillos fabricados a 1000 °C tienen, además, unas propiedades mecánicas completamente satisfactorias (Cultrone, 2001) para su utilización como material de construcción en rehabilitaciones de edificios históricos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado con la financiación del grupo de investigación RNM 0179.

REFERENCIAS

- Cultrone G. (2001) Estudio Mineralógico-petrográfico y físico-mecánico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones del Patrimonio Histórico. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 267 pp.
- Cultrone G, Rodríguez Navarro C., Sebastián E., Cazalla O., de la Torre M. J. (2001) *European Journal of Mineralogy*, 13, 621-634.
- Cultrone G., Sebastián E., Elert K., de la Torre M. J., Cazalla O., Rodríguez Navarro C. (2004) *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 547-564.

Mineralogía del tránsito Pérmico-Triásico en sedimentos continentales del SE de la cordillera Ibérica: implicaciones paleoambientales

J. F. BARRENECHEA (1), M. RODAS (1), I. BENITO (2), J. LÓPEZ (2), J. ALONSO-AZCÁRATE (3), A. ARCHE (2), J. LUQUE (1), R. DE LA HORRA (2)

(1) *Facultad de Ciencias Geológicas. Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040-Madrid. Spain.*

(2) *Facultad de Ciencias Geológicas. Departamento de Estratigrafía. Universidad Complutense de Madrid. Instituto de Geología Económica. C.S.I.C. 28040-Madrid. Spain.*

(3) *Facultad de Ciencias del Medio Ambiente. Fábrica de Armas. Universidad de Castilla-La Mancha. 45071-Toledo. Spain.*

INTRODUCCIÓN

Durante el tránsito Pérmico-Triásico, la tierra experimentó la mayor crisis biótica de su historia, pues se estima que se extinguieron entre el 93-95% de las especies marinas y cerca del 70% de las familias de vertebrados. Aunque esta extinción en masa ha recibido una creciente atención en las últimas décadas, existe controversia sobre el origen de los procesos encadenados que la provocaron. Los estudios son particularmente imprecisos en sedimentos continentales, donde la escasez de evidencias paleontológicas dificulta la correlación con los sedimentos marinos. Los análisis mineralógicos de detalle pueden ser una herramienta clave para un mejor entendimiento del tránsito Pérmico-Triásico desde una perspectiva global.

El presente estudio se centra en la caracterización mineralógica de los niveles lutíticos y de los paleosuelos de los sedimentos continentales del tránsito Pérmico-Triásico en una serie de cortes estratigráficos del SE de la Cordillera Ibérica, en las Formaciones Alcotas y Cañizar, con el fin de identificar posibles variaciones y relacionarlas con los cambios paleoambientales (climáticos, etc.) que dieron lugar a la extinción.

RESULTADOS

Mineralogía de los sedimentos lutíticos:

La mayoría de las muestras analizadas corresponden a limolitas y están constituidas por granos angulosos a subredondeados de cuarzo y albita en una matriz constituida por illita y hematites. En algunas muestras hay caolinita, e indicios de interestratificados clorita/esmectita. En la base de la Fm. Cañizar se reconoce en alguna columna la presencia de goyazita/svanbergita, minerales ricos en Sr del grupo de la alunita. El índice de Kubler (IK) en estas muestras es típico de diagénesis con valores entre 0,51 y 0,75 °?2?.

En la columna de Chóvar se describe por primera vez para el SE de la Ibérica una asociación (cuarzo + albita + hematites + illita ± pirofilita) característica de metamorfismo de muy bajo grado, con valores de IK entre 0,28 y 0,41 °?2?.

Descripción de los paleosuelos:

Se han reconocido hasta 19 secuencias de paleosuelos en la Fm. Alcotas en las columnas de Landete, Talayuelas y Henarejos, que corresponden a entisoles, inceptisoles, aridisoles y calcretas. La columna de Landete donde, se ha realizado el estudio más detallado, puede dividirse en tres secciones:

Tramo Inferior: Se han estudiado 12 suelos con desarrollo variable, que corresponden a aridisoles con un horizonte calcáreo con menos de 80 cm de profundidad. La parte inferior corresponde a lutitas y arcillas rojas constituidas por illita, cuarzo, hematites, cantidades menores de feldespato y micas detríticas. Es frecuente la presencia de nódulos carbonatados. Hacia techo de cada perfil hay niveles calcáreos en los que la mineralogía original está reemplazada por cristales euhedrales de magnesita y dolomita. En la columna de Talayuelas se llega a reconocer dolomicrita como precursor.

Tramo Intermedio: Se estudian 7 perfiles similares a los anteriores en cuanto a su composición mineralógica, y que hacia techo se intercalan con sedimentos fluviales meandriformes. Al microscopio se observa que la mineralogía original de las lutitas y areniscas está reemplazada por magnesita y dolomita. La magnesita está a su vez afectada por fracturas diagenéticas tardías, rellenas de ankerita, barita, y calcita. El último paleosuelo está constituido por un nivel oscuro compuesto por óxidos e hidróxidos de hierro, que conservan pseudomorfos de siderita.

Tramo Superior: Se conservan únicamente niveles difusos coloreados con impresiones de raíces. La composición mineralógica es similar a la descrita en los sedimentos de grano fino.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Aunque en estudios previos sobre sedimentos continentales de la transición Pérmico-Triásico se tiende a considerar que las condiciones paleoambientales permanecieron más o menos estables, el estudio detallado de los materiales del SE de la Ibérica muestra que durante dicha transición se produjeron importantes cambios. Así, la dolomicrita en los paleosuelos del Tramo Inferior indica un clima árido o semi-árido. Por otro lado, la siderita descrita a techo del Tramo Intermedio, junto con la ausencia de niveles carbonatados en el Tramo Superior, y la presencia de goyazita/svanbergita en

la base de la Fm. Cañizar indican un progresivo cambio hacia condiciones más húmedas, y más ácidas y oxidantes. La asociación de minerales de la arcilla está constituida casi exclusivamente por illita, y coincide con las asociaciones descritas para sedimentos continentales de esta edad en Europa Occidental (Jeans et al., 1994).

REFERENCIAS

Jeans, C. V., Mitchell, J. G., Scherrer, M., y Fisher, M. J. (1994): *Clay Miner.*, 29, 575-589.

Contenido de mercurio en las aguas de la cuenca del Valdeazogues en relación con los yacimientos del distrito de Almadén (Ciudad Real)

J. M. ESBRI, P. HIGUERAS

Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, E. U. P. Almadén, Universidad de Castilla-La Mancha. 13400 Almadén (Ciudad Real). E-mail: josemaria.esbri@uclm.es

INTRODUCCIÓN

Almadén es el mayor distrito minero de mercurio del mundo. Sus yacimientos han sido explotados durante 2000 años, produciendo en este tiempo un tercio del total de mercurio consumido por la humanidad en tiempos históricos. Está localizado en la cuenca del río Valdeazogues, que discurre de Este a Oeste desde su nacimiento a 35 km de la primera explotación minera, hasta su desembocadura en el embalse de La Serena. El clima predominante en la zona es mediterráneo continental, con una precipitación media anual entre 500 y 700 mm, con períodos de sequía estival. Las temperaturas medias anuales oscilan entre 6-8°C en invierno y 26-28°C en verano.

Desde el punto de vista medioambiental, existen estudios previos sobre distribución del mercurio (Hildebrand et al., 1980), así como de mercurio en aguas (Berzas et al., 2003; Gray et al., 2003), y de distribución y especiación en suelos (Higueras et al., 2003) que sirven de base para el desarrollo de este estudio.

METODOLOGÍA

Se han realizado muestreos periódicos de aguas no filtradas a lo largo de toda la cuenca del Valdeazogues, en

una red de estaciones diseñada para registrar los principales aportes de mercurio a la misma. Por esta razón se han incluido algunos de los afluentes del Valdeazogues, como el arroyo de Los Álamos, que recoge las aguas de la antigua explotación de Las Cuevas, el arroyo de La Pila, que recoge las aguas residuales de Almadén, y el arroyo Azogado que hace lo propio con el resto de las aguas residuales de Almadén, así como las que provienen de las instalaciones mineras y metalúrgicas de esta localidad.

En paralelo se han realizado muestreos de aguas filtradas y no filtradas en puntos con contenidos en mercurio especialmente altos, como la antigua explotación de El Entredicho, con el objetivo de determinar la proporción de mercurio soluble (o reactivo) y mercurio en partículas.

El análisis de las muestras se ha llevado a cabo mediante la técnica de absorción atómica de vapor frío, en un analizador Lumex RA-951+, con el dispositivo adicional para aguas RP-91.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Las concentraciones de mercurio total (Fig. 1) no superan los estándares para aguas potables que establece la

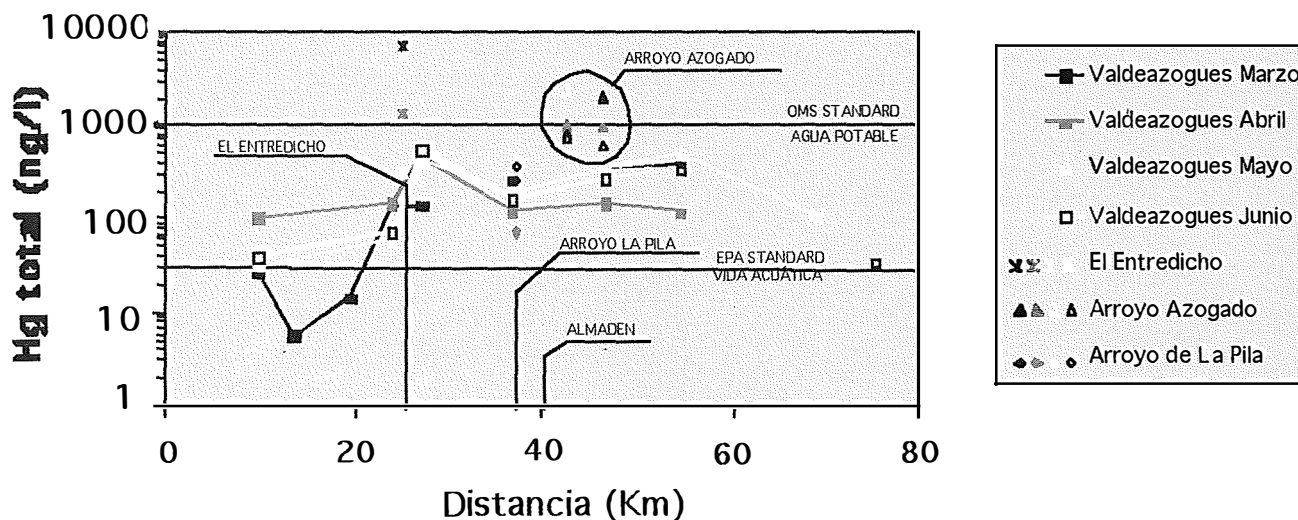


FIGURA 1. Contenido en mercurio (ng/l) de aguas no filtradas de la cuenca del Valdeazogues.

OMS (WHO, 1976), con excepción del arroyo Azogado, proveniente del complejo minero-metalúrgico de Almadén, y las aguas que llenan la antigua explotación a cielo abierto de El Entredicho. Estos datos son coincidentes con los obtenidos en un estudio previo (Gray et al., 2003), en los que se analizaron contenidos en mercurio total y metilmercurio de aguas y sedimentos de la cuenca.

Tras el primer muestreo, la antigua explotación minera a cielo abierto de El Entredicho fue llenada y comenzó a verter sus aguas al río Valdeazogues entre los meses de Marzo y Abril. La consecuencia de este vertido ha podido ser medida en la estación más próxima al foco, que registró un incremento notable en su contenido en mercurio (143,5 ng/l – 488 ng/l). También se ha observado una disminución muy significativa del contenido en mercurio en este período de tiempo (6.805ng/l – 1.365 ng/l) de las aguas que llenan El Entredicho.

La proporción de mercurio soluble está en torno al 15%-45% del mercurio total de las aguas dependiendo de la turbidez. Este valor representa la proporción de mercurio que está biodisponible y que por tanto puede entrar en la cadena trófica y comenzar el proceso de biomagnificación.

Así pues, solo tres localidades alcanzan niveles por encima de los legales en contenido en mercurio y la mayor parte del mercurio total se encuentra en forma particulada, adsorbido por las partículas que el agua transporta, por lo que no representa un gran riesgo para su introducción en la cadena trófica, que alcanzaría en último término al hombre.

REFERENCIAS

- Berzas Nevado, J. J., García Bermejo, L. F., Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C. (2003). *Environmental Pollution*, 122, pp 261-271.
- Gray, J. E., Hynes, M. E., Higuera, P. L., Adatto, I., Lasorsa, B. K. (2004). *Environmental Science and Technology* (en prensa).
- Higuera, P., Oyarzun, R., Biester, H., Lillo, J., Lorenzo, S. (2003) *J. Geochem. Explor.*, 80, 95-104.
- Hildebrand, S.G.; Huckabee, J.W.; Sanz Díaz, F.; Janzen, S.A.; Solomon, J.A.; Kumar, K.D. (1980). ORNL/TM-7446.
- WHO. (1976). *Environmental Health Criteria No 1: Mercury*. World Health Organization: Geneva, Switzerland.

Procesos de sorción de metales en la interfase solución acuosa-carbonato cálcico: implicaciones medioambientales

J.M. ASTILLEROS (1), A. GODELITSAS (2), K. HALLAM (3), A. PUTNIS (2)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Univ. Complutense, 28040 Madrid, España (jmastill@geo.ucm.es)

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

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

El estudio de los procesos que tienen lugar durante la interacción superficie mineral-solución acuosa (disolución-sorción) se encuadra en un campo, a caballo entre la mineralogía, la geoquímica y las ciencias medio ambientales, que ha experimentado una rápida evolución en los últimos años. La importancia de estos procesos se relaciona, en gran medida, con el hecho de que la sorción es un mecanismo eficaz que permite inmovilizar parcialmente elementos contaminantes presentes en el medio acuático. Debido a su abundancia y, sobre todo, a su elevada reactividad química, muchos investigadores han elegido en sus investigaciones la calcita (CaCO_3) como mineral ideal para llevar a cabo este tipo de estudios. Ello se debe a que la disolución de este mineral produce, en las proximidades de la interfase, una rápida modificación de las propiedades fisicoquímicas (incremento de pH, aporte del ión CO_3^{2-}) de la solución acuosa, dando lugar a un incremento considerable de la sobresaturación de la solución acuosa con respecto a una o varias fases anteriormente subsaturadas. Como consecuencia, sobre la superficie mineral van a tener lugar distintos procesos de sorción, principalmente la precipitación/coprecipitación de carbonatos ($(\text{Me,Ca})\text{CO}_3$ (Me=metal)), hidroxicarbonatos, óxidos e hidróxidos.

El principal objetivo de este trabajo es estudiar la efectividad de la calcita y, en algunos casos, del arago-

nito como inmovilizadores potenciales de elementos tóxicos disueltos en agua (Pb, Cr(III) y Hg). Por medio de técnicas microscópicas (*in situ* AFM, SEM-EDS), espectroscópicas (XPS, FT-IR) y difracción de rayos X, es posible caracterizar químicamente la superficie del CaCO_3 en contacto con distintas soluciones ricas en estos elementos así como realizar un seguimiento de la evolución de la superficie del mineral en contacto con la solución acuosa. Mientras los experimentos de AFM realizados *in situ* permiten observar la disolución de la superficie de la calcita (modificación de la morfología de los pozos de disolución), cuantificar la velocidad de disolución de los escalones y observar la subsiguiente formación de precipitados, el empleo de técnicas espectroscópicas va a posibilitar la discriminación de los distintos mecanismos de sorción (adsorción, absorción y/o (co)precipitación). Por otra parte, la identificación mineralógica de estos precipitados, se lleva a cabo mediante la difracción de rayos X. Una interpretación adecuada de los resultados precisa un análisis termodinámico exhaustivo y sistemático del sistema CaCO_3 -Me correspondiente.

Los resultados de este estudio han demostrado que la calcita y el aragonito pueden emplearse como un inmovilizador potencial de estos elementos presentes en soluciones acuosas en concentraciones tóxicas.

Transformación de montmorillonita a sponita en condiciones alcalinas a 75-200 °C

J. CUEVAS RODRÍGUEZ, J. SÁNCHEZ CALVO, R. FERNÁNDEZ MARTÍN, R. VIGIL DE LA VILLA, D. RUIZ DE LEÓN, S. RAMÍREZ MARTÍN, S. LEGUEY JIMÉNEZ

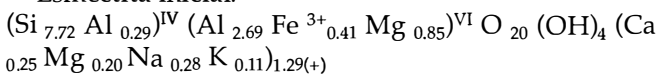
Universidad Autónoma de Madrid. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Campus de Cantoblanco. Ctra. de Colmenar km 15. 28049 MADRID

El estudio de las reacciones geoquímicas en una interfase hormigón-bentonita tiene como objeto establecer la compatibilidad a largo plazo de estos materiales. El hormigón y la bentonita se emplean conjuntamente en aplicaciones tales como la construcción de barreras verticales para detener el flujo subterráneo de contaminantes o el diseño de un almacenamiento geológico profundo (AGP) de residuos radiactivos en rocas arcillosas. En este caso, la zona de interfase entre ambos materiales estará sometida, durante al menos 1000 años, a temperaturas entre 50 y 80 °C. Este trabajo forma parte de un estudio avanzado sobre la reacción alcalina de la bentonita de la Serrata de Nijar (Almería, España) en ambientes alcalinos característicos de un hormigón fabricado a base de cemento portland (*ordinary portland cement*: OPC).

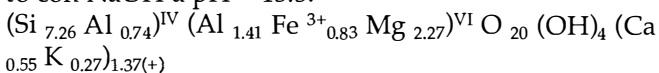
Los primeros estudios de alteración alcalina de la bentonita fueron realizados a temperaturas entre 35 y 90 °C, con disoluciones de pH 13.5. En ellos, se hallaron indicios de la formación incipiente de arcillas magnésicas, acompañando a zeolitas de tipo filipsita y analcima (Ramírez et al., 2002). La formación de una u otra zeolita depende de la composición de las disoluciones empleadas, KOH o NaOH, respectivamente (Vigil et al., 2002). Con el objeto de incrementar el progreso de esta alteración y dilucidar la naturaleza de los productos de reacción se han diseñado experimentos similares, elevando la temperatura hasta 200 °C.

Se ha estudiado la composición mineralógica (Difracción de rayos-X) y química (Fluorescencia de rayos-X) de una fracción < 0.5 µm, separada de los productos de reacción y homoionizada en Ca²⁺. La arcilla resultante es una esmectita de carácter trioctaédrico, hecho que se ha confirmado mediante el estudio de las muestras mediante espectroscopía infrarroja. El cálculo de la fórmula estructural muestra un incremento importante de la carga tetraédrica y el enriquecimiento en magnesio, hierro y el potasio con respecto a la esmectita inicial:

Esmectita inicial:

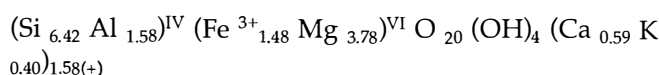


Esmectita obtenida a 200 °C, en 540 días y en contacto con NaOH a pH = 13.5:



Analizando las composiciones obtenidas entre 75 y 200 °C, se observa que la carga laminar de la esmectita no varía de forma significativa. La esmectita tiende a un límite composicional marcado por la conservación del hierro y el magnesio en capa octaédrica (Fig. 1). Esto implica que, manteniendo la relación Fe³⁺/Mg²⁺ original, no es posible llegar al valor ideal de la suma de cationes octaédricos en una fase trioctaédrica, esto es 6, ya que se generaría un gran exceso de carga positiva:

Composición límite:



Finalmente, se ha logrado establecer el carácter saponítico de la esmectita obtenida, esto es, el incremento del aluminio localizado en coordinación tetraédrica. Este hecho ha sido confirmado mediante análisis de resonancia magnética nuclear (RMN, sólidos) de ²⁹Si y ²⁷Al.

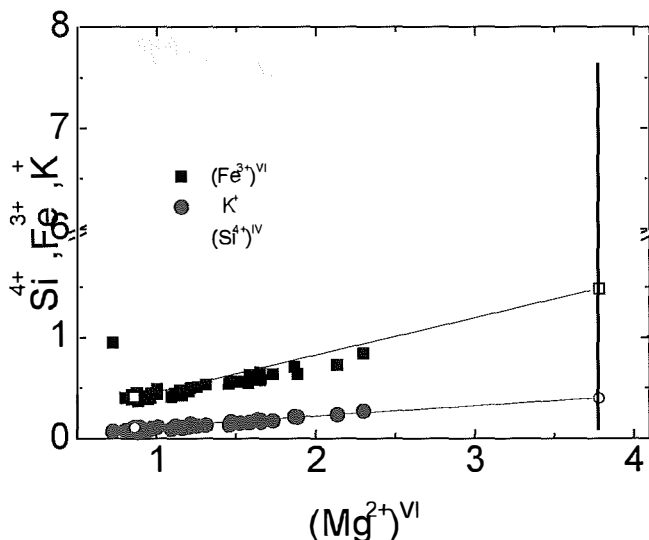


FIGURA 1. Evolución del (Mg²⁺)^{VI} en función del contenido en Si⁴⁺

REFERENCIAS

- Ramírez, S., Cuevas, J., Vigil, R. y Leguey, S. (2002): Applied Clay Science, 21, 257-269.
 Vigil, R., Cuevas, J., Ramírez, S. Y Leguey, S. (2001): European Journal of Mineralogy, 13, 635-644.

Cinética y mecanismos de formación de illita durante la ilitización de caolinita

M^aJ. BENTABOL MANZANARES (1), M^aD. RUIZ CRUZ (1), F. JAVIER HUERTAS (2), J. LINARES (2)

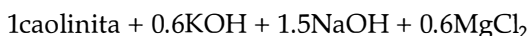
(1) Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Campus de Teatinos. Universidad de Málaga

(2) Estación Experimental del Zaidín. CSIC. Granada

La reacción de ilitización de la caolinita en presencia de Mg, previamente estudiada a 200 °C y 300 °C (Bentabol *et al.*, 2003), se ha ensayado en un intervalo más amplio de temperatura (entre 150 °C y 400 °C) con objeto de investigar los mecanismos de formación de la illita y la cinética de las reacciones a temperaturas crecientes.

Como material de partida se ha utilizado caolinita de baja cristalinidad (patrón KGa-2), tras una intensa molienda, lo que conduce a la formación de partículas redondeadas de caolinita de tamaño <0.05 μm, con escaso ordenamiento estructural.

En todos los casos se utilizaron 2.7 g de caolinita molienda y 25 mL de una solución acuosa conteniendo KOH, NaOH y MgCl₂, en las siguientes proporciones:



En estas condiciones, el pH inicial es de ≈12, aunque decrece considerablemente durante el desarrollo de las reacciones. Las reacciones a 150 y 200 °C se realizaron en reactores de Teflón (Parr 4747), a tiempos de reacción entre 1 y 90 días. Las reacciones a 250 y 300 °C se ensayaron utilizando reactores de Ni (Parr 4713), a tiempos de reacción de 1 a 30 días. Para las reacciones a 400 °C se utilizó un reactor de alta presión en Inconel 600 (Parr 4740). Esta reacción sólo se ensayó hasta 1 h.

EVOLUCIÓN DE LOS PRODUCTOS SÓLIDOS DE LAS REACCIONES

Las reacciones ensayadas muestran en común una primera etapa de recrystalización de la caolinita de partida, que tiene lugar a tiempos muy cortos de reacción y que se manifiesta en el aumento notable en intensidad de las reflexiones de la caolinita y la desaparición de la banda de amorfos presente en la caolinita de partida. Tras esta primera etapa, las reacciones siguen caminos ligeramente diferentes, pudiendo diferenciarse, al menos, tres tendencias:

1. En las reacciones ensayadas a 150 °C tiene lugar la formación de una zeolita (filipsita) tras 30 días de reacción. El inicio de la formación de las fases micáceas se observa tras 30 días de reacción, apareciendo una fase con espaciado de ≈ 12 Å, correspondiente a un interes-

tratificado illita/esmectita. El espaciado de esta fase decrece progresivamente, siendo de 10.8 Å tras 90 días de reacción (Fig. 1.A). En esta reacción, a los tiempos ensayados, no se observa la formación de illita *s.e.*

2. Las reacciones ensayadas entre 200 y 300 °C muestran una evolución paralela, si bien el tiempo requerido para la formación de las diferentes fases depende claramente de la temperatura. Así, a la primera etapa de recrystalización de la caolinita sigue la formación de fases íliticas (interpretadas como illitas hidratadas), que tiene lugar tras 15, 5 y 2 días (para temperaturas de 200 °C, 250 °C y 300 °C, respectivamente). A tiempos ligeramente superiores, en cada caso, se observa la formación de analcima, seguida por una etapa en que el contenido en analcima decrece a la vez que aumenta el contenido en illita. La formación de illita *s.e.* se observa tras 30, 15 y 5 días, respectivamente. La máxima cantidad de illita formada (relación illita:caolinita ~ 1:1) se observa a 60, 30 y 10 días, a temperaturas crecientes (Fig. 1.B).

3. En las reacciones a 400 °C no se observa la formación de zeolitas, en tanto que la formación de illita *s.e.* en una relación illita:caolinita ~ 1:1 se observa ya tras 1 h de reacción (Fig. 1.C).

El aumento de temperatura conduce, además, a una evolución del parámetro b de la illita, que pasa gradualmente de 9.036 Å (a 200 °C) a 9.174 Å (a 400 °C). Esta

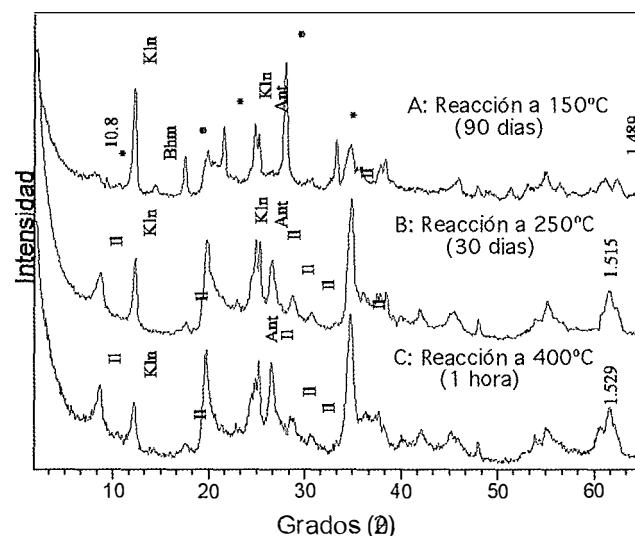


FIGURA 1. Relación entre temperatura y tiempo de formación de las fases íliticas.

evolución refleja un aumento del contenido en Mg en la estructura de la illita. Paralelamente, el aumento de temperatura conduce a un incremento considerable del contenido en Na en las illitas, a 400 °C.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos usando soluciones con K, Na y Mg, difieren de experimentos previos, en los que las disoluciones sólo contenían K (Huang, 1993; Bauer *et al.*, 1998), especialmente en el desarrollo de zeolitas sódicas, en el carácter di, trioctahédrico de las illitas y en la ausencia de feldespato potásico como fase final.

Nuestros datos indican que el tipo de zeolita formado (analcima o filipsita) depende de la temperatura de reacción, de tal manera que la analcima sólo se forma en las reacciones ensayadas a partir de 200 °C.

Los datos disponibles indican, al menos, dos mecanismos de formación de illita:

A partir de la evolución gradual de minerales interstratificados de tipo illita/esmectita, formados en etapas previas. Este mecanismo es evidente en las reacciones entre 150 y 300 °C; y

Precipitación directa de illita a partir de la solución, en las reacciones a 400 °C.

REFERENCIAS

- Bauer, A.; Velde, B. y Berger, G. (1998) Kaolinite transformation in high molar solutions. *Applied Geochemistry*, 13, 619-629.
- Bentabol, M.; Ruiz Cruz, M.D.; Huertas, F.J. y Linares, J. (2003) Hydrothermal transformation of kaolinite to illite at 200 and 300 °C. *Clay Minerals*, 38, 161-172.
- Huang, W.J. (1993) The formation of illitic clays from kaolinite in KOH solutions from 225 °C to 350 °C. *Clays & Clay Minerals*, 41, 645-654.

Crecimiento epitaxial de celestina sobre la superficie (001) de la barita

N. SÁNCHEZ PASTOR, C.M. PINA, J.M. ASTILLEROS, LOURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ

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

Aunque la solución sólida $Ba_xSr_{1-x}SO_4$ es completa y casi ideal, en la naturaleza se observa de forma generalizada una fuerte bimodalidad composicional. La mayoría de las baritas naturales contienen menos de un 7% molar de $SrSO_4$, mientras que en el caso de las celestinas su contenido en $BaSO_4$ no suele superar el 4% molar (Hanor, 1968). Por otro lado, los cristales de la solución sólida barita-celestina muestran con frecuencia zonados oscilatorios y/o sectoriales (Putnis et al., 1992; Prieto et al., 1993, 1997). Estas heterogeneidades químicas pueden atribuirse a dos factores fundamentales: a) la gran diferencia entre los productos de solubilidad de los dos términos extremos (K_{sp} (barita) = $10^{-9.98}$ (Blount, 1997) y K_{sp} (celestina) = $10^{-6.63}$ (Reardon & Armstrong, 1987) a 25°C) y b) la importante diferencia entre los radios iónicos de ambos cationes ($\Delta r = 16,3\%$). La bimodalidad composicional de la solución sólida es una consecuencia directa de la diferencia de solubilidades. Por otro lado, la diferencia de los radios iónicos de Sr y Ba puede condicionar el desarrollo de heterogeneidades intracristalinas que están en el origen de los zonados en los cristales.

En el desarrollo de zonado oscilatorio en la solución sólida $Ba_xSr_{1-x}SO_4$, términos de composición celestina casi pura crecen sobre una superficie de barita

casi pura, y viceversa. Con el fin de avanzar en la comprensión de este fenómeno, se ha estudiado el crecimiento epitaxial de celestina sobre la cara (001) de la barita, que es la que habitualmente domina el hábito de este mineral. Para ello, se han realizado experimentos en un microscopio de fuerza atómica (AFM), haciendo circular sobre dicha superficie soluciones de $SrSO_4$ con distintas sobresaturaciones con respecto a celestina. Las sobresaturaciones empleadas han variado entre 14 y 45.

Cuando la sobresaturación de la solución con respecto a celestina es inferior a 15, no se observa avance de los escalones en continuidad estructural con los escalones de exfoliación de la barita. Sin embargo, por encima de dicha sobresaturación se supera la barrera energética para la nucleación bidimensional, formándose islas. La sobresaturación que marca en este caso la transición a crecimiento controlado por nucleación bidimensional es muy superior al observado para el crecimiento de celestina sobre celestina ($\beta = 2,3$) (Pina et al., 2000). Un aumento en el valor de la sobresaturación de la solución con respecto a celestina conduce a un incremento progresivo de la velocidad de crecimiento. Sin embargo, a partir de una sobresaturación de 36 la velocidad de crecimiento se mantiene constante.

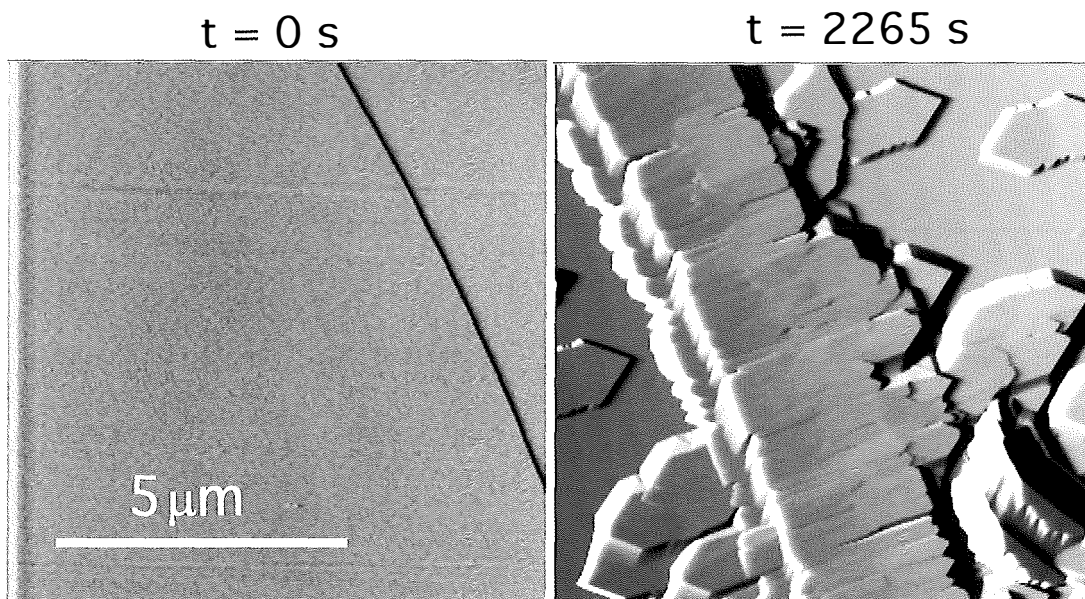


FIGURA 1. Las imágenes muestran la superficie de la barita en el momento de iniciarse el experimento ($t = 0$) y transcurridos 2265 s. La sobresaturación empleada fue de 39,81. Se puede observar la forma característica en doble flecha de las islas, su relación con respecto al escalón de exfoliación de la barita y la existencia de algunas islas desorientadas.

Las islas bidimensionales están limitadas por las direcciones $\langle 210 \rangle$ y se forman fundamentalmente "decorando" los escalones de exfoliación, siendo muy escasas sobre las terrazas (Fig. 1). Dichas islas crecen en continuidad estructural con la superficie (001) de la barita, aunque algunas aparecen desorientadas. En las imágenes obtenidas se observa que, como consecuencia de la nucleación repetida de islas sobre otras formadas previamente, el crecimiento es rápido en la dirección [001]. Sin embargo, el crecimiento de las islas sobre la superficie (001) de la barita está inhibido, avanzando relativamente poco sobre ella.

Las observaciones realizadas indican que el crecimiento de celestina sobre la superficie (001) de la barita lleva asociado una fuerte barrera energética. La superficie tenderá a crecer manteniendo la composición de barita pura y solo cuando la sobresaturación con respecto al otro término extremo (celestina) se incremente mucho se producirá el cambio composicional. Estas ob-

servaciones son relevantes para comprender el desarrollo de zonados oscilatorios en cristales de la solución sólida $Ba_xSr_{1-x}SO_4$.

REFERENCIAS

- Hanor, J. S. (1968). *Amer. Mineralogist* 53, 1215-22.
- Pina, C.M.; Enders, M. and Putnis, A. (2000). *Chem. Geol.* 168, 195-210.
- Prieto M., Putnis A., & Fernández-Díaz L. (1993). *Geol. Mag.* 130, 289-299.
- Prieto et al. (1997). *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3383-3397.
- Putnis, A.; Fernández-Díaz, L and Prieto, A. (1992). *Nature* 358, 743-745.
- Blount C. W. (1997) Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. *Amer. Mineral.* 62, 942-957.
- Reardon E.J. & Armstrong D.K. (1987). *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 63-72.

Estudio de la influencia del carbonato en el crecimiento de la barita a nanoescala

N. SÁNCHEZ PASTOR, C.M. PINA, J.M. ASTILLEROS, L. FERNÁNDEZ-DÍAZ

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

Uno de los hábitos más característicos de los cristales de barita (BaSO_4) son las denominadas "rosas del desierto". Estas morfologías pueden considerarse como "patológicas" en las que los planos cristalinos presentan ligeras desorientaciones sucesivas que a escala macroscópica conducen al desarrollo de crecimiento cuarteado. Por tanto, se podría relacionar el origen de las rosas del desierto con la cristalización en condiciones de alta sobresaturación y/o en presencia de impurezas en el medio de cristalización.

La técnica de crecimiento en geles permite obtener cristales de barita por contradifusión de Ba^{2+} y SO_4^{2-} . Estos cristales poseen una morfología característica basada en la combinación de las formas $\{001\}$ y $\{210\}$, la cual permanece invariable para amplios rangos de concentración de Ba^{2+} y SO_4^{2-} de las soluciones de partida (Fig. 1) (Prieto et al., 1992). Sin embargo, la presencia de moderadas a elevadas cantidades de CO_3^{2-} en el medio de crecimiento es capaz de modificar progresivamente la morfología de los cristales de barita, hasta obtenerse rosas del desierto muy similares a las encontradas en la naturaleza.

Con el fin de comprender mejor el efecto del CO_3^{2-} sobre el crecimiento de la barita hemos empleado un microscopio de fuerza atómica para observar el crecimiento de la cara $\{001\}$ de la barita a partir de soluciones moderadamente sobresaturadas con respecto a BaSO_4 y con crecientes cantidades de CO_3^{2-} . Estas observaciones a nanoescala muestran como, una vez

superado cierto umbral de concentración de CO_3^{2-} , el avance de escalones monomoleculares sobre la superficie $\{001\}$ de la barita se ve fuertemente inhibido. Esta inhibición no tiene lugar para la primera monocapa, que crece en todos los casos a velocidades similares, independientemente de la cantidad de CO_3^{2-} en la solución. Sin embargo, las siguientes monocapas reducen su velocidad de avance. Esta reducción depende fuertemente de la concentración de CO_3^{2-} en la solución. Para concentraciones de carbonato superiores a 0,2 mmol/l la inhibición del avance de los escalones monomoleculares es total. La recuperación del crecimiento (salida de lo que se denomina "zona muerta") requeriría aumentar considerablemente la sobresaturación de la solución con respecto a barita, lo que puede implicar la transición del mecanismo de crecimiento desde capa a capa a difusivo o continuo. En este último mecanismo de crecimiento es frecuente que se produzca acumulación de defectos y, en consecuencia, ligeras desorientaciones de los planos cristalinos.

La inhibición del crecimiento puede interpretarse como una consecuencia de la incorporación del grupo carbonato en la estructura de la barita (lo que es consistente con un desplazamiento de los picos de difracción de rayos X observado en cristales de barita crecidos en presencia de carbonato). Debido a la reducida capacidad de la barita para incorporar grupos CO_3^{2-} en su estructura a temperatura ambiente, cabe esperar que dicha incorporación tenga lugar en posiciones no

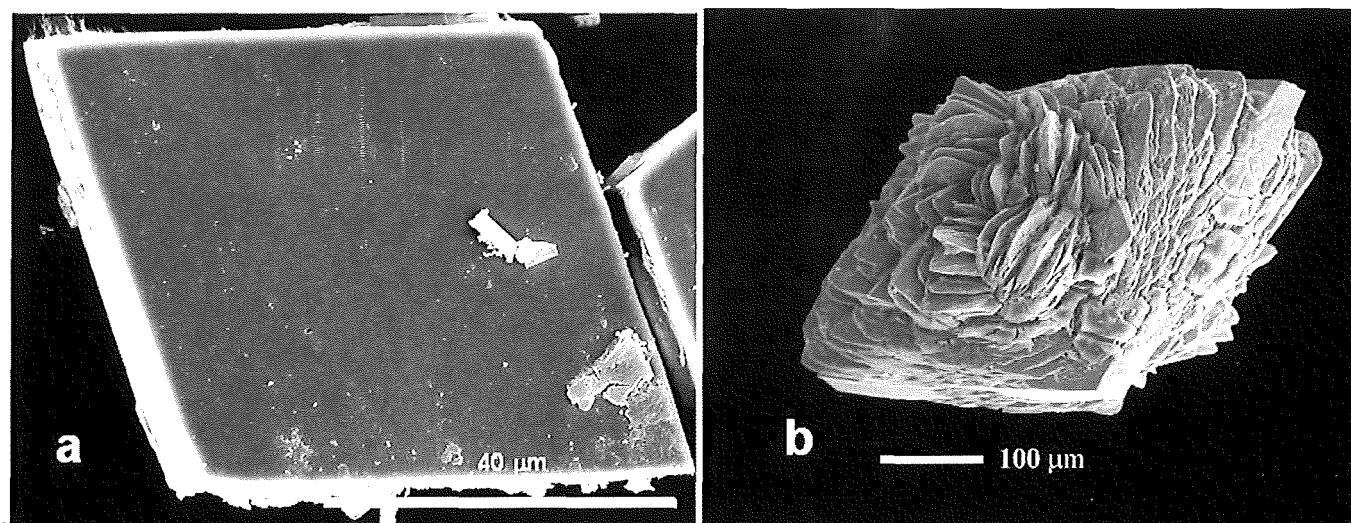


FIGURA 1. (a) Cristal de barita con su hábito tabular característico (b) barita con morfología en "rosa del desierto" crecida por difusión-reacción en un medio gel.

cristalográficas, con una elevada acumulación de defectos. Una explicación alternativa a la inhibición es la formación de una capa con estructura diferente a la de la barita conteniendo Ba^{2+} , SO_4^{2-} y CO_3^{2-} en diferentes proporciones y que entorpecería o impediría completamente el avance de las siguientes monocapas. Similares fenómenos de inhibición del crecimiento han sido observados en el crecimiento de calcita y barita en presencia de distintos iones (Astilleros et al., 2003).

En esta comunicación se presentan las observaciones y medidas realizadas con el microscopio de fuerza atómica sobre la superficie (001) de barita crecida en presencia de carbonato, se discuten los posibles mecanismos de inhibición del crecimiento y se contrastan éstos

con la información obtenida a partir de los difractogramas de rayos X. Finalmente, la inhibición del crecimiento de la barita a escala molecular se relaciona con el desarrollo de las morfologías en rosa del desierto obtenidas en los experimentos de crecimiento en un medio gel.

REFERENCIAS

- Prieto, M.; Putnis, A.; Arribas, J. and Fernández-Díaz; L. (1992). *Mineral. Mag.* 56, 587-598.
- Astilleros, J.M.; Pina, C.M.; Fernández-Díaz; L. and Putnis, A. (2003). *Surf. Sc.* 545, 767-773.

Isótopos de plomo en cinabrio en el distrito de Almadén: implicaciones en la génesis de los yacimientos de mercurio

J. MUNHÁ (1), C.C.G. TASSINARI (2), P. HIGUERAS (3), I.R. RUIZ (2), R. OYARZUN (4)

(1) Dept./Centro Geología, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal. E-mail: jmunha@fc.ul.pt

(2) CPGeo, Instituto de Geociências, Universidade São Paulo, São Paulo, Brasil.

(3) Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, E.U.P. Almadén, Universidad de Castilla-La Mancha. 13400 Almadén (Ciudad Real). E-mail: pablo.higueras@uclm.es

(4) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, Madrid.

El distrito de Almadén constituye la mayor anomalía de mercurio a nivel mundial. Sus yacimientos de cinabrio (HgS) se enclavan en la estructura denominada sinclinal de Almadén, localizada en el sector meridional de la Zona Centroibérica, caracterizada por la presencia de formaciones relativamente potentes de rocas detríticas paleozoicas (Ordovícico-Devónico) débilmente metamorizadas en pizarras y cuarcitas. Estas formaciones presentan en el sinclinal de Almadén características intercalaciones de rocas magmáticas fundamentalmente máficas, de carácter volcánico (lávico y piroclástico) y subvolcánico. Entre ellas destaca, por su relación con las mineralizaciones de mercurio, la denominada "roca frailesca", un piroclasto de lapilli formado por fragmentos de basaltos olivínicos. Todas estas rocas magmáticas se encuentran afectadas por una alteración de extensión regional, que transforma la paragénesis ígnea original en una asociación de carbonatos de Ca-Mg-Fe acompañados por proporciones variables de clorita, illita, talco y sílice criptocristalina (Higueras *et al.*, 2000).

Los yacimientos de mercurio del Distrito se pueden clasificar en dos grandes grupos: 1) yacimientos estratoligados en la denominada "cuarcita de Criadero", de edad Silúrico basal (las minas más importantes del Distrito, Almadén y El Entredicho, pertenecen a este tipo) y 2) yacimientos no estratoligados, que aparecen con morfologías variadas, siendo las formas filonianas, por lo general de dimensiones muy reducidas en rocas cuarcíticas, y las formas de reemplazamiento más o menos irregulares en rocas volcánicas (fundamentalmente en la "roca frailesca"), las más frecuentes. Las minas de Nueva Concepción y Las Cuevas son las mayores de esta segunda tipología, correspondiendo al modelo de reemplazamiento en rocas tipo Frailesca. En ambos tipos el cinabrio es la única mena metálica, aunque va acompañada por pirita en proporciones variables: ésta es poco abundante en los yacimientos estratoligados, y llega a ser un mineral mayoritario en las mineralizaciones no estratoligadas (Hernández *et al.*, 1999; Higueras *et al.*, 1999).

Se han analizado isótopos de plomo en cinabrio procedente de yacimientos de los dos tipos descritos, así

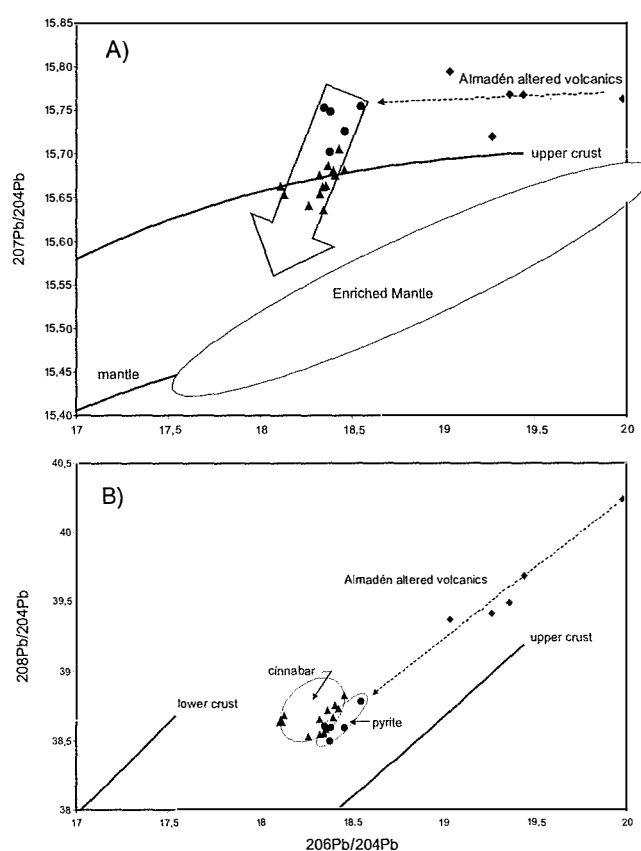


FIGURA 1. Diagramas de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (A) y $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (B) para cinabrio (triángulos), pirita (círculos; datos de Jébrak *et al.*, 2002) y rocas volcánicas alteradas (rombos).

como de rocas volcánicas alteradas del entorno regional. Los análisis se han llevado a cabo en el "Centro de Pesquisas Geocronológicas" de la Universidad de Sao Paulo (Brasil). Además, se han comparado los resultados obtenidos con los valores de isótopos de plomo en piritas aportados por Jébrak *et al.* (2002).

Los resultados se muestran en las Fig. 1A y B. Como es posible apreciar en las mismas, los valores obtenidos son relativamente homogéneos, con rangos totales de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 18,112 y 18,460, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 15,635 y 15,705, y $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 38,531 y 38,826. Por

su parte, las rocas volcánicas alteradas muestran valores notablemente más radiogénicos que los determinados tanto en cinabrio (este estudio) como en piritas (Jébrak *et al.*, 2002). El conjunto de datos define una tendencia general del diagrama $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ que sugiere para los yacimientos de mercurio del distrito una contribución mixta a partir de corteza continental antigua y una fuente mantélica enriquecida.

REFERENCIAS

- Hernández, A.; Jébrak, M.; Higuera, P.; Oyarzun, R.; Morata, D. y Munhá, J. (1999). *Mineralium Deposita*, 34, 539-548.
- Higuera, P.; Oyarzun R.; Lunar, R.; Sierra, J. y Parras, J. (1999). *Mineralium Deposita*, 34, 211-214.
- Higuera, P.; Oyarzun, R.; Munhá, J. y Morata, D. (2000). *Revista de la Sociedad Geológica de España*, 13-1, 105-119.
- Jébrak, M., Higuera, P., Marcoux, É. y Lorenzo, S. (2002). *Mineralium Deposita*, 37, 421-432.

Espectroscopía Raman aplicada al estudio de las soluciones acuosas en Río Tinto

FERNANDO RULL (1,2), PABLO SOBRÓN (2), AURELIO SANZ (2), FRANCISCO SOBRÓN (1)

(1) Unidad Asociada Universidad de Valladolid-Centro de Astrobiología, Facultad de Ciencias, 47006-Valladolid

(2) Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias, 47006-Valladolid

La importancia del entorno de Río Tinto como un posible análogo terrestre de las condiciones físico-químicas de la corteza de Marte y también como modelo extremófilo de la estrategia en la búsqueda de vida presente o pasada en el Planeta Rojo, está hoy ampliamente reconocida.

La caracterización físico-química de las soluciones acuosas así como, de las especies minerales depositadas es de gran importancia en el conocimiento de los procesos biogénicos en el ecosistema del Río Tinto.

En este contexto, se está desarrollando en la Unidad Asociada al Centro de Astrobiología de nuestra Universidad, instrumentación y herramientas de análisis basadas en la espectroscopía Raman para el estudio in-situ de los procesos mencionados.

En el presente trabajo se presentan y discuten los resultados obtenidos en un estudio comparativo en condiciones de laboratorio de las soluciones acuosas del sistema $H_2O - H_2SO_4 - FeSO_4$ y en las condiciones reales de Río Tinto (análisis in-situ y en laboratorio del agua del río) con particular interés en los siguientes aspectos:

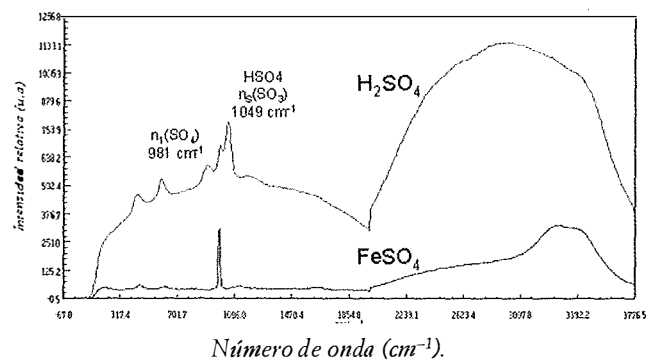


FIGURA 1. Sistema $H_2O - H_2SO_4 - FeSO_4$

a) Estudio por espectroscopía Raman en modos macro y micro del sistema $H_2O - H_2SO_4 - FeSO_4$ (Fig. 1). Este estudio comprende la identificación de las principales especies químicas y sus ecuaciones básicas de equilibrio incluyendo los procesos de asociación iónica.

b) Estudio de la difusión de las especies moleculares por espectroscopía Raman sobre tubos verticales con convección suprimida (Fig. 2 y 3).

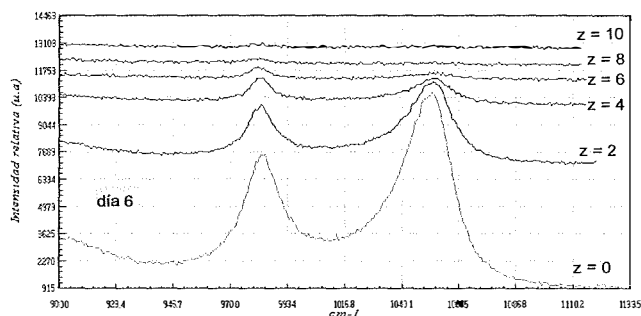


FIGURA 2. Evolución de la intensidad Raman de las bandas de tensión del ión sulfato y bisulfato en función de la altura en el tubo a tiempo fijo (6 días en este caso).

A partir de estos datos, se ha desarrollado un modelo físico-químico que rinde cuenta de las situaciones de equilibrio y de los fenómenos de difusión. En este segundo aspecto, se encuentra que, las reacciones de asociación-disociación en función de la distancia juegan un papel preponderante en el transporte, siendo mucho más rápidas que los fenómenos de difusión en estado líquido.

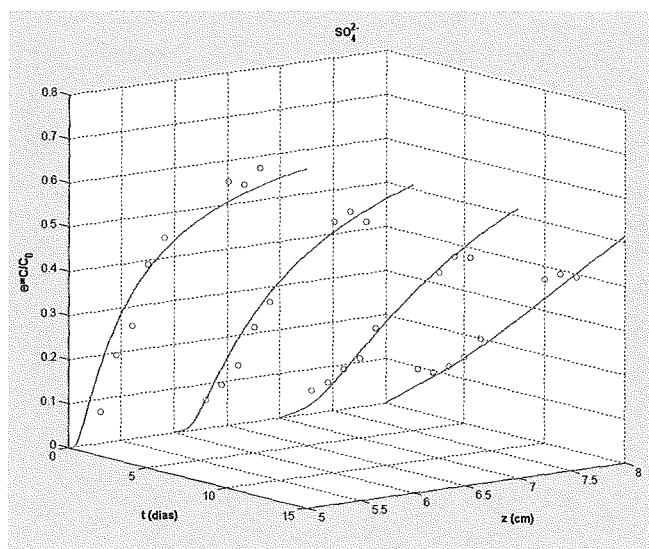


FIGURA 3. Evolución de la intensidad Raman de la banda simétrica de vibración del ión sulfato en función de la altura en el tubo y del tiempo transcurrido. En azul los puntos experimentales y en rojo el modelo previsto de difusividad.

La aplicación potencial de la espectroscopía Raman para el análisis in-situ de la físico-química de Río Tinto y sus propiedades de transporte ha sido así, probada. Permite además establecer modelos mas precisos de las

condiciones de equilibrio a partir de los cuales se están preparando, a su vez, modelos sobre la secuencia característica de precipitación de óxidos, hidróxidos y sulfatos, en el sistema mencionado $H_2O - H_2SO_4 - FeSO_4$.

Cristalización secuencial de carbonatos cálcicos y yeso en un sistema difusión-reacción

R. LÓPEZ GUIJARRO, C.M. PINA, L. FERNÁNDEZ-DÍAZ

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

Los carbonatos y los sulfatos se encuentran entre los minerales más abundantes y reactivos de la superficie terrestre. Los procesos de disolución y precipitación de estos minerales juegan un papel fundamental a la hora de definir sus relaciones composicionales y texturales.

Dentro de estos dos grupos, los minerales más frecuentes en ambientes superficiales son la calcita y el yeso. Además, ambos se pueden formar como costras indeseables en tuberías y pozos y, asimismo, son susceptibles de ser utilizados en la industria (Morse, 1983). Todo ello ha determinado que el estudio de la cristalización de yeso y de calcita sea relevante para diversos campos (sedimentología, geoquímica, cristalización industrial, etc.).

En el caso del CaCO_3 , a pesar de que la calcita es la fase estable en condiciones ambientales, en la naturaleza aparecen con relativa frecuencia otros dos polimorfos: aragonito y vaterita. El aragonito se forma a partir del agua de mar y constituye el esqueleto de algunos organismos vivos. La génesis de la vaterita se asocia a condiciones de alta salinidad (Lippmann, 1973).

Por otro lado, es muy frecuente que estos polimorfos del CaCO_3 se encuentren asociados espacialmente al yeso. Incluso se han propuesto procesos de reemplazamiento de depósitos de yeso para explicar la génesis de algunas formaciones calcáreas (Rouchy et al., 2001; Sanz-Rubio et al., 2001)

En este trabajo se aborda el estudio de la cristalización secuencial de CaCO_3 y yeso en un sistema difusión-reacción. El dispositivo experimental empleado

consistió en un tubo en "U", cuya rama horizontal se rellenó de gel de sílice, mientras que las ramas verticales contenían los reactivos (CaCl_2 y $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$). La transferencia de masa se produce por contradifusión de los reactivos a través de la columna de gel, lo que da lugar al desarrollo de perfiles de pH, concentración iónica y sobresaturación que evolucionan en el tiempo y en el espacio.

En todos los experimentos llevados a cabo se produjo en primer lugar la cristalización de carbonato cálcico (calcita). En algunos casos se detectó la presencia de vaterita sin poder llegar a determinar si existió una secuenciación en el proceso de cristalización. En todos los casos se observó la presencia de ambas fases en la misma región. Posteriormente, en otra zona de la columna de difusión tuvo lugar la nucleación de yeso. La alta concentración de SO_4^{2-} en el medio de cristalización durante la nucleación de CaCO_3 puede explicar la formación de vaterita, que suele asociarse a condiciones de alta salinidad. La posterior cristalización de yeso hace disminuir la concentración de SO_4^{2-} y favorece la disolución de vaterita.

La Fig. 1 muestra una imagen de las morfologías características de las fases obtenidas. La presencia de sulfato en el medio de crecimiento induce modificaciones en el típico hábito romboédrico de los cristales de calcita. Las características de la nucleación y el crecimiento de las diferentes fases están de acuerdo con la evolución espacio-temporal de los perfiles correspondientes a la relación $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{CO}_3^{2-}]$ y de sobresaturación con respecto a dichas fases (vaterita, yeso y calcita).

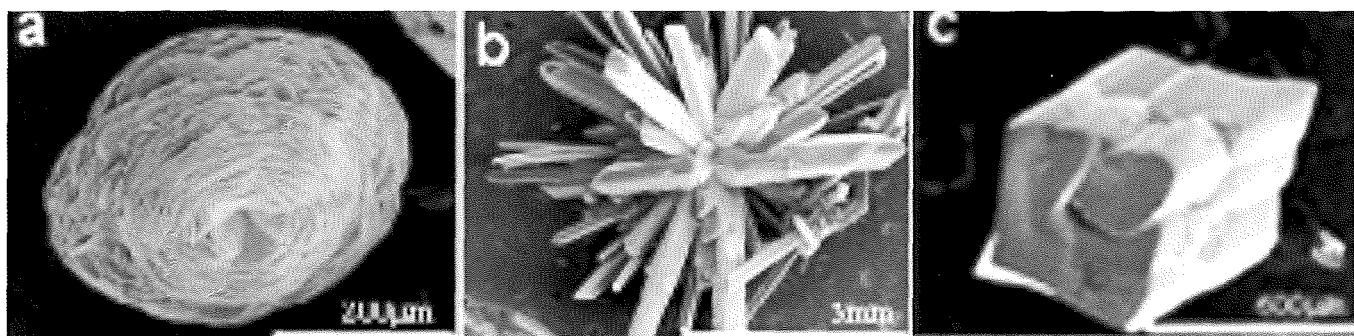


FIGURA 1. Imágenes tomadas con el SEM a las sucesivas fases que se formaron durante los experimentos: (a) vaterita. (b) esferulito de yeso. (c) cristal de calcita.

REFERENCIAS

- Lippmann, F.(1973). "Sedimentary Carbonate Minerals". Springer Verlag. 228 pp.
- Morse, J.W. (1983) The kinetics of calcium carbonate dissolution and precipitation, In: "Carbonates: Mineralogy and Chemistry". Reviews in Mineralogy 11, R. Reeder, ed. Mineralogical Society of America, 227-264. .
- Rouchy, J. M., Taberner, C.and Peryt, T. M. (2001) Sedimentary Geology 140, 1-8
- Sanz-Rubio, E., Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J. C.,Calvo, J. P and Rouchy, J. M. (2001) Sedimentary Geology 140, 123-142.

Mineralogical characterisation of different contaminated soils in Spain

R. MORAL (1), M.M. JORDÁN (1), R.J. GILKES (2)

(1) Department of Agrochemistry and Environment, Miguel Hernandez University, University, Avda. El Ferrocarril s/n. E-03202 Elche (Alicante), Spain.

(2) Department of Soil Science and Plant Nutrition, University of Western Australia, Crawley WA 6009, Australia

INTRODUCTION

Eight surface soils (0-20 cm) that were polluted as a result of industrial, mining or agricultural activities were used in this experiment. The polluted soils were selected for diversity of pollution source and the physico-chemical properties of the soils, especially pH and carbonate content. The soils are classified as non-calcareous (soil 1 to 3) and calcareous soils (soils 4 to 8). Soil 1 was polluted by acid sediments from a mining wastewater flood in Aznalcollar, Huelva (in the Southwest of Spain). Soil 2 is a typical sewage sludge amended soil in Burgos. Soil 3 is mineralized soil from a mining area in Tarrasa, Catalonia (Northeast of Spain). Soils 4 to 6 are similar sewage sludge amended soils that had been irrigated with increasingly Cd polluted water (40, 80 and 200 mg Cd kg⁻¹) from the Alicante area. Soil 7 is from a sewage sludge disposal site in the Montesinos-Alicante area, and soil 8 is a typical calcareous agricultural soil without anthropogenic pollution from Murcia. The present study was designed to examine the partition of selected heavy metals in polluted soils from Spain, and also to relate the distribution patterns of metals between mineral phases to soil components.

EXPERIMENTAL

The mineralogical characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD) using whole soil random powder, oriented clay on ceramic plates, and clay random powder. The clay fraction was separated by sedimentation after treatment with HOAc-NaOAc buffer (pH 5.0) to remove carbonates (Gee & Bauder, 1986) and with

hydrogen peroxide to remove organic matter. These tests were conducted in a powder diffractometer with Bragg-Brentano θ : 2θ configuration, using CuK α radiation (40kV, 30mA).

Scanning electron microscope has been used as a complementary technique to identified in general the structure, morphology and composition of the soil matrix before applying X-ray diffraction. The nature of soil matrix and the distribution of studied metals were examined by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive X-ray analysis (EDXA). Soil samples were impregnated with an epoxy resin, polished and cylindrical blocks prepared by normal petrologic techniques, except for the use of kerosene as a lubricant to avoid hydration of colloidal material. Qualitative elemental analyses were carried out using a JEOL 6400 ESM instrument.

RESULTS AND DISCUSSION

In Table I, mineral constituents of each soil are summarized. The major components were quartz and quartz-calcite for non-calcareous and calcareous soils, respectively. The mineralogy of all calcareous soils (soils 4 to 8) was similar at a semi-quantitative level, with the presence of calcite, quartz, illite with a dioctahedral structure (probably muscovite), dolomite, and traces of kaolinite and chlorite-vermiculite. The non-calcareous soils (1 to 3) have a different mineralogy. Soil 1 is a complex mixture of several minerals. Soil 2 and 3 are quite similar, except for the presence of goethite in soil 2. The presence of abundant iron in concretions was confirmed by EDXA analysis.

TABLE I

	Very high	High	Moderate	Little		Traces	
Soil 1	—	Q	F, J, Gyp, I-M	Amp, K, Chl-V	—	—	—
Soil 2	Q	—	—	I-M, K, Goe	F	Chl-V	—
Soil 3	Q	—	F	I-M	K	Chl-V	—
Soil 4	C	—	Q	I-M	Do	Chl-V	K
Soil 5	C	—	Q	I-M	Do	Chl-V	K
Soil 6	C	—	Q	I-M	Do	Chl-V	K
Soil 7	Q, C	—	—	Do, I-M	F	Chl-V	K
Soil 8	Q, C	—	—	Do, I-M	F	Chl-V	K

Q: quartz; C: calcite; F: feldspar; K: kaolinite; Chl-V: chlorite-vermiculite; Do: dolomite; I-M: illite-muscovite; Goe: goethite; J: jarosite; Gyp: gypsum; Amp: amphibole.

SEM and EDXA data for selected metals and especially Cd and Pb showed an apparent widespread distribution, with no highly concentrated points.

CONCLUSIONS

The heavy metals in this diverse set of Spanish soils were mostly and variously associated with residual, reducible and carbonate forms depending on the nature of the soils and the sources of contaminants. Use of SEM-EDXA to directly observe associations of heavy metals with soil constituents proved to be unsuccessful due to a combination of the highly dispersed distribution of the heavy metals in the soil matrix and the inadequate spatial resolution and analytical sensitivity of the SEM-EDXA technique. So, It is also necessary to implement a control method for the homogeneity of the calibration samples by applying the elemental distribution CSR "mappings" test of each representative heavy metals. Statistical techniques of randomness detection

must be applied to this specific process in future researches.

REFERENCES

- Adamo, P.S., Dudka, S., Wilson, M.J., McHardy, W.J. (1996). *Environmental Pollution*, 91, 11-19.
- Cabral, A.R. & Lefebvre, G. (1998). *Water, Air and Soil Pollution*, 102, 329-344.
- Gee, G. & Bauder, J.W. (1986). *Agronomy Monograph no 9* (2nd Edition), American Society of Agronomy-Soil Science Society of America, Madison WI, USA.
- Jordan, M.M.; Alvarez, C.; Sanfeliu (2002). *Environmental Geology*, 42, 810-816.
- Quevauviller, R. (1997). *The Science of Total Environment*, 205, 223-234.
- Shuman, L.M. (1985). *Soil Science*, 140, 11-22.
- Singh, S.P., Tack, F.M., Verloo, M.G. (1998). *Water, Air and Soil Pollution*, 102, 313-328.
- Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Muntau, H.; Griepick, B. (1979). *Anal. Chem*, 51 (7); 844-851.

Mineralogía de los procesos de auto-aislamiento en el tratamiento de residuos ricos en sulfuros

R. PÉREZ-LÓPEZ (1), J.M. NIETO (1), C. AYORA (2), G.R. ALMODÓVAR (1)

(1) Dpto. Geología, Facultad Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071 Huelva.

(2) Instituto de Ciencias de la Tierra Jaume Almera. Lluís Solé Sabaris s/n, 08028 Barcelona.

INTRODUCCIÓN

La disolución oxidativa de sulfuros y la consecuente generación de drenajes ácidos de mina (AMD) es uno de los principales procesos de contaminación del medio hídrico en los entornos mineros con residuos ricos en sulfuros.

Ensayos encaminados a prevenir o retardar la producción de AMD (Farah *et al.*, 1997) han propuesto la utilización de aislantes fabricados con cemento o resinas naturales para el aislamiento de residuos mineros dispuestos en pilas expuestas a la meteorización. Ambos tipos de aislantes forman una capa cuya principal función es la de proteger a los residuos de su oxidación, y por tanto, retardar la generación de AMD.

Sin embargo, en ocasiones el aislamiento de un residuo puede producirse de forma natural cuando éste entra en contacto con otro residuo químicamente muy distinto. Este proceso de auto-aislamiento consiste en la formación de una costra rígida denominada *hardpan* en la interfase entre ambos residuos. En el presente trabajo se describe la mineralogía y el proceso de formación de un *hardpan* en la interfase entre residuos ricos en sulfuros y cenizas volantes.

MATERIALES Y MÉTODOS

El lodo pirítico ($\approx 70\%$ de pirita) que se ha utilizado como material productor de AMD procede del distrito minero de Cueva de la Mora (Almonaster la Real, Huelva), en la parte norte de la Faja Pirítica Ibérica (FPI). Por otro lado, se han utilizado cenizas volantes procedentes de la Central Térmica de Los Barrios (Cádiz) como material reactivo para favorecer el auto-aislamiento del lodo pirítico.

Para la simulación de los procesos de auto-aislamiento del lodo pirítico se construyó una columna de lixiviado de aproximadamente 30 cm de longitud y 10 cm de diámetro rellena de una mezcla homogénea de lodo pirítico - arena silícea (1:10), y con dos niveles continuos intercalados de cenizas volantes. Sobre la columna de lixiviado se colocaron dos lámparas de 250 W con objeto de calentar la parte superior de esta, alcanzándose una temperatura de unos 50 °C. Con esto se pretende favorecer la evaporación del agua de los poros, que sería sustituida por aire, acelerando de esta forma los procesos de oxidación.

La columna se regó dos veces por semana y el experimento se mantuvo durante dos meses. En los lixivios

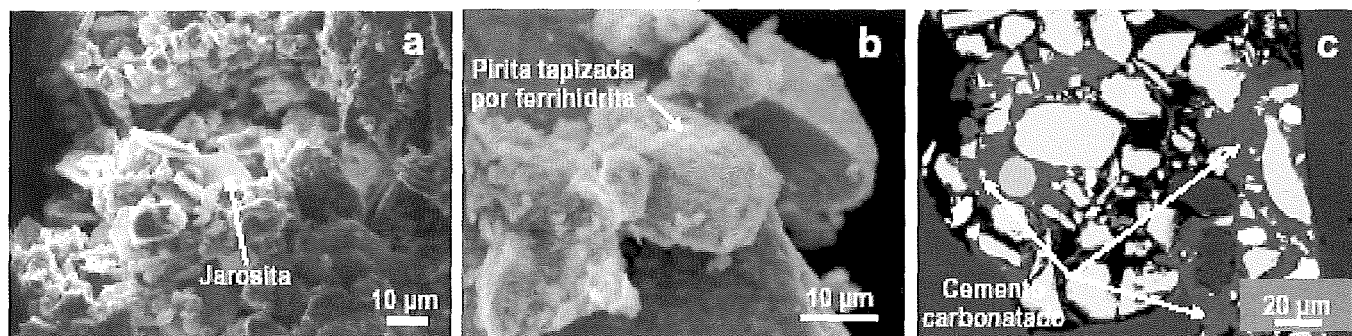
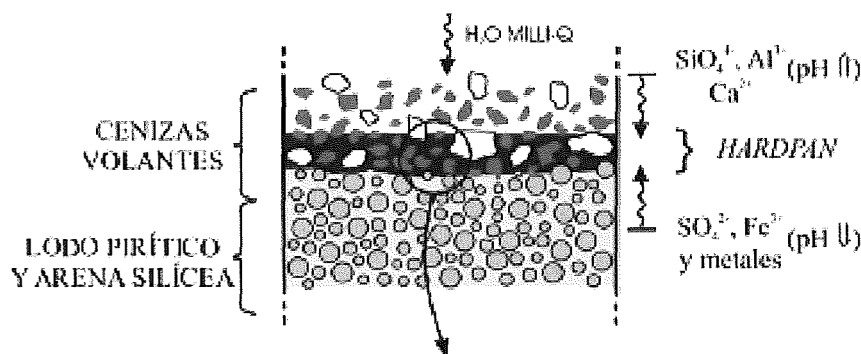


FIGURA 1. Esquema de la formación del *hardpan* y mineralogía de las fases neoformadas.

dos obtenidos se midió pH y conductividad. Una vez finalizado el experimento, la mineralogía de la columna se estudió con un difractómetro de polvo con radiación $K\alpha\text{Cu}$ y con un microscopio electrónico de barrido con un sistema de dispersión de energía (modelo JEOL JSM-5410).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al final de los ensayos de lixiviación se podían reconocer en la columna dos niveles claramente diferenciados de minerales de neoformación, uno en el contacto superior del lodo pirítico con el primer nivel de cenizas volantes, y el otro en el contacto inferior del lodo con el segundo nivel de cenizas. Las fases minerales de neoformación que se han identificado en estos niveles son minerales del grupo de la jarosita (Fig. 1a), ferrihidrita (Fig. 1b) y aragonito (Fig. 1c).

En la parte superior de la Fig. 1 se muestra un esquema de la génesis del primer nivel de neoformación (contacto superior). Durante los ensayos de lixiviación, el lodo pirítico libera sulfato, hierro, otros metales y protones que acidifican el medio, mientras que las cenizas volantes liberan sílice, aluminio y álcalis. En la zona de contacto entre los dos materiales, las soluciones ácidas procedentes del lixiviado del lodo pirítico se

neutraliza alcanzándose valores muy alcalinos y produciéndose la precipitación de las fases transportadas en solución.

En el nivel superior, la ferrihidrita aparece revistiendo selectivamente a los granos de pirita, la jarosita se distribuye uniformemente tapizando todo el contacto y el aragonito cementa todos los granos minerales. De esta forma se desarrolla una costra relativamente dura que aísla un residuo del otro. En el nivel inferior el tamaño y la abundancia de estas fases es menor y, por tanto, este nivel presenta una menor resistencia.

La formación de esta costra o *hardpan* en el nivel superior tiene una doble importancia. Por un lado las fases que lo integran retienen una parte importante de la carga de contaminantes transportada en solución, y por otro, esta costra aísla los residuos piríticos infrayacentes impidiendo que entren en contacto con el oxígeno. Con esto se consigue evitar el progreso de los procesos de oxidación del lodo, a lo que también contribuye el revestimiento de la pirita por la precipitación de ferrihidrita.

REFERENCIAS

- Farah A., Hmidi N., Moskalyk R., Amaratunga L. M. y Tomalakian A. S. (1997). Canadian Metallurgical Quarterly, 36, 241 - 250.

Neutralización de drenajes ácidos de mina mediante la adición de cenizas volantes: ensayos en columna

R. PÉREZ-LÓPEZ, J.M. NIETO, G.R. ALMODÓVAR

Dpto. Geología, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Huelva, 21071 Huelva.

INTRODUCCIÓN

En condiciones superficiales, la disolución oxidativa de pirita y de otros sulfuros metálicos (calcopirita, esfalerita, galena, etc.) origina un drenaje extremadamente ácido y con elevadas concentraciones de sulfato, hierro y otros metales pesados denominado Drenaje Ácido de Mina (AMD). En la Faja Pirítica Ibérica (FPI) del SW de España, la exposición de grandes cantidades de sulfuros como consecuencia de la intensa actividad minera que ha existido desde el Periodo Calcolítico hasta finales del s. XX, ha provocado la generación de importantes cantidades de AMD y la consecuente contaminación de la red de drenaje.

La adición alcalina de carbonatos a residuos ricos en sulfuros es el tratamiento más extendido para evitar la producción de AMD. Sin embargo, la utilización de calizas como medida preventiva supone un elevado coste económico y ambiental, debido a que las calizas son un "recurso" y no un "residuo". En este trabajo se demuestra la eficacia de la utilización de cenizas volantes, "residuo" procedente de la combustión del carbón, en los procesos de neutralización y retención de los contaminantes transportados en los drenajes ácidos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se ha utilizado un lodo pirítico ($\approx 70\%$ de pirita) como material productor de AMD. Este lodo es el residuo de los procesos de flotación de sulfuros realizados en el distrito minero de Cueva de la Mora (Almonaster la Real, Huelva), en la parte norte de la FPI. Por otro lado, se han utilizado cenizas volantes como material potencialmente neutralizador de la acidez. Las cenizas volantes proceden de la Central Térmica de Los Barrios (Cádiz), y se caracterizan por su elevado contenido en álcalis y consecuentemente su elevado potencial de neutralización.

Se han realizado ensayos de laboratorio mediante el diseño de cuatro columnas de lixiviado de aproximadamente 20 cm de longitud y 8 cm de diámetro, con el siguiente relleno:

- Columna 1: lodo pirítico – arena silíceo (10:1).
- Columna 2: lodo pirítico – arena silíceo (10:1) y un nivel superior de cenizas volantes (20%).
- Columna 3: lodo pirítico – arena silíceo (10:1) y un nivel intermedio de cenizas volantes (20%).
- Columna 4: mezcla homogénea de lodo pirítico – arena silíceo (10:1) y cenizas volantes (8%).

Las columnas se ha regado una vez por semana con 100 ml de agua Milli-Q (Millipore 18.2 M Ω) durante 30 semanas. En los lixiviados recogidos se ha determinado pH, conductividad y concentración de cationes. El análisis de cationes se ha realizado mediante espectroscopia óptica de emisión con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP-AES) con un equipo marca Jobin Yvon (JY ULTIMA 2). Con esta misma técnica, se ha determinado el contenido en sulfato de los lixiviados a partir de la concentración de azufre.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los lixiviados que drenan la columna 1 (lodo pirítico) se caracterizan por presentar valores de pH muy bajos (≈ 2), y conductividades eléctricas y concentraciones de sulfato, hierro y otros metales muy elevadas, las cuales generalmente aumentan durante el ensayo (Fig. 1). Por tanto, en esta columna se están desarrollando de forma muy efectiva los procesos de oxidación del lodo pirítico.

Sin embargo, en las columnas 2, 3 y 4 (lodo pirítico + cenizas volantes), los lixiviados presentan valores altos de pH, bajas conductividades eléctricas, concentraciones de sulfato que disminuyen con el tiempo (excepto en la columna 3) y ausencia de hierro y otros metales en solución (Fig. 1). En este caso, los productos resultantes de la oxidación del lodo pirítico están siendo neutralizados de forma muy efectiva por la adición de cenizas volantes. La neoformación de fases minerales en el interior de las columnas es el principal proceso que retiene la carga contaminante generada, llegando incluso en algunos casos los lixiviados a estar por debajo de los límites máximos de pre-potabilidad de aguas para el consumo humano.

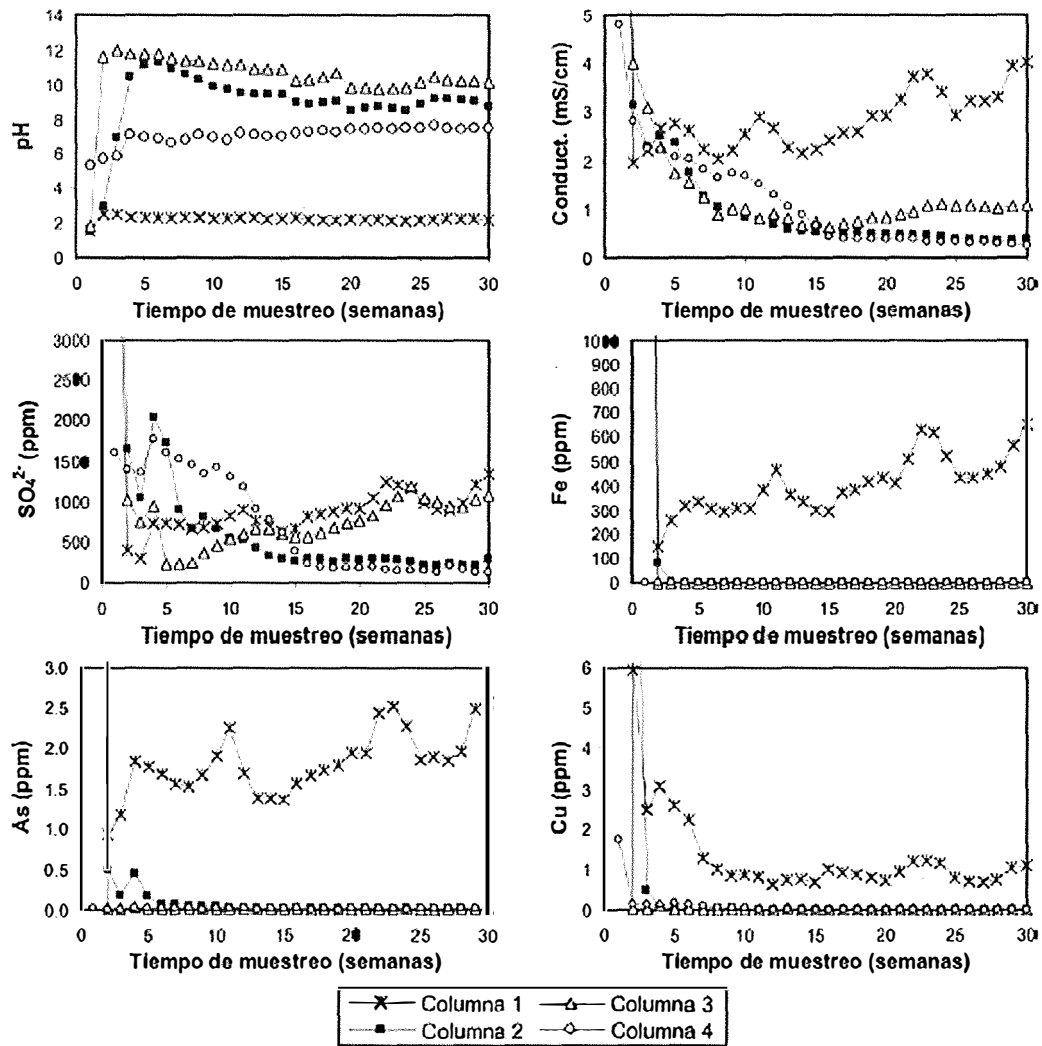


FIGURA 1. Evolución temporal de pH, conductividad, sulfato, hierro, arsénico y cobre.

Talleres didácticos de identificación mineral en el Museo Geominero (IGME, Madrid): desarrollo y resultados

R.P. LOZANO, A. RODRIGO

Museo Geominero (Instituto Geológico y Minero de España, IGME). Ríos Rosas, 23. 28003 Madrid

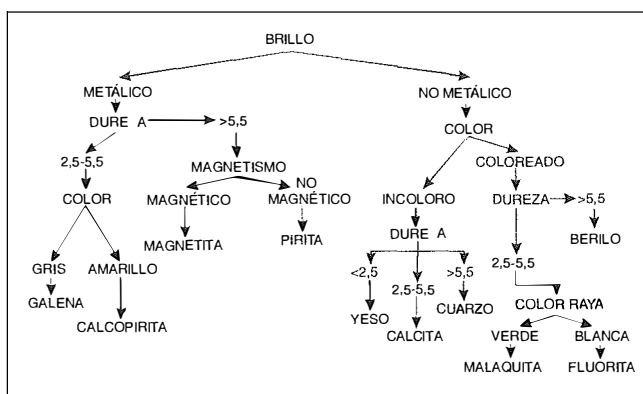
INTRODUCCIÓN

A partir de la década de los 90, uno de los objetivos principales del Museo Geominero es impulsar el proceso de difusión y divulgación, no sólo de los propios contenidos del Museo (elementos de paleontología, mineralogía y petrología), sino también de cualquier aspecto relacionado con las Ciencias de la Tierra. Para ello se están diseñando unos programas públicos que comprenden tanto la atención a los grupos escolares como a otro tipo de grupos de ciudadanos, al mismo tiempo que aseguran la presencia del Museo en eventos de divulgación científica. Esto significa que el proceso de difusión y divulgación llevado a cabo en el Museo se orienta al aprendizaje social de las Ciencias de la Tierra, especialmente entre los niños en edad escolar.

DESCRIPCIÓN Y DESARROLLO DE LA ACTIVIDAD DIDÁCTICA

Dado que uno de los propósitos del Museo es atraer visitas de grupos de escolares que utilicen la exposición permanente como recurso didáctico y, al mismo tiempo, servir de instrumento pedagógico y de apoyo a la enseñanza, se han diseñado una serie de actividades didácticas en el ámbito de la mineralogía. Quizás la actividad estrella haya sido el Taller de Reconocimiento de Minerales que se ha desarrollado, por una parte en la segunda edición de la Feria de Madrid por la Ciencia (año 2001) y por otra en la segunda y tercera Semana de la Ciencia (2002-2003), actividades promovidas por la Dirección General de Investigación dependiente de la Consejería de Educación de la Comunidad de Madrid.

El objetivo fundamental de la actividad es el reconocimiento de los minerales más comunes a través de algunas de sus propiedades físicas, concretamente de aquellas fácilmente determinables por procedimientos muy sencillos y con la ayuda de una clave dicotómica (Fig. 1). Las propiedades utilizadas son: dureza, color del mineral, color de la raya, brillo y magnetismo. Los utensilios y elementos empleados son los siguientes: escala de Mohs de durezas, elementos de dureza conocida como la uña, un destornillador y una placa de vidrio. Además, para el color de la raya se utiliza un fragmento de porcelana y para el magnetismo un imán. Dado que el brillo y el color son propiedades más subjetivas, se determinan *de visu*.



La propiedad física más utilizada en la clave es la dureza. Para su cuantificación se han elegido unos intervalos establecidos en función de la dureza aproximada de la uña (2.5) y del vidrio y del acero (5.5). Los intervalos son <2.5, 2.5-5.5 y >5.5, y han de determinarse siempre utilizando primero el elemento más blando (uña). Si la uña raya al mineral, estaremos en el intervalo de dureza <2.5. Si no es así, se intentará rayar con el destornillador. En caso de ser rayado, la dureza estará comprendida entre 2.5 y 5.5. Si el destornillador no raya al mineral, se probará a rayar la placa de vidrio con el propio mineral, siendo entonces la dureza >5.5. En la clave dicotómica la primera propiedad que se determina es el brillo, distinguiéndose entre metálico y no metálico. Si el brillo del mineral problema es metálico, la siguiente propiedad que ha de determinarse es la dureza. Si está comprendida entre 2.5 y 5.5, se determinará el color del mineral y se concluye la identificación (gris: galena y amarillo: calcopirita). Si por el contrario la dureza es >5.5, ha de recurrirse al magnetismo utilizando un imán. Si el imán se adhiere al mineral, éste es magnético (magnetita) y será no magnético en caso contrario (pirita), culminándose en cualquier caso la identificación. Volviendo al principio de la clave, es decir, al brillo, en caso de que sea no metálico, se utiliza la siguiente propiedad, esto es, el color del mineral. En este punto del proceso se distingue entre minerales coloreados o incoloros. Si el mineral está coloreado se debe estimar el intervalo de dureza. Entre 2.5 y 5.5 se pulveriza finamente el mineral sobre un fragmento de porcelana para observar el color. Una vez determinado el color de la raya se procede a la identificación (raya verde: malaquita y raya blanca: fluorita). Para una dureza >5.5

la identificación es inmediata y corresponde al berilo. Si el mineral es incoloro, la dureza es la propiedad determinante: <2.5 (yeso), entre 2.5 y 5.5 (calcita) y >5.5 (cuarzo).

RESULTADOS

La actividad se ha desarrollado a lo largo de tres semanas distintas repartidas entre los años 2001 y 2003. Se estima que el volumen de participantes ha sido de aproximadamente 2200 y el rango de edades más común está comprendido entre 10 y 18 años. En términos generales, el resultado es óptimo dado que la mayoría de los participantes concluyen con éxito la identificación. No obstante, en la determinación del brillo se han observado confusiones muy frecuentes, sobre todo con los ejemplares de magnetita y calcopirita, atribuidos por los participantes a un brillo no metálico. Esto está motivado, probablemente, por el hecho de que estas muestras no eran monocristalinas sino agregados de

grano fino. Así mismo, hemos detectado algunos problemas relacionados con la determinación de la dureza. El uso de la uña como instrumento para rayar requiere unas instrucciones previas por parte de los monitores, dado que la tendencia general es a arañar la superficie del mineral y no a rayarla. En el caso de la magnetita y la calcopirita, si las muestras contienen inclusiones de otros minerales, la dureza puede ser diferente según el sector de la muestra elegido para rayarse. También resulta interesante el caso del berilo, ya que cuando el participante lo intenta rayar con el destornillador, este deja una marca (es más blando que el berilo), similar a la que imprime un lapicero sobre el papel, de modo que el participante cree que el mineral ha sido rayado y que el color de su raya es negro. Como conclusión, la elección de las muestras minerales ha de hacerse con cuidado, ya que los ejemplares deben cumplir una serie de requisitos: deben ser monocristalinos (isótropos respecto a la dureza), deben tener un color homogéneo y no tienen que presentar pátinas de otros minerales.

Estudio de la materia carbonácea en el meteorito de Allende mediante microespectroscopía Raman

F. RULL PÉREZ (1,2), J. MARTÍNEZ-FRÍAS (1), R. DE LA PISA (2)

(1) Centro de Astrobiología CAB (CSIC/INTA), asociado al NASA Astrobiology Institute, Torrejón de Ardoz, Madrid.

(2) Cristalografía Mineralogía, Facultad de Ciencias, Valladolid.

Las condritas carbonáceas, junto con las partículas de polvo interplanetarias, se sitúan entre los objetos más primitivos del sistema solar de los que disponemos para el estudio micro-estructural en el laboratorio. Entre estos objetos, el meteorito de Allende, caído en Chihuahua, México, en 1969 y clasificado como condrita de tipo CV3 es de particular interés.

Allende está compuesto principalmente por olivinos de grano fino (que representan el 45% del meteorito) y piroxenos. Además, este meteorito presenta una alta concentración de inclusiones refractarias de alta temperatura (CAIs) formadas por mezclas de óxidos y silicatos de calcio, aluminio y titanio. Finalmente, presenta diferentes fases de carbono que abarcan desde estructuras muy desordenadas, nanoestructuras de tipo fulleno y agrupaciones mayores de carbono (desde C_{60} hasta C_{400}).

Allende ha sido ampliamente estudiado por diversas técnicas incluida la espectroscopia Raman. No obstante, un aspecto crucial al que no se ha dedicado demasiado interés en espectroscopia es el hecho de que, las

fases paragenéticas en el meteorito ocurren mediante agrupaciones mineralógicas que se consideran auténticos micro-dominios petrológicos (cóndrulos, CAIs, mesostasis, compuestos orgánicos, etc). El estudio de estos

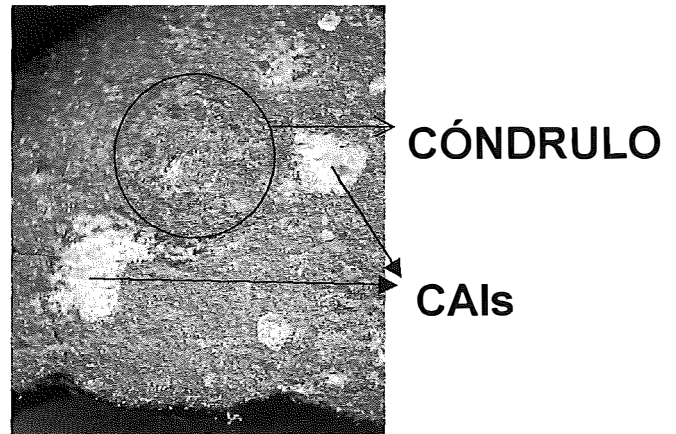


FIGURA 1. Imagen de una zona estudiada con detalle sobre el meteorito Allende.

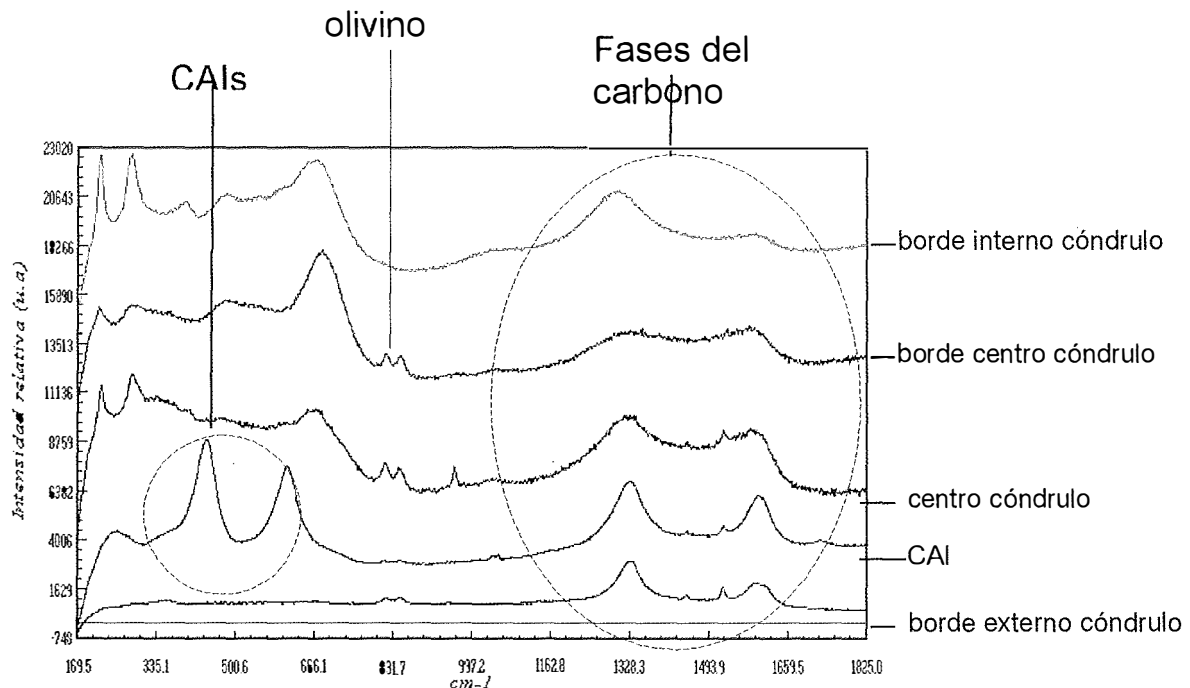


FIGURA 2. Espectros Raman de las principales especies minerales identificadas en los condruos y sus alrededores en el meteorito de Allende.

micro-dominios es importante para establecer las características de los cóndrulos así como las transiciones de entre ellos.

La técnica micro-Raman es una poderosa herramienta de investigación para este estudio por su fácil manejo, elevada resolución espacial y carácter no destructivo.

En el presente trabajo se ha realizado un estudio micro-Raman detallado sobre la superficie plana de un corte directo de la muestra con una sierra de diamante sin ningún otro tipo de preparación.

Los espectros micro-Raman se realizaron con un espectrómetro HoloLab 5000 (Kaiser Optical System Inc.) acoplado a un microscopio con objetivos de 50x y 100x, usando fuentes de láser de 514, 785 y 632 nm. Se tomaron alrededor de 60 espectros en un área determinada

de 3x3 mm, la cual abarca un cóndrulo de 1.2 milímetros de diámetro y su matriz carbonosa vecina. Esta matriz también incluye una región de CAIs (Fig. 1).

Para realizar los espectros se ha usado una nueva metodología específica que consiste en trazar una rejilla espiral alrededor de cada punto de interés, estudiándose la evolución de los parámetros de banda de los espectros relativos a las especies minerales identificadas como función de la posición relativa de los granos del mineral.

Los resultados obtenidos permiten establecer una detallada información mineralógica intra-condrulo y de la interfase condrulo-matriz externa. A partir de ellos se discuten algunas de las recientes ideas sobre la formación de las condritas carbonáceas.

Caracterización de lodos procedentes de la industria papelera

R. VIGIL DE LA VILLA MENCÍA (1), R. GARCÍA JIMÉNEZ (1), M. FRÍAS ROJAS (2), M.I. SÁNCHEZ DE ROJAS (2), V. RUBIO FERNÁNDEZ (3)

(1)Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad Universitaria de Cantoblanco 28049 Madrid

(2)Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja. Serrano Galvache s/n 28080 Madrid

(3)Departamento de Geografía. Facultad de Filosofía y Letras. Universidad Autónoma de Madrid. Ciudad Universitaria de Cantoblanco 28049 Madrid

INTRODUCCIÓN

La fracción mineral del lodo de papel, generalmente constituida por caolinita y calcita con un alto grado de pureza, puede utilizarse como material originario para la producción de puzolana muy reactiva. La calcinación del lodo tiene que ser controlada para conseguir la destrucción total de la materia orgánica, evitar la decarbonatación de la calcita y obtener un mayor número de defectos superficiales, PERA y AMROUZ (1998).

En el presente estudio, se muestran los resultados de la caracterización mineral del lodo de papel, procedente de la industria papelera Holmen-Paper (Papelera Peninsular, S.L.). Las técnicas empleadas han sido difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) con análisis elemental por dispersión de energía de rayos X (EDX). La experimentación se realizó sobre muestras sin calcinar y sometidas a tempera-

tura de calcinación entre 700-800 °C, durante períodos de tiempo de 2-5 horas, para determinar las condiciones de tratamiento más favorables en la obtención de metacaolínreactivo.

CARACTERIZACIÓN DE LODOS

Los espectros de difracción de rayos (Fig. 1) y la cuantificación de las fases minerales presentes en la ceniza sin calcinar se muestran en la Tabla I.

TABLA I. Composición mineralógica (%) de la muestra sin tratar.

% mineral ceniza	Mica trazas	Talco 1	Caolinita 31	Cuarzo trazas	Calcita 68
------------------	-------------	---------	--------------	---------------	------------

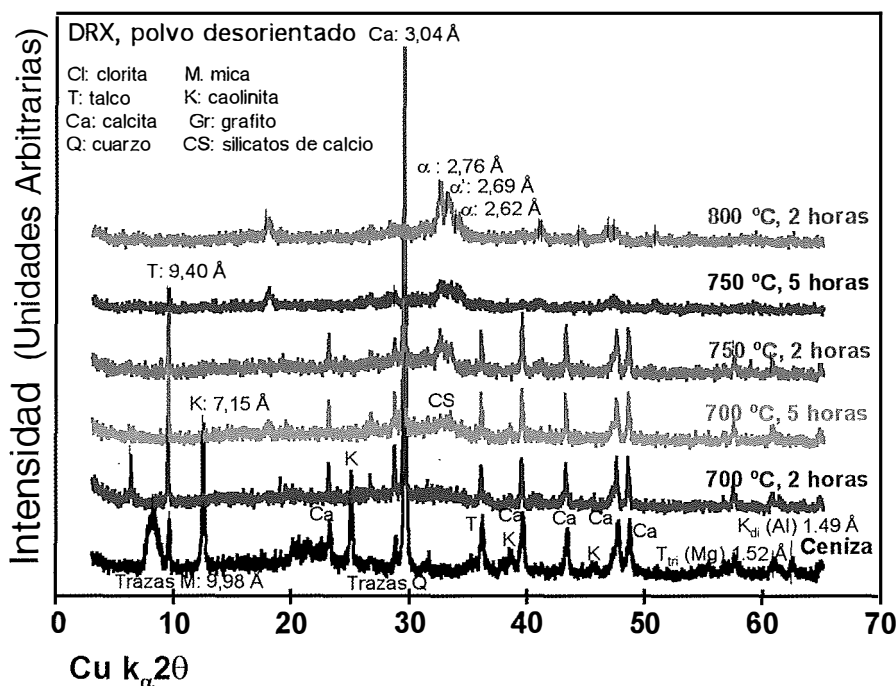


FIGURA 1. Difractogramas de la fracción total de polvo desorientado de las muestras sin tratar y sometidas a los diferentes tratamientos térmicos, durante 2 y 5 horas respectivamente.

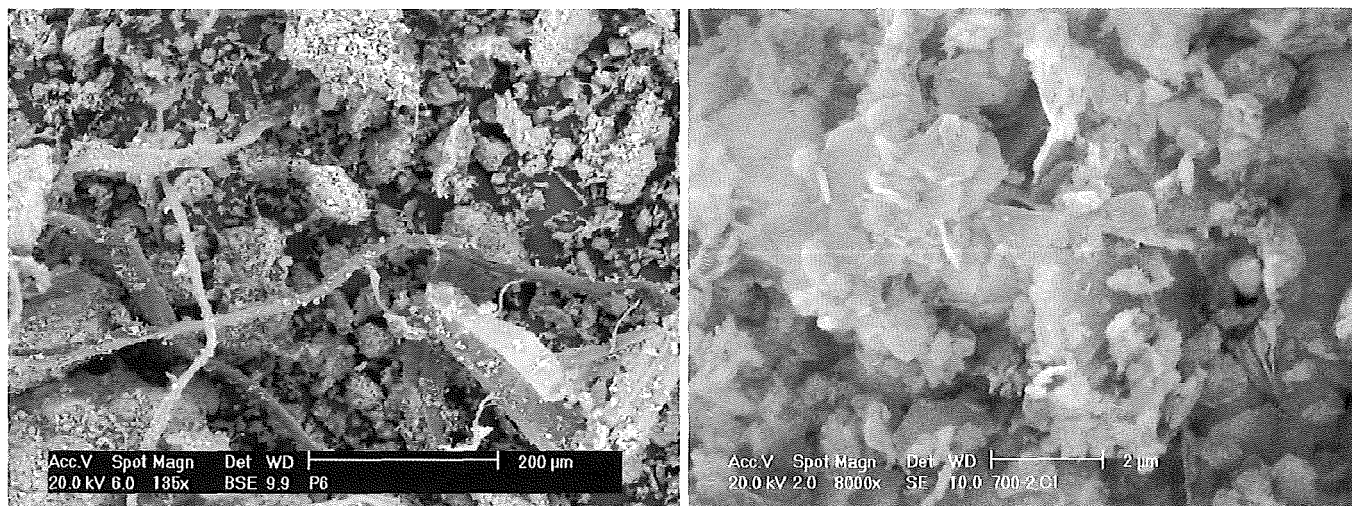


FIGURA 2. a) Aspecto general de la ceniza. b) Agregado de metacaolinita.

Los espectros de difracción muestran que el lodo de papel, está constituido principalmente por calcita y caolinita con talco en menor proporción y trazas de mica y cuarzo. La agudeza de los picos de difracción de calcita y caolinita (Fig. 1), ponen de manifiesto el alto grado de ordenamiento que muestran estos componentes.

El estudio de MEB muestra además, el aspecto de las fibras de celulosa, constituyente mayoritario de estas cenizas (Fig. 2a).

Cuando el lodo es calcinado a 700 °C, durante 2 o 5 horas, se observa la presencia de trazas de clorita y la formación de grafito; calcita y talco no sufren modificaciones.

Los estudios de MEB, muestran la formación de metacaolinita (Figura 2b).

El aumento en la temperatura y el tiempo de tratamiento favorece la formación de agregados de metacaolinita de forma esférica, se observa la formación de cristales de silicato cálcico y la descarbonatación de la calcita.

A la vista de estos resultados, la temperatura de 700 °C y el tiempo de tratamiento de 2 horas son las condiciones idóneas para conseguir la actividad puzolánica más alta de estos lodos.

REFERENCIAS

Pera, J. y Amrouz, A. (1998) *Advn. Cem. Bas. Mat.*, 7, 49-56.

Caracterización mineralógica de eflorescencias incontroladas en la fabricación de productos cerámicos de pasta roja

M.B. ALMENDRO-CANDEL (1), M.M. JORDÁN (1), J.MA RINCÓN (2), T. SANFELIU (3)

(1) Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente. Universidad Miguel Hernández. Avda. de la Universidad s/n. 03202 Elche (Alicante)

(2) Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción. Lab. de Materiales Vítreos y Cerámicos. CSIC. C/ Serrano Galvache s/n. 28033 Madrid

(3) Departamento de Ciencias Experimentales. Universidad Jaume I. Campus Riu Sec, 12080 Castellón

INTRODUCCIÓN

La patología de eflorescencias y velos en productos de tierra cocida (ladrillos de construcción, bovedillas, tejas, etc. ...) es un fenómeno muy frecuente entre este tipo de productos y bastante estudiado desde hace años (García Verduch, 1999). Aún así, son tantas y variadas las causas y condiciones de su aparición, que su solución es problemática en cada tipo de producto y tipo de fabricación. Es muy difícil, por no decir imposible, determinar de forma preventiva la actuación ante las eflorescencias de una arcilla basándose en el análisis químico, ya que, tras experiencias prácticas, ha resultado que arcillas con elevado porcentaje de sales solubles han dado lugar a fenómenos de eflorescencias menos evidentes respecto a arcillas con menor contenido de éstas. Entran en juego múltiples elementos que determinan esta actuación, ligados a la naturaleza de la arcilla o factores que pueden propiciar una mayor tendencia a las eflorescencias de una arcilla o de una pasta constituida por arcillas y desgrasantes. Se pueden mencionar entre éstos (Cantagalli, 1997): sistema de excavación y método de formación de cúmulos, tipo de agua utilizado en preelaboración y en producción, en fase de pasta o extrusión, presión del proceso de extrusionado, proceso de secado, proceso de cocción, etc. (Rincón y Romero, 2001).

MATERIALES Y MÉTODOS

Una importante empresa de fabricación de cerámica tradicional del área de Levante suministró para esta investigación ocho piezas cerámicas de pasta roja, dos ejemplares de cada uno de los defectos llamados "velos

de secadero", "nubes de secadero" y "rayas de secadero", así como dos ejemplares de la pieza considerada como "patrón" (P). El defecto "velos" tiene la apariencia de extensas manchas uniformes, más intensas en vértices, aristas y protuberancias texturales. El defecto "nubes" es similar al anterior, pero las manchas son mucho más reducidas y localizadas. En cambio, el defecto "rayas" presenta la forma de pequeños "cometas" que se propagan radialmente, en algunos de los cuales, se aprecia claramente la "cabeza" del mismo. Asimismo suministró muestras de la arcilla roja empleada en su fabricación.

Para la caracterización físico-química de estas muestras se han realizado los análisis y ensayos que se enumeran a continuación: MOR, TEM, FRX, SEM/EDX, DRX, ATD/TG e IR. Además se efectuó extracción y análisis de sales y controles de la porosidad de las muestras mediante porosimetría de mercurio y determinación de la capacidad de absorción de agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aunque aparentemente nos hallamos con tres defectos distintos ("velos", "nubes" y "rayas"), la observación con el microscopio electrónico de barrido mostró que la apariencia a elevados aumentos de los defectos es la misma en los tres casos. Además los defectos también aparecen en la teja "patrón" aunque en un tamaño más reducido y en menor cantidad que en las piezas consideradas como defectuosas, lo que hace que no sea apreciable a simple vista. Al realizar un microanálisis de los defectos se encontró, en todos los casos, que estaban formados por sulfato de calcio. Los resultados de estos microanálisis aparecen en la Tabla I.

TABLA I. Análisis localizado de fase, defecto y/o heterogeneidad en la superficie de las muestras

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Otros
Patrón	0,52	0,26	1,53	3,89	55,37	0,40	37,24	0,79	-
Velos	0,36	0,87	5,94	13,31	39,75	0,81	35,83	2,52	BaO 0,61
Nubes	0,50	0,07	0,88	3,19	53,07	0,41	41,40	0,48	-
Rayas	0,14	0,71	0,58	1,43	51,58	0,88	43,54	1,03	BaO 0,10

De estos resultados del análisis mineralógico hay que destacar el aumento del contenido de sulfato de calcio (CaSO_4 , anhidrita) en el sentido "patrón", "nubes", "rayas" y "velos", el mismo orden en que a simple vista se ve intensificado el defecto. También se ha aplicado la difracción de rayos X por reflexión en la superficie de las muestras. Esta técnica dio un primer indicio de la composición de los defectos (anhidrita), que más tarde sería confirmado por la microscopía electrónica de barrido, ATD/TG e IR.

TABLA II. Resultados del análisis mineralógico (%) de la superficie de las piezas

	Patrón	Velos	Nubes	Rayas
Cuarzo	18-28	16-26	18-28	15-25
Ortoclasa	-	< 10	-	8-18
Plagioclasa	-	-	6-16	-
Moscovita + Illita	16-26	-	< 5	-
Anhidrita	8-18	29-39	15-25	18-28
Yeso	-	-	< 5	-
Calcita	-	< 5	-	2-12
Dolomita	5-15	12-22	11-21	8-18
Hematites	29-39	15-25	20-30	20-30

CONCLUSIONES

Se ha identificado química y mineralógicamente el defecto y su relación directa con la materia prima. Es una conclusión definitiva que el defecto que se manifiesta como "velos", "nubes" y "rayas" en todos los casos es debido a la presencia de sulfato de calcio (CaSO_4 , anhidrita). Para la corrección de dicho defecto, desde hace tiempo se viene adicionando una mezcla de BaCO_3 comercial en una dosis optimizada en etapas anteriores (7‰) y que únicamente corrige el defecto de manera aleatoria. Tras la investigación llevada a cabo se recomienda el empleo de granulometrías finas en la preparación de las pastas, así como la decantación de las arcillas antes de su introducción en el proceso de fabricación para así eliminar el yeso que contienen, operación que algunas empresas del sector llevan a cabo con este tipo de arcillas ricas en sulfatos.

REFERENCIAS

- García-Verdúch, A. (1999). Ed. Faenza Editrice Ibérica, S. L., (1ª edición). Castellón.
 Cantagalli, F. (1997). Cerámica Información 230:34-38.
 Rincón, J.M. y Romero, M. (2001). Mat. de Construcción 51:261, 73-78.

Decoloración de mármoles comerciales negros pulidos: variación del color por ataque ácido. Aplicación al Negro Markina y a la Piedra Jabalina

D. BENAVENTE (1)(2), A. BERNABÉU (1)(2), FORT, R.(2)(3) Y GARCÍA DEL CURA, M.A.(2)(3)

(1) Dpto. Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente. Universidad de Alicante

(2) Lab. de Petrología Aplicada. Unidad Asociada CSIC-UA

(3) Inst^o de Geología Económica. C.S.I.C.-UCM

El objetivo de este estudio es evaluar la influencia de la rugosidad superficial y del estado de oxidación del grupo cromóforo en la alteración del color en dos mármoles comerciales negros: Piedra Jabalina y Negro Markina. Los procesos citados son considerados como los causantes principales del cambio de color en las rocas carbonáticas (Simon y Snethlage, 1996; Winkler, 1997; Benavente et al, 2003). El aumento de la rugosidad es un proceso complejo que depende fuertemente de las características petrográficas de las rocas (distribución de tamaño de grano y su situación relativa en la roca, porosidad, etc) y de la formación de otros minerales (ej: yeso) (Bernabéu et al, 2001).

Para simular la alteración del color en las rocas, se realizó un ensayo de ataque ácido en una cámara de gases, cuantificando a meso-escala la evolución de color y la rugosidad, y a micro-escala la topografía de la superficie y el estado de oxidación del grupo cromóforo.

Los materiales objeto de estudio en el presente trabajo, seleccionados por sus diferentes características texturales, consecuencia de los diferentes procesos diagenéticos y/o metamórficos que les han afectado, son la *Piedra Jabalina* o *Piedra Negra de Callosa* y el mármol comercial *Negro Markina*.

La *Piedra Jabalina* es un mármol negro ($L^* = 41.70$, $a^* = -0.14$, $b^* = -0.49$, $C^* = 0.51$, $h^* (\text{deg}) = 74.05$) triásico de metamorfismo de contacto de bajo grado de las Sierras de Crevillente y Callosa de la provincia de Alicante, muy utilizado en el patrimonio arquitectónico de esta región (García del Cura et al., 2002). Es un mármol calcítico heteroblástico con vénulas de calcita blanca de diferentes orientaciones que a veces definen una estructura brechoide. Ocasionalmente contiene dolomita con texturas primarias (dolomicrita) y dolomita ferrosa y ankerita asociada a vénulas y estilolitos. Como componentes minoritarios presenta moscovita, sulfuros de hierro, cuarzo idiomorfo y materia orgánica. Celestina y silicatos metamórficos como wollastonita y grosularia aparecen como indicios.

El mármol comercial *Negro Markina* es una caliza fosilífera cretácica de la Cordillera Cantábrica de color negro ($L^* = 30.59$, $a^* = -0.09$, $b^* = -0.52$, $C^* = 0.53$, $h^* (\text{deg})$

= 80.18) con vénulas blancas calcíticas de diferente grosor, intensamente comercializado en el siglo XX. Es una biomicrita en la que predominan los foraminíferos, especialmente los orbitolínidos, también son relativamente abundantes los restos de moluscos. Contiene sulfuros de hierro dispersos, así como feldespatos autigénicos, fosfatos idiomorfos ligados a estilolitos y masas de materia orgánica con agregados esféricos y arrosariados de piritita. Presenta vénulas blancas de calcita de diferente grosor, desde filiformes (grosor de pocas micras) a milimétricas. Algunas vénulas están ligadas a estilolitos.

Las muestras se pulieron con diferentes abrasivos. Se utilizaron probetas prismáticas (5.0 x 5.0 x 0.8 cm) y la parte pulida fue la cara 5.0 x 5.0 cm. Las medidas de color se realizaron con un colorímetro Minolta CM 2002, utilizando un iluminante D65, y se expresaron en coordenadas CIE- $L^*a^*b^*C^*h^*$. La evolución de la rugosidad se midió con un rugosímetro Mitutoyo SJ-201 y se cuantificó con el parámetro R_a (μm), el cual se define como la media aritmética de los valores de las desviaciones desde la línea media del perfil.

El ataque ácido se realizó, sobre muestras pulidas ($R_a = 0.2-0.5$ mm), en una cámara Kesternich, a presión atmosférica, 25 °C y 95-100% HR y en atmósfera de SO_2 (ensayo basado en UNE-EN 13919:2003). La duración del ensayo fue de 72 horas. Finalizado el ensayo, las probetas se lavaron con agua destilada y se secaron para cuantificar la evolución del color, rugosidad y cambio del estado de oxidación del cromóforo.

La decoloración producida por el ataque ácido es notable a primera vista. Se observa que en ambas rocas la luminosidad (L^*) se incrementa, mientras no hay una variación significativa del croma (C^*) y tono (h^*). Los resultados obtenidos muestran una correlación positiva entre el aumento de la rugosidad y la variación del color, especialmente patente en el aumento de la luminosidad. Los resultados de rugosidad cuantificados con R_a se corroboran con los observados bajo el SEM-SE.

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔC^*	$\Delta h^* (\text{deg})$	$\Delta R_a (\mu\text{m})$
Negro Markina	5.69	-0.14	-0.63	0.65	-1.49	4.56
Piedra Jabalina	14.48	-0.33	-1.23	1.27	0.66	6.5

La Piedra Jabalina y el Negro Markina contienen óxidos y sulfuros de hierro y materia orgánica reducida, siendo previsible una mayor maduración de la materia orgánica de la Piedra Jabalina, debido a los procesos metamórficos sufridos. Estos componentes son susceptibles de ser oxidados en ambientes agresivos.

La concentración de Fe en las muestras estudiadas es menor del 0.5% mientras que el C es uno de los elementos más abundantes en estas rocas carbonáticas. Aunque el Fe se detecta con XPS, no es posible discernir la fracción Fe(II) - Fe(III) en la superficie de la roca. Por otro lado, los picos del C son principalmente producidos por la calcita, por lo que la materia orgánica no puede ser identificada con XPS.

Los óxidos y sulfuros de hierro fueron detectados con SEM-BSE y análisis EDX. Aunque la cantidad y tamaño de estos minerales es baja, por lo que no se observa alteración por el ataque ácido, al igual que ocurre con la materia orgánica.

Los resultados obtenidos con XPS y SEM-BSE muestran que la variación del estado de oxidación no es un factor cuantitativamente determinante en la alteración cromática del Negro Markina y la Piedra Jabalina. Esto hecho explica que la decoloración de estas rocas carbonáticas negras se deba principalmente al aumento de la

rugosidad superficial en lugar de a las reacciones redox que puedan alterar el estado de oxidación del grupo cromóforo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el MCYT: Proyecto MAT2003-01823.

REFERENCIAS

- Benavente D., Martínez-Verdú F., Bernabéu A., Viqueira V. Fort R., García del Cura M.A., Illueca C. & Ordóñez S. 2003. *Color Research and Application* 28, 343-351.
- Bernabéu A., Benavente D., García del Cura M.A. & Ordóñez S. 2001. *8th Euroseminar on Microscopy Applied of Building Materials*, 525-532.
- García del Cura, M.A, Louis, M., Rodríguez, M.A., Bernabéu, A., Benavente, D. y Ordóñez, S. 2002. *2ª Reunión Monográfica de la RTPH del CSIC, Madrid*: 10.
- Simon S, & Snethlage R. 1996. *Proc. 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin*: 159-166.
- Winkler EM. 1997. *Stone in Architecture: Properties, Durability*. Springer-Verlag, Berlin.



Índice de autores

ÍNDICE DE AUTORES

- Alapieti, T., 19
 Almendro-Candel, M.B., 131
 Almodóvar, G.R., 21, 22, 25, 121, 123
 Alonso-Azcárate, J., 99
 Álvarez Lloret, P., 67
 Andara, A., 47
 Andara, A.J., 83
 Aparicio, P., 41
 Arana, R., 33, 35
 Aranda, V., 93
 Arche, A., 99
 Astilleros, J.M., 11, 12, 51, 103, 109, 111, 112
 Ayllón Quevedo, F., 59
 Ayora, C., 121
 Barrenechea, J.F., 99
 Barrera, M., 61, 77
 Barrientos, V., 75
 Belmar, M., 89, 90, 91
 Benavente, D., 97, 133, 134
 Benito, I., 99
 Benito, R., 55, 56
 Bentabol Manzanares, M^aJ., 107
 Bernabé, J.M., 65, 66
 Bernabéu, A., 133, 134
 Berrezueta, E., 27, 28, 27, 28
 Billström, K., 23
 Calvo Sorando, J.P., 31
 Calvo, B., 61, 77
 Canals, Á., 39, 40
 Capitán, M.A., 21, 22
 Capote, R., 29
 Carretero, M.I., 65, 66
 Carrillo Rosúa, F.J., 89, 91
 Castro, M.I., 77
 Castroviejo, R., 27, 28, 87, 88
 Cuevas Rodríguez, J., 105
 Cuevas, J., 85, 105
 Cultrone, G., 95, 97, 98
 Ruiz Cruz, M.D., 37, 38, 45, 107, 108
 de la Horra, R., 99
 de la Pisa, R., 57, 127
 del Valle González, A., 71
 Delgado, A., 55, 56
 Delgado, G., 93, 94
 Delgado, J., 75
 Delgado, R., 93, 94
 Díaz-Martínez, R., 17
 Díez, E., 61
 Disnar, J.R., 39, 40
 Domínguez Cuesta, M.J., 27, 87
 Dubessy, J., 9, 10
 Dunning, G.R., 29
 Esbrí, J.M., 101
 Fanlo, I., 23, 24
 Fenoll Hach-Alí, P., 89, 91
 Fernández González, A., 83
 Fernández Leyva, C., 79
 Fernández Martín, R., 105
 Fernández, R., 85, 105
 Fernández-Díaz, L., 12, 43, 109, 110, 111, 112
 Fernández-González, A., 12, 47
 Fort, R., 133, 134
 Franco, F., 45, 46
 Frías Rojas, M., 129
 G.M. Edwards, H., 13, 14, 30
 Galán, E., 41, 65
 Gambuzza, S., 95
 García del Cura, M.A., 133, 134
 García Jiménez, R., 129
 Garrido, C.J., 17
 Gervilla, F., 17, 18, 19
 Gilkes, R.J., 119
 Godelitsas, A., 103
 González Jiménez, J.M., 17
 González, I., 41
 González-Muñoz, M^a.T., 81, 82
 Hallam, K., 103
 Heasman, D., 83
 Higuera, P., 101, 102, 113, 114
 Iñiguez, J., 93
 Javier Huertas, F., 107
 Jiménez López, C., 63
 Jiménez Millán, J., 53
 Jiménez-López, C., 81
 Jordan, G., 51
 Jordán, M.M., 119, 120, 131
 Juncosa, R., 75
 Laggoun-Défarge, F., 39
 Lavaut, W., 17
 Leguey Jiménez, S., 105
 Leguey, S., 85
 Linares, J., 107, 108
 Linares-Fernández, L., 97
 Locutura, J., 79
 López Guijarro, R., 117
 López, J., 99
 Lozano, R.P., 73, 125
 Lunar, R., 19, 20, 29, 30, 56, 114
 Luque, J., 99
 Martínez, C., 19
 Martínez-Frías, J., 55, 56, 57, 59
 Medina, J., 57, 58
 Melgarejo, J.C., 17, 18
 Milá Otero, M^a.S., 33, 35
 Miras, A., 41
 Moral, R., 119
 Morales Ruano, S., 89, 91
 Morata, D., 89, 90, 91, 114
 Munhá, J., 113, 114
 Nieto, J.M., 21, 22, 25
 Niño Sacristán, M.P., 71
 Ortega Huertas, M., 67
 Ortega, L., 19, 20, 29, 30
 Oyarzun, R., 102, 113, 114
 Paddock, L., 63
 Padilla, B., 77
 Párraga, J., 93, 94
 Pérez-López, R., 25, 121, 123
 Perona, J., 39, 40
 Pina, C.M., 12, 43, 109, 110, 111, 112, 117
 Piña, R., 19, 29
 Pozo Rodríguez, M., 31
 Prieto, A.C., 61, 77
 Prieto, M., 11, 12, 47, 83, 110, 112
 Proenza, J.A., 17, 18
 Putnis, A., 12, 103, 109, 110, 112
 Quesada, C., 29
 Ramírez Martín, S., 105
 Recio, C., 23
 Rincón, J.M^a., 131, 132
 Rodas, M., 99
 Rodrigo, A., 73, 125
 Rodríguez Jiménez, P., 37
 Rodríguez Navarro, A., 67
 Rodríguez-Gallego, M., 81
 Rodríguez-Losada, J.A., 55
 Rodríguez-Navarro, C., 49, 50, 81, 82
 Romanek, Ch., 63
 Romanek, Ch.S., 64, 67, 68
 Romeo, I., 29
 Rubio Fernández, V., 129
 Ruiz Cruz, M^a.D., 37, 38, 45, 107, 108
 Ruiz de León, D., 85, 105
 Ruiz, I.R., 113
 Ruiz, R., 17
 Ruiz-Agudo, E., 49
 Rull Pérez, F., 127
 Rull Pérez, F., 57
 Rull, F., 58, 115
 Sáez, R., 21, 22
 Saiz, C., 77
 Sánchez Calvo, J., 105
 Sánchez de Rojas, M.I., 129
 Sánchez Pastor, N., 109, 111
 Sanchez, I., 61, 77
 Sánchez, L., 85
 Sánchez-Pastor, N., 43
 Sanfeliu, T., 131
 Sanz de Galdeano, C., 37, 38
 Sanz, A., 57, 77, 115
 Sebastián Pardo, E., 49, 97
 Sebastián, E., 95, 98
 Sobrón, F., 115
 Sobrón, P., 115
 Subías, I., 23, 24
 Tassinari, C.C.G., 113
 Vázquez, A., 75
 Velilla, N., 38, 53
 Vigil de la Villa Mencía, R., 129
 Vigil de la Villa, R., 85, 105, 129

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA

JUNTA DIRECTIVA DE LA SEM 2002-2004

(elegida en Asamblea General de Socios celebrada en Logroño, 16 de septiembre de 2002)

Presidente:	Emilio Galán Huertos	Universidad de Sevilla	egalan@us.es
Vicepresidente:	Guillermo Corretgé Castañón	Universidad de Oviedo	corretge@geol.uniovi.es
Tesorero:	Rafael Arana Castillo	Universidad de Murcia	rafarana@fcu.um.es
Secretario:	Carlos Sánchez Jiménez	Universidad de Castilla-La Mancha	carlos.sanchezj@uclm.es
Vicesecretaria:	Carmen Galindo Francisco	Universidad Complutense, Madrid	cgalindo@geo.ucm.es

Vocales:

Benjamín Calvo Pérez	Universidad Politécnica de Madrid	subdir_re@minas.upm.es
Angels Canals Sabaté	Universidad de Barcelona	angels@geo.ub.es
Constanza Fernández-Nieto Fernández	Universidad de Zaragoza	constanza@posta.unizar.es
José López Ruiz	CSIC, Madrid	lopezruiz@mncn.csic.es
Fernando Nieto García	Universidad de Granada	nieto@ugr.es
Manuel Prieto Rubio	Universidad de Oviedo	mprieto@geol.uniovi.es
Magdalena Rodas González	Universidad Complutense, Madrid	rodas@geo.ucm.es
Fernando Rull Pérez	Universidad de Valladolid	rull@fmc.uva.es
Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel	Universidad de Huelva	almodovar@uhu.es
Francisco Velasco Roldán	Universidad del País Vasco, Leioa	nppverof@lg.ehu.es

REPRESENTANTES EN ORGANISMOS INTERNACIONALES

ASOCIACIÓN INTERNACIONAL DE MINERALOGÍA (IMA)

Representante español: Emilio Galán Huertos

Representantes en Comisiones y Grupos de Trabajo

Comisión de Mineralogía Aplicada	Emilio Galán	Universidad de Sevilla
Comisión de Materiales Gemológicos	Carlos de la Fuente	Universidad de Barcelona
Comisión de Crecimiento Mineral y Procesos de interfase	Manuel Prieto	Universidad de Oviedo
Comisión de Museos	Benjamín Calvo	Universidad Politécnica de Madrid
Comisión de Nuevos Minerales y Nomenclatura Mineral	Nicolás Velilla	Universidad de Granada
Comisión de Mineralogía de Menas	Purificación Fenoll/Fernando Gervilla	Universidad de Granada
Grupo de Trabajo de Astromineralogía	Fernando Rull	Universidad de Valladolid
Grupo de Trabajo de Inclusiones Minerales	Salvador Morales	Universidad de Granada

UNIÓN EUROPEA DE MINERALOGÍA (EMU)

Vicepresidenta: Purificación Fenoll (Universidad de Granada)

EUROPEAN JOURNAL OF MINERALOGY

Editor Jefe: Fernando Nieto (Universidad de Granada)



Sociedad Española de Mineralogía
C/ Alenza, 1 (D-121)
Fundación Gómez Pardo 28003-MADRID
627 681 108 sem@minas.upm.es (www.ehu.es/sem)