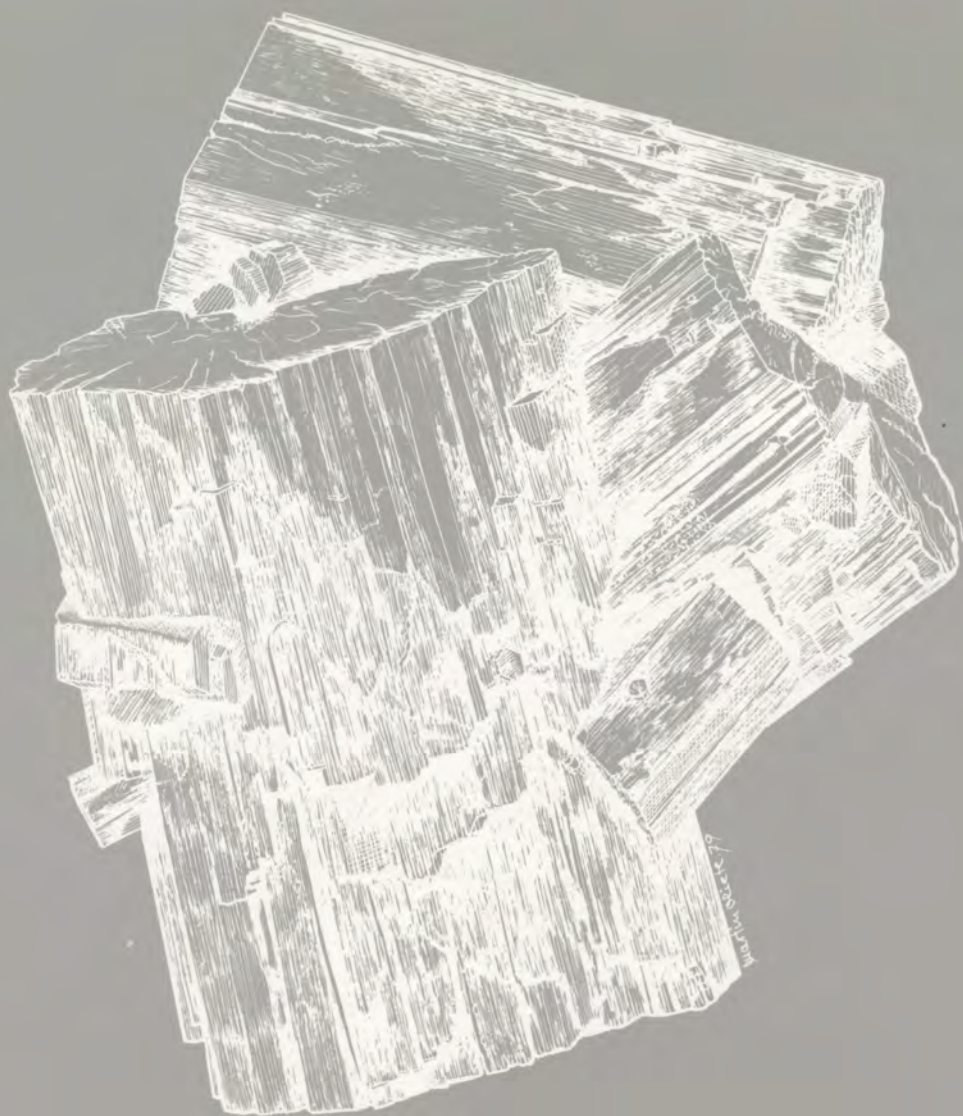


Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

AÑO V



Nº 6
DICIEMBRE 1982



BOLETIN SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Nº6

DICIEMBRE 1982

DIRECTORA

PURIFICACION FENOLL HACH-ALI Pág.
3

COORDINADOR

SALVADOR MIRETE MAYO

COMITE DE REDACCION

JOSE M^a AMIGO

JOSE LUIS AMOROS

RAFAEL ARANA

RAMON COY

MANUEL FONT ALTABA

EMILIO GALAN

FRANCISCO LOPEZ-AGUAYO

SANTIAGO LEGUEY

MANUEL RODRIGUEZ-GALLEGO

FERNANDO VAZQUEZ-GUZMAN

CONSEJO EDITORIAL Y DE ADMINISTRACION

JUNTA DIRECTIVA DE LA S.E.M.

I N D I C E

- 3 DIDACTICA DE LA MINERALOGIA
por José María García de Miguel
- 9 ESTUDIOS TERMICOS SOBRE MINERALES DE INTERES
METALURGICO. III. AZURITA Y MALAQUITA: DESCOM-
POSICION TERMICA Y DETERMINACION DE PARAME-
TROS DIMETRICOS Y CRISTALOGRAFICOS
por I. Palzón; D. Alcaraz; J. Gálvez y R. Arana
- 21 ESTUDIOS TERMICOS SOBRE MINERALES DE INTERES
METALURGICO IV. ATACAMITA Y CLORURO BASICO
DE COBRE: DESCOMPOSICION TERMICA Y DETERMINA-
CION DE PARAMETROS CINETICOS Y CRISTALOGRAFI-
COS
por R. Arana; J. Gálvez; J. Palazón y D. Alcaraz
- 33 CEOLITAS CALCOALCALINAS EN FRACTURAS TARDIAS
DEL MANTO DE SALOBREÑA (MANTOS ALPUJARRIDES,
CORDILLERA BETICA)
por J.D. Martín Ramos; J. de D. Yáñez; A. Acosta y E. Sebastián
- 49 ESTUDIO DE LAS INCLUSIONES FLUIDAS EN LOS FILO-
NES WOLFRAMIFEROS DE TRUJILLO (CACERES, ESPAÑA)
por J. Guijarro; M.A. Hoyos y J. Casas
- 63 MINERALOGIA DE LOS MATERIALES DE LA DEPRESION
DEL EBRO EN EL SECTOR DE MUEL (ZARAGOZA)
por C. Fernández; J.M. González López y J. González Martínez
- 75 ESCAPOLITA EN METABASITAS DE LAS SERIES TRIASI-
CAS NEVADO-FILABRIDES (SIERRA DE BAZA, CORDI-
LLERAS BETICAS). ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE
SU ORIGEN
por M.T. Gómez Pugnaire
- 81 EL METAMORFISMO DE LOS MATERIALES MESOZOICOS
EN LA PROLONGACION OCCIDENTAL DE LA FALLA
NORDPIRENAICA (SECTOR DE LEIZA, NAVARRA)
por L. Eguiluz; A. Garrote y H. Llanos

DIDACTICA DE LA MINERALOGIA

José María García de Miguel

Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Madrid

INTRODUCCION

Quienes enseñan mineralogía al igual que los que lo hacen con otras ciencias, han de enfrentarse con el desafío moderno que supone la necesidad de enseñar cada día un mayor número de contenidos a un mayor número de personas. El crecimiento exponencial de la información científica es el causante del primero de los términos de este problema. Del segundo es responsable la creciente demanda social de conocimientos y titulación para enfrentarse con mayores recursos a las condiciones de vida actuales. Si se piensa que ambos factores tienden a aumentar en el futuro, se advierte sin mayores dificultades la necesidad de desarrollar una auténtica investigación en la didáctica de cada ciencia.

El responder a estos determinantes supone el desarrollo de un método de programación, organización y control, (evaluación) del aprendizaje, de una selección y ordenación de los contenidos, de unos recursos materiales (audiovisuales, material pedagógico, etc.) y de una filosofía de transmisión de conocimientos y habilidades, que permiten la mayor eficacia y que en definitiva constituyen en su conjunto la didáctica de una ciencia. Este camino, que ya ha sido iniciado en algunas ramas del saber científico (química, matemáticas, idiomas), supone el despegue de la enseñanza como actividad artesanal donde cada quien opera según las reglas del arte y su buen saber y entender, y su entrada en la era tecnológica.

En mineralogía, el camino está por andar. No existe una didáctica de esta ciencia. Sin embargo, recientemente son muchos los preocupados por el tema. Nos proponemos aquí, aportar al acervo común, los resultados de nuestra experiencia en el Departamento de Mineralogía y Petrología de la E.T.S. de I.M. de Madrid.

PRINCIPIOS METODOLOGICOS

La mineralogía moderna trata de referir las características de los minerales a su estructura. De esta forma entronca con la cristalografía y la ciencia del estado sólido. Ha sobrepasado la etapa descriptiva de antaño. Ello es natural en el desarrollo de una ciencia y marca una etapa en su maduración.

Debido a ello, en la didáctica de esta materia, el docente se ve tentado a impartir una enseñanza abstracta, despegada de los objetos materiales que trata. Los hechos particulares se explican a partir de los generales. Se corre el riesgo de desconectar la teoría de la práctica.

Sin negar las ventajas de la generalización para el progreso científico, creemos que en los aspectos didácticos se debe inducir al alumno a que infiera lo general a partir de casos concretos. Además, consideramos importante a efectos de motivación que aquél conozca en todo momento la utilidad de cada conocimiento o habilidad que debe adquirir.

Estos dos aspectos se pueden resumir en un principio metodológico que se podría denominar de "conexión con la realidad".

Además es de suma importancia, para que lo aprendido pueda ser utilizado, que el proceso de aprendizaje constituya para el discente, una experiencia vital, una vivencia. En definitiva, que éste no sea un mero receptor de conocimientos, sino que se integre en el proceso, que algo en él se transforme durante el mismo. Este cambio en el alumno marca el objetivo de la enseñanza y el principio metodológico para lograrlo se podría denominar "participación del alumno".

La marcha de la enseñanza según estos principios requiere la puesta a punto de un sistema organizativo, de unos recursos y de unas técnicas, que en nuestro caso se exponen a continuación.

PROGRAMACION POR OBJETIVOS

Toda actividad humana organizada conlleva unos objetivos implícitos o especificados. Su logro es la causa de esa actividad. La enseñanza no es una excepción. Sin embargo, no es frecuente en esta actividad que los objetivos se encuentren formulados y aún menos que se encuentren formulados correctamente. Consecuencia de ello es la desorientación de los alumnos y la desconexión entre los profesores. Se hace pues imprescindible establecer a donde se quiere llegar con la mayor precisión posible. Para ello, en nuestro caso, se han formulado los objetivos de nuestra enseñanza en términos operativos, que según recomienda Mager (1) deben expresar:

- La conducta que deberá observar el alumno al finalizar el proceso de aprendizaje.
- Las condiciones en que deberá manifestarse esa conducta.
- Un criterio para evaluar cuando se ha conseguido esa conducta con la suficiente perfección.

Este método de programación del cambio que debe experimentar el alumno durante el proceso de aprendizaje se ensayó, previamente a su extensión a todas las enseñanzas, en una pequeña parte de estas. Los resultados favorables de esta prueba, han sido ya descritos en un artículo de la revista del ICE de la UPM (2).

En la actualidad, nos encontramos en proceso de coordinar y ajustar los objetivos con los formulados más recientemente a nivel de Centro por los profesores de la E.T.S. de I.M. de Madrid.

Los objetivos de la enseñanza son revisados cada año por los profesores del departamento y entregados a los alumnos para que éstos tengan conocimiento exacto de las exigencias de la asignatura y puedan enfocar sus esfuerzos con la mayor eficacia.

Los objetivos constituyen el punto de llegada. Para establecer el camino a recorrer (método didáctico en sentido estricto) es además necesario conocer el punto en el que se encuentran los alumnos al comenzar el curso.

Para ello sería de desear que todas las enseñanzas que forman el historial académico de nuestros alumnos y que constituyen la base para nuestra acción, hubieran formulado sus objetivos. En su defecto, se recurre a un cuestionario dictado por la experiencia, en donde se

evalúa, sin calificación, el nivel de partida de los alumnos. Ello permite detectar y corregir a tiempo lagunas que dificultarían la asimilación posterior de las enseñanzas del departamento.

ORGANIZACION DEL CURSO Y CALIFICACION

El cambio experimentado por el alumno durante el proceso de aprendizaje es consecuencia de las acciones educativas que se programen. Estas deben ser coherentes con los objetivos de la enseñanza y con los principios metodológicos anteriormente expuestos.

El primer factor a tener en cuenta es la forma de calificación y aprobado. Hay que contar una realidad: generalmente el aprobado es la meta del alumno y por consiguiente la manera de lograrlo es una herramienta de primer orden en manos del profesor para encauzar el trabajo y el esfuerzo de aquél hacia los objetivos educativos. Cualquier método que no considere este punto corre el grave riesgo de quedar reducido en la práctica a una mera especulación irrealizable por falta de colaboración de los alumnos, más preocupados por superar los exámenes que por las buenas intenciones del profesor.

En el caso de las enseñanzas impartidas por el departamento, se ha establecido un sistema de aprobado acumulando una cierta cantidad de puntos a lo largo del curso. Estos puntos se pueden adquirir superando con éxito pruebas teóricas sobre aspectos parciales de la asignatura y realizando trabajos individuales y de grupo.

Los trabajos son de dos tipos fundamentalmente: bibliográficos; y de campo. Los primeros consisten en realizar resúmenes originales de acuerdo con unas pautas determinadas, de textos que incluyen aspectos y contenidos del programa, o bien recopilaciones y resúmenes bibliográficos sobre temas monográficos de mineralogía. Mediante estos trabajos se acostumbra al alumno a buscar y seleccionar información y se le familiariza con contenidos del programa mediante lecturas de varios autores. Requiere mayor labor personal que la mera lectura comprensiva de los textos correspondientes y el trabajo de síntesis ya estimula, aunque sea someramente su creatividad e identificación con los temas.

Los trabajos de campo son de fundamental importancia para la formación del alumno. Pueden consistir en visitas a criaderos con realización de informe (localización, datos bibliográficos, reconocimiento en campo, estudio de muestras en laboratorio, etc.), en organización de colecciones para fines docentes a partir de muestras sin clasificar o en estudios petrológicos (cartografía, petrografía, cortes seriados, y en algunos casos interpretación petrogenética).

Con este tipo de trabajos se logra la mayor identificación del alumno con la asignatura y es una buena forma de conectarle con la materialidad de los objetos reales de la mineralogía. Además, permiten la labor en equipo acostumbrando al alumno a esta forma de trabajo.

Mediante este sistema el alumno puede autoevaluar continuamente su rendimiento y complementar a tiempo las deficiencias. De esta forma se elimina al máximo el factor suerte y nadie puede fracasar por jugarretas del hazar. Asimismo, tal como se deduce del método, la labor del alumno se realiza de manera continuada a lo largo del curso. Se evitan así los esfuerzos finales que no son sino un despilfarro de energía en memorizar aspectos de la asignatura que pronto se olvidan. También se elimina la posibilidad de alumnos que se presentan a sucesivas pruebas de exámenes sin la preparación necesaria lo que constituye una pérdida constante de energía por parte de los profesores, quienes de esta forma pueden dedicar sus esfuerzos a labores más útiles.

Como se ha afirmado anteriormente, también es posible acumular puntos mediante la superación de pruebas teóricas. Estas pruebas son necesarias en un curso de introducción para garantizar que la preparación del alumno es lo suficientemente amplia y general. De hecho forman el complemento de los trabajos individuales y de grupo. La experiencia nos ha inducido a considerar como obligatoria la superación de estas pruebas para eliminar la posibilidad de aprobado mediante trabajos exclusivamente. En cualquier caso y en cada circunstancia y nivel, se puede dosificar, mediante la correspondiente asignación de puntos, el peso de los exámenes formales con respecto a los trabajos.

ORGANIZACION DE LAS ENSEÑANZAS

En la actualidad nos encontramos en fase de preparación del curso mediante unidades didácticas. Una unidad didáctica consiste en una serie de acciones y medios programados para conseguir un conjunto de objetivos educativos que guardan entre sí una estrecha relación (a menudo todos ellos pueden ser resumidos en uno o dos objetivos generales).

Una unidad didáctica tal como la concebimos consta de:

- Los objetivos generales de la unidad.
- Los objetivos operativos en que desglosan los anteriores.
- Unas lecciones de orientación para introducir a los alumnos en el tema.
- Material didáctico (textos, bibliografía, fotocopias de documentos, etc.) mediante el que los alumnos adquieren la información sobre los contenidos de la unidad.
- Una serie de ejercicios teóricos y prácticos mediante los que los alumnos adquieren conocimientos y habilidades correspondientes.
- Un sistema de evaluación que determina si los objetivos educativos de la unidad han sido alcanzados.
- Un sistema de reciclado para aquellos alumnos que no hayan alcanzado los objetivos.

En la actualidad y como paso previo a este sistema de organización, se ha confeccionado cuidadosamente un calendario, día a día, en el que se ha procurado que cada unidad teórica vaya acompañada de las prácticas y ejercicios correspondientes.

ORGANIZACION DE LOS CONTENIDOS

El objetivo de una buena organización de los contenidos es dividirlos y ordenarlos en forma secuencial para su mejor y más rápida asimilación y de manera que se consiga la cota más alta en cuanto a valores formativos del individuo.

Existen tres procedimientos de organización de los contenidos:

1.– Presentar los hechos científicos en el orden en que históricamente se han venido conociendo. Procedimiento que podría denominarse tradicional. Es la forma en que va aumentando su acervo el especialista que permanece constantemente al corriente de una

materia. Para el que se inicia en un tema ya muy transitado, no existe en cambio ninguna razón para suponer que ésta es la mejor forma de aprender.

2.— Presentar los contenidos comenzando por los hechos generales para ir deduciendo lo particular en forma lógica, como corolarios, conclusiones y aplicaciones. Es esta una forma elegante de exponer y se ajusta a la estructura lógica de la razón; es la forma usual de discurso en las matemáticas. En las Ciencias Naturales, a medida que las observaciones aisladas han ido formando teorías se ha manifestado una clara tendencia hacia esta forma de proceder. De ello es claro exponente la mineralogía, donde las propiedades de los minerales se tratan de explicar y aún de predecir a partir de su estructura y donde las características del grupo o familia deben ser expuestas antes que las de la especie.

Sin embargo, desde el punto de vista pedagógico existen algunas objeciones a esta forma de proceder y éstas no son tanto de orden lógico como psicológico. En efecto, la excesiva abstracción puede desconectar al discente de los objetivos, olvidando que aquello trata de seres reales, le puede inducir a confusión entre lo que es teoría y observación extraída de la realidad (peligro de dogmatización) limitando su capacidad de análisis ante la elegancia y brillo de la exposición; le puede desmotivar al alejar los contenidos de su campo de experiencias e intereses, sobre todo al comienzo del curso cuando más debe interesarse por el tema. El aprendizaje por este método puede resultar arduo aunque rápido y, según la estructura mental de cada alumno, para algunos de ellos inadecuado.

3.— Presentar hechos concretos lo más próximos a la experiencia del alumno y a partir de ellos inferir lo general. Es el método de inferencia científica y sus ventajas son las desventajas del método anteriormente expuesto.

Sin embargo esta forma de exponer también tiene sus inconvenientes: es posible que los hechos presentados al alumnos para captar su atención no sean los adecuados, no lográndose mantener su interés ni por el contenido expuesto, ni por el método de exposición; la proliferación de datos sin una estructura lógica que los soporte al comienzo de la exposición, puede desorientar al alumno, confundirle y desanimarle, encontrándose obligado a memorizar hechos cuya relación entre sí no aparece hasta más adelante; el método es lento y seguramente algunos alumnos se encontrarán retrasados en su aprendizaje.

La dialéctica entre estas últimas formas de presentación de los contenidos es la que lleva por ejemplo a Frye a exponer la cristalografía con anterioridad a la cristalogeometría en su obra "Modern Mineralogy" (3), decidiéndose por la segunda, en contraposición a la mayoría de los textos sobre mineralogía general. En estos términos se mueven también los autores que presentan antes la cristalografía geométrica que la estructural con respecto a los que lo hacen al contrario.

Para la presentación de contenidos a los alumnos, en el departamento hemos elegido un procedimiento que es una combinación entre el segundo y tercero de los expuestos.

Consiste en inferir la generalidad a partir de un caso concreto próximo a la experiencia del alumno que se describe con todo detalle. A partir de la generalidad se pide al alumno que deduzca algunos otros casos concretos. Por ejemplo: para explicar el isomorfismo se describe con minuciosidad la serie de los olivinos. A continuación se solicita que usando el mismo principio el alumno explique la serie de las plagioclasas, las hiperstenas o cualquier otra de gran significación petrológica o mineralógica.

En otro plano, las alternativas de exposición de los contenidos se refieren al modo y secuencia en que estos van siendo abordados. Caben dos procedimientos extremos que admiten combinaciones de ambos. Estos son:

1.— Sistema sectorial: Consiste en agotar un tema, bien desde lo general a lo particular, o viceversa, antes de exponer el siguiente. Por ejemplo, agotar lo referente a los basaltos antes de comenzar a explicar los granitos.

2.— Sistema espiral: Comenzar dando visiones muy generales particularizando posteriormente de capa en capa, de escalón en escalón; partir de un núcleo de conocimientos comunes e ir ampliando esos conocimientos manteniendo el mismo nivel simultáneamente en todos los sectores de una rama. Por ejemplo: exponer una visión general de las rocas ígneas; luego de cada una de sus asociaciones sin pormenorizar demasiado; posteriormente dar una visión de todas ellas más detallada, etc.

Raramente se encuentra uno de estos métodos de exposición puros. La mayoría de los textos simplemente tienden a uno u otro. Dado el carácter introductorio del curso que imparte el departamento, el contrapeso entre las dos opciones puede quedar ligeramente inclinada hacia el segundo de ellos. De esta forma, el alumno consigue un mayor conocimiento de las relaciones entre las partes y mejora su visión de conjunto.

RESULTADOS

Los resultados de un curso de aplicación de la experiencia han sido positivos para la motivación y el aprendizaje de los alumnos. Esta ha sido la opinión de los profesores y la de los propios alumnos manifestada a través de una encuesta realizada por el ICE de la UPM de Madrid. En dicha encuesta el 79 por ciento de los alumnos consideran mejor el sistema de trabajos que el clásico y el 80 por ciento manifiestan que el sistema de evaluación por puntos mejora la adquisición de conocimientos. Asimismo el 69 por ciento piensa que aprendió más realizando trabajos que estudiando textos.

Naturalmente la valoración del sistema depende de los objetivos que se persiguen. Si se intenta simplemente que el alumno repita contenidos, el método contiene en sí modos que conducen a una pérdida de esfuerzos. Pero si la enseñanza se formula como objetivo, tal como se expresó al comienzo de estas líneas, que el alumno vivencie la asignatura, adquiera habilidades, y se motive a su estudio, el método clásico de lección magistral-examen es incapaz de lograrlo.

EPILOGO

Con lo hasta aquí expuesto no pretendemos en absoluto agotar el tema. Quedan por tratar aspectos importantes de la didáctica de una ciencia como son la elección de los recursos didácticos adecuados (películas, proyecciones, diapositivas, etc.) y los sistemas de evaluación, no del alumno sino del proceso educativo como tal, que dejamos para otra ocasión. Con la presente comunicación no tenemos otro anhelo que abrir un proceso de intercambio de experiencias que potencie la constitución de una didáctica de la mineralogía a todos los niveles y condiciones en bien del desarrollo y difusión de esta rama del saber científico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) MAGER, R.F.— "Formulación de objetivos didácticos". Morava, Madrid, 1973.
- (2) GARCIA DE MIGUEL, J.M.— "Resultados de una experiencia de programación por objetivos didácticos". Edutec, núm. 16, Enero-Mayo, 1978, pp. 14 a 17.
- (3) FRYE, K.— "Modern Mineralogy", Prentice-Hall, 1974.

ESTUDIOS TERMICOS SOBRE MINERALES DE INTERES METALURGICO. III. AZURITA Y MALAQUITA: DESCOMPOSICION TERMICA Y DETERMINACION DE PARAMETROS CINETICOS Y CRISTALOGRAFICOS

J. PALAZON; D. ALCARAZ y J. GALVEZ

*Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Murcia*

R. ARANA

*Departamento de Geología
Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia*

RESUMEN

Se ha estudiado el proceso de descomposición térmica de azurita y malaquita por termogravimetría y análisis térmico diferencial. Por métodos termogravimétricos se han determinado los valores de orden de reacción y energía de activación; por métodos difractométricos y ópticos se ofrecen datos sobre parámetros reticulares y características en lámina delgada.

ABSTRACT

The thermal decomposition process of malachite and azurite by thermogravimetry and differential thermal analysis is carried out in this work. By thermogravimetric methods both, reaction orders and activation energy values are determined; by optical and diffractometric methods, the main features in transmitted light and the reticular parameters are pointed.

1. INTRODUCCION

Azurita y malaquita son dos carbonatos básicos de cobre de composición $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ y $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, respectivamente, de los que se extrae el cobre, principalmente por vía hidrometalúrgica. El comportamiento térmico de ambos ha sido ampliamente estudiado. Así BECK (1950) publicó curvas de análisis térmico diferencial para diversos carbonatos minerales entre los que se incluía la azurita, y COCCO (1951) estudió por termogravimetría y análisis térmico diferencial diversos carbonatos de cobre y cinc, entre los que se incluyen éstos. TONNARD (1962), SIMPSON, FISCHER y LIBSCH (1964), KLEBER y GUERTZSCH (1966) y GODHINHO (1964), entre otros, han aportado datos de estudios en diversas condiciones de estos minerales, naturales o sintéticos.

RAMAMURTHY y SECCO (1970) han estudiado la cinética de la descomposición térmica de algunas oxisales básicas de cobre, entre ellas un carbonato básico de composición análoga a la malaquita. Obtuvieron una energía de activación de 42.4 ± 3.5 Kcal/mol. Estudios cinéticos de ZIVKOVIC (1976) y ZIVKOVIC y otros (1977), también de este carbonato, arrojan valores para la energía de activación —por el método de Murray y White— de 66.58 ± 29.68 kJ/mol, totalmente discrepante del anterior. Por otra parte, no se han encontrado en la bibliografía estudios que utilicen métodos termogravimétricos para la determinación de parámetros cinéticos de la descomposición térmica de la azurita.

En este trabajo se estudia el comportamiento térmico, en la etapa de deshidratación y descomposición del carbonato, de una muestra de malaquita procedente de Zaire y otra de azurita de Marruecos. Su constitución se ha determinado por análisis químico y el grado de pureza mediante difracción de rayos X. El cálculo de los parámetros cinéticos se ha realizado por los métodos de FREEMAN y CARROLL (1958) y COATS y REDFERN (1964).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Hemos utilizado un equipo de análisis térmico Netzsch, modelo STA 429, que registra simultáneamente las curvas termogravimétricas y térmica diferencial. Se han empleado crisoles de platino y alúmina alfa como referencia.

El estudio óptico en lámina delgada se ha realizado con un fotomicroscopio II Zeiss y platina universal de cuatro ejes. El estudio por difracción de rayos X se hizo con un equipo Philips, PW 1130/00, provisto de monocromador PW 1152 y radiación $\text{CuK}\alpha$ filtrada. Los datos de los diagramas de polvo se han procesado con un miniordenador Hewlett Packard 9825 y un programa de cálculo de parámetros reticulares con ajuste de errores por mínimos cuadrados.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. ESTUDIO TERMICO

3.1.1. Estudio de los termogramas

La figura 1a muestra la curva termogravimétrica de la malaquita, con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y en atmósfera de aire estático, y la figura 2a la correspondiente a la azurita en las mismas condiciones. Su descomposición térmica, a baja temperatura, tiene lugar en una sola etapa en ambos casos, etapa en la que se pierden simultáneamente CO_2 y H_2O , de acuerdo con las reacciones:

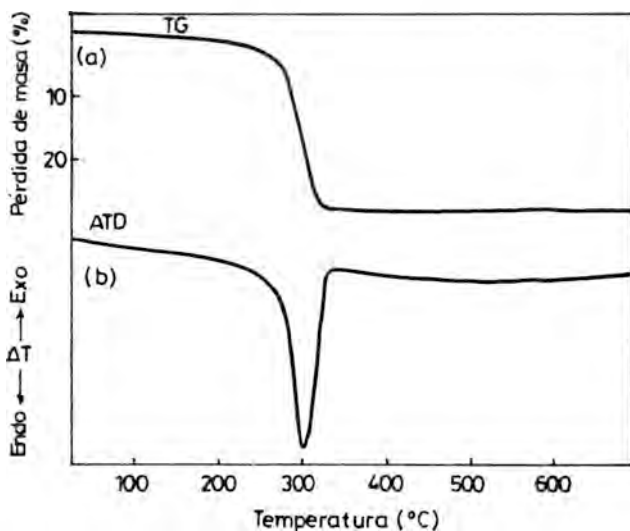
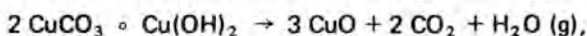
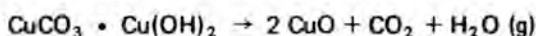


Fig. 1.— Curvas de ATD y TG correspondientes a la descomposición térmica de la malaquita.



reacciones que tienen lugar, de acuerdo con dichas curvas, entre 225 y 325°C y 265 y 389°C, respectivamente. Las pérdidas de peso observadas se corresponden muy estrechamente con las calculadas. Por lo que respecta a las curvas de análisis térmico diferencial (figuras 1b y 2b), en ambos casos se observa un único efecto endotérmico, centrado en el primer caso —malaquita— en 300°C y, en el segundo —azurita— en 360°C, resultados que están de acuerdo con los descritos por KLEBER y GUERTZSCH (1966) y ZIVKOVIC y otros (1977).

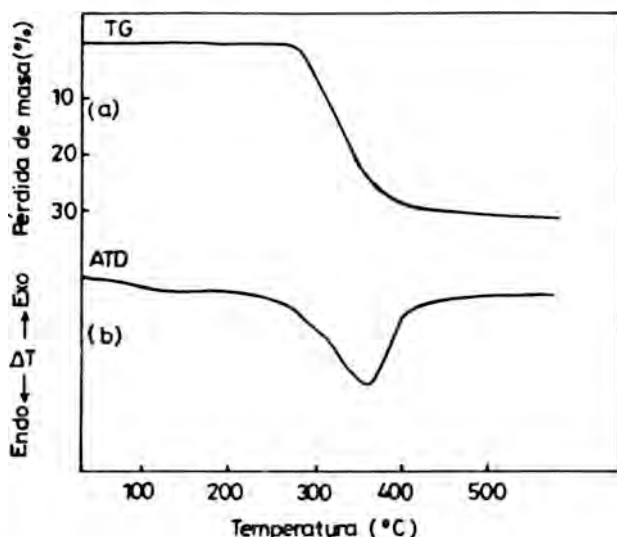


Fig. 2.— Curvas de ATD y TG correspondientes a la descomposición térmica de la azurita.

3.1.2. Cálculo de Parámetros Cinéticos

Como hemos señalado anteriormente, para determinar la cinética de la descomposición hemos utilizado los métodos de Freeman y Carroll y Coats y Redfern, ambos termogravimétricos, diferencial el primero e integral el segundo. Tanto los métodos diferenciales como los integrales parten de la ecuación cinética formal:

$$-\frac{dx}{dt} = kX^n \quad (1)$$

donde X es la cantidad de muestra sometida a reacción, n el orden de reacción y k la constante de velocidad. La dependencia de k con la temperatura viene expresada por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (2)$$

siendo A el factor de frecuencia, E la energía de activación y R la constante de los gases ideales.

En el método diferencial de Freeman y Carroll, por combinación de (1) y (2), después de varias manipulaciones, se obtiene

$$\frac{(-E/2 \cdot 3R) \Delta (1/T)}{\Delta (\log w_r)} = \frac{\Delta (\log (dw/dt))}{\Delta (\log w_r)} - n \quad (3)$$

donde dw/dt es la velocidad de pérdida de peso y w_r es la masa de sustancia por descomponer en la etapa considerada. Por representación de $\frac{\Delta(\log(dw/dt))}{\Delta(\log w_r)}$ frente a $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta(\log w_r)}$ se debe obtener una recta de pendiente $-E/2.3 R$ y cuya ordenada en el origen es \underline{n} , lo que permite calcular la energía de activación y el orden de reacción.

Por su parte, el tratamiento de Coats y Redfern conduce a la ecuación

$$\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^{\underline{n}}} = (A/a) e^{-E/RT} dT \quad (4)$$

donde a es la velocidad de calentamiento y los demás símbolos tienen su significado usual. Integrando y tomando logaritmos decimales del resultado, se obtiene

$$\log \frac{1-(1-\alpha)^{1-\underline{n}}}{T^2(1-\underline{n})} = \log \frac{AR}{aE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2.3 RT} \quad (5)$$

expresión válida para todos los valores de \underline{n} excepto para $\underline{n} = 1$, en cuyo caso toma la forma

$$\log \frac{-\log(1-\alpha)}{T^2} = \log \frac{AR}{aE} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2.3 RT} \quad (5a)$$

Dado que el primer término del segundo miembro es sensiblemente constante, de la representación de $\log \frac{1-(1-\alpha)^{1-\underline{n}}}{T^2(1-\underline{n})}$, o bien $\log \frac{-\log(1-\alpha)}{T^2}$, en el caso de $\underline{n} = 1$, frente a $1/T$, resultarán líneas rectas de pendiente $-E/2.3R$, para el valor correcto del orden de reacción, \underline{n} .

En la figura 3 se representan los resultados para malaquita y azurita según el método de Freeman y Carroll, y en las figuras 4 y 5 los obtenidos por el de Coats y Redfern. En este último caso, para evitar ambigüedades, además de trazar las curvas se han hallado los coeficientes de correlación y se han elegido los valores de \underline{n} que dan coeficientes más próximos a la unidad.

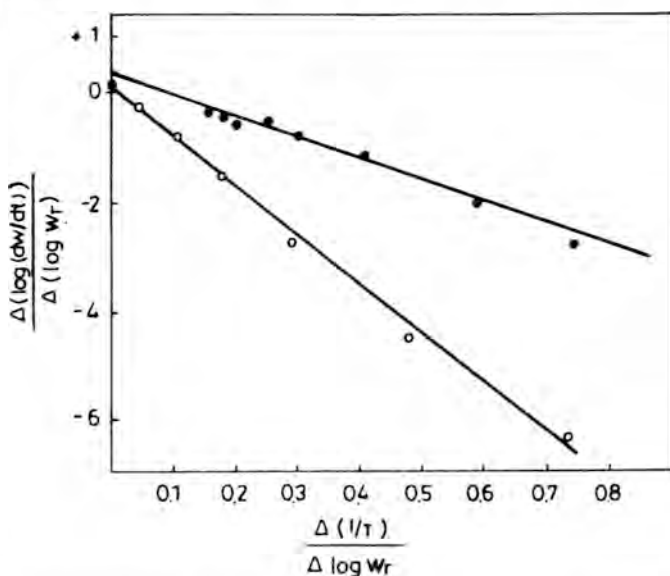


Fig. 3.— Determinación de parámetros cinéticos de la descomposición térmica de la malaquita (○) y azurita (●) según Freeman y Carroll.

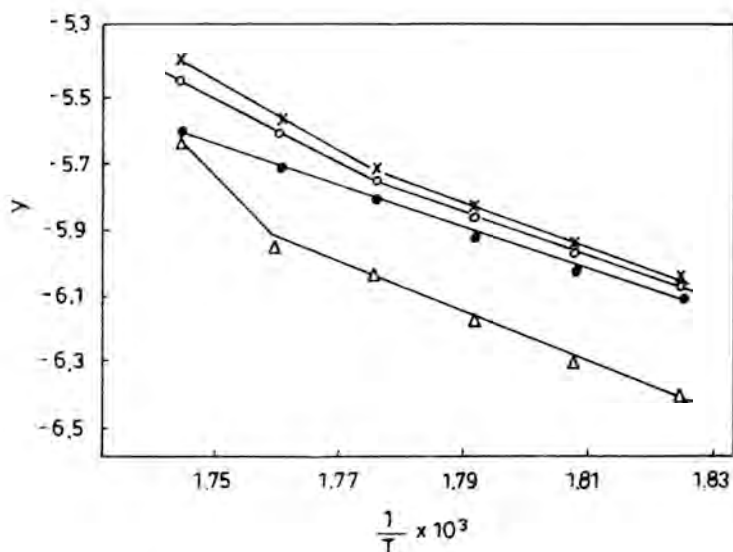


Fig. 4.— Determinación de parámetros cinéticos de la descomposición térmica de la malaquita según Coats y Redfern.

●, $n=0$; ○, $n=1/2$; x, $n=2/3$; △, $n=1$

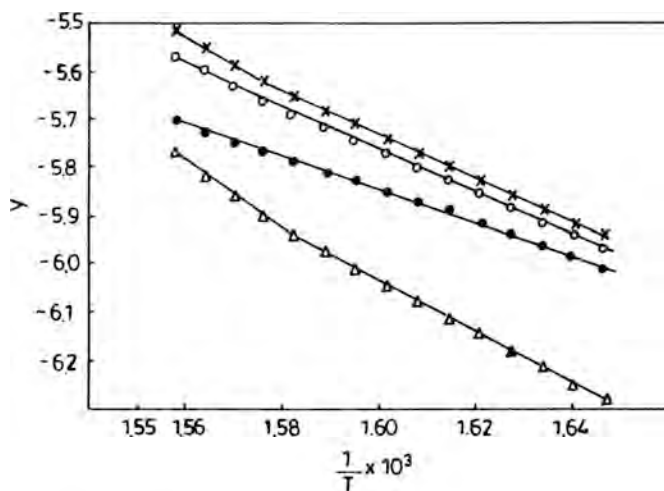


Fig. 5.— Determinación de parámetros cinéticos de la descomposición térmica de la azurita según Coats y Redfern.

●, $n=0$; ○, $n=1/2$; x, $n=2/3$; △, $n=1$

$$Y = \log \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \quad \text{ó} \quad \log \frac{-\log(1-\alpha)}{T^2}$$

En la tabla 1 se muestran los resultados numéricos, junto con los que cita la bibliografía para malaquita. Puede observarse que los resultados obtenidos por ambos métodos concuerdan muy estrechamente y a su vez, los obtenidos para malaquita son muy próximos al valor obtenido por Ramamurthy y Secco.

TABLA I

DATOS RELATIVOS A LA DESCOMPOSICION TERMICA
DE MALAQUITA Y AZURITA EN AIRE

Proceso	Intervalo de temperatura (°C)	Orden de reacción		Energía de activación (Kcal/mol)		
		F-C	C-R	F-C	C-R	Bibl ^a (1)
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow$ $2\text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	225-235	0.0	0.0	40.4	39.5	42.4
$2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow$ $3 \text{CuO} + 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	265-389	0.3	0.0 0.5	19.6	18.6 21.6	

(1) RAMAMURTHY, P. y SECCO, E.A. (1970; *Canadian J. Chem.*, 48, 3510

3.2. ESTUDIO OPTICO

3.2.1. Azurita

La muestra estudiada está constituida por un agregado compacto de cristales prismáticos y tabulares de azurita, con algunos intersticios de la trama ocupados por calcita y material arcilloso.

Se han realizado tres láminas delgadas en direcciones perpendiculares, a fin de recoger mejor sus características ópticas. En lámina delgada se observan agrupaciones de cristales alargados paralelamente al eje b y en otras secciones son muy frecuentes los contornos romboédricos (fig. 6). La exfoliación es perfecta según (011) y buena según (100). Color



Fig. 6.— Cristales de azurita, algunos de contorno romboédrico, con abundantes intersticios, rellenos incipientemente por calcita. Luz transmitida, polarizadores cruzados, 27x.

azul marino intenso en luz polarizada y verdoso suave a azul púrpura intenso en polarizadores cruzados; cristales transparentes con frecuentes maclas de penetración en individuos con variada orientación óptica.

El borde de los cristales de azurita presenta una película de alteración de unas micras de espesor, formada por óxido de cobre (tenorita), aunque su presencia no llega a detectarse en los difractogramas de polvo. Asimismo, algunos cristales están atravesados por delgados haces de óxidos de hierro de apariencia limonítica y a veces por calcita secundaria. Las principales características ópticas de la azurita estudiada son:

- Plano de los ejes ópticos, (010), con $X = b$.
- Pleocroísmo acusado en tonos azules, más o menos intensos, con $Z > Y > X$; dispersión fuerte, con $r > v$ y elongación negativa.
- Biáxico positivo, con $2V_z = 66^\circ$, valor medio de seis determinaciones y ángulo de extinción $Z \wedge c = 10^\circ$.

Son frecuentes las secciones normales a la bisectriz aguda, con birrefringencia moderada (0.028) y pleocroísmo suave; la birrefringencia en las secciones (010) es alta (0.080), con abundantes isocromáticas en las figuras de interferencia.

No se han encontrado cristales de malaquita asociados con la anterior.

3.2.2. Malaquita

Corresponde a una muestra de aspecto masivo y compacto, con estructura bandeada y concéntrica. (fig. 7). En lámina delgada se observan sucesivas láminas con disposición estrictamente paralela y un espesor variable entre 0.05 y 0.3 mm, que se mantiene uniforme en una dirección. Cada banda está formada por agregados criptocristalinos con tamaño medio de 1 micra y con varias orientaciones, aunque en conjunto el aspecto es homogéneo. No es posible observar figuras de interferencia en esta muestra, pese a que el tamaño de grano —así como el espesor de las capas— se hace progresivamente mayor hacia los bordes.



Fig. 7.— Malaquita, en finas bandas concéntricas. Luz transmitida, polarizadores cruzados y filtro verde, 27X.

Las bandas quedan definidas por una fina película de tono más oscuro y que, en ocasiones, alcanza un espesor de 0.2 mm; se trata asimismo de malaquita, con pequeñas inclusiones de óxidos de hierro. Algunas bandas presentan una disposición estrictamente rectilínea, mientras que otras, sobre todo hacia los bordes, tienen una notable curvatura y abundantes repliegues, aunque se mantiene constante espesor y paralelismo; en la transición entre ambos tipos de bandas quedan numerosos huecos.

La malaquita estudiada es transparente a translúcida; no se aprecia pleocroísmo alguno, aunque sí pequeños cambios en la tonalidad global de las bandas, desde amarillo verdoso a verde sucio, incluso verde grisáceo. En cualquier caso, el color de la muestra en lámina delgada es mucho más pálido que a simple vista.

Algunas capas están atravesadas por pequeñas fisuras de hasta 0.3 mm de espesor, cementadas por malaquita y calcita; la textura es peñiforme, con aumento gradual en el tamaño de grano hacia la parte central. Las fisuras más finas están cementadas por sílice microcristalina.

3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Tras una separación manual de los cristales de azurita, se preparó un diagrama de polvo con la muestra tamizada a 270 mallas; la malaquita se molió directamente en mortero de ágata, debido a su aspecto homogéneo. En ambos casos los diagramas se rodaron a 1^o/min, con sensibilidad $2 \cdot 10^3$, constante de tiempo 4 s. y velocidad de papel de 10 mm/min. En las tablas 2 y 3 se expresan los resultados obtenidos. En la 2^a columna se indican los espaciados interpolares observados (d_{obs}) a partir de los ángulos medidos (ang_{obs}). Con un programa de cálculo se han corregido estos datos y se reseñan en las columnas d_{cal} y $dif(d)$. El programa exige conocer los índices (hkl) de cada reflexión y el ángulo 2θ correspondiente; los primeros se han tomado de las fichas A.S.T.M. y en la última columna de las tablas se indican los valores de espaciados correspondientes, d_{hkl} . La similitud de los datos obtenidos con los de estas fichas es muy aceptable; sólo hay algunas diferencias en la intensidad de algunas reflexiones.

A partir de los diagramas realizados, se obtienen los siguientes parámetros:

a) Azurita

Red directa, $a_0 = 4.999 \text{ \AA} \pm 0.004 \text{ \AA}$
 $b_0 = 5.844 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA}$
 $c_0 = 10.336 \text{ \AA} \pm 0.006 \text{ \AA}$
 $\beta = 92^\circ 27' \pm 0.007^\circ$

Red recíproca, $a^* = 0.200 \text{ \AA}^{-1} \pm 0.002 \text{ \AA}^{-1}$
 $b^* = 0.171 \text{ \AA}^{-1} \pm 0.001 \text{ \AA}^{-1}$
 $c^* = 0.097 \text{ \AA}^{-1} \pm 0.001 \text{ \AA}^{-1}$
 $\beta^* = 267.54^\circ \pm 0.006^\circ (= -92^\circ 27')$

Los parámetros que figuran en la ficha 11-682 (azurita) de la A.S.T.M. son: a, 5.008; b, 5.844; c, 10.336, $\beta = 92^\circ 45'$ ($= 92^\circ 27'$).

TABLA II

DIAGRAMA DE POLVO DE AZURITA, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$

Línea	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{cal}} (\text{Å})$	dif (d)	I/I_0	(hkl)	ang_{obs}	$d_{\text{hkl}}^{(1)}$
1	5.15	5.16	-0.01	27	002	17.20	5.15
2	5.06	5.08	-0.02	33	011	17.50	5.08
3	4.96	4.99	-0.03	22	100	17.85	4.99
4	3.85	3.86	-0.01	6	012	23.05	3.86
5	3.79	3.79	0.00	9	110	23.45	3.80
6	3.659	3.667	-0.008	28	102	24.30	3.674
7	3.517	3.515	0.002	100	102	25.30	3.516
8	3.097	3.105	-0.008	11	112	28.80	3.107
9	2.957	2.963	-0.006	3	013	30.20	2.964
10	2.919	2.918	0.001	18	020	30.60	2.920
11	2.807	2.807	0.000	14	021	31.85	2.811
12	2.590	2.590	0.000	11	113	34.60	2.590
13	2.537	2.539	-0.002	44	022	35.35	2.540
14	2.509	2.508	0.001	39	113	35.75	2.510
15	2.500	2.497	0.003	25	200	35.90	2.503
16	2.333	2.333	0.000	12	104	38.55	2.336
17	2.285	2.283	0.002	55	122	39.40	2.287
18	2.257	2.260	-0.003	15	211	39.90	2.265
19	2.220	2.223	-0.003	35	211	40.60	2.224
20	2.167	2.166	0.001	8	114	41.65	2.168
21	2.101	2.102	-0.001	7	114	43.00	2.104
22	2.052	2.053	-0.001	1	123	44.10	2.057
23	2.015	2.012	0.003	5	123	44.95	2.015
24	1.947	1.945	0.002	26	213	46.60	1.948
25	1.897	1.897	0.000	8	220	47.90	1.897
26	1.877	1.877	0.000	2	221,213	48.45	1.875
27	1.852	1.856	-0.004	5	221	49.15	1.858
28	1.836	1.835	0.001	10	204	49.60	1.836
29	1.821	1.824	-0.003	20	124	50.05	1.824
30	1.789	1.790	-0.001	5	115	51.00	1.791
31	1.784	1.785	-0.001	3	124	51.15	1.786
32	1.756	1.757	-0.001	7	204	52.05	1.759
33	1.720	1.721	-0.001	2	006,132	53.20	1.721
34	1.694	1.695	-0.001	1	033	54.10	1.696
35	1.664	1.665	-0.001	3	300	55.15	1.668
36	1.650	1.651	-0.001	5	016	55.65	1.651
37	1.596	1.595	0.001	10	133,311	57.70	1.595
38	1.569	1.567	0.002	3	215,302	58.80	1.568
39	1.557	1.555	0.002	1	034,224	59.30	1.555
40	1.527	1.525	0.002	5	231	60.60	1.527
41	1.515	1.513	0.002	8	231,312	61.10	1.514
42	1.509	1.506	0.003	5	215,224	61.40	1.508

(1) A.S.T.M. 11-682

TABLA III

DIAGRAMA DE POLVO DE MALAQUITA, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$

Línea	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{cal}}(\text{Å})$	dif (d)	I/I ₀	(hkl)	ang _{obs}	d_{hkl} (1)
1	7.43	7.37	0.056	9	110	11.90	7.41
2	6.000	6.003	-0.003	85	020	14.75	5.993
3	5.063	5.051	0.012	92	120	17.50	5.055
4	4.703	4.672	0.031	14	200	18.85	4.699
5	3.705	3.687	0.017	95	220	24.00	3.693
6	3.027	3.015	0.010	34	310	27.70	3.028
7	2.873	2.858	0.015	100	$\bar{2}01,140$	29.20	2.857
8	2.811	2.768	0.043	56	$320,\bar{2}11$	29.50	2.778
9	2.519	2.525	-0.006	28	240	35.60	2.520
10	2.466	2.473	-0.007	17	210	36.40	2.477
11	2.402	2.422	-0.020	6	211	37.40	2.425
12	2.348	2.346	0.002	25	$400,131$	38.30	2.349
13	2.319	2.318	0.001	17	$\bar{2}31$	38.80	2.319
14	2.274	2.286	-0.002	7	221	39.60	2.289
15	2.184	2.181	0.003	6	{ $041,420,$ $\bar{1}41$		
16	2.514	2.161	-0.007	34	340	41.90	2.160
17	2.092	2.136	-0.044	16	250	43.20	2.129
18	2.079	2.070	0.009	18	$\bar{3}31$	43.50	2.076
19	2.043	2.051	-0.008	3	311	44.30	2.043
20	2.013	2.018	-0.005	12	430	45.00	2.022
21	1.992	2.001	-0.009	18	060	45.50	1.991
22	1.971	1.967	0.004	17	321	46.00	1.969
23	1.932	1.929	0.003	16	$\bar{4}21$	47.00	1.941
24	1.920	1.909	0.011	18	$\bar{1}51,241$	47.70	1.911
25	1.868	1.847	0.021	4	510	48.70	1.855
26	1.847	1.835	0.012	7	$\bar{2}51$	49.30	1.833
27	1.697	1.694	0.003	25	$421,061$	54.00	1.696
28	1.685	1.693	-0.008	13	$\bar{1}61$	54.40	1.691
29	1.654	1.637	0.017	9	$\bar{2}61$	55.50	1.640
30	1.604	1.615	-0.011	13	431	57.40	1.616
31	1.586	1.587	-0.001	14	$012,540$	58.10	1.589
32	1.552	1.538	0.014	6	102	59.50	1.541
33	1.522	1.526	-0.004	15	112	60.80	1.531
34	1.487	1.482	0.005	24	180	62.40	1.480
35	1.466	1.472	-0.006	3	$\bar{3}22,521$	63.40	1.472
36	1.433	1.419	0.014	14	{ $451,\bar{3}32,$ 531	65.00	1.422
37	1.412	1.412	0.000	6	$\bar{4}12$	66.10	1.418
38	1.394	1.403	-0.009	10	$\bar{2}42,\bar{5}51$	67.10	1.406
39	1.374	1.382	-0.008	5	640	68.20	1.386
40	1.360	1.361	-0.001	10	232	69.00	1.362
41	1.343	1.343	0.000	4	302	70.00	1.349

(1) A.S.T.M., 10-399.

b) **Malaquita**

Red directa, $a_0 = 9.451 \text{ \AA} \pm 0.003 \text{ \AA}$
 $b_0 = 12.007 \text{ \AA} \pm 0.006 \text{ \AA}$
 $c_0 = 3.234 \text{ \AA} \pm 0.004 \text{ \AA}$
 $\beta = 98^\circ 38' \pm 0.008^\circ$
 $V = 362.934 \text{ \AA}^3 \pm 0.009 \text{ \AA}^3$; $D_x = 4.05$, para $Z = 4$

Red recíproca, $a^* = 0.1070 \text{ \AA}^{-1} \pm 0.003 \text{ \AA}^{-1}$
 $b^* = 0.0833 \text{ \AA}^{-1} \pm 0.006 \text{ \AA}^{-1}$
 $c^* = 0.3127 \text{ \AA}^{-1} \pm 0.004 \text{ \AA}^{-1}$
 $\beta^* = 261^\circ 25' \pm 0.005^\circ (= -98^\circ 35')$

Igualmente, estos valores son parecidos a los que figuran en la ficha 10-399 de la A.S.T.M. La mayor diferencia se observa en el parámetro a_0 , probablemente por el mayor peso de las reflexiones tipo (hk0).

Los índices expresados en las tablas son compatibles con las extinciones propias del grupo espacial $P 2_1/c$ para azurita y del grupo $P 2_1/a$ para malaquita.

BIBLIOGRAFIA

- A.S.T.M. (1974).— Selected Powder Diffraction Data for Minerals. 1st edn. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pennsylvania.
- BECK, C.W. (1950).— *Amer. Miner.*, **35**, 985.
- COATS, A.W. y REDFERN, J.P. (1964).— *Nature*, **201**, 68.
- COCCO, G. (1951).— *Periódico Mineral*, **20**, 92; *C.A.*, 7921g (1951).
- FREEMAN, E.S. y CARROLL, B. (1958).— *J. Phys. Chem.*, **62**, 394.
- GODHINHO, M.M. (1964).— *Mem. Notic.*, **57**, 7; *C.A.*, 66500c (1967).
- KLEBER, W. y GUERTZSCH, W. (1966).— *Ber. Deut. Ges. Geol. Wiss.*, Reihe B, **11** (3), 305; *C.A.*, 34755y (1967).
- RAMAMURTHY, P. y SECCO, E.A. (1970).— *Canadian J. Chem.*, **48**, 3510.
- SIMPSON, D.R.; FISCHER, R. y LIBSCH, K. (1964).— *Amer. Miner.*, **49**, 1111.
- TONNARD, V. (1962).— *Bull. Inst. Agron. Sta. Rech. Gembloux*, **30** (1-2), 192.
- ZIVKOVIC, Z.D. (1976).— *Glas. Hem. Drus.*, **41** (9-10), 399; *C.A.*, 189993m (1977).
- ZIVKOVIC, Z.D.; ZLATKOVIC, V. y BOGOSAVLJEVIC, D. (1977).— *Thermochim. Acta*, **18** (3), 310.

(Recibido: Noviembre 1982)

ESTUDIOS TERMICOS SOBRE MINERALES DE INTERES METALURGICO. IV. ATACAMITA Y CLORURO BASICO DE COBRE: DESCOMPOSICION TERMICA Y DETERMINACION DE PARAMETROS CINETICOS Y Y CRISTALOGRAFICOS

R. ARANA

*Departamento de Geología
Universidad de Murcia*

J. GALVEZ; J. PALAZON y D. ALCARAZ

*Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia*

RESUMEN

Se ha estudiado el proceso de descomposición térmica de una atacamita procedente de Atacama (Chile) y de un cloruro básico de cobre, mediante termogravimetría, análisis térmico diferencial, microscopía de transmisión y dirección de rayos X. Se ofrecen datos sobre los valores de orden de reacción y energía de activación correspondientes a dicha descomposición térmica, así como de difracción de polvo y datos ópticos de atacamita.

ABSTRACT

The thermal decomposition processes of atacamite mineral (sample from Atacama, Chile), and a copper hydroxychloride are studied in this work by TGA, DTA, transmitted light microscopy, and powder X-ray diffractometry. Several data on reaction orders and activation energies values, as well as X-ray data are reported. The main optical features from atacamite are also discussed.

1. INTRODUCCION

La atacamita es un hidroxicloruro de cobre de composición química ideal $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, que se encuentra como mineral secundario en la zona de los depósitos cupríferos, especialmente bajo las condiciones de los desiertos salinos.

Se han llevado a cabo diversos estudios térmicos sobre este mineral IVANOVA (1961) la incluye en un trabajo de análisis térmico diferencial (ATD) que comprende unos 300 minerales. MATA, AYCART, GARCIA y CANO (1967) estudian la descomposición térmica de una sustancia sintética de la misma composición que la atacamita. BALL y COULTARD (1968), RAMAMURTHY y SECCO (1969), WALTER-LEVY y GOREAUD (1971) y SHARKEY y LEWIN (1972), entre otros, han abordado el estudio térmico de atacamita y compuestos relacionados tales como botallaquita y paraatacamita. Ball y Coultard han calculado, para la deshidratación de estos compuestos, energías de activación del orden de 70 Kcal/mol y Ramamurthy y Secco valores que oscilan entre 34 y 52 Kcal/mol. En este trabajo se estudia una muestra de atacamita procedente de Atacama (Chile), cuya composición química corresponde a $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$ y cuyo diagrama de polvo

coincide sensiblemente con los datos de la ficha ASTM-23-974, correspondiente a una atacamita de composición $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$. También se estudia un cloruro básico sintético de composición química $\text{Cu}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6$ y diagrama de polvo muy parecido al de botallaquita. Ambas sustancias han sido caracterizadas por análisis químico y difracción de rayos X. El trabajo incluye un estudio óptico de la atacamita y la determinación de parámetros cinéticos correspondientes a la deshidratación por los métodos de FREEMAN y CARROL (1958) y BORCHARDT y DANIELS (1957).

2. PARTE EXPERIMENTAL

El cloruro básico de cobre ha sido sintetizado siguiendo las indicaciones de FEITKNECHT y MAGET (1949) y las determinaciones analíticas sobre este compuesto y atacamita se han realizado de acuerdo con la misma referencia.

Para el registro de las curvas térmicas hemos utilizado un equipo Netzsch, modelo 429, que registra simultáneamente las curvas termogravimétricas y térmica diferencial. Se han empleado crisoles de platino y alúmina alfa como referencia.

El estudio en lámina delgada se ha realizado con un fotomicroscopio II Zeiss y platina universal de cuatro ejes. Los diagramas de polvo se efectuaron con un difractómetro Philips, PW 1130/00, provisto de monocromador PW 1152 y radiación CuK_α filtrada. El tratamiento analítico de los datos de rayos X se llevó a cabo con un miniordenador Hewlett Packard modelo 9825.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. ESTUDIO DE LOS TERMOGRAMAS

En la figura 1a se presenta la curva termogravimétrica de la atacamita estudiada, obtenida en aire estático con una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Su deshidratación tiene lugar en las siguientes etapas:

- 1) $2\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{Cu}(\text{OH})_2 + 0.3\text{H}_2\text{O}$
- 2) $2\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} + 4\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} + 4\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{CuO} + 4\text{H}_2\text{O}$

procesos que transcurren en los intervalos de temperatura $40\text{-}130^\circ\text{C}$, $243\text{-}311^\circ\text{C}$ y $330\text{-}408^\circ\text{C}$, respectivamente. Estos procesos de deshidratación son netamente endotérmicos, como se pone de manifiesto en la correspondiente curva de análisis térmico diferencial (figura 1b). Las transiciones endotérmicas están centradas en 75 , 308 y 389°C , respectivamente.

La deshidratación del cloruro básico, registrada también a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, se muestra en la figura 2. Esta tiene lugar en una sola etapa, entre 234 y 309°C , proceso que es también endotérmico y que se encuentra centrado en 306°C .

Con posterioridad a la deshidratación, ambos compuestos, atacamita y cloruro básico, tienen un comportamiento análogo, y ésta ha sido interpretado –RAMAMURTHY y SECCO (1969)– como descomposición del cloruro cúprico a cuproso, con desprendimiento de cloro, y volatilización del cloruro cuproso formado, proceso este último que se superpone a la descomposición del óxido cúprico a cuproso, con desprendimiento del oxígeno. Sin em-

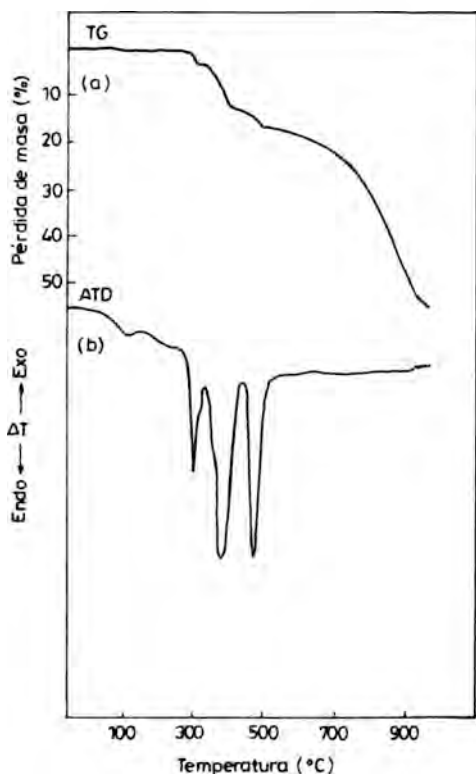


Fig. 1.— Curvas de ATD y TG correspondientes a la descomposición térmica de la atacamita.

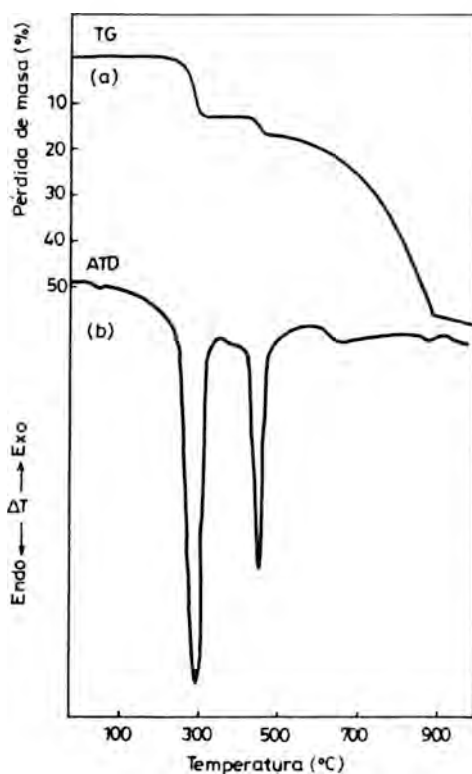
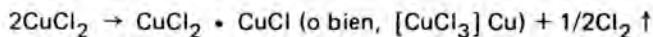
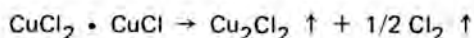


Fig. 2.— Curvas de ATD y TG correspondientes a la descomposición térmica del cloruro básico de cobre.

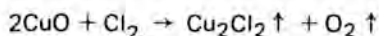
bargo, en la etapa de descomposición del cloruro cúprico —que es endotérmica y transcurre entre 405 y 480°C— la pérdida de peso que se experimenta, tanto para uno como para otro compuesto, y en todas las experiencias realizadas, corresponde a la liberación de, precisamente, la mitad del cloro teórico, con formación de un cloruro cúprico cuproso intermedio. A saber, en general:



Este compuesto de cobre se descompondría en la etapa siguiente para liberar más cloro:



Cloro que, a su vez, reacciona con el óxido cúprico residual según la reacción:



Esta reacción es la responsable de que el residuo final de óxido cuproso sea inferior al teórico. No hemos podido controlar la extensión en que se produce esta reacción, obteniéndose en diversas experiencias resultados ligeramente distintos. Es de notar que la última etapa, que transcurre entre 485 y 880°C, es completamente atérmica, compensándose los efectos térmicos de las distintas reacciones que tienen lugar sucesiva o simultáneamente.

3.2. CALCULO DE PARAMETROS CINETICOS

Para el cálculo de los parámetros cinéticos se han seguido dos métodos, uno termogravimétrico, el de FREEMAN y CARROL (1958) y otro basado en el análisis térmico diferencial, el de BORCHARDT y DANIELS (1957). En el trabajo anterior, se exponen los fundamentos del método de Freeman y Carrol. Según éste al representar.

$$\frac{\Delta (\log (dw/dt))}{\Delta (\log w_r)} \quad \text{frente a} \quad \frac{\Delta (1/T)}{\Delta (\log w_r)}$$

donde dw/dt es la velocidad de pérdida de peso y w_r es la masa de sustancia que queda por descomponer en la etapa considerada, se debe obtener una recta de pendiente $-E/2.3R$ (E = energía de activación, R = constante de los gases ideales), cuya ordenada en el origen es n , lo que permite calcular la energía de activación y el orden de reacción.

Por su parte, la relación deducida por Borchardt y Daniels para la cinética de la reacción de líquidos, ha sido aplicada satisfactoriamente a sólidos, PADMANABHAN (1960), WENDLANDT (1961), etc. La relación para una reacción de primer orden viene dada por

$$k = \frac{C_p \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T}{K(A-a) - C_p\Delta T}$$

donde: k = constante de velocidad de reacción,

A = área total bajo la curva de ATD,

C_p = capacidad calorífica total de reactivo sólido y sólido de referencia,

$d\Delta T/dt$ = forma de la curva en el tiempo t ,

ΔT = altura en el tiempo t ,

a = área bajo la curva en el tiempo t .

Como las cantidades $C_p \frac{d\Delta T}{dt}$ y $C_p\Delta T$ son muy pequeñas, la ecuación (1) se puede simplificar a

$$k = \frac{\Delta T}{A-a}$$

Esta ecuación ha sido aplicada por los autores antes citados a reacciones para las que se habían obtenido órdenes de reacción distintos de la unidad, con resultados satisfactorios, lo que confirma el carácter aleatorio del orden de reacción en la descomposición de sólidos. Teniendo en cuenta que

$$k = A e^{-E/RT},$$

la representación de $\ln k$ frente a $1/T$, permite el cálculo de la energía de activación.

En la figura 3 se representa los resultados obtenidos al aplicar el método de Freeman y Carrol a las etapas segunda y tercera de la deshidratación de la atacamita y, asimismo, el correspondiente a la etapa única de deshidratación del cloruro básico de cobre estudiado.

Por su parte, en la figura 4 se ofrecen los resultados de representar $\ln k$, obtenido de la ecuación (2), frente al inverso de la temperatura absoluta. Por último, en la tabla I se muestran los valores numéricos de órdenes de reacción y energías de activación obtenidos a partir de dichos datos. Puede comprobarse la estrecha concordancia que existe entre los resultados hallados por uno y otro método.

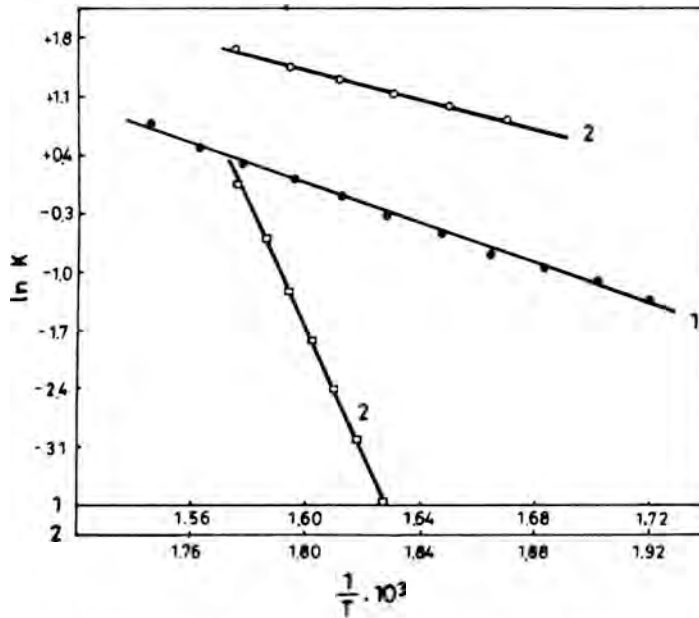


Fig. 3.— Determinación de parámetros cinéticos de la deshidratación del cloruro básico de cobre (□) y de la segunda (○) y tercera (●) etapas de la atacamita según FREEMAN y CARROLL.

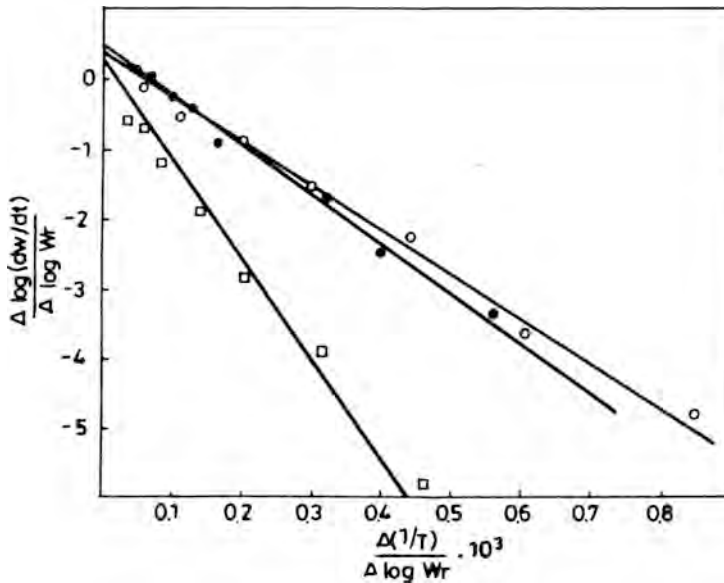


Fig. 4.— Determinación de parámetros cinéticos de la deshidratación del cloruro básico de cobre (□) y de la segunda (○) y tercera (●) etapas de la atacamita según BORCHARDT y DANIELS.

TABLA I. DATOS RELATIVOS A LA DESCOMPOSICION TERMICA DE ATACAMITA Y CLORURO BASICO DE COBRE

Proceso estudiado	Intervalo de temperatura (°C)	Orden de reacción	Energía de activación (Kcal/mol)	
			F-C	B-D
2CuCl ₂ • 5 Cu(OH) ₂ → 2CuCl ₂ • CuO • 4Cu(OH) ₂ + H ₂ O	243-311	0.4	30.5	29.9
2CuCl ₂ • CuO • 4Cu(OH) ₂ → 2CuCl ₂ • 5CuO + 4 H ₂ O	330-408	0.5	34.5	33.1
CuCl ₂ • 3Cu(OH) ₂ CuCl ₂ • 3CuO + 3H ₂ O	234-309	0.3	55.9	58.4

3.3. DIFRACCION DE RAYOS X

Una vez separadas cuidadosamente las muestras a estudiar, a fin de eliminar en lo posible las impurezas, se molieron en mortero de ágata y se pasaron a un tamiz de 270 mallas; hasta la realización de los diagramas de polvo se mantuvieron en desecador. En la tabla II se indican los datos obtenidos para la atacamita, que ha resultado de una gran pureza, ya que en el diagrama sólo aparecían con intensidad muy débil tres reflexiones correspondientes a crisocola, con la que viene asociada. La exploración se ha efectuado en las siguientes condiciones: sensibilidad de registro, $2 \cdot 10^3$; velocidad de papel 10 mm/min y constante de tiempo, 4.5.

A los resultados obtenidos se ha aplicado un programa de cálculo de parámetros reticulares con tratamiento de errores basado en el método de los mínimos cuadrados. Como datos de entrada figuran el ángulo 2θ y los índices de Miller, tomándose éstos de la ficha ASTM-23-947 (1975). En la tabla II figuran los valores de los espaciados observados (d_{obs}), calculados con el programa (d_{calc}), su diferencia (dif d), la intensidad relativa I/I_0 , el ángulo 2θ medido (ang_{obs}) y, por último, los valores de espaciados (d_{hkl}) que figuran en la ficha 23-947. Como puede observarse, la similitud es muy notable y los valores obtenidos son prácticamente coincidentes con los que allí se indican.

La red recíproca correspondiente a la atacamita, presenta los siguientes parámetros: $a^* = 0.1455 \pm 0.0001 \text{ \AA}^{-1}$; $b^* = 0.1099 \pm 0.0021 \text{ \AA}^{-1}$; $c^* = 0.1649 \pm 0.0002 \text{ \AA}^{-1}$. Para la red directa, los parámetros reticulares son: $a = 6.8722 \pm 0.0005 \text{ \AA}$; $b = 9.0985 \pm 0.0171 \text{ \AA}$; $c = 6.0628 \pm 0.0064 \text{ \AA}$; $V = 379.0841 \pm 1.1369 \text{ \AA}^3$. La D_x obtenida para la composición teórica $Cu_7Cl_4(OH)_{10} \cdot H_2O$ y con $Z = 1$ es de 3.39 g/cm^3 ; asimismo, el análisis de las reflexiones consideradas es congruente con el grupo espacial Pmcn (2). Los máximos de difracción aparecen en el diagrama perfectamente definidos y gran cristalinidad, aunque debido a la radiación de fluorescencia, el fondo es muy notable.

En la tabla III se ofrecen los datos obtenidos del diagrama de polvo del cloruro básico de cobre sintético. Los resultados se aproximan bastante a los datos recogidos en la ficha 18-439 de la ASTM, como se observa en dicha tabla.

TABLA II. DIAGRAMA DE POLVO DE ATACAMITA, $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$

Línea	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	dif (d)	I/I ₀	(hkl)	ang _{obs}	d_{hkl} (1)
1	5.500	5.484	0.0166	35	110	16.10	5.49
2	5.035	5.045	0.0105	52	011	17.60	5.04
3	4.572	4.549	0.0223	5	020	19.40	4.57
4	3.444	3.436	0.0075	2	200	25.85	3.44
5	3.212	3.216	0.0038	5	121	27.75	3.21
6	3.025	3.031	0.0061	4	002	29.50	3.02
7	2.842	2.840	0.0020	46	211	31.45	2.842
8	2.786	2.774	0.0124	60	102,130	32.10	2.773
9	2.769	2.742	0.0124	42	220	32.30	2.745
10	2.650	2.653	0.0034	7	112	33.80	2.647
11	2.520	2.523	0.0033	22	131,022	35.60	2.520
12	2.279	2.273	0.0062	100	202,040	39.50	2.272
13	2.199	2.205	0.0060	11	212	41.00	2.206
14	2.135	2.129	0.0058	18	231	42.30	2.128
15	1.967	1.973	0.0056	13	013	46.10	1.967
16	1.826	1.828	0.0016	39	302,330	49.90	1.825
17	1.760	1.759	0.0014	10	150,142	51.90	1.758
18	1.717	1.718	0.0008	9	400	53.30	1.719
19	1.627	1.634	0.0062	4	133,411	56.50	1.630
20	1.609	1.608	0.0012	31	242	57.20	1.608
21	1.558	1.560	0.0015	17	341,052	59.25	1.558
22	1.489	1.495	0.0058	3	313	62.30	1.490
23	1.474	1.475	0.0007	16	104,412	63.00	1.478
24	1.420	1.421	0.0006	6	252	65.70	1.420
25	1.392	1.387	0.0051	10	204,262	67.20	1.386
26	1.373	1.371	0.0021	5	440,214	68.25	1.371
27	1.360	1.356	0.0042	8	333	69.00	1.357
28	1.323	1.327	0.0033	6	224,153	71.20	1.320

(1) A.S.T.M., ficha 23-947

TABLA III. DIAGRAMA DE POLVO DE CLORURO BASICO DE COBRE
SINTETICO, $\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu(OH)}_2$

Línea	2θ	d (Å)	I/I_0	Cloruro básico (1)	
				d (Å)	I/I_0
1	16.10	5.50	100	5.46	100
2	17.50	5.06	19	5.05	10
3	18.85	4.70	7	4.70	20
4	19.45	4.56	3	4.54	10
5	25.95	3.43	5	3.42	20
6	29.95	2.98	1	3.01	10
7	30.80	2.898	13	2.897	30
8	31.40	2.846	25	2.842	10
9	32.15	2.782	85	2.778	70
10	32.30	2.769	80	2.762	90
11	32.90	2.720	13	2.720	30
12	33.65	2.661	4	—	—
13	35.55	2.523	4	—	—
14	38.30	2.348	6	2.346	20
15	39.65	2.271	64	2.272	80
16	40.90	2.204	4	2.205	10
17	42.40	2.130	4	—	—
18	44.10	2.052	3	2.052	10
19	44.50	2.034	6	2.032	10
20	46.10	1.968	3	—	—
21	47.80	1.900	3	1.910	10
22	50.00	1.823	16	1.821	30
23	50.20	1.815	12	1.813	20
24	52.10	1.753	3	1.750	10
25	53.40	1.713	15	1.708	40
26	55.40	1.656	1	1.667	10
27	56.40	1.630	4	1.630	10
28	57.25	1.608	6	1.603	10
29	59.20	1.559	3	—	—
30	61.60	1.504	4	1.506	20
31	62.10	1.493	5	1.489	10
32	64.30	1.447	2	1.449	10
33	65.70	1.420	3	1.421	10

(1) A.S.T.M., ficha 18-439

3.4. DATOS OPTICOS

La atacamita estudiada aparece como una costra de 2 a 3 mm de espesor, estrechamente imbricada sobre una base de crisocola, con la que está genéticamente relacionada. Consiste en un agregado de microcristales tabulares y prismáticos dispuestos en varias orientaciones. En lámina delgada se observan cristales interpenetrados en grado variable y algunos maclados según [110]; la exfoliación es perfecta según el plano (010) y extinción recta paralela a las aristas dominantes.

En luz polarizada el color es verdoso con pleocroísmo acusado en tonos verde-amarillentos. En platina universal se determinan los siguientes tonos: X, verde suave; Y, verde amarillento y Z, verde hierba intenso.

La orientación óptica coincide con la descrita en la bibliografía (PALACHE et al. (1951), CAROBBI (1971), KOSTOV (1968), entre otros): planos de los ejes ópticos, (100); $X = b$; $Y = a$ y $Z = c$. Angulo de los ejes ópticos, $2 V_x = 75^\circ$ ($2 V_z = 105^\circ$), media de seis determinaciones. Biáxico negativo y dispersión fuerte con $r < v$.

Los índices principales de refracción se han determinado por el método de inmersión en líquidos Cargille y luz monocromática de sodio, con los siguientes valores: $\alpha = 1.830$, $\beta = 1.860$ y $\gamma = 1.879$, lo que da un valor teórico para $2 V_z = 104^\circ 4'$. Birrefringencia fuerte, con $\gamma - \alpha = 0.05$, lo que se traduce en unas figuras de interferencia muy nítidas, con abundantes isocromáticas.

La atacamita viene estrechamente asociada con crisocola, que aparece en cristales globulares fibrosorradiados con formas muy variadas, tanto en el seno de aquélla como en los espacios intergranulares. Probablemente la crisocola se ha formado por acción de fluidos ricos en sílice sobre compuestos primarios de cobre en una etapa tardía dentro de la zona de oxidación; en menor grado, parte de la crisocola puede derivarse de una alteración de la atacamita.

En las figuras 5 y 6 se ofrece un detalle del aspecto de estos cristales en lámina delgada.

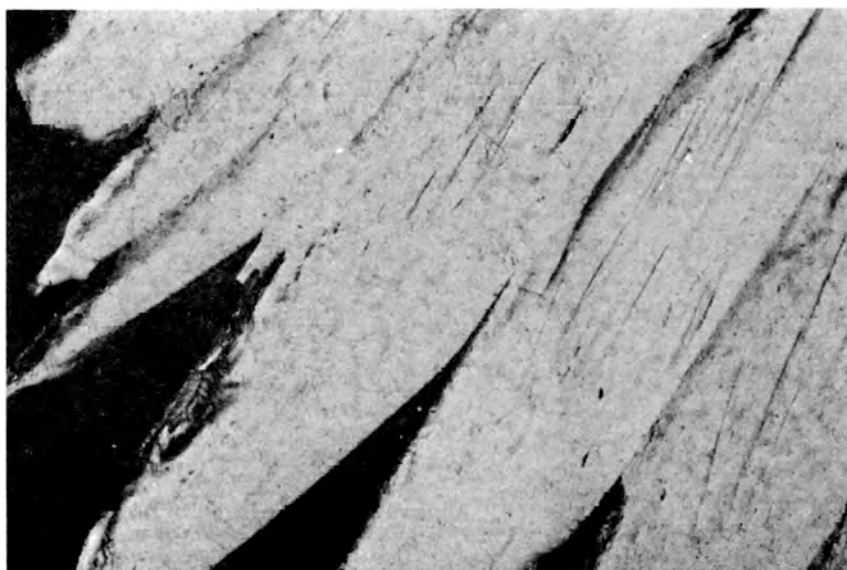


Fig. 5.— Cristales prismáticos de atacamita con exfoliación (010) patente. Luz transmitida, polarizadores cruzados, 20 x.



Fig. 6.— Cristales de atacamita con varios hábitos y orientaciones. En el centro, cristales globulares de crisocola. Luz transmitida, polarizadores cruzados, 27x.

BIBLIOGRAFIA

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (A.S.T.M.) (1975).— Selected X-Ray powder diffraction file. Philadelphia.
- BALL, M.C. y COULTARD, R.F. (1968).— *J. Chem. Soc., A(6)*, p. 1417.
- BORCHARDT, H.J. y DANIELS, F. (1957).— *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, p. 41.
- CAROBBI, G. (1971).— *Trattato di Mineralogia. Vol II. Uses*, Firenze.
- FEITKNECHT, W. y MAGET, K. (1949).— *Helv. Chim. Acta*, **32**, p. 1639.
- FREEMAN, E.S. y CARROL, B. (1958).— *J. Phys. Chem.*, **62**, p. 394.
- IVANOVA, V.P. (1961).— *Zap. Vses. Obshchestva*, **90**, p. 50. (C.A., 18455h. (1961).
- KOSTOV, I. (1968).— *Mineralogy*. Oliver & Boyd. Edinbrough.
- MATA, A.; AYCART, J.; GARCIA, O. y CANO, J.— *An. Soc. Esp. Fís. Quím.*, **63** (3), p. 331.
- PADMANABHAN, V.M. et al. (1960).— *J. Inorg. and Nuclear Chem.*, **12**, p. 356.
- PALACHE, C.; BERMAN, H. y FRONDEL, C. (1951).— *Danás System of Mineralogy. Vol. 1*. John Wiley & Sons. Inc. New York.

- RAMAMURTHY, P. y SECCO, E.A. (1969).— *Can. J. Chem.*, **47** (12), p. 2185.
- RAMAMURTHY, P. y SECCO, E.A. (1969).— *Can. J. Chem.*, **47** (20), p. 3915.
- SHARKEY, J.B. y LEWIN, S.C. (1972).— *Thermochim. Acta.*, **3** (3), p. 189, (C.A., 67518n. (1972)).
- WALTER-LEVY, L. y GOREAUD, M. (1971).— *Bull. Soc. Chim. France*, **2**, p. 444.
- WELLS, A.F. (1949).— *Acta Cryst.*, **2**, p. 175.
- WENDLANDT, W.W. (1961).— *J. Chem. Education*, **38**, p. 571.

(Recibido: Noviembre 1982)

CEOLITAS CALCOALCALINAS EN FRACTURAS TARDIAS DEL MANTO DE SALOBREÑA (MANTOS ALPUJARRIDES, CORDILLERA BÉTICA)

J.D. MARTIN RAMOS; J. de D. YAÑEZ; A. ACOSTA y E. SEBASTIAN

Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Granada y Sección de Mineralogía del Departamento de Investigaciones Geológicas (C.S.I.C.), Granada

RESUMEN

Se estudian unas asociaciones excelentes de ceolitas, procedentes de Jete (manto de Salobreña, Cordillera Bética, España). Los análisis efectuados por difracción de rayos X, muestran que las ceolitas estudiadas son de tipo *chabazita* y *estilbita sódica*. Se dan datos de análisis químico, contenido de las celdillas unidades en base a 72 oxígenos, ATD y TG. Los parámetros refinados de las celdillas son: *Estilbita*, $a = 13,683$ (2) Å, $c = 15,00$ (8) Å, $\beta = 129,1$ (1).; *Chabazita*, $a = b = 13,818$ (4) Å, $c = 15,00$ (8) Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Se estiman unas condiciones de formación de 60 a 75°C de temperatura y 50 bares de presión.

ABSTRACT

Beautiful assemblage of well-formed crystals of zeolites are found in Jete (Salobreña nape, Betic Range, Spain). Routine examination of x-ray diffractometer show that the studied zeolites are a pathers similar to *chabazite* and *sodium stilbite*. The refined parametres are: *stilbite*, $a = 13,683$ (2) Å, $c = 15,00$ (8) Å, $\beta = 129,1$ (1).; *chabazite*, $a = b = 13,818$ (4) Å, $c = 15,00$ (8) Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$. Three samples of the zeolites, selected to avoid as many impurities as possible, were separed manually to chemical, DTG and diffractometric analysis. The final separations contained more 99.5 per cent *chabazite* or *sodium stilbite*. The chemical analysis and content of the unit cell based on 72 oxigens are given. X-ray data are discussed. An upper formation temperature limit of 60 to 75°C under 50 b pressure are calculated.

INTRODUCCION

Las ceolitas son tectosilicatos que se caracterizan por tres hechos muy significativos que los diferencian claramente de otros grupos de minerales silicatos:

a) Poseen tetraedros TO_4 , donde T puede ser Al o Si, en proporciones que varían desde $Si/Al = 1$, hasta $Si/Al = 5$.

Estos tetraedros, denominados PBU (primary building units), pueden unirse entre sí para dar lugar a anillos sencillos formados por 4, 5, 6, 8, 10 ó 12 unidades TO_4 , que se denominan respectivamente S4R, S6R, S8R, S10R, S12R (S: single, R: rings). Las PBU pueden unirse también entre sí por dobles enlaces y dan lugar, en este caso, a anillos de 4, 6 y 8 dobles tetraedros, que forman unidades denominadas D4R, D6R y D8R, (D: double, R: rings). Igualmente los anillos pueden ser mixtos entre simples y dobles.

Estas agrupaciones de PBU se denominan generalmente con las siglas SBU (secondary building units). Además los PBU pueden unirse entre sí para dar lugar a formas más complicadas, de mayor simetría (LSP: larger symmetrical polyhedra), como el cuboctaedro (26-Hedron type I), el octaedro truncado (14-hedron type I), etc. (MUMPTON, 1977).

La clasificación más acertada de este grupo de minerales es la de BRECK (1974), que define siete tipos de ceolitas mediante el criterio de considerar los tipos de unidades SBU más frecuentes.

b) Las unidades SBU y LSP se unen a su vez entre sí para dar lugar a superestructuras tridimensionales, que dejan huecos importantes en el esqueleto cristalino, como se muestra en la figura 1.

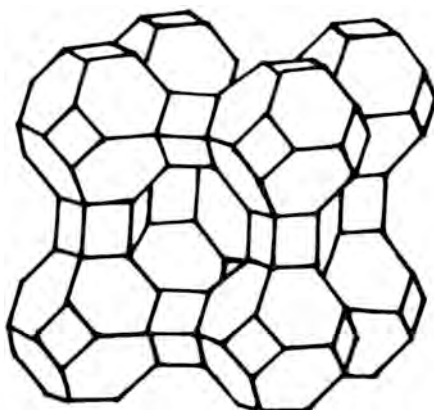
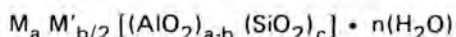


Fig. 1.— Superestructura típica de una ceolita. Las líneas conectan los centros de PBU. En este caso se representa un cubo-octaedro truncado unido a sus vecinos por D4R. Se trata de una ceolita artificial donde se aprecian muy bien los canales (MUMPTON, 1977).

Estos huecos, cuyos diámetros alcanzan valores situados entre 2 y 7.4 Å permiten la entrada de determinados compuestos químicos y elementos, particularmente agua, lo que determina una de las propiedades más llamativas de estos minerales: una alta capacidad de cambio y la posibilidad de actuar como filtros selectivos a niveles moleculares. La forma tan particular en que el agua se sitúa en las estructuras de los minerales, ha dado lugar a la denominación general de "agua ceolítica", para nombrarla cuando se encuentra en otras estructuras cristalinas, aunque no se trate de este grupo de minerales.

c) Las sustituciones de Si por Al en los PBU, dan lugar a una descompensación de la carga eléctrica del conjunto, que se neutraliza por la entrada de cationes alcalinos y alcalino-térreos, que pueden actuar como cationes de cambio.

No existe una fórmula general que permita diferenciar este grupo de minerales, ya que son muchos los tipos estructurales, aunque la composición química presenta un número bastante reducido de elementos, desde el punto de vista puramente cualitativo. De una forma muy general, se puede describir la composición de las ceolitas como:



donde:

M = cationes alcalinos	b/2 = núm. de cationes alcalinotérreos
M' = cationes alcalino térreos	c = núm. de tetraedros de SiO ₂
a = núm. de cationes alcalino	n = núm. de moléculas de agua ceolítica.

Ocasionalmente el ión férrico puede sustituir al Al en los TO₄. En total se conocen más de cuarenta estructuras de ceolitas diferentes y se han descrito aproximadamente cincuenta especies minerales. Además se han sintetizado en laboratorio más de cien ceolitas artificiales.

MATERIALES Y METODOS

Las ceolitas que estudiamos en este trabajo, proceden del manto de Salobreña (Cordillera Bética) y han cristalizado en fracturas muy tardías, formadas en etapas distensivas muy posteriores a la tectónica de apilamiento de mantos de corrimiento, típica de la región, ocurrida durante la orogenia alpina. La situación de los afloramientos se indica en la figura 2. Se hayan situados en las proximidades de Jete, al N de Almuñécar y arman en fracturas verticales y subverticales cuyas orientaciones respecto al polo norte magnético, pueden observarse en la figura 3.

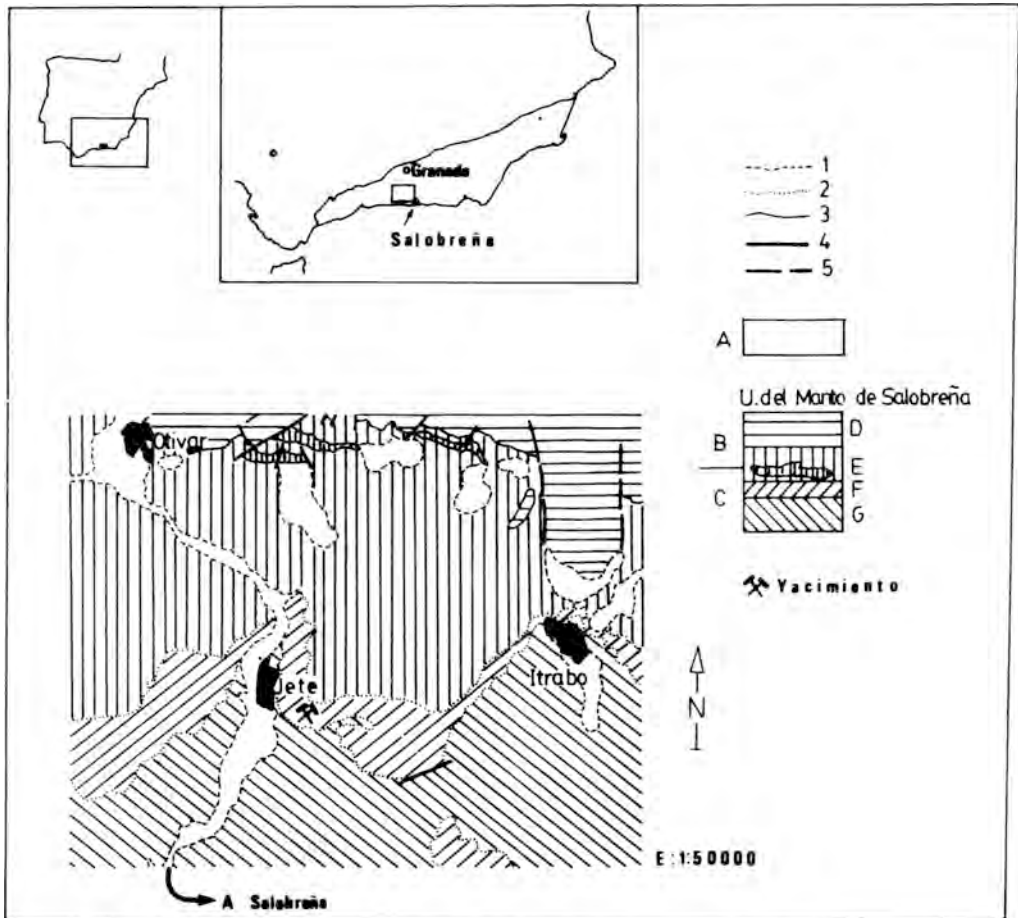


Fig. 2.— Cartografía geológica y situación de los afloramientos de ceolitas. 1: contacto discordante; 2: contacto concordante; 3: contacto mecánico; 4: falla; 5: falla supuesta. A: cuaternario; B: Trías; C: Paleozoico; D: mármoles; E: esquistos con *clorita* y *biotita* con mármoles intercalados; F: cuarcitas con *granate* y *estauroлита*; G: cuarcitas y cuarzosquistos con *estauroлита*. (GARCIA-DUEÑAS et al. 1981).

Se ha hallado tres tipos diferentes de ceolitas, las cuales tapizan las fracturas anteriormente indicadas junto con pocos cristales de calcita y cuarzo. También se detectan algunos minerales de arcilla de muy baja cristalinidad. Normalmente no aparecen juntos los tres tipos de ceolitas, aunque pueden ocasionalmente aparecer dos de ellas en íntimo contacto.

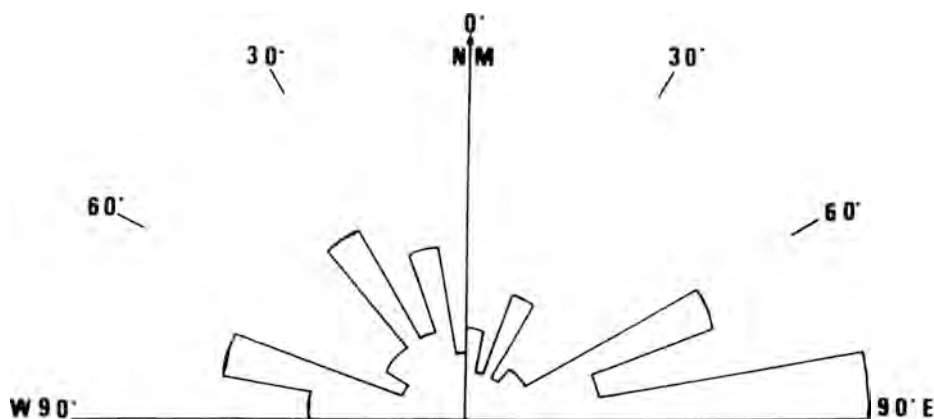


Fig. 3.— Diagrama de frecuencia de orientación de fracturas del manto de Salobreña, rellenas por ceolitas en las proximidades de Jete. Número de medidas efectuadas: cien.

El **primer tipo** aparece en forma de agregados fibroso-radiados, extendidos en forma paralela o ligeramente inclinada respecto a las superficies de fractura. Su aspecto es blanco y nacarado. Los cristales, considerados individualmente, pueden llegar a alcanzar los dos centímetros de longitud. (Véase fotografías 2 y 3).

El **segundo tipo** se presenta en forma de agregados de cristales equidimensionales de forma romboédrica, con ángulos entre aristas muy próximos a noventa grados, lo que les confiere un aspecto pseudocúbico. Su color es igualmente blanco, aunque el brillo es menos nacarado que el tipo anterior. El tamaño máximo de los cristales es de 13 mm de arista. (Véase fotografía 1).

El **tercer tipo** de ceolita estudiado es idéntico al anterior, pero se diferencia de aquél por un tono rosado, debido a un contenido de hierro férrico ligeramente mayor.

En la fotografía 4 aparecen asociados los tipos primero y segundo.

Los tres tipos de cristales señalados no aparecen normalmente en superficie, puesto que se alteran con mucha facilidad para dar lugar a un polvo blanquecino, compuesto de las mismas ceolitas, calcita, cuarzo y minerales de arcilla. Los únicos ejemplares de buena calidad encontrados se han obtenido en zanjas y terraplenes excavados recientemente.

Las muestras se han separado manualmente, previa molienda de las mismas a un tamaño de grano de aproximadamente 2 mm de diámetro, con el fin de obtener las fracciones tan limpias como fuera posible. Puede asegurarse que la separación de las ceolitas ha sido efectiva, en todos los casos, en casi un cien por cien.

La difracción de rayos X (método del polvo) se ha realizado en un difractor Philips PW 105, con radiación de Cu (con filtro de Ni). El análisis termogravimétrico se ha efectuado mediante un equipo Mettler TA 3000.

El análisis químico se ha realizado por doble disgregación ácida en cápsulas de teflón. La dilución de la sílice se ha conseguido aparte, mediante fusión con borax. Las determinaciones de los elementos se han efectuado mediante un espectrofotómetro de absorción atómica Unicam SP 1900, de doble haz. La sílice se ha determinado por gravimetría y el hierro ferroso por disgregación ácida en cápsula de grafito y volumetría con dicromato potásico. Las muestras fueron llevadas previamente a sequedad por calentamiento a 600°C.

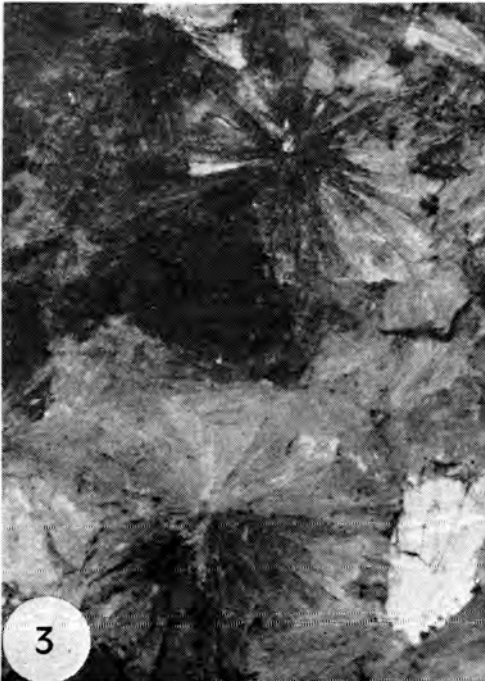


Foto 1.— Cristales de *chabazita*. La arista mayor del cristal central mide 5 mm.
Las demás fotografías tienen la misma escala.

Foto 2.— Cristales de *estibita*.

Foto 3.— Agregado radial de cristales de *estibita*.

Foto 4.— Asociación de cristales de *chabazita blanca* y *estibita*.

DIFRACCION DE RAYOS X

En la figura 4 se muestran los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para cada una de las tres variedades de zeolitas estudiadas. Se han identificado respectivamente como: J-1 (fibrosorradiada) (**estilbita**); J-2 (romboédrica blanca) (**chabazita**); J-3 (romboédrica rosada) (**chabazita**).

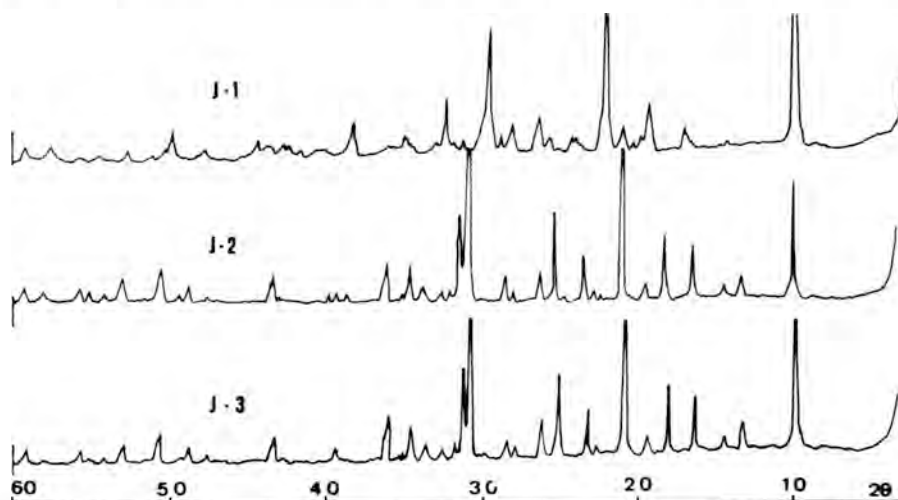


Fig. 4.— Diagramas de difracción de rayos x de las muestras J-1 (*estilbita*), J-2 (*chabazita blanca*) y J-3 (*chabazita rosada*). Radiación Cu k α .

En la tabla I se indican los valores de los espaciados, observados y calculados, para la **estilbita** (muestra J-1). También se señalan los índices de las reflexiones dadas por la ficha 18-1203 del JCPDS, correspondientes a este mineral, junto a los obtenidos mediante un programa de cálculo diseñado especialmente para este trabajo (MARTIN RAMOS, 1982), donde se tienen en cuenta las extinciones sistemáticas, ligadas a los grupos espaciales de cada cristal. Las diferencias que se observan entre las dos columnas de índices son bastante significativas.

También existen ciertas diferencias entre algunos valores de los espaciados calculados y los observados. Ello es debido a la baja simetría de la **estilbita** (C 2/m), que da lugar a excesivas coincidencias de reflexiones a partir de determinados valores del ángulo 2θ , por lo que los perfiles de los picos se desdibujan enormemente, dando lugar a medidas poco precisas de los espaciados, que puedan ser atribuidas fácilmente a unos u otros valores de **hkl**. Los parámetros de la celdilla se han calculado a partir del diagrama de polvo, mediante un programa de mínimos cuadrados y se han obtenido los siguientes valores:

$$a = 13.683(2) \text{ \AA}$$

$$b = 18.14 (1) \text{ \AA}$$

$$c = 11.300 (7) \text{ \AA}$$

$$\beta = 129.1 (1)^\circ$$

$$\text{Volumen celdilla} = 2177.23(2) \text{ \AA}^3$$

En la misma figura 4, pueden observarse además los difractogramas correspondientes a los dos tipos de **chabazita** (muestras J-2, J-3) encontrados. Las únicas diferencias que parecen observarse, pueden deberse fácilmente a dos grados de cristalinidad diferente. Ambos difractogramas proporcionan idénticos valores de espaciados y dan lugar a una secuencia de reflexiones típicas de un mineral de alta simetría (R3m). En la tabla 2 se indican los valores de

TABLA I. DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LA ESTILBITA. (MUESTRA J-1)

2θ	d(Obs)	I	hkl(JCPDS)	d(Cal)	hkl(Cal)
9.74	9.07(7)	100	001,020	9.0725	020
14	6.32(3)	2	$\bar{2}21, \bar{2}02$	6.3053	021
16.36	5.41(2)	2		5.4606	$\bar{2}21$
16.90	5.24(2)	5	$\bar{1}31$	5.2556	130
19.10	4.64(2)	12	$220, \bar{2}22$	4.6903	$\bar{2}22$
19.6	4.53(2)	4		4.5363	040
20.85	4.26(2)	6	$\bar{3}11, \bar{3}12$	4.2554	$\bar{3}11$
22	4.04(1)	75	041	4.0446	$\bar{1}32$
23.84	3.73(1)	5	$\bar{2}03$	3.7468	$\bar{2}03$
25	3.56(1)	1		3.5462	$\bar{3}31$
25.65	3.47(1)	4	$\bar{2}42$	3.4741	310
26.30	3.39(1)	8	$\bar{1}13, \bar{4}02$	3.3764	221
29.5	3.025(8)	50	$\bar{1}52, 330$	3.0549	330
31.2	2.864(7)	5	$\bar{2}43$	2.8640	$\bar{2}43$
32.3	2.769(6)	12	$\bar{3}14, \bar{3}51$	2.7690	$\bar{3}14, \bar{3}51$
33	2.712(6)	4	$\bar{4}04$	2.7067	311
34.65	2.587(5)	1		2.5745	$\bar{3}53$
35.10	2.554(5)	4	$222, \bar{4}41$	2.5497 y 2.5478	222 420
35.8	2.506(5)	1	170	2.4907	$331, \bar{1}53$
36.20	2.479(5)	2	071	2.4776	$\bar{5}33$
38.40	2.342(4)	8	$\bar{2}63$	2.3452	$\bar{4}44$
39.70	2.268(4)	2	072	2.2685	$\bar{5}31$
40.6	2.220(4)	3		2.2290	$\bar{3}54$
41.50	2.154(4)	2	$\bar{5}53$	2.1509	312
42.70	2.116(4)	3	024	2.1093	510
43.14	2.095(3)	3		2.1077	$\bar{2}05, \bar{3}35$
44.00	2.056(3)	2	$\bar{1}73$	2.0530	$\bar{2}25$
44.70	2.026(3)	5	$\bar{4}64$	2.0285	$\bar{5}51$
47.95	1.896(3)	4	380	1.8978	$\bar{3}55$
48.90	1.870(3)	1	$\bar{4}06, 054$	1.8761	$\bar{5}55$
50.1	1.819(3)	7	$\bar{6}06$	1.8188	402
56.20	1.635(2)	1	045	1.6359	045, 551
57.90	1.591(2)	3	$\bar{4}66$	1.5917	353
59.60	1.550(2)	4	$\bar{5}37$	1.5575	512

La cifra situada entre paréntesis en la columna segunda marca el error máximo de la cifra situada a su izquierda.

TABLA II. DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LA CHABAZITA (J-2)

hkl	d(cal)	d(obs)
101	9.3549	9.38(8)
110	6.9094	6.92(4)
021	5.5578	5.56(3)
003	5.0000	5.00(2)
202	4.6774	4.67(2)
211	4.3306	4.31(2)
113	4.0506	4.04(1)
300	3.9891	3.98(1)
122	3.8733	3.86(1)
104	3.5784	3.57(1)
220	3.4547	3.44(1)
131	3.2408	3.241(9)
024	3.1776	3.173(8)
303	3.1183	
401	2.9340	2.936(7)
214	2.8869	2.887(7)
223	2.8422	2.838(7)
042	2.7789	2.762(6)
205	2.6818	2.677(6)
410	2.6115	2.600(6)
125	2.5001	2.499(5)
006	2.500	2.499(5)
116	2.3508	2.348(4)
330	2.3031	2.302(4)
502	2.2802	2.279(4)
045, 306, 107	2.1184	2.116(3)
333	2.0919	2.088(3)
520	1.9163	1.912(3)
505	1.8710	1.870(3)
018	1.8524	1.847(3)
137	1.8003	1.802(2)
523	1.7894	1.786(2)
612	1.7733	1.773(2)
440	1.7273	1.723(2)
327	1.6892	1.688(2)
009	1.6667	1.661(2)
345	1.6452	1.641(2)
164	1.6410	1.641(2)
550	1.3819	1.376(1)
348	1.3573	1.354(1)
642	1.3503	1.354(1)
339	1.3502	1.354(1)

La cifras entre paréntesis en la columna tercera indican el error máximo del dígito situado a su izquierda.

$d(hkl)$ calculados y observados para cada reflexión hkl . Los valores obtenidos para la celdilla de la muestra J-2 (**chabazita blanca**) son:

$$a = b = 13.818(4) \text{ \AA}$$

$$c = 15.00(8) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$$

$$\text{Volumen celdilla} = 2480.60(9) \text{ \AA}^3$$

En este caso, como en el anterior, la cifra situada entre paréntesis, a la derecha del número calculado, señala la desviación típica de la última cifra significativa.

Hay que indicar además que los difractogramas correspondientes a las muestras J-2 y J-3, además de ser idénticos entre sí y corresponder ambos al término **chabazita**, son muy parecidos al término sódico de la serie: **herschelita**. La identidad es tal, que los coeficientes de correlación lineal calculados para asignar los difractogramas a una y otra especie son en todo caso muy próximos a la unidad, como se indica en la tabla III.

TABLA III. COEFICIENTES DE CORRELACION LINEAL PARA LA DETERMINACION DE LA CHABAZITA POR DIFRACCION DE RAYOS X

		Chabazita		Herschelita		Experimental	
		d(cal)	I(cal)	d(cal)	I(cal)	d(obs)	I(obs)
Chabaz.	d(cal)			1.000		0.998	
	I(cal)				0.981		0.955
Hersch	d(cal)	1.000				0.998	
	I(cal)		0.981				0.923
Exp.	d(obs)	0.998		0.998			
	I(obs)		0.955		0.923		

Ello nos demuestra la imposibilidad de identificar el término de la serie **chabazita-herschelita** por el método del polvo en difracción de rayos-X. La causa parece bien clara: por una parte los espaciados no deben variar prácticamente nada debido a la rigidez del esqueleto formado por los PBU (cuyos LSP son de tipo 20-hedron, con tres tipos de canales, SBU de tipo D6R y secuencia de apilamiento de tipo ABCABC..., BRECK, 1974). Las distintas interatómicas, así como los ángulos de los enlaces, no deben sufrir ninguna variación cuando se sustituyan cationes de Na y Ca (o incluso K y Mg) dentro de los grandes huecos de la estructura, cuyas dimensiones son de $3.7 \times 4.2 \text{ \AA}^2$ de sección.

Por otra parte, el número de electrones de dos iones de Na^+ es similar al de un Ca^{2+} , por lo que la sustitución mutua en posiciones equivalentes de la estructura de la **chabazita**, no da lugar a diferencias apreciables de la densidad electrónica media del hueco, susceptibles de provocar diferencias de intensidades en los diagramas de difracción de polvo. En general, debido a la alta movilidad de que pueden gozar estos cationes, así como a su relativamente alta densidad de carga, las posiciones atómicas suelen distribuirse ordenadamente, de tal forma que en el caso del término **chabazita s. str.**, los iones calcio se sitúan ordenadamente a

lo largo de canales, de tal forma que alternan con huecos en una secuencia muy regular. En el caso del término herschelita, como existen dos iones sodio por cada uno de calcio, no se producirá esta alternancia con huecos de la chabazita, sino que los iones de sodio se distribuyen correlativa y homogéneamente. En los términos intermedios de la serie no pueden existir estas secuencias tan perfectas (catión-hueco-catión..., o, catión-catión) y se producen desórdenes que dan lugar a una "densidad electrónica media" del hueco que resulta ser del todo incapaz de dar lugar a modificaciones de las intensidades de las reflexiones en el método del polvo, pero perfectamente susceptibles de ser estudiadas por otras técnicas.

ANALISIS QUIMICO

Los resultados obtenidos para las tres muestras estudiadas, se indican en la tabla IV. Las tres primeras columnas se refieren a las muestras deshidratadas a 600°C y las siguientes se han recalculado a peso total, incluida el agua ceolítica.

La tabla V se refiere a los átomos correspondientes a las fórmulas mineralógicas, en base a 72 oxígenos estructurales (no ceolíticos). Se incluyen además el análisis de una **chabazita** extremadamente rica en sodio, con el fin de comparar los resultados.

La tabla VI es un "test" de contingencia, donde se muestran relaciones entre datos cristalográficos de las ceolitas estudiadas. Resulta llamativa, por ejemplo, la relación entre sustituciones de Si por Al y número de cargas de los cationes de los huecos. Además puede apreciarse cómo los términos más silíceos son más ricos en Ca que los más aluminicos, que son a su vez más ricos en Na. En la tabla V se aprecia igualmente el mayor contenido en hierro de la **chabazita** rosada (J-3) respecto de la blanca (J-2).

TABLA IV. ANALISIS QUIMICO

	J-1	J-2	J-3	J-1	J-2	J-3
SiO ₂	69.73	66.40	67.39	57.84	53.59	53.17
Al ₂ O ₃	19.45	22.35	21.56	16.14	18.04	17.01
Fe ₂ O ₃	0.03	0.03	0.06	0.02	0.02	0.05
FeO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.27	0.60	0.61	0.22	0.48	0.48
CaO	9.02	9.00	8.68	7.48	7.26	6.85
Na ₂ O	1.07	0.37	0.59	0.89	0.30	0.47
K ₂ O	0.10	1.10	0.91	0.08	0.89	0.72
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
H ₂ O	0.00	0.00	0.00	17.00	19.27	21.05
Total	99.69	99.87	99.82	99.69	99.87	99.82

**TABLA V. NUMERO DE ATOMOS POR FORMULA
(BASE: 72 OXIGENOS ESTRUCTURALES NO CEOLITICOS)**

	J-1	J-2	J-3	A
Si	27.129	25.990	26.320	28.53
Al	8.922	10.311	9.923	7.39
Fe (férrico)	0.007	0.007	0.019	0.05
Fe (ferroso)	0.004	0.004	0.004	0.01
Mg	0.154	0.347	0.354	0.56
Ca	3.759	3.772	3.633	0.58
Na	0.809	0.282	0.451	4.91
K	0.479	0.551	0.455	0.38
<hr/>				
H ₂ O	26.804	31.190	34.790	30.31
<hr/>				
Si + Al + Fe ^{III}	36.058	36.308	36.262	35.97
Si/Al + Fe ^{III}	3.038	2.519	2.647	3.83
Al + Fe ^{III}	8.299	10.318	9.942	7.44

A = Chabazita muy sódica de Barstow (GUDE et al., 1966)

ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO

En la figura 5 se observan las curvas de ATG y DTG correspondientes a las muestras J-1, J-2 y J-3 respectivamente. Todas ellas son muy semejantes y aunque las pérdidas de peso, correspondientes a la pérdida de agua, es muy constante hasta los 450°C, pueden observarse, en las curvas de DTG, dos tipos de agua ceolítica retenidas con energías ligeramente diferentes.

DISCUSION

Las ceolitas estudiadas han resultado ser muy típicas dentro de sus respectivos grupos. Así la tabla VII, muestra los valores de sustitución tetraédrica que definen en forma prioritaria las principales especies de ceolitas. Resulta llamativo, dentro del capítulo de composición química, el alto contenido de potasio de las **chabazitas**, frente al sodio, lo que resulta atípico dentro de esta especie (HAY, 1977). Este efecto es menos espectacular en el caso de la **estilbita**.

Las ceolitas más comunes, se forman por acción del agua de los poros de las rocas sobre algunos silicatos sólidos en algunos de los siguientes medios: a) lagos salinos y alcalinos; b) sedimentos marinos profundos; c) sistemas hidrológico libre; d) suelos salinos y alcalinos; e) zonas de alteración hidrotermal; y f) zonas de diagénesis y metamorfismo de bajo grado.

TABLA VI. SIGNOS DE LAS CORRELACIONES LINEALES ENTRE ALGUNOS ASPECTOS CRISTALOQUIMICOS DE LAS CEOLITAS DE LA TABLA V

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
A													
B													
C	-	+											
D	+	-											
E	-	+											
F	0	0	0	0	0								
G			+	-	+	0							
H			-	+	-	0							
I			+	-	+	0							
J	-	+				0	+	-	+				
K	-	+	+	-	0	+	+	-	+	+			
L	0	0	-	0	0	-	0	0	0		0		
M	+	-				0	-	+	-		-	0	

A = Si. B = Al. C = Ca. D = Na. E = K. F = H₂O. G = Si + Al + Fe

H = Si/Al + Fe^{III}. I = Al + Fe^{III}. J = Carga de la estructura, excluidos Al, Fe^{III} y Si. K = H₂O/Núm. de cationes excluidos Si, Al y Fe. L = H₂O/J. M = Na + K. (+) = correlación positiva. (-) = correlación negativa. 0 = falta de correlación lineal.

TABLA VII. VARIACION DE LOS VALORES DE Si/Al + Fe EN CHABAZITAS Y ESTIBITAS

	Si/Al + Fe ^{III}	J-1	J-2	J-3
Chabazita	1.7 a 3.8		2.519	2.647
Estilbita (Heulandita)	2.9 a 4.0	3.038		

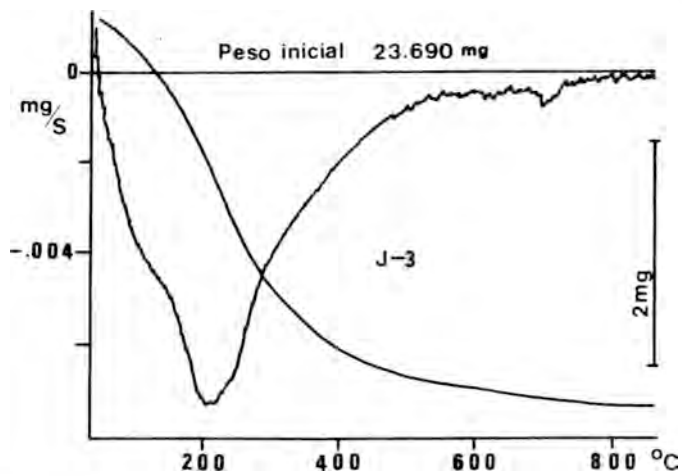
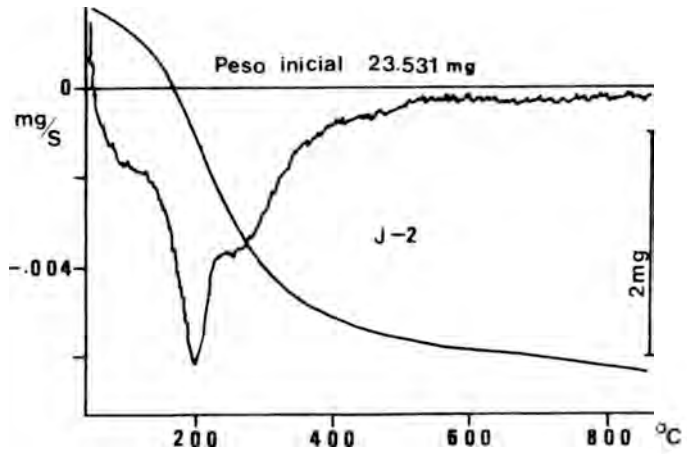
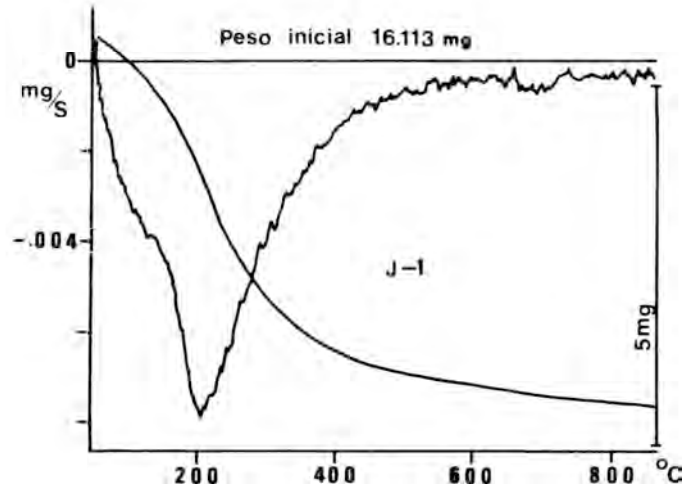


Fig. 5.— Diagramas de ATD y DGT de la *estibita* (J-1); de la *chabazita* (J-2) y de la *chabazita rosada* (J-3).

En todos los medios señalados se observan, de una forma más o menos rigurosa, tres zonas diferentes constituidas (de fuera al centro de la cuenca, o bien, de zonas más superficiales a profundas, en su caso) por:

Zona A: ceolitas ricas en álcalis (excluida **analcima**).

Zona B: ceolitas de tipo **analcima** o **heulandita**.

Zona C: feldespatos. (HAY, 1977).

El caso que nos ocupa, si liga al tipo c (sistema hidrológico libre), dentro de las zona A y/o B. Según HAY (1977), las ceolitas se producen en estos casos, por la acción del agua de lluvia meteórica, descendente de los materiales silicatados que encuentre a su paso. Estas reacciones pueden tener lugar a profundidades de unos 500 m. En ocasiones, la naturaleza de las ceolitas depende casi exclusivamente de la naturaleza del agua, especialmente en su composición en alcalinos. La existencia conjunta de dos tipos de ceolitas puede deberse precisamente a variaciones en el tiempo de la composición de este agua descendente, pero también a la contaminación con los alcalinos presentes en los silicatos sólidos e incluso a mezclas con agua de otra procedencia. A este respecto, no debemos olvidar la importancia, de tipo cuantitativo y cualitativo, de las aguas mineralizadas de la región en épocas pretéritas y actuales.

En cuanto a las condiciones de presión y temperatura a las que se han podido formar estas ceolitas, puede asegurarse que no han sido muy rígidas. Si tenemos en cuenta las experiencias de LIOU (1971) (Figura 6) y considerando la profundidad de 500 m, de acuerdo con HAY (1977), debemos esperar que la temperatura máxima de formación no superó los 60 a 75°C. Esta afirmación puede corroborarse por el hecho de haberse hallado mineralizaciones de **laumontita** (SEKI et al., 1969), formadas a muy baja presión y a temperaturas de 75(5)°C, lo que permite extropolar la curva de LIOU hacia presiones del orden de 50 bares, como las que nos ocupan.

Por último indicaremos que es la primera vez que se citó la presencia de estas ceolitas en el ámbito de la Cordillera Bética.

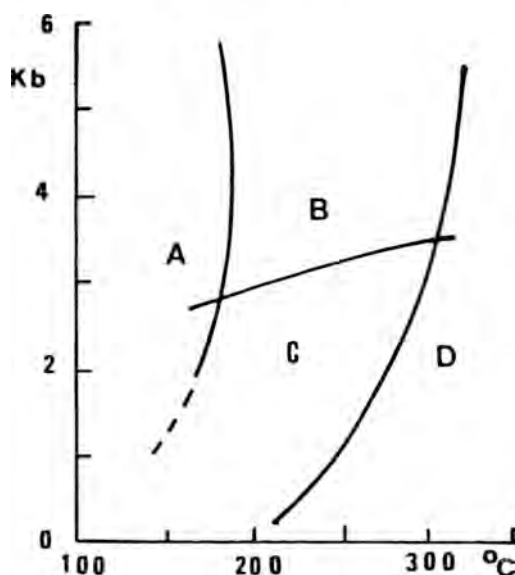


Fig. 6.— Diagrama de estabilidad P (fluidos) T para reacciones experimentales de: A) *estilbita*; B) *lawsonita*; C) *laumontita* y D) *walrakita* (LIOU, 1971).

BIBLIOGRAFIA

- BRECK, D.R. (1974).— Zeolites Molecular Sieves. Wiley —Intersciences, New York, 771 p.
- GARCIA-DUEÑAS, V.; AVIDAD, J.; ALDAYA, F. y TORRES-ROLDAN.— Mapa geológico de España 1:50.000. Inst. Geol. Min. España. Hoja 1055. Motril.
- GUDE, A.J. and SHEPPARD, R.A. (1964).— Silica-rich chabazite from the Barstow formation, San Bernardino County, Southern California. **Am. Min.**, **51**, 909-915.
- HAY, R.L. (1977).— Geology of zeolites in sedimentary rocks. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. **Min. Soc. Am. Short Course Notes**, **4**, 53-63.
- LIOU, J.G. (1971).— Stilbite— laumontite equilibrium. **Contrib. Mineral. Petrol.**, **31**, 171-177.
- MARTIN RAMOS, J.D. (1982).— Un programa "basic" para la interpretación de diagramas de polvo. **Dep. Crist. Min.** Universidad de Granada.
- MUMPTON, F.A. (1977).— Natural Zeolites. Mineralogy and Geology of Natural Zeolites. **Min. Soc. Am. Short Course Notes**, **4**, 1-15.
- SEKI, Y.; ONUKI, H.; OKUMARA, K. and TAKASHIMA, I. (1969).— Zeolites distribution in the katayama geothermal area of Japan. **J. Geol. Geogr.**, **40**, 63-79.

(Recibido: Noviembre 1982)

ESTUDIO DE LAS INCLUSIONES FLUIDAS EN LOS FILONES WOLFRA- MIFEROS DE TRUJILLO (CACERES, ESPAÑA)

J. GUIJARRO y M.A. HOYOS

Departamento de Geología y Geoquímica (Universidad Autónoma), Madrid.

J. CASAS

Instituto de Edafología y Biología Vegetal (C.S.I.C.), Madrid

RESUMEN

Existen dos generaciones de inclusiones fluidas primarias en el cuarzo de los filones wolframíferos de Trujillo. Una primera generación con tamaños de 1 μm a 10 μm y otra segunda generación entre 50 μm y 100 μm . La temperatura de homogeneización para ambas generaciones de inclusiones oscila entre 230°C y 280°C, siendo el valor más frecuente de 260°C. Para las inclusiones fluidas secundarias la temperatura de homogeneización oscila entre 175°C y 180°C.

ABSTRACT

There are two generations of primary fluid inclusions in the quartz of wolframitic veins in Trujillo, the first generation having grain size from 1 μm to 10 μm and the second one from 50 μm to 100 μm . The homogenization temperature for both generations ranges from 230°C to 280°C with more common value of 260°C. The homogenization temperature of secondary fluid inclusions ranges between 175°C and 180°C.

INTRODUCCION

El estudio de las inclusiones fluidas es utilizado para obtener las variaciones de la temperatura de cristalización: a) en el espacio: variación de la temperatura a lo largo y a lo ancho del filón obteniendo diferentes temperaturas en el relleno. b) en el tiempo: cuando la misma roca varía la temperatura de cristalización de un mineral con respecto a otro según su orden de cristalización (BARTHOLOME, 1966).

Las lagunas en los cristales y sus inclusiones fluidas se utilizan como testigos de la génesis de los cristales teniendo la superficie total de las paredes de dichas lagunas que muchas veces aventajan al desarrollo de las caras externas del cristal (DEICHA, 1955).

Existe gran variedad de inclusiones tanto por su tamaño como por su forma, así como por su naturaleza y las proporciones de su relleno. Lo más frecuente en los minerales y sobre todo en los hidrotermales, es que estén rellenos de una fase líquida donde se agita una burbuja gaseosa, otras veces se observa en las cavidades 1 o varios cristales pequeños a las que llamamos inclusiones sólidas (Daughter - crystal, según Roedder o cristal prisionero según Yermakov). Otras veces están desprovistas de gas o de líquido y otras veces están rellenas de dos fases líquidas. DEICHA (1955), hace una clasificación atendiendo a los criterios anteriores expuestos.

Tipo I.— Inclusiones con gas a baja presión. Son monofásicas en las condiciones normales de observación, así como bajo el efecto de un ligero calentamiento.

Tipo II.— Inclusiones acuosas con burbujas. Son bifásicas en condiciones normales de observación y lo mismo cuando se les somete a un ligero calentamiento.

Tipo III.— Inclusiones trifásicas. Existen en condiciones ordinarias de observación, o aparecen por enfriamiento (cristal, líquido, gas).

En particular BARTHOLOME (1966) y DEICHA (1955) dan una clasificación desde el punto de vista genético de las inclusiones fluidas:

Inclusiones primarias.— Se forman durante el crecimiento del cristal o resultan del aprisionamiento de solución madre en las cavidades que se desarrollan en el transcurso de la cristalización. Para su formación es suficiente una minúscula burbuja gaseosa, un grano de mineral vecino, o una circulación irregular de la solución para que el crecimiento del cristal sea local y temporalmente inhibido, siendo ésta la condición necesaria y suficiente para la formación de una inclusión primaria.

Inclusiones secundarias.— DEICHA (1955) ha observado además que la corrosión natural de los minerales, las líneas de exfoliación y los planos de fractura mecánica producen cavidades capaces de aprisionar después de la obliteración los líquidos y los gases. BARTHOLOME (1966) habla de las inclusiones fluidas que se originan cuando los fragmentos de un cristal roto se sueldan de nuevo y aprisionan los gases o los líquidos posteriores al crecimiento del cristal. En estos casos tendremos inclusiones secundarias.

YERMAKOV (1961) distingue desde el punto de vista genético unas inclusiones pseudosecundarias formadas después del cristal que las rodea pero antes de que el crecimiento total del cristal haya cesado.

La interpretación geológica de las inclusiones fluidas exige la distinción entre primarias y secundarias, así como el hecho de que la inclusión haya constituido después de su formación un sistema cerrado en el sentido termodinámico. Para la distinción entre primarias y secundarias hemos de fijarnos en sus diferencias en cuanto a: repartición, dimensiones, morfología y naturaleza del relleno. Las inclusiones secundarias suelen darse a lo largo de líneas de exfoliación y de fracturas, esto indicará un origen mecánico de las cavidades que encierran restos de fluidos extraños a la génesis del cristal. Las dimensiones de las inclusiones secundarias se encuentran determinadas por el desvío inicial de dos parejas de fractura donde se hallan alojadas y varían enormemente según esta determinación. En cuanto a la morfología de las cavidades son de lo más caprichosas; sin embargo las cavidades limitadas por paredes curvas muestran una orientación cristalográfica con unos alargamientos siguiendo direcciones privilegiadas. Otras acusan aplastamiento paralelo a un plano, encontrándose limitadas por las caras planas del interior. Existen cavidades isodiamétricas con formas geométricas claramente reconocibles, en ciertos casos estas caras planas limitan enteramente la cavidad, que presentan entonces una facies cristalográfica simple o resulta de la combinación de varias formas (cristal negativo). Estos cristales negativos han retenido la atención para el estudio preferente de las inclusiones de formas extrañas.

En cuanto al contenido del relleno, por una combinación de métodos analíticos se han determinado las fases más frecuentes en las cavidades de los cristales naturales:

a) Fase gaseosa, constituida generalmente por vapor de agua y anhídrido carbónico en proporción variable, siendo la presencia de los demás gases muy escasa.

b) Fases líquidas, suelen tener una solución acuosa conteniendo sobre todo cloruro sódico con cantidades menos importantes de Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} y CO_3H^- . La concentración de todos ellos puede variar desde 0 hasta la saturación.

c) Fase vítrea o materia desordenada.

d) Fase cristalina con cloruro sódico, cloruro potásico, cuarzo y numerosas especies cristalinas.

Uno de los parámetros más significativos en cuanto al contenido de las cavidades es la densidad media de los materiales incluidos; esta densidad varía desde la de un gas a muy baja presión hasta la de un vidrio, existiendo todas las intermedias. Según DEICHA (1955), la densidad de las inclusiones varía de un punto a otro dentro del mismo cristal. Por otra parte indica que la asociación de fases gaseosas, líquidas y sólidas en el seno de la corteza terrestre es frecuentemente tan ínfima que se corre el riesgo de que pase desapercibida en el examen microscópico. Este autor observa que las cavidades existentes en un material determinado constituyen un elemento característico o, en otras palabras, del mismo modo que una roca cristalina puede ser de grano fino, medio o grueso, una ganga de cuarzo puede tener inclusiones pequeñas, medias o grandes. DEICHA (1970) ha realizado la clasificación siguiente:

Inclusiones		Tamaños
Submicroscópicas		inferiores a 1 μ
Microscópicas	pequeñas	de 1 μ a 10 μ
	medias	de 10 μ a 100 μ
	grandes	de 0,1 mm. a 1 mm.
Macroscópicas		superior a 1 mm.

Otro factor importante durante el estudio de las inclusiones fluidas es su abundancia, a este respecto la distancia media entre las inclusiones suministra un criterio de su frecuencia y la clasificación siguiente precisa este factor (DEICHA, 1970).

Inclusiones	Distancia
juntas	a menos de 1 μ
abundantes	de 1 μ a 10 μ
frecuentes	de 10 μ a 100 μ
raras	de 0,1 mm. a 1 mm.
aisladas	a más de 1 mm.

Recordamos que la búsqueda de testigos directos de los fluidos mineralizadores ha sido un elemento esencial del estudio de las gangas de los yacimientos filonianos y que los numerosísimos resultados así obtenidos suministran actualmente las bases de la termometría y de la barometría metalogénicas. El muestreo mínimo requerido depende del tamaño y de la abundancia de las inclusiones, en particular para las inclusiones microscópicas, un fragmento del orden de 1 gr, constituye ya una dosis de ensayo significativo.

En los últimos años se han efectuado estudios muy minuciosos sobre las inclusiones fluidas: GUILHAUMON, DAMELINCOURT, TOURAY, y TOURET, (1980) efectúan el análisis de las mismas por espectrografía Raman y aplican su estudio a diversos campos, como la Petrología Sedimentaria (Correlación de series). Otros como CLO-CCHIATTI (1977) en el estudio de inclusiones vítreas de rocas volcánicas efectúa el análisis de las mismas por Microsonda Electrónica, encontrando que el análisis de las inclusiones vítreas en distintos minerales de la roca estudiada es el mismo, por tanto concluye que dicho análisis nos permitiría conocer la composición del magma inicial.

DATOS EXPERIMENTALES DE LAS INCLUSIONES FLUIDAS EN LOS FILONES DE TRUJILLO

Al N del plutón adamellítico de Trujillo existen una serie de filones dispuestos en abanico con direcciones de N-35°E a N-35°W y buzamientos subverticales, siempre intra-plutónicos sin pasar a las pizarras metamórficas y que constituyeron en épocas anteriores pequeñas explotaciones wolframíferas (fig. 1 y 2).

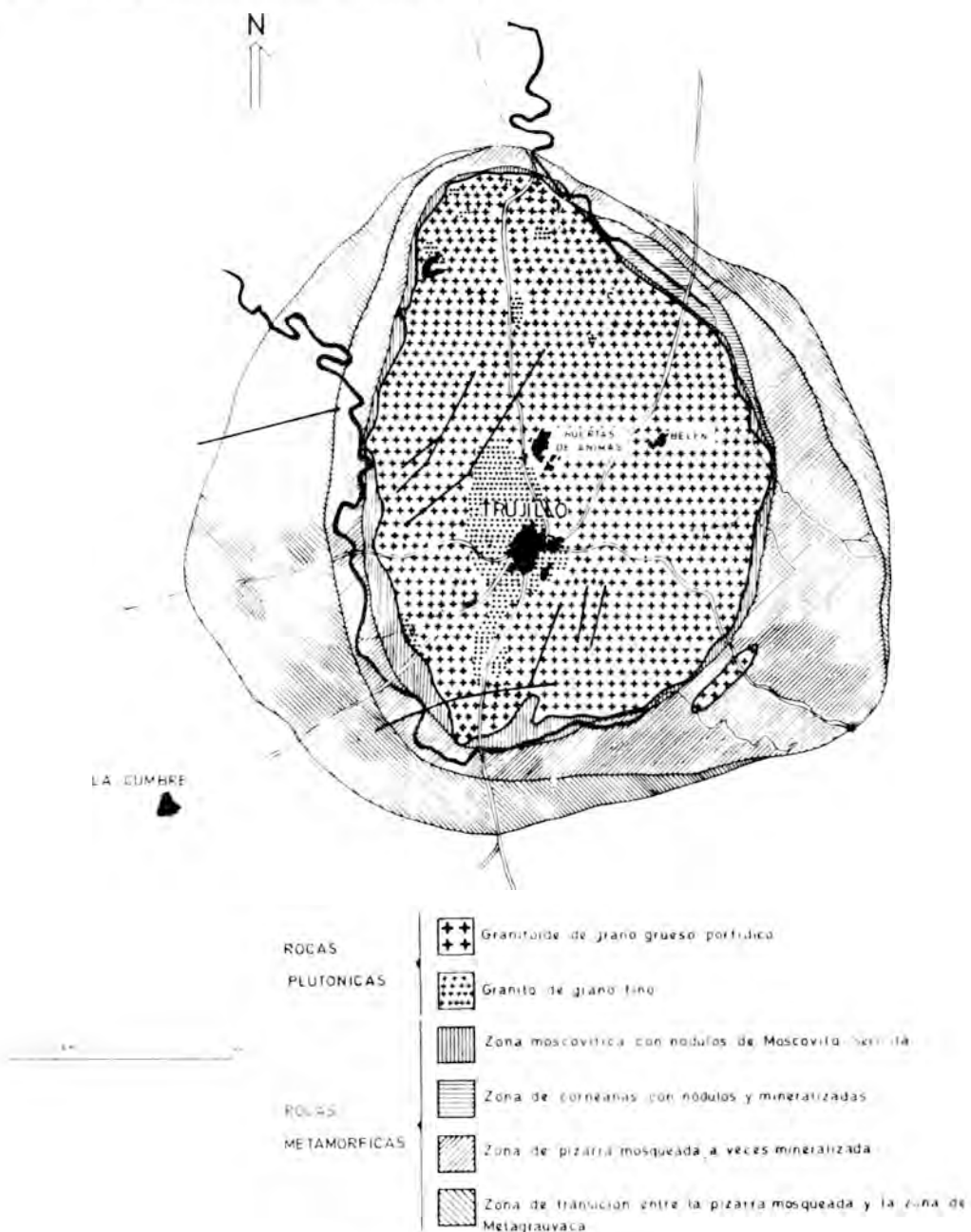


Fig. 1.— Mapa geológico de Trujillo.

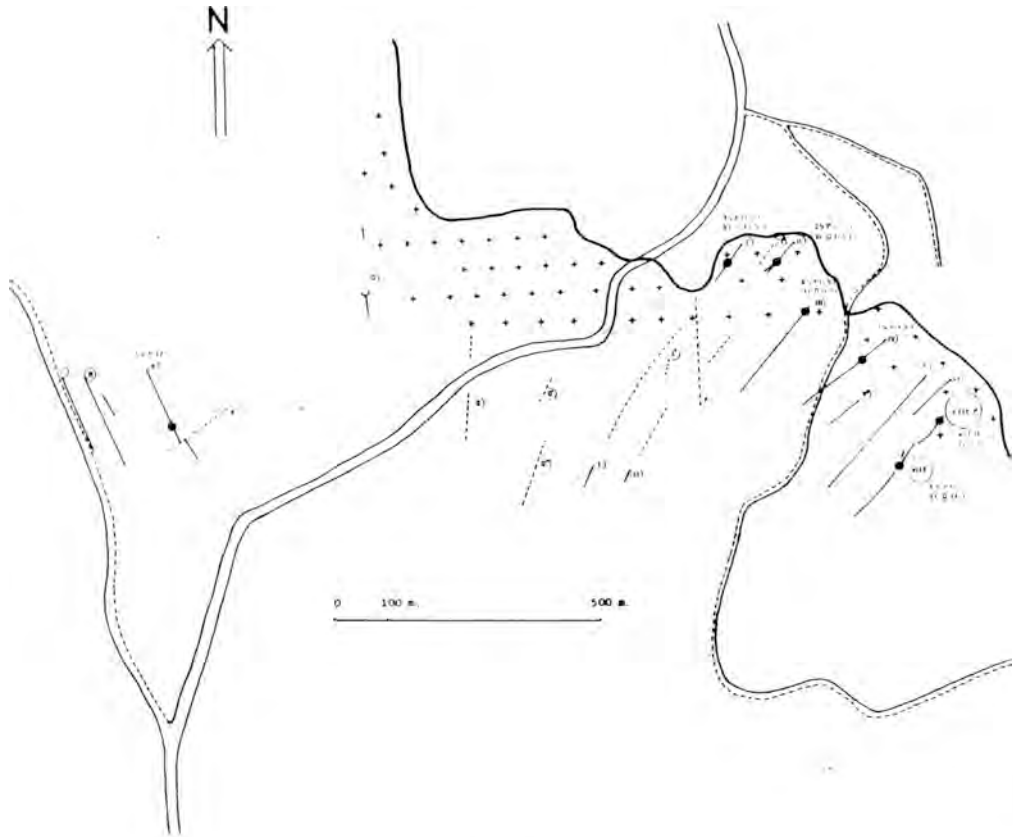


Fig. 2.— Situación de los filones.




La paragénesis tipo está constituida por los siguientes componentes mineralógicos por orden de cristalización: casiterita (ausente-indicios), wolframita (ausente 48 por ciento), pirrotina (indicios 1 por ciento), calcopirita (indicios 8 por ciento), esfalerita (ausente 21 por ciento), estannina (ausente 2 por ciento), cubanita (ausente-indicios), molibdenita (ausente-indicios), bismuto nativo (ausente-indicios), bismutinita (ausente-indicios), eschpachita (ausente-indicios), arsenopirita (15-73 por ciento), tenantita (ausente-indicios), marcasita (ausente-indicios), pirita (3-73 por ciento), goethita (ausente-indicios), covellina (ausente 5 por ciento), escorodita (ausente 5 por ciento). Estos constituyentes varían de unos filones a otros tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo (GUIJARRO, 1982).

Se han estudiado, mediante un microscopio petrográfico Orthoplan Leitz de luz transmitida, las inclusiones fluidas contenidas en las láminas delgadas preparadas convenientemente a partir de muestras de cuarzo procedentes de los diferentes filones de Trujillo; las láminas delgadas fueron inicialmente colocadas en el horno de una platina caliente modelo Leitz 234 montada sobre dicho microscopio.

Previamente se ha intentado seleccionar aquellas inclusiones que, por sus características, nos han parecido primarias, haciendo algunas medidas también sobre las que nos han parecido secundarias y observando la diferencia entre temperatura de homogeneización. También se ha procurado que las cavidades contengan a la vez inclusiones fluidas y gas en las que haya un cierto movimiento de la burbuja.

En las diferentes tablas que se presentan en las Figuras 3 a 9, se han expresado primero el número de inclusiones observadas en una superficie determinada, calculando la distancia media entre ellas para establecer su frecuencia; sin embargo, este dato no corresponde necesariamente a la densidad media de las inclusiones, pues la distribución espacial es caprichosa, existiendo zonas en el mismo cristal donde son muy escasas y otras zonas donde son muy abundantes. A continuación se incluye también la superficie media de esas inclusiones, la relación burbuja (gas)/inclusión, la intensidad del movimiento, rápido o lento (dentro de estos dos movimientos se ha expresado con una, dos o tres cruces su mayor o menor movilidad), la forma de las inclusiones y la temperatura de homogeneización, determinadas sin tener en cuenta la variación de presión.

CUARZO-FILÓN I- (Trujillo)

ZONA	NUMERO INCLUSIONES	SUPERFICIE TOTAL	DISTANCIA MEDIA	SUPERFICIE MEDIA μ^2	RELACION Burb/Inclu	MOVIMIENTO		TEMPERATURA Homogenizada	FORMA
						RAPIDO	LENTO		
1	1	5 m m ²	> 1 mm	60	1/15		+	247°	
	1								
2	1	7 m m ²	> 1 mm	95	1/25		+ +	249°	
	1								
3	18	0.8 m m ²	10 μ	4	1/10	+ +		252°	
	18								

CUARZO - FILÓN II- (Trujillo)





ZONA	NUMERO INCLUSIONES	SUPERFICIE TOTAL	DISTANCIA MEDIA	SUPERFICIE MEDIA μ^2	RELACION Burb/Inclu	MOVIMIENTO		TEMPERATURA Homogenizada	FORMA					
						RAPIDO	LENTO							
1	1	7 m m ²	> 1 mm	70	1/15		+	247°						
	1													
Alineadas	42	6 m m ²	10 μ	3	1/5		+ +	251°						
	5									60	1/10	+ +	258°	
	2									90	1/20	+ + +	248°	

Fig. 3.— Tabla de las inclusiones fluidas en los filones I y II.

También se han realizado histogramas representando la superficie media de las inclusiones frente al número de las mismas, finalmente se han sacado conclusiones a partir de los datos obtenidos.

CUARZO - FILÓN III - (Trujillo)

ZONA	NUMERO INCLUSIONES	SUPERFICIE TOTAL	DISTANCIA MEDIA	SUPERFICIE MEDIA μ^2	RELACION Burb/Inclu	MOVIMIENTO		TEMPERATURA Homogenizada	FORMA
						RAPIDO	LENTO		
1	26	10 mm ²	12 μ						
	10			5	1/20	+		250°	
	3			20	1/10, 1/12		+	238°	
	9			40	1/10, 1/15		+	248°	
	3			90	1/15, 1/20		+	258°	
	1			120	1/20		+	264°	
2	8	12 mm ²	35 μ						
Con sulfuros	3			6	1/15	+		250°	
	4			60	1/10		+	248°	
	1			110	1/15		+	240°	
3	31	25 mm ²	12 μ						
Con sulfuros	9			7	1/15	+		246°	
	4			20	1/12		+	245°	
	10			90	1/15		+	250°	
	6			120	1/10		+	255°	
	2			180	1/20		+	262°	
4	32	12 mm ²	10 μ						
Alineadas	8			5	1/20	+		248°	
	6			15	1/10	+		250°	
	6			40	1/10		+	258°	
	10			70	1/20		+	255°	
	2			120	1/20		+	262°	

Fig. 4.— Tabla de las inclusiones fluidas en el filón III.

CUARZO - FILÓN IV - (Trujillo)

ZONA	NUMERO INCLUSIONES	SUPERFICIE TOTAL	DISTANCIA MEDIA	SUPERFICIE MEDIA μ^2	RELACION Burb./inclu	MOVIMIENTO		TEMPERATURA Homogenizada	FORMA
						RAPIDO	LENTO		
1	42	4 mm ²	8 μ						
	33			3	1/10. 1/20	+++		245°	
	2			20	1/12		+	245°	
	6			55	1/6. 1/50	++	++	242°	
	1			125	1/20		++	243°	
2	19	6 mm ²	12 μ						
	8			5	1/15. 1/10	+	+	242°	
	9			60	1/5		+	250°	
	1			75	1/10		+	248°	
	1			120	1/20		++	265°	
3	27	2 mm ²	10 μ						
	22			5	1/25. 1/50	+++		246°	
	2			15	1/15		+	248°	
	3			55	1/10		++	260°	

CUARZO - FILÓN V - (Trujillo)

ZONA	NUMERO INCLUSIONES	SUPERFICIE TOTAL	DISTANCIA MEDIA	SUPERFICIE MEDIA μ^2	RELACION Burb./inclu	MOVIMIENTO		TEMPERATURA Homogenizada	FORMA
						RAPIDO	LENTO		
1	37	12 mm ²	15 μ						
	11			7	1/5. 1/6	+++	+	251°	
	8			15	1/50. 1/10	+++	+	248°	
	6			30	1/100. 1/16	+++	+	260°	
	10			80	1/10. 1/12		+	248°	
	1			120	1/15. 1/20		++	269°	
	1			180	1/20		++	260°	
2	15	4.5 mm ²	8 μ						
	5			6	1/25. 1/5	+++		249°	
	3			30	1/50. 1/10	+++	+	260°	
	6			55	1/10. 1/15		+	260°	
	1			110	1/20		++	268°	

Fig. 5.- Tabla de las inclusiones fluidas en los filones IV y V.

CUARZO - FILÓN VI - (Trujillo)

ZONA	NUMERO INCLUSIONES	SUPERFICIE TOTAL	DISTANCIA MEDIA	SUPERFICIE MEDIA μ^2	RELACION Burb./Inclu.	MOVIMIENTO		TEMPERATURA Homogenizada	FORMA						
						RAPIDO	LENTO								
1	1	3'0 mm ²	> 1mm	80	1/8		+	245°							
	1														
	1	3'5 mm ²	> 1mm	190	1/100	+++		260°							
	1														
3	36	10 mm ²	30 μ	5	1/4 . 1/5	++		247°							
	21														
	3									40	1/8		+	245°	
	10									60	1/10 . 1/12		+	250°	
	1									125	1/15 . 1/12		++	260°	
	1									180	1/20		++	245°	

CUARZO - FILÓN C - (Trujillo)

ZONA	NUMERO INCLUSIONES	SUPERFICIE TOTAL	DISTANCIA MEDIA	SUPERFICIE MEDIA μ^2	RELACION Burb./Inclu.	MOVIMIENTO		TEMPERATURA Homogenizada	FORMA						
						RAPIDO	LENTO								
1	1	1 mm ²	> 1mm	70	1/15		+	279°							
	1														
2	1	2 mm ²	> 1mm	65	1/100	+++		280°							
	1														
3	39	13 mm ²	12 μ	5	1/5 . 1/50	+++	+	268°							
	24														
	3									20	1/10 . 1/50	++	+	265°	
	4									40	1/10		+	264°	
	6									70	1/15		++	271°	
	1									120	1/20		+	269°	
	1									165	1/25		+++	275°	

Fig. 6.— Tabla de las inclusiones fluidas en los filones VI y C.

CUARZO - FILÓN VII- (Trujillo)



















ZONA	NUMERO INCLUSIONES	SUPERFICIE TOTAL	DISTANCIA MEDIA	SUPERFICIE MEDIA μ^2	RELACION Burb./Inclu	MOVIMIENTO		TEMPERATURA Homogenizada	FORMA
						RAPIDO	LENTO		
1	68	12 mm ²	8 μ						
	25			5	1/5	+	+	230°	
	10			20	1/5		+	232°	
	22			50	1/10 . 1/8		+	238°	
	10			125	1/4 . 1/6		+	232°	
	1			180	1/50	+	+	238°	
2	37	14 mm ²	6 μ						
	16			4	1/6	+	+	238°	
	7			22	1/8 . 1/10		+	246°	
	12			62	1/10 . 1/12		+	247°	
	2			185	1/20		+	245°	
3	29	12 mm ²	10 μ						
	9			6	1/20	+		263°	
	6			14	1/4 . 1/6		+	265°	
	4			40	1/10 . 1/12		+	259°	
	5			60	1/15 . 1/10		+	261°	
	2			90	1/20		+	242°	
	1			125	1/10 . 1/12		+	246°	
	2			190	1/20		+	242°	
4	61	6 mm ²	4 μ						
	Secundarias Alineadas			3	1/8	+		180°	
	6			25	1/6		+	178°	

Fig. 7.- Tabla de las inclusiones fluidas en el filón VII.

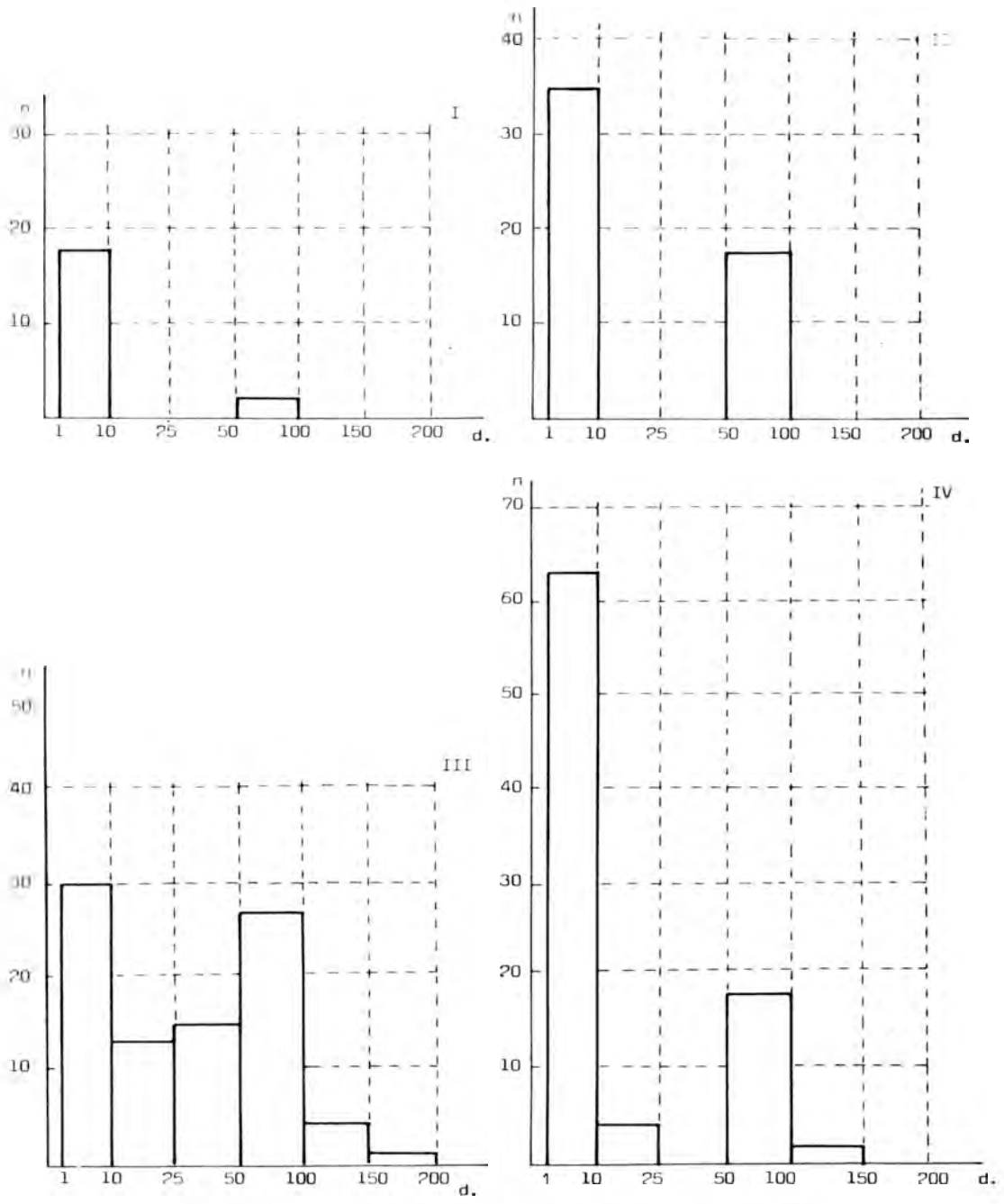


Fig. 8.— Histogramas de las inclusiones fluidas en los filones I, II, III y IV (d = superficie media en μm^2 ; n = número de inclusiones).

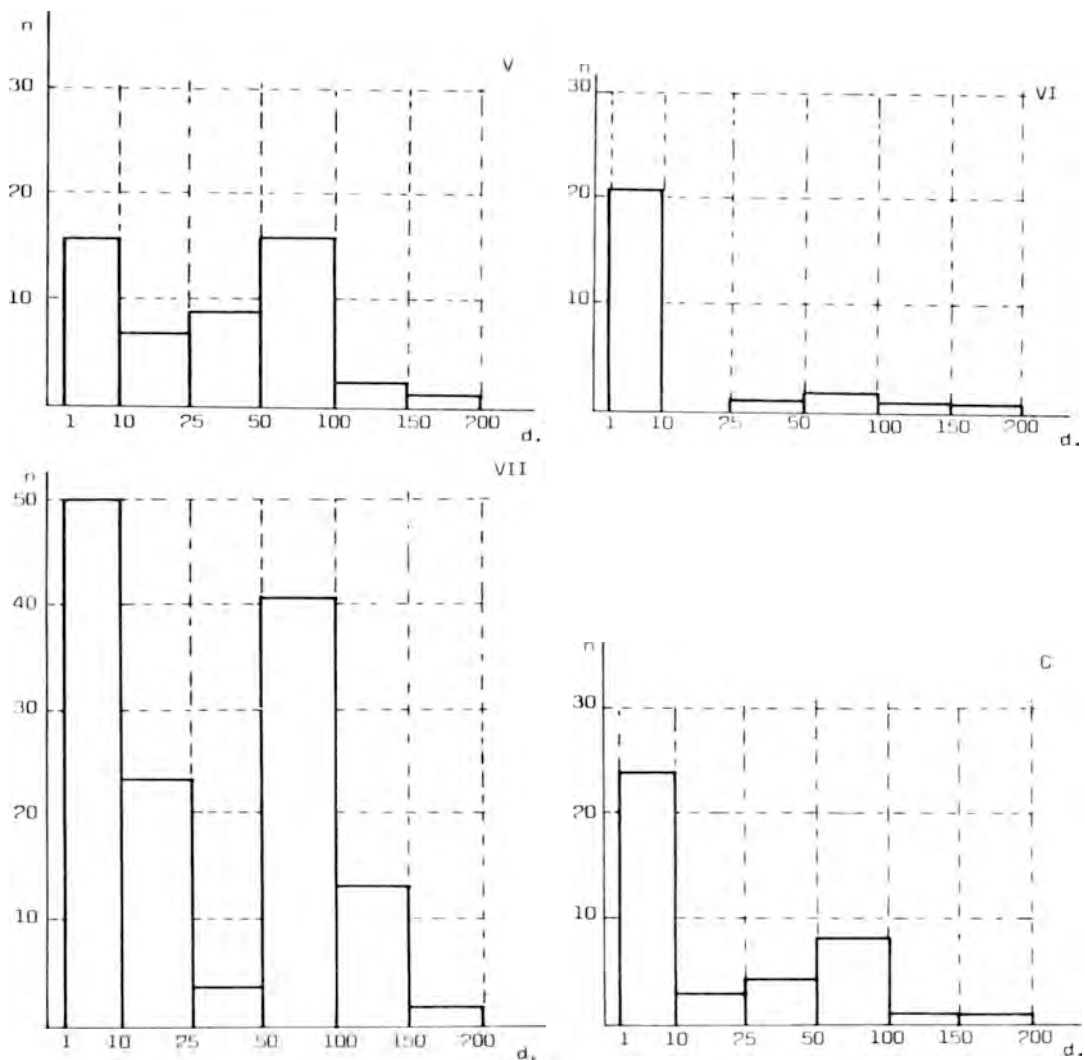


Fig. 9.— Histogramas de las inclusiones fluidas en los filones V, VI, VII y C. (d = superficie media en μm^2 ; n = número de inclusiones).

CONCLUSIONES

En cuanto a la forma, las inclusiones microscópicas pequeñas suelen ser subredondeadas, alargadas y redondeadas, mientras las inclusiones microscópicas medianas y grandes son de forma más variada, alargadas, subredondeadas, ovaladas, triangulares, poligonales y sin forma determinada.

El movimiento de la burbuja dentro de la inclusión varía de la siguiente forma: cuando la relación burbuja/inclusión tiene uno de los valores 1/50, 1/100 ó 1/200 el movimiento es de rápido a muy rápido, por el contrario cuando la relación es 1/5, 1/10 ó 1/20 el movimiento es de lento a muy lento.

Respecto al tamaño de las inclusiones, observando los histogramas se ve que existen dos máximos, lo cual nos hace pensar en dos generaciones de inclusiones; una primera, que es la más abundante, con tamaños de $1\ \mu$ a $10\ \mu$, es decir, tamaño de inclusiones microscópicas pequeñas y una segunda comprendida entre $50\ \mu$ y $100\ \mu$, es decir el tamaño de las inclusiones microscópicas medianas; se observan proporciones menores en los tamaños de $10\ \mu$, $25\ \mu$ y $50\ \mu$, también comprendidas en las inclusiones microscópicas medianas, ocurre lo mismo para los tamaños entre $100\ \mu$ y $150\ \mu$ y entre $150\ \mu$ y $200\ \mu$, es decir por inclusiones microscópicas grandes, no sobrepasando nunca estas inclusiones el tamaño de $200\ \mu$.

La frecuencia de las inclusiones fluidas es bastante variable, oscilando desde inclusiones aisladas, es decir de separación superior a $1\ \text{mm}$, hasta abundantes, es decir con separación entre $1\ \mu$ y $10\ \mu$, siendo lo más corriente la separación entre $10\ \mu$ y $100\ \mu$, es decir, las correspondientes a inclusiones frecuentes.

La temperatura de homogeneización en todas las medidas realizadas oscila entre 230 y 280°C aunque el valor más frecuente ha sido de 260°C siempre medido en inclusiones primarias.

En las inclusiones secundarias alineadas en pequeñas diaclasas dentro del cuarzo, el valor de la temperatura de homogeneización es de 175 a 180°C . No tiene valor respecto a la temperatura de formación de la mineralización ligada al cuarzo, pero constituye un dato interesante en cuanto a la diferencia de temperatura de homogeneización entre los dos tipos de inclusiones y a la temperatura relativa de las soluciones que han participado parcialmente en las alteraciones tardías que afectaron tanto al granito como a la mineralización.

BIBLIOGRAFIA

- ARRIBAS, A. (1979).— "Mineral paragenesis in the variscan metallogeny of Spain". *Studia Geologica*.
- AYORA, C. (1978).— "Inclusiones fluidas en material filoniano del valle de Ribas, Pirineos Orientales, España". *Acta Geológica Hispánica*, t. XIII.
- BARTHOLOME, P. (1966).— "Les inclusions fluides des mineraux et leur enseignements en metallogenie". R.U.M. Liege.
- CLOCCHIATTI, R. (1977).— "Comparaison entre les inclusions vitreuses des cordierites des rhydacites de Toscane (S. Vincenzo) et celles des rhydacites de la Tunisie septentrionale (Aïn del Deflaia)". *C.R. Acad. Sc. París*, t. 284.
- DEICHA, G. (1955).— "Les lacunes de cristaux et leur inclusions fluides". Masson et Cie. París.
- DEICHA, G. (1970).— "Miniaturisation des prises d'essai des fluides mineraux des gangues et des materiaux interessant la geologie appliquee". Extrait du C.R. Sommaire de Seances de la Societe Geologique de France.
- GUIJARRO, J. (1982).— "Las mineralizaciones de W-Sn ligadas a los plutones graníticos de Trujillo y Logrosán (Cáceres, España)". Tesis Doctoral U.A.Madrid.

- GUILHAUMONT, N. (1980).— "Etude des inclusions fluides du systeme N_2 - CO_2 de dolomites et de quartz de Tunisie septentrionale. Données de la microcryoscopie et de l'analyse a la microsonde á effet Raman". Geoch. Cosmochim. Acta vol. 45.
- NORONHA (1974).— "Etude des inclusions fluides dans les quartz des filons du gisement de Tungstene de Borralha (Nord du Portugal)". Publ. Mus. Lab. Miner. Geol. Fac. Cienc. Porto.
- ROEDDER, E. (1967).— "Fluid inclusions as samples of ore fluids". H.L. Barnes Ed., New York.

(Recibido: Noviembre 1982)

MINERALOGIA DE LOS MATERIALES DE LA DEPRESION DEL EBRO EN EL SECTOR DE MUEL (ZARAGOZA)

C. FERNANDEZ-NIETO; J.M. GONZALEZ LOPEZ y J. GONZALEZ MARTINEZ

*Departamento de Cristalografía y Mineralogía
Universidad de Zaragoza*

RESUMEN

Se ha estudiado un perfil estratigráfico detallado, levantado en las proximidades de Muel (Zaragoza), en la Depresión del Ebro.

Los componentes mineralógicos son: carbonatos (con fuerte predominio de calcita sobre dolomita), minerales de arcilla (ilita predominantemente, con esmectita tipo beidellita, clorita, caolinita e interstratificados) y cuarzo. Además, casi todas las muestras presentan indicios de yeso y feldespatos, y en algunas muestras aparece aragonito. Se supone que la illita y la esmectita son productos de alteración de moscovita, mientras que la clorita y caolinita son heredadas. La presencia de Aragonito, se justifica invocando factores de tipo químico y litológico.

Se propone una sedimentación en régimen continental, de aguas poco profundas, alcalinas y tranquilas, con variaciones en la intensidad de aportes terrígenos. El área fuente debió estar constituida por los macizos paleozoicos situados al sur de la zona estudiada.

ABSTRACT

A stratigraphic profile from Muel zone (Zaragoza, Spain) have been studied.

Minerals present are: carbonates (much more calcite as dolomite), clay minerals (illite as the principal component, accompanied by beidellite, chlorite, kaolinite and interlayers) and quartz; gypsum and feldspar are in minor proportions, and, sometimes, aragonite is present. It has been thought that the illite and smectite were originating by the alteration of muscovite, while chlorite and kaolinite were inherited. It possible that aragonite is present because several chemical and lithological factors.

It has been proposed that these materials were deposited in a continental environment, with shallow, alkaline and quiet waters. The intensity of terrigenous materials was changeable. The main source area is located towards south of the studied zona (paleozoic mountains).

1. INTRODUCCION

La Depresión del Ebro presenta una forma aproximadamente triangular, cuyos límites son la Cordillera Costera Catalana, los Pirineos y el Sistema Ibérico. RIBA et al. (1971), refiriéndose al flanco sur de la Cuenca, señalan la presencia de un Paleógeno mal definido, y un Mioceno, ambos con pocos yacimientos paleontológicos con valor de datación.

QUIRANTES (1969) distingue una formación central, la "Fm. Zaragoza", con yesos, limos, arenas y margas yesíferas con algunos horizontes de sales solubles, que lateralmente pasa a formaciones más detríticas. Refiriéndose al sector sur, en el que se ubica este estudio, señala que hacia el sureste los yesos están reemplazados y, en parte, recubiertos por las margas rojas de la "Fm. Codo", y hacia el sur y suroeste, pasan a la "Fm. Longares", constituida por margas rojas que se van haciendo más detríticas hasta llegar a los conglomerados de los márgenes de la cuenca. Les atribuye una edad Aquitaniense-Vindoboniense inferior. Sobre ellas descansan las formaciones "La Muela", "La Plana" y "Borja", predominantemente carbonatadas, que atribuye al Vindoboniense superior-Pontiense.

A pesar de la gran extensión superficial de la Depresión del Ebro, son escasos los trabajos referidos a la composición mineralógica de los materiales que la constituyen. Cabe citar en este sentido, los de PINILLA (1966) y QUIRANTES (1969), que abarcan zonas muy amplias, por lo que necesariamente no pueden ser estudios de detalle. Por el contrario, ORTI y PUEYO (1977), FERNANDEZ-NIETO y GALAN (1979) y MANDADO (1979), estudian la zona concreta de Remolinos, de la "Fm. Zaragoza", rica en materiales salinos. Un carácter muy diferente tienen los trabajos de ALONSO y GALVAN (1961), ALONSO (1970) y HUERTAS et al. (1974), que fijan su atención sobre la composición mineralógica de las arcillas de algunas muestras poco relacionables entre sí. Por último, GONZALEZ DIAZ (1982) hace un estudio mineralógico detallado de las formaciones presentes en la zona oeste (Tarazona-Borja-Ablitas), estableciendo las condiciones de formación y depósito.

El presente trabajo se plantea como una contribución al conocimiento de la composición mineralógica de los materiales de la Depresión del Ebro en el sector de Muel, que no ha sido estudiado con detalle hasta ahora, con las consiguientes interpretaciones de tipo genético. Se ha elegido para ello el perfil del cerro de la Torre, cota de 604 m, situada a unos 5 Kms de Muel por la carretera que une dicho pueblo con Epila, todo ello en la provincia de Zaragoza (1).

De acuerdo con la cartografía de QUIRANTES (1969), este perfil corresponde fundamentalmente a la "Fm. Longares", y a la base de la "Fm. La Muela".

2. METODOLOGIA

El análisis mineralógico se ha realizado por difracción de rayos X, empezando con un difractograma de polvo de cada muestra integral. Sobre este difractograma se ha hecho una estimación de la composición semicuantitativa, tomando para cada mineral los siguientes factores reflectantes y espaciados:

Mineral	d (Å)	Factor reflectante
Calcita	3.03	1
Dolomita	2.88	1
Cuarzo	4.26	0,66
Filosilicatos	4.45	0.10
Feldespatos	3.20	1
Yeso	7.56	1.5
Aragonito	3.39	0.33

De este modo no se puede evaluar el contenido de clorita y caolinita, cuyos máximos de difracción no coinciden con el de 4.45 Å utilizado para el conjunto de filosilicatos (minerales de la arcilla). Hay que hacer notar, por tanto, que el valor que se obtiene para el total de minerales de la arcilla viene dado por defecto, ya que no se incluyen en ellos ni clorita ni caolinita. Dado el bajo contenido de ambos minerales, ha parecido oportuno hacerlo así, pues intentar cuantificarlo a partir del máximo de difracción de 3.5 Å podría, quizá, introducir errores mayores.

(1) - (Coordenadas Lambert X=812.047, y=767.817, Cuarto IV, Hoja 411, Plano Director, Cartografía Militar de España).

Para un mejor estudio de los minerales de la arcilla, se ha extraído la fracción de tales minerales por los métodos clásicos, preparándose los correspondientes agregados orientados. Se han realizado los difractogramas correspondientes al agregado orientado normal y a los tratados con etilenglicol, dimetilsulfóxido, y calentados a 550°C durante dos horas. A partir de estos difractogramas se han podido identificar illita, clorita, caolinita, esmectitas e interestratificados (MARTIN VIVALDI y MACEWAN, 1960; MARTIN VIVALDI y RODRIGUEZ GALLEG0, 1961; GONZALEZ GARCIA y SANCHEZ CAMAZANO, 1968). Para conocer el tipo de esmectitas se ha utilizado el tratamiento propuesto por GREENE-KELLY (1953).

El análisis mineralógico semicuantitativo de los minerales de la fracción arcilla se ha realizado utilizando los siguientes espaciados y factores reflectantes:

Mineral	d (Å)	Factor reflectante
Illita	10	1
Clorita + Caolinita	7.16	2
Esmectita	17	4

El contenido de clorita y caolinita se ha obtenido conjuntamente. El estudio de los difractogramas realizados sobre agregados orientados tratados con dimetilsulfóxido ha permitido detectar la presencia de caolinita en algunas muestras (GONZALEZ GARCIA y SANCHEZ CAMAZANO, 1968); no obstante, no se ha cuantificado por separado ambos minerales, dado que existen caolinitas que no hinchan con dimetilsulfóxido, y, sobre todo, porque el bajo contenido en los dos minerales conduce a que el error sea menor evaluándose globalmente.

Como el mineral predominante de la fracción arcilla es la illita, para su mejor conocimiento se han determinado una serie de parámetros cristaloquímicos, utilizando las condiciones de registro apropiadas a cada caso.

La medida del espaciado basal se ha realizado por el método del polvo, utilizando cuarzo como standard interno, y a partir de la reflexión 005. Partiendo del valor obtenido para el espaciado basal, se ha calculado el número de átomos de silicio tetraédrico, utilizando la ecuación dada por ERNST (1963). El aluminio tetraédrico se obtiene por diferencia a 16 átomos de la capa tetraédrica. También se ha calculado el grado de paragonitización, por medio de la ecuación de YODER y EUGSTER (1954). Además se ha determinado la cristalinidad de la illita mediante el índice de KUBLER (1968), el tamaño del cristalito utilizando la fórmula de SCHERRER tomada de CULLITY (1956), así como las relaciones entre las intensidades de las reflexiones 002 y 001.

La medida del parámetro b_0 se ha hecho por el método del polvo, a partir de la reflexión 060, utilizando un portamuestras de carga lateral para favorecer el desorden de los cristalitos. Como standard interno se ha utilizado cuarzo. A partir del parámetro b_0 , se ha calculado el contenido en Fe, Mg y Al de la capa octaédrica, utilizando las ecuaciones de MARTIN RAMOS (1976). Se calculó el número de átomos en base a 48 oxígenos.

3. RESULTADOS

3.1. DESCRIPCION DEL PERFIL ESTRATIGRAFICO

El perfil levantado en el Cerro de la Torre está constituido por materiales carbonatados, arcillosos y arenosos, citados por orden de abundancia, dispuestos en estratos prácticamente horizontales, con frecuentes alternancias litológicas, y con una potencia total que sobrepasa ligeramente los 60 m.

A pesar de la relativa homogeneidad litológica que presenta, hemos diferenciado tres tramos: inferior, medio y superior, con potencias de alrededor de 20 m cada uno, basándonos en las oscilaciones que presenta el perfil en su contenido en arena. Así, el tramo inferior de la serie es el más arenoso, el intermedio prácticamente no contiene arena y en el superior vuelven a aparecer intercalaciones arenosas, aunque con menor frecuencia y abundancia que en el primer tramo (véase Figura 1).

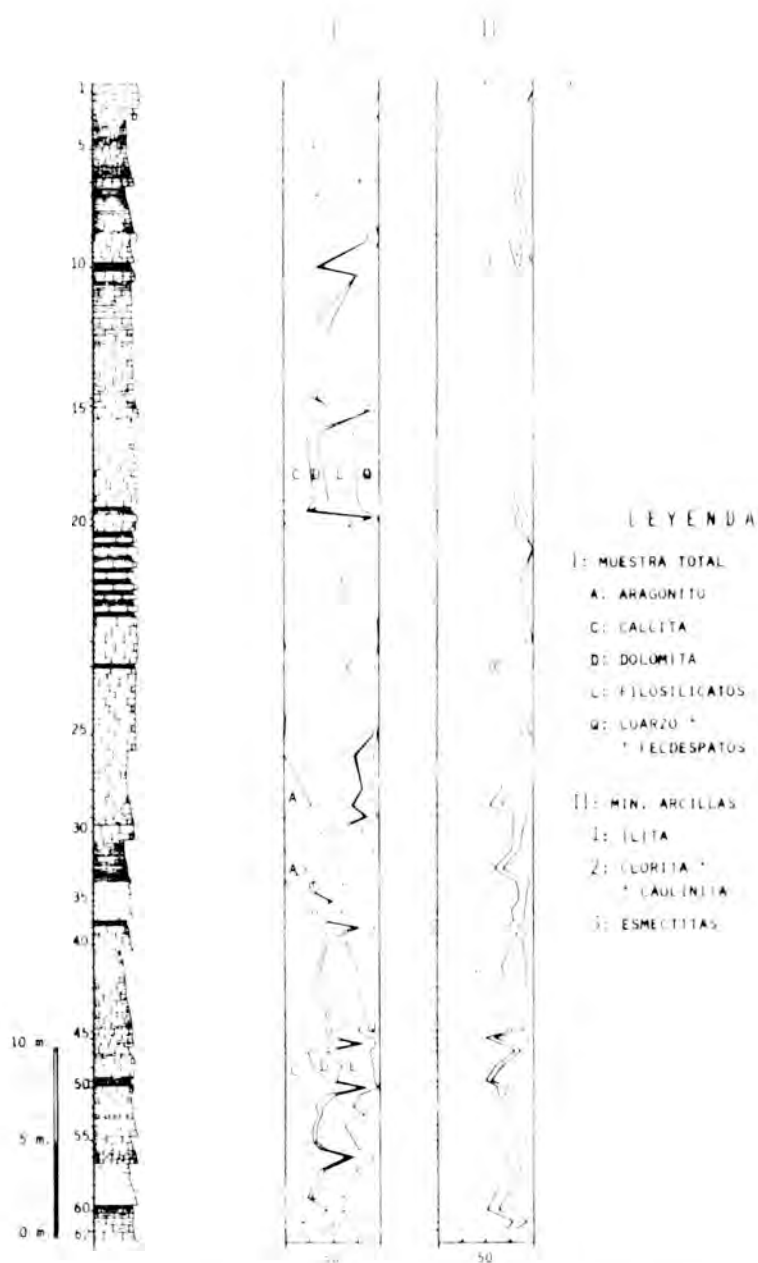


Fig. 1. Columna estratigráfica y composición mineralógica de las muestras integrales y de la fracción arcilla.

En el tramo inferior, de muro a techo, se pueden distinguir los siguientes materiales: en la base de la serie afloran unas margas arenosas de color beige (M-62, 61) de 1,20 m de espesor que descansan sobre un terreno cubierto constituido por materiales arcillosos con derrubios de calizas y margas. Sobre lo anterior aparece un paquete, con una potencia aproximada de unos 6,5 m, en el que alternan arenas margosas de color pardo con laminaciones verdosas (M-59, 58, 54, 52), calizas margosas verdes y pardas (M-60, 57, 51, 50) y margas arenosas rojas (M-56, 55, 53). En los 6 m siguientes se observan 0,5 m de margas gris pálido en la base, en láminas (M-49), y, sobre ellas, alternancias de margas arenosas pardas (M-47, 43, 42) con calizas margosas blanquecinas y gris-verdosas (M-48, 46, 45, 44). Los últimos 5 m de este tramo inferior comienzan con 1,40 m de arenas margosas bandeadas (M-41), sobre las que se sitúan niveles sucesivos de calizas arenosas (M-40), calizas margosas blanquecinas (M-39, 38), margas arenosas tableadas (M-37), arenas calcáreas pardas claras (M-36), un banco de caliza con 0,30 m de espesor (M-35) y 1 m de arenas margosas de color tostado (M-34, 33).

El tramo medio, situado a techo del inferior, comienza en su base con niveles margosos de 2 m de espesor (M-32, 31) sobre los que descansan unos bancos calizos (M-30) seguidos de un paquete de calizas margosas, de 4 m de potencia, que presentan tonalidades gris-verdosas (M-29 a M-26). Encima de lo anterior destacan unas calizas dispuestas en bancos potentes en su base (M-25) que se hacen más masivas hacia el techo (M-23), con un espesor total de 7 m, y que presentan una intercalación de caliza margosa gris (M-24). Los 6 m superiores de este tramo intermedio están constituidos por alternancias de calizas (M-23, 21, 19), calizas margosas (M-24, 20) y margas (M-22), de colores predominantemente grises, que culminan con unos niveles arcillosos, de 0,60 m de espesor (M-18), con tonos gris-verdosos y amarillentos, en los que se observa un nivel carbonoso con restos orgánicos del género *Planorbis*.

El tramo superior descansa sobre las últimas arcillas descritas; en su base se distingue un paquete de 5 m de espesor constituido por calizas arenosas grises (M-17) que hacia arriba pasan a arenas margosas rojas (M-16). A techo de éstas destaca un resalte de calizas blanco-grisáceas (M-15), de 0,5 m de potencia, sobre las que se sitúan sucesivamente 0,20 m de margas blancas (M-14), 0,30 m de margas arenosas rojas (M-13) y 5,50 m de margas rojas (M-12). Los siguientes niveles depositados están formados por un paquete de 2 m de espesor, con alternancias de calizas margosas blanquecinas (M-11, 9) y margas gris-verdosas (M-10), sobre el que se sitúa un banco de 0,30 m de caliza rosada de grano fino (M-8) que soporta unos niveles arcillosos, de 2,50 m de potencia, de color beige (M-7), a los que siguen 0,40 m de calizas margosas blanquecinas (M-6) y un paquete de 3 m de margas versicolores, algo más arenosas en su base (M-5) que en sus niveles superiores (M-4). Los niveles más modernos de la serie están constituidos por 0,25 m de calizas blanco-grisáceas (M-3), 0,25 m de calizas margosas beigeas (M-2) y un banco, de 1,25 m de espesor, de calizas blancas (M-1) que constituyen el techo del perfil.

3.2. ESTUDIO DE LOS MATERIALES

3.2.1. Mineralogía de las muestras integrales

El estudio de los difractogramas de las muestras integrales pone de manifiesto que los minerales más abundantes son calcita, filosilicatos y cuarzo, si bien este último, en el tercio medio de la columna (muestras 19 a 29) es francamente escaso; en porcentajes más bajos aparecen dolomita y feldspatos en numerosas muestras. En seis de las muestras estudiadas hay aragonito, y, en casi todas, en contenidos muy bajos, no cuantificables, yeso.

Los resultados del análisis semicuantitativo aparecen recogidos en la Figura 1, junto a la columna estratigráfica.

Para simplificar el dibujo, cuarzo y feldespatos se han englobado en un solo campo bajo el concepto de detríticos; no obstante, conviene hacer notar que el primero es mucho más abundante que los segundos. Por la misma razón de claridad gráfica, y dado su bajo contenido, no se ha reflejado la presencia de yeso.

Al llevar la composición mineralógica de cada muestra a un diagrama triangular (Fig. 2) observamos que la mayoría de las muestras corresponden a lo que VATAN (1967), utilizando tal diagrama, califica como calizas margosas, margas arenosas, margas y calizas.

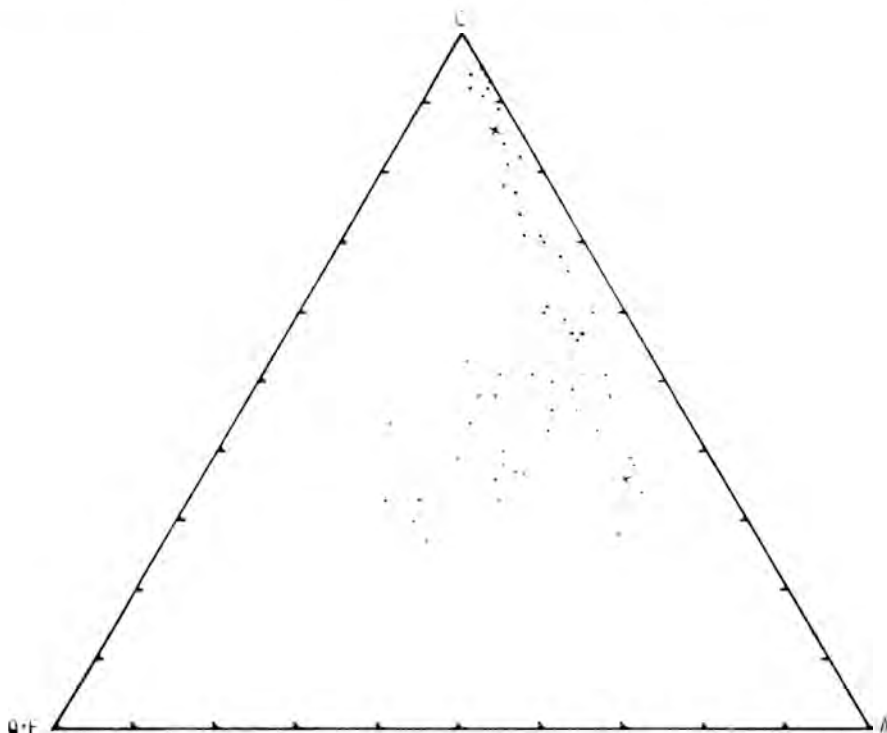


Fig. 2.— Diagrama triangular de la composición mineralógica de las muestras integrales. C: carbonatos. Q+F: cuarzo y feldespatos. A: minerales de la arcilla.

3.2.2. Mineralogía de la fracción menor de dos micras

La ilita es el componente francamente mayoritario de esta fracción, constituyendo más del 80 por ciento en 30 muestras, y superando el 50 por ciento en todas.

Le sigue en abundancia la esmectita, que, estudiada por el método de GREENE—KELLY (1953) resultó ser de tipo beidellítico. Se observa un contenido mayor en las muestras de la mitad inferior de la columna (Fig. 1). De un modo general, se puede decir también que el porcentaje de esmectita dentro de la fracción menor de dos micras aumenta en las muestras con un contenido mayor en tal fracción.

La clorita está presente en todas las muestras excepto en las núms. 1 y 21. La caolinita aparece en la mitad de las muestras, casi siempre como indicios. Como se dijo anteriormente,

clorita y caolinita se han cuantificado juntas, apareciendo así en la representación gráfica (Fig. 1). Cabe decir, no obstante, que en las muestras 9, 19, 41 y 50, la caolinita se encuentra en cantidad apreciable.

Por último, en casi todas las muestras aparecen trazas de interstratificados Ilita-Esmectita, ilita-clorita e irregulares.

Para tener una visión de conjunto, la composición mineralógica de la fracción menor de dos micras de cada muestra se ha representado en un diagrama triangular (Fig. 3). La composición promedio vendría dada por: Ilita, 76; Esmectita, 15; clorita + caolinita, 9.

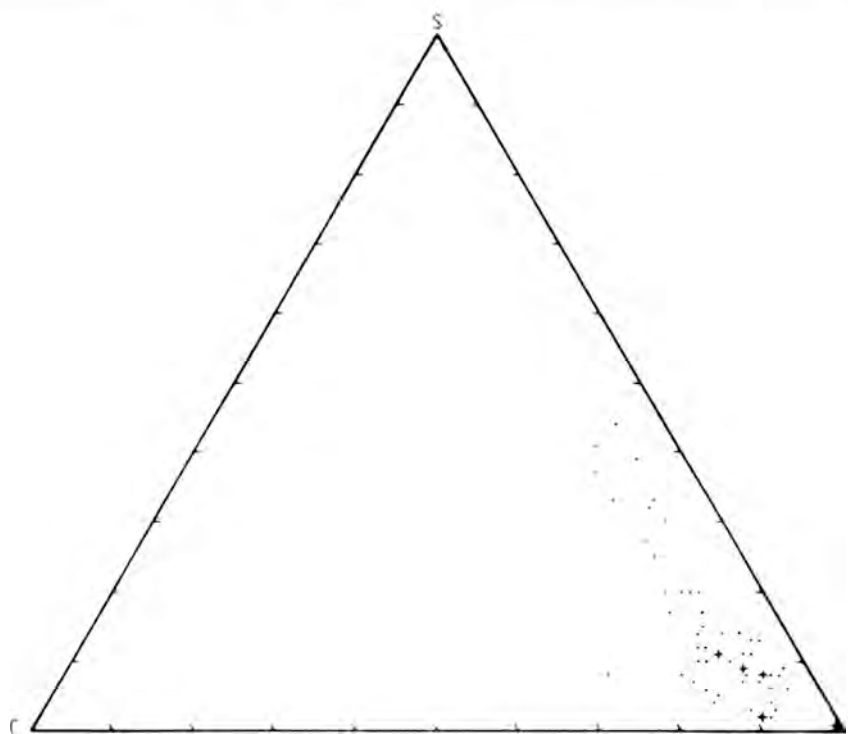


Fig. 3.— Diagrama triangular de la composición mineralógica de la fracción arcilla. I: ilita. S: esmectitas e interstratificados. C: clorita y caolinita.

3.2.3. Características cristaloquímicas de las ilitas

Para la medida de los parámetros cristaloquímicos de las ilitas se han seleccionado muestras de niveles litológicamente diferentes y separadas verticalmente en la serie al objeto de comprobar las posibles variaciones de este mineral. Dada la escasez del resto de los minerales de la arcilla existentes, no se ha podido realizar un análisis similar para cada uno de ellos. Los resultados obtenidos se han anotado en los Cuadros I, II y III.

En el Cuadro I están recogidos los valores de cristalinidad, tamaño de cristalito y relación entre las intensidades de las reflexiones 002 y 001 de las ilitas. La cristalinidad, aunque variable, es relativamente baja, situándose los valores de los índices de Kubler entre 3,5 mm y 7 mm, y observándose una tendencia a cristalinidades más altas en las muestras situadas a muro de la serie. El tamaño del cristalito es pequeño en general, como consecuen-

cia de lo anterior, La razón I(002)/I(001) relacionada con la cristalinidad, nos indica en el diagrama de Esquevin (Fig. 4) que las ilitas estudiadas se sitúan, en general en la zona de diagénesis, salvo las del muro de la serie que caen en el límite diagénesis-anquizona y en la anquizona. Por otra parte se ve que los valores de cristalinidad fluctúan independientemente de la relación Al/Fe + Mg en la capa octaédrica.

Muestra	Indice de Kubler (mm)	Tamaño de cristalito (Å)	I(002)/I(001)	Grado de metamorfismo
M-4	5,5	145,00	0,30	Diagénesis
M-8	6,5	122,70	0,25	Diagénesis
M-17	5,0	159,50	0,32	Diagénesis
M-22	6,0	132,92	0,32	Diagénesis
M-46	4,5	177,23	0,32	Diagénesis
M-48	7,0	133,93	0,25	Diagénesis
M-55	4,5	177,23	0,30	Diagénesis
M-58	3,5	227,87	0,26	Anquizona
M-60	4,0	199,39	0,31	Diagénesis-Anquizona

Cuadro I.- Valores de la cristalinidad y relación I(002)/I(001) de las ilitas.

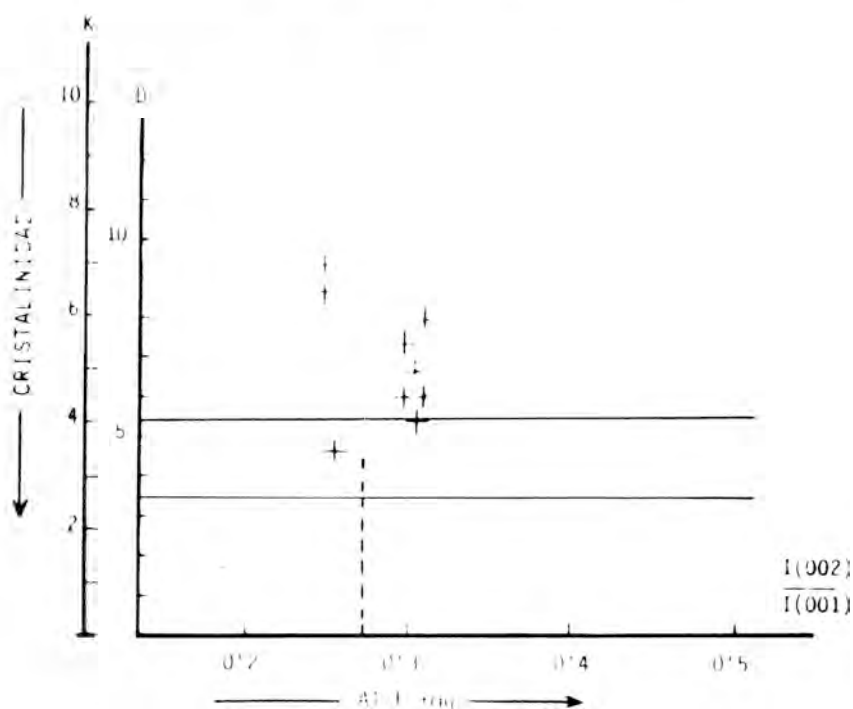


Fig. 4.- Diagrama de Esquevin para las ilitas. K: índice de cristalinidad según Kubler. D: índice de cristalinidad según Dunoyer (ambos expresados en milímetros).

El Cuadro II nos muestra las medidas del espaciado basal y del b_0 de las ilitas y de ellas se deduce por una parte, que el grado de paragonitización es nulo en general, salvo en una muestra situada en la parte inferior de la serie, y por otra parte, que estas ilitas corresponden a moscovitas, dada su prácticamente nula fengitización, ya que sólo una de ellas sobrepasa el valor de $b_0 = 9,0250$, propuesto por CIPRIANI et al. (1968) como límite entre moscovitas y fengitas.

Muestra	d(001) Å	b_0 (Å)	Na/Na + K
M-4	9,9795	9,0072	0
M-8	9,9795	9,0216	0
M-17	9,9755	9,0282	0
M-22	9,9755	9,0126	0
M-46	9,9755	9,0150	0
M-48	9,9795	9,0228	0
M-55	9,9755	9,0174	0
M-58	9,9630	9,0174	0,07
M-60	9,9880	9,0150	0

Cuadro II.— Medidas del espaciado basal, b_0 y grado de paragonitización de las ilitas.

En el Cuadro III se refleja la composición de las ilitas expresada en átomos y calculada en base a 48 oxígenos. En él se observa que la composición de las ilitas es, en general, bastante uniforme, con relaciones Si/Al tetraédricos algo superiores a 3/1 y con escasa sustitución de Al octaédrico por Fe y Mg. Las dos últimas muestras, correspondientes a niveles inferiores de la serie, no siguen la pauta general, en particular la M-58 que muestra una relación Si/Al tetraédrico superior a las demás.

Muestra	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Fe	Mg
M-4	12,71	3,29	6,99	0,54	0,50
M-8	12,71	3,29	6,39	0,83	0,85
M-17	12,80	3,20	6,12	0,96	1,00
M-22	12,80	3,20	6,77	0,65	0,63
M-46	12,80	3,20	6,67	0,70	0,69
M-48	12,71	3,29	6,34	0,86	0,88
M-55	12,80	3,20	6,57	0,75	0,75
M-58	13,09	2,91	6,57	0,75	0,75
M-60	12,51	3,49	6,67	0,70	0,69

Cuadro III.— Composición de las ilitas expresada en átomos en base a 48 oxígenos.

3.2.4. Estudio petrográfico

Se han examinado once láminas delgadas correspondientes a aquellas muestras que, por su aspecto externo, parecían compactas, con el fin primordial de saber el tamaño de grano de los carbonatos, observar si habían existido o no recristalizaciones de alguna importancia y comprobar la presencia o ausencia de microorganismos fósiles.

Se han seleccionado las muestras M-1, M-3, M-6, M-8, M-11, M-23, M-38, M-46, M-50 y M-57. Todas ellas han resultado estar constituidas fundamentalmente por calcita microcristalina, es decir, se trata de micritas según FOLK (1962), o mudstones según DUNHAM (1962), no apreciándose en ellas recristalizaciones notables; algunas de ellas (M-6, M-8, M-11, M-38, M-46 y M-57) muestran unos pocos cristales de cuarzo con contornos angulosos y en la M-57 se ha observado la presencia de secciones de Ostrácodos y de oogonios de Caráceas.

4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Como se ha visto anteriormente, los carbonatos y los minerales de la arcilla son los componentes fundamentales de las muestras estudiadas, siendo francamente minoritarios cuarzo y feldespatos. Se trata, por tanto, de unos materiales de acusado carácter químico que, por los resultados del estudio de sus texturas expuesto anteriormente, debieron depositarse en un medio de poca energía. El tercio intermedio de la columna, especialmente carbonatado, se puede suponer que se depositó en un régimen continental, de aguas poco profundas, alcalinas, tranquilas, y con pocos aportes terrígenos, aumentando éstos en los otros tramos de la columna.

Las illitas presentan pequeños tamaños de partículas, cristalinidad media, bajo contenido de cationes divalentes en la capa octaédrica, y nulo grado de paragonitización. Se las puede suponer formadas por alteración de moscovitas del área fuente. Hay que pensar en una metrización poco intensa desde un punto de vista químico (lluvias poco intensas, importante drenaje para eliminar el potasio, y nula acidez). El pequeño tamaño de partícula hay que atribuirlo a los procesos de tipo físico sufridos durante el transporte.

Bajo ese mismo clima, se puede suponer que, en determinadas zonas de débil drenaje, se formaron las esmectitas a partir de las mismas moscovitas del área fuente, como lo sugiere la composición de tipo beidellítico de aquéllas. En este proceso de degradación pudieron originarse también los interstratificados illita-esmectita.

Tanto clorita como caolinita, que se encuentran en bajas proporciones, habrían de ser heredadas como tales del área fuente, pues su formación no es posible bajo unas condiciones climáticas y de medio como las indicadas.

Dadas las características geológicas de la zona, puede suponerse que el área fuente estaría constituida por los macizos paleozoicos de Vicort y estribaciones, situados al sur de la zona estudiada.

En cuanto a los carbonatos, el hecho más llamativo es la presencia de aragonito en algunas muestras. Es conocido que, aunque el aragonito en variadas circunstancias es uno de los primeros carbonatos en precipitar, suele pasar a calcita, la forma estable. Esta inversión es extraordinariamente lenta en ambientes secos, pero en medios líquidos se puede realizar con cierta facilidad dependiendo de diversos factores. El proceso se lleva a cabo por disolución y reprecipitación, y se ve favorecido por el aumento de temperatura, y de la concentración de calcio en las soluciones. En cambio, el aumento del contenido en iones magnesio y sulfato retrasa o impide la recristalización de calcita.

En nuestro caso, la presencia de aragonito en algunas muestras pudo verse favorecida por la posible existencia de magnesio y sulfatos en la solución, que después han dado lugar a dolomita y yeso. También se podría justificar invocando argumentos de tipo litológico y ligados a la porosidad. Las muestras que presentan aragonito son ricas en arcilla, y, sobre todo, corresponden a las que tienen contenidos altos de esmectita, lo que pudo entorpecer la circulación de las soluciones, impidiendo el paso total de aragonito a calcita.

BIBLIOGRAFIA

- ALONSO, J.J. y GALVAN, J. (1961).— “Notas sobre la existencia de sepiolita en las Cuencas del Duero y el Ebro”. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., Sec. Geol., 59, 167-172.
- ALONSO PASCUAL, J.J. (1970).— “Sedimentos y suelos españoles de sepiolita y atapulgita”. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., Sec. Geol., 68, 119-130.
- CIPRIANI, C.; SASSI, F.P. y VITERBO-BASSANI, C. (1968).— “La composizione delle miche chiari in rapporto con la constanti reticolari e grado metamorfico”. Red. Soc. Ital. Min. Petrol. Vol. 24, 153-187.
- CULLITY, B.D. (1956).— “Elements of X-ray diffraction”. Addison-Wesley Pub. Co. Inc. Massachusetts.
- DUNHAM, R.J. (1962).— “Classification of carbonate rocks according to depositional texture”. In: Classification of carbonate ricks. Mem. amer. Ass. Petrol. Geologists, 1, 108-121.
- ERNST, W.G. (1963).— “Significance of phengite micas from low-grade schists”. Am. Miner., 48, 1357-1373.
- FERNANDEZ-NIETO, C. y GALAN, E. (1979).— “Mineralogía de los Depósitos de sales de Remolinos (Zaragoza)”. Soc. Esp. Mineralogía. Vol. Extra 1, 51-65.
- FOLK, R.L. (1962).— “Spectral subdivision of limestones types”. In: Classification of carbonate rocks. Mem. amer. Ass. Petrol. Geologists, 1, 62-84.
- GONZALEZ DIAZ, I. (1982).— “Estudio geológico y mineralógico de los materiales terciarios del área Borja-Tarazona-Ablitas”. Tesis de licenciatura. Inédita. Univ. de Zaragoza.
- GONZALEZ GARCIA, F. y SANCHEZ CAMAZANO, M. (1968).— “Differentiation of kaolinite from chlorite by treatmen with dimetyl-sulfoxide”. Clay Minerals. Vol. 7, 447.
- GREENE-KELLY, R. (1953b).— “Identification of montmorillonoids”. J. Soil Sci., 4, 233-237.
- HUERTAS, F.; LINARES, J. y MARTIN VIVALDI, J.L. (1974).— “Minerales fibrosos de la arcilla en cuencas sedimentarias españolas II. Cuencas del Guadalquivir, Ebro y Depresión de Granada. Conclusiones prácticas”. Est. Geol., Vol. 30, núms. 4-5-6, 359-366.

- KUBLER, B. (1968).— "Evaluation quantitative du metamorphisme par la cristallinite de l'illite". Bull. Cent. Rech. Pau, S.N.P.A. 2/2, 285-307.
- MANDADO, J. (1979).— "Petrogénesis y Geoquímica de las evaporitas y rocas asociadas en el área de Remolinos (Zaragoza)". Tesis de Licenciatura. Univ. de Zaragoza.
- MARTIN RAMOS, J.D. (1976).— "Las micas de las Cordilleras Béticas. Zonas internas". Tesis doctoral. Univ. de Granada. 244 pp.
- MARTIN VIVALDI, J.L. y MACEWAN, C.M.C. (1960).— "Corrensite and swelling chlorite". Clay Min. Bull., Vol. 4, 173-181.
- MARTIN VIVALDI, J.L. y RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1961).— "Some problems in the identification of clay minerals in mixtures by X-ray diffraction photographs. Part. I. Chlorite-kaolinite mixtures. Part. II. Chlorite swelling, chlorite and montmorillonite". Clay Min. Bull. Vol. 4, 288-192, 293-298.
- ORTI CABO, F. y PUEYO MUR, J.J. (1977).— "Asociación halita bandeada-anhidrita nodular del yacimiento de Remolinos, Zaragoza (sector Central de la Cuenca del Ebro). Nota Petrogenética". Rev. Inst. Inv. Geol. Dip. Prov. Barcelona, 32, 167-202.
- PINILLA NAVARRO, A. (1966).— "Estudio sedimentológico de la zona aragonesa de la Cuenca del Ebro". Tesis doctoral, 330 pp. Univ. de Madrid.
- QUIRANTES, J. (1969).— "Estudio sedimentológico y estratigráfico del Terciario continental de los Monegros". Tesis doctoral. Univ. de Granada.
- RIBA, O.; MALDONADO, A.; PUIGDEFABREGAS, C.; QUIRANTES, J. y VILLENA, J. (1971).— "Memoria de la Hoja núm. 32, Zaragoza, del mapa Geológico de España. Escala 1:200.000. I.G.M.E. Madrid.
- VATAN, A. (1967).— "Manuel de sédimentologie". Ed. Technip. París.
- YODET, H.S. y EUGSTER, H.P. (1954).— "Synthesis and stability of the muscovites". Am. Miner., 39, 350-351.

(Recibido: Noviembre 1982)

ESCAPOLITA EN METABASITAS DE LAS SERIES TRIÁSICAS NEVADO-FILABRIDES (SIERRA DE BAZA, CORDILLERAS BÉTICAS). ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE SU ORIGEN

M.T. GOMEZ PUGNAIRE

Departamento de Petrología. Departamento de Investigaciones Geológicas del C.S.I.C. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

RESUMEN

Algunos diques de metabasitas en las series triásicas de la Sierra de Baza presentan porfiroblastos de escapolita, de hábito redondeado y de hasta 2 mm de diámetro. Este mineral ha sido determinado óptica y químicamente (microsonda) y su composición es más próxima a los términos sodicos de la solución sólida Marialita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$)– Meionita ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$) y más rica en calcio que la descrita en los niveles carbonatados encajantes. La escapolita no ha sido descrita hasta ahora en rocas de composición básica, por lo que la discusión sobre su origen, basado en un único afloramiento, es necesariamente hipotética. Desde este punto de vista, se propone un origen metamórfico para la escapolita en un medio fluido rico en ClNa, cuyo origen está en relación con los niveles carbonatados circundantes.

ABSTRACT

Some dykes of scapolite-bearing metabasites occur in the Triassic sequences of Sierra de Baza area.

This mineral has been studied by means of optical and chemical (microprobe) methods. The chemical composition is closer to sodic terms of the solid solution series Marialite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$)– Meionite ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{CO}_3$) and is richer in Ca than that described in surrounding carbonate rocks.

This is the first report on the scapolite in basic rocks. Its genesis obtained by the data of only one outcrop is clearly hypothetical. Instead of that a metamorphic origin of the scapolite is proposed taking place in a fluid environment rich in ClNa. The origin of fluids is related with the evaporites-bearing carbonate rocks that surrounding metabasites.

1. INTRODUCCION

Las series triásicas en las que encajan los diques de metabasitas forman parte de la "cubertera alpina" del Complejo Nevado-Filábride (JULIVERT et al., 1974) en la Zonas Internas de las Cordilleras Béticas. Este término se refiere a aquellas rocas afectadas por el metamorfismo y deformaciones alpinas que fueron depositadas sobre materiales paleozoicos (pre-pérmicos) y pre-cámbricos (GOMEZ PUGNAIRE et al., 1982).

Los niveles de rocas carbonatadas, en los que encajan las metabasitas, contienen asociaciones de minerales que permiten interpretarlos como depósitos en cuencas restringidas de fuerte evaporación, con la consecuente formación de evaporitas. En este sentido se interpretan las rocas carbonatadas con yeso (véase, entre otros, NIJHUIS, 1964) y los mármoles y metapelitas con escapolita descritos por GOMEZ PUGNAIRE et al. (1981). Precisamente este hecho, y la sistemática asociación de los diques básicos con este tipo de rocas carbonatadas, sugiere cuál ha podido ser el origen de la escapolita en las rocas básicas, como se propone en el apartado final.

Este trabajo es una aportación al problema de la formación de la escapolita en el Complejo Nevado-Filábride, iniciado con las rocas carbonatadas y metapelitas. El número de afloramientos conocidos es aún muy pequeño por lo que, como apuntaban GOMEZ PUGNAIRE et al (1981), las conclusiones al respecto del origen de la escapolita y su significado petrológico y estratigráfico, deben ser tomadas por el momento como primeras aproximaciones a dicho problema.

2. FORMA DE PRESENTACION EN AFLORAMIENTO Y PETROGRAFIA

Las metabasitas con escapolita constituyen un cuerpo intrusivo encajante discordantemente en rocas carbonatadas. Las dimensiones del afloramiento son pequeñas, como es regla general de las rocas básicas de este área, y no superan los 3 m de longitud y 1 de anchura. Las rocas carbonatadas encajantes, como se menciona anteriormente, contienen escapolita.

El tamaño de grano de la muestra de mano es muy fino y la escapolita se presenta en porfitoblastos redondeados de 1-2 mm de diámetro y de color claro, que destaca netamente sobre el verde de la matriz. Esta está constituida mayoritariamente por anfíbol, cuya composición química (análisis de microsonda) queda reflejada en la Tabla 1. Además del anfíbol, la matriz contiene pequeños y abundantes cristales de rutilo e ilmenita, cuya disposición geométrica recuerda las antiguas líneas de exfoliación de cristales de magnetita ahora totalmente transformados. Plagioclasa (albita con recrecimiento de oligoclasa sódica) y mica incolora (paragonite), en cantidades minoritarias, completan la mineralogía de la matriz.

Los cristales de escapolita presentan un borde irregular en contacto con el anfíbol de la matriz y contienen numerosas inclusiones también de anfíbol, en cristales de muy pequeño tamaño. A veces, aunque menos frecuentemente, se encuentran algunas inclusiones de plagioclasa en dichos porfiroblastos. La interfase entre ambos minerales es limpia y recta, lo que indica que no existe reemplazamiento de un mineral por otro, es decir, que ambos minerales están en equilibrio.

3. DATOS QUIMICOS

Dos porfiroblastos de escapolita han sido analizados por microsonda. Los resultados de dichos análisis se muestran en la Tabla 1, junto a la fórmula estructural calculada sobre la base $(Si + Al) = 12$. La composición de la escapolita ($^{\circ}/_{o} Me = 42$ y $^{\circ}/_{o} Me = 45$), en términos de los miembros externos de la solución sólida Marialita-Meionita, ha sido calculada por la igualdad propuesta por EVANS et al. (1969) $^{\circ}/_{o} Me = Ca/Ca + Na + K \times 100$.

Se incluyen en dicha tabla los contenidos en Meionita de la escapolita en las rocas carbonatadas encajantes y de las metapelitas, extraídos de GOMEZ PUGNAIRE et al. (1981). Como se puede observar la composición de la escapolita en las metabasitas es más rica en Ca que la media de la de los mármoles ($^{\circ}/_{o} Me = 30$) y metapelitas ($^{\circ}/_{o} Me = 34$) y también es inferior al valor mínimo de Meionita en ambas rocas.

Este hecho es fácilmente interpretable si se tiene en cuenta que el contenido en Na de la escapolita está directamente relacionado con el contenido en ClNa (disponibilidad de Cl⁻) y éste es más elevado en rocas carbonatadas debido a su carácter evaporítico. Este control es, por tanto, el primer condicionante de la composición de la escapolita. La falta, por el momento, de análisis químicos de rocas total, sobre todo de las metabasitas, impide conocer la influencia de la relación CaO/NaO en la roca sobre la composición de este mineral.

En la Tabla 1 se indica también la composición del anfíbol de la roca estudiada. Las conclusiones al respecto de su composición pueden verse en el apartado 4.

TABLA I

ANALISIS QUIMICOS DE ESCAPOLITA					
	% en peso		Proporciones atómicas calculadas en base a (Si Al) = 12		
	(1)	(2)		(1)	(2)
SiO ₂	56.81	54.83	Si	8.163	8.016
Al ₂ O ₃	22.65	23.12	Al	3.837	3.984
FeO (*)	0.86	1.04	Fe	0.104	0.127
CaO	9.43	9.53	Ca	1.561	1.492
Na ₂ O	6.73	7.62	Na	1.875	2.160
K ₂ O	0.22	0.26	K	0.041	0.048
Cl	3.26	3.62	Cl	0.793	0.897
	<u>99.96</u>	<u>100.02</u>			

(*) Hierro total como FeO.

$$\% \text{ Me} = \frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{Na} + \text{K}} \times 100$$

% Me en mármoles = 26, 28, 33, 30, 34, 29, 29, 32, 28, 33, 34, 28

% Me en metapelitas = 35, 33, 34, 37, 32, 37,28

ANALISIS QUIMICO DE ANFIBOL

SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO (x)	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	Total
46.00	15.01	14.09	9.13	10.15	2.46	0.49	1.56	98.89

4. DISCUSION

Como se ha expuesto en el apartado de petrografía, la escapolita es un mineral relativamente reciente en relación con el resto de la asociación mineralógica. Probablemente su cristalización se ha producido en la segunda fase de metamorfismo alpino, en una etapa postectónica y algo posterior al anfíbol y plagioclasa, con la cual se encuentra en equilibrio. Por ello se descarta la posibilidad de que la inestabilidad de la plagioclasa haya dado lugar a la neoblastesis de la escapolita.

Sin embargo, la formación de esta última no es fácilmente interpretable en términos isoquímicos durante el metamorfismo, dada la necesidad de Cl⁻ para la formación de la molécula marialítica. En rocas básicas este elemento no es común por lo que la fuente del mismo debe ser externa al sistema químico que representan las metabasitas. Desde esta perspectiva, varias alternativas son posibles, como se indica a continuación.

1) La recristalización de la escapolita en estas rocas se ha producido en presencia de fluidos ricos en ClNa , que han percolado en la roca por interacción entre ella y el agua del mar, ya que las rocas ígneas básicas son interpretadas en el Complejo Nevado-Filábride como intrusiones submarinas. Esta interpretación plantea el problema de la falta de regularidad en la distribución de la escapolita en las metabasitas de las series triásicas Nevado-Filábrides. Es obvio que un proceso como el mencionado habría dado lugar a una distribución mucho más homogénea de la escapolita que, por el momento, sólo se conoce en el afloramiento descrito en este trabajo.

2) La puntualidad de los afloramientos con escapolita puede ser debida a una serie de coincidencias espaciales y de condiciones ambientales de depósito en el momento de la intrusión de las rocas básicas. Es decir, que la procedencia de los fluidos ricos en Cl^- y CO_2 pueden ser los sedimentos encajantes, en este caso rocas carbonatadas ricas en evaporitas, que contienen, además, escapolita.

Si se admite esta posibilidad como la más probable, cabe plantearse, habida cuenta del carácter tardío de la escapolita, en qué momento se produjo la mencionada entrada de fluidos ricos en volátiles (Cl^- , CO_2). A este respecto son posibles 2 alternativas.

a) Durante la recristalización metamórfica de la escapolita

En este tipo de procesos, generalmente la entrada de fluidos metasomatizantes suele estar condicionada por la existencia previa de discontinuidades que se utilizan como vías de penetración. Por ello, las fases neoformadas ricas en componentes volátiles suelen tener una distribución espacial controlada por las soluciones de continuidad mecánica. Este no es el caso de las rocas estudiadas, por lo que esta alternativa es, por el momento, rechazada.

b) Antes del metamorfismo

Esto supondría la existencia de una fase fluida intersticial rica en Cl^- y CO_2 antes del comienzo o concomitantemente al metamorfismo. Dado el carácter tardío de la escapolita en estas rocas, se prefiere por ello no utilizar en este caso el término de metasomatismo, habida cuenta que la entrada de los fluidos se produce anteriormente a la formación de la escapolita.

Por otra parte, la existencia previa de la fase fluida intersticial daría lugar a una distribución homogénea (a escala de la muestra de mano por lo menos) de las fases ricas en componentes volátiles. Este es el caso de las rocas estudiadas, en las cuales la distribución de la escapolita no está aparentemente controlada por ningún factor estructural.

Este hecho es aún más llamativo en el caso del anfíbol. Esta es una fase rica en Cloro, como puede verse en la Tabla 1, y su distribución en la roca es totalmente homogénea, ya que se trata del mineral mayoritario. Por otra parte, en ningún caso se ha observado recristalización de este mineral aprovechando superficies de discontinuidad mecánica.

Por lo que se refiere a la fase de cristalización de la escapolita, las relaciones texturales entre ésta y el anfíbol muestran que la primera puede haberse producido a expensas del segundo. De hecho, el alto contenido en Cloro del anfíbol, su composición sodo-cálcica y las numerosas inclusiones del mismo que contiene la escapolita, y que pueden ser interpretadas como relictos no transformados, pueden apoyar esta hipótesis.

5. CONCLUSIONES

Este trabajo aporta un nuevo dato sobre la existencia y distribución de la escapolita en el Complejo Nevado-Filábride, desconocida hasta el momento en rocas de composición básica.

La formación de la escapolita está relacionada con el metamorfismo de rocas ígneas básicas, en presencia de una fase fluida intersticial rica en Cl^- y CO_2 , que contamina la roca antes del metamorfismo y cuya procedencia está seguramente relacionada con los sedimentos carbonatados evaporíticos encajantes.

La influencia directa del agua del mar, como agente aportador de ClNa a la fase fluida, no puede ser cuantificada ni probada con los datos obtenidos del único afloramiento estudiado. Un mayor número de afloramientos que puedan ser detectados en el futuro pueden aportar nuevos datos y completar, o modificar, las hipótesis propuestas.

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado gracias a la colaboración del Instituto de Mineralogía de Padua y del Profesor P. Sassi, de dicho Instituto, quienes han facilitado la realización de los análisis de microsonda. Agradezco también la colaboración del Sr. Daroit, técnico de la microsonda. Así mismo, el apoyo económico del CSIC y del CNR en el marco de cuyos Acuerdos Bilaterales de Cooperación Científica se ha realizado este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- EVANS, B.W.; SHAW, D.M. y HAUGHTON, D.R. (1969).— Scapolite stoichiometry. *Contr. Min. Petrol.*, 24, 293-305.
- GOMEZ PUGNAIRE, M.T.; TORRES RUIZ, J. y MARTINEZ MARTINEZ, J.M. (1981).— Escapolita en rocas de las series permotriásicas del Complejo Nevado-Filábride (Cordilleras Béticas). *Origen. Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 4, 37-46.
- GOMEZ PUGNAIRE, M.T.; CHACON, J.; MITROFANOV, F. y TIMOFEEV, V. (1982).— First report on pre-Cambrian rocks in the graphite-bearing series of the Nevado-Filábride Complex (Betic Cordilleras, Spain). *N. Jb. Geol. Paläont. Mh.* 3, 176-180.
- JULIVERT, M.; FONTBOTE, J.M.; RIVEIRO, A. y CONDE, L. (1974).— Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares. *Inst. Geol. Min. Esp. Madrid*.
- NIJHUIS, H.J. (1964).— Plurifacial alpine metamorphism in the south-eastern Sierra de los Filabres, South of Lubrín, SE Spain. *Tesis Universidad de Amsterdam*. 151 p.
- RAMSAY, C.R. y DAVIDSON, L.R. (1970).— The origin of scapolite in the regionally metamorphosed rocks of Mary Kathleen, Queensland, Australia. *Contr. Min. Petrol.*, 25, 41-51.

(Recibido: Noviembre 1982).

EL METAMORFISMO DE LOS MATERIALES MESOZOICOS EN LA PROLONGACION OCCIDENTAL DE LA FALLA NORDPIRENAICA (SECTOR DE LEIZA, NAVARRA)

L. EGUILUZ

Departamento de Geotectónica. Universidad del País Vasco

A. GARROTE

Departamento de Geología. Universidad del País Vasco

H. LLANOS

Escuela Universitaria de Formación del Profesorado de E.G.B. Vitoria

RESUMEN

Se describe el metamorfismo que afecta a los materiales mesozoicos situados en las proximidades de la falla de Leiza, considerada como prolongación occidental de la Falla Nordpirenaica.

Se considera el metamorfismo ligado a anomalías térmicas asociadas al funcionamiento de dicha falla que llevan asociadas intrusiones ultrabásicas y básicas y restos de un zócalo metamórfico profundo con granulitas, granitoides y migmatitas.

Se plantea que el magmatismo del Cretácico superior de la Cuenca Vasco-Cantábrica se haya emplazado a favor de una zona de debilidad en continuidad con la falla de Leiza.

ABSTRACT

We describe the metamorphism that affect the Mesozoic materials situated in the nearby of the Leiza fault, considered to be an occidental prolongation of the Northpirenean fault.

We consider that the metamorphism is related to thermal anomalies associated to the movement of that fault with ultrabasic and basic intrusions and rests of a deep metamorphic socle with granulites, granitoids and migmatites.

We propose that the Upper Cretaceous magmatism of Vasco-Cantabrian basin has been set profiting a weakness zone in continuity with the Leiza fault.

INTRODUCCION

La presencia de rocas marmóreas, actualmente explotadas en distintos puntos del Pirineo Navarro, es el resultado de la existencia de un metamorfismo que afectó a las series mesozoicas.

El conjunto de materiales transformados de naturaleza carbonatada, constituidos originalmente por calizas dolomíticas, calizas y margocalizas, definen una "unidad" que ha sido denominada banda de mármoles ("nappe des mambres", LAMARE, 1936). En esta sucesión carbonatada aparecen a distintas alturas, niveles conteniendo minerales de metamorfismo, localmente bien desarrollados, intercalados con otros en los que el desarrollo de minerales de neoformación es sensiblemente inferior.

En este trabajo se describen las características más significativas de las asociaciones minerales observables en una zona próxima a la localidad de Leiza (figura 1).



Fig. 1.— Situación geográfica del área estudiada.

Geológicamente el sector estudiado se localiza en la banda que separa los macizos paleozoicos de Cinco Villas y Aldudes, en una zona donde este último, prolongación de la Zona Axial de los Pirineos, queda cubierto por los materiales mesozoicos (figura 2). La zona en estudio presenta características semejantes a las observables en la falla nordpirenaica, RAVIER (1959) y CAPDEVILA et CHOUKROUNE (1971) y en consecuencia se debe considerar la falla de Leiza como la continuación de la falla nordpirenaica en la Cuenca Cantábrica.

Al sur de la falla de Leiza existe una fase principal de deformación que lleva asociadas pliegues apretados vergentes al N. Al norte de la misma, aparece el zócalo paleozoico, bajo el Cretácico superior no metamórfico, cabalga hacia el sur; en el Cretácico superior el plegamiento es de plano axial subvertical.

Los materiales afectados por el metamorfismo determinan una banda de anchura variable, que en dirección este-oeste atraviesa la zona estudiada al sur de la falla de Leiza. Igualmente a lo largo del núcleo del anticlinal de Huici pueden observarse transformaciones aunque de menor extensión e intensidad.

La banda de Leiza se prolonga a ambos lados del área estudiada con características similares.

La distribución de los minerales metamórficos es irregular, llegando a alcanzar el techo del Complejo Urgoniano, aunque por lo general se circunscriben a los niveles del Jurásico (figura 3). Por otra parte la distribución dentro de un mismo nivel es igualmente irregular y es frecuente observar la presencia de lechos decimétricos en los que se produce un espectacu-

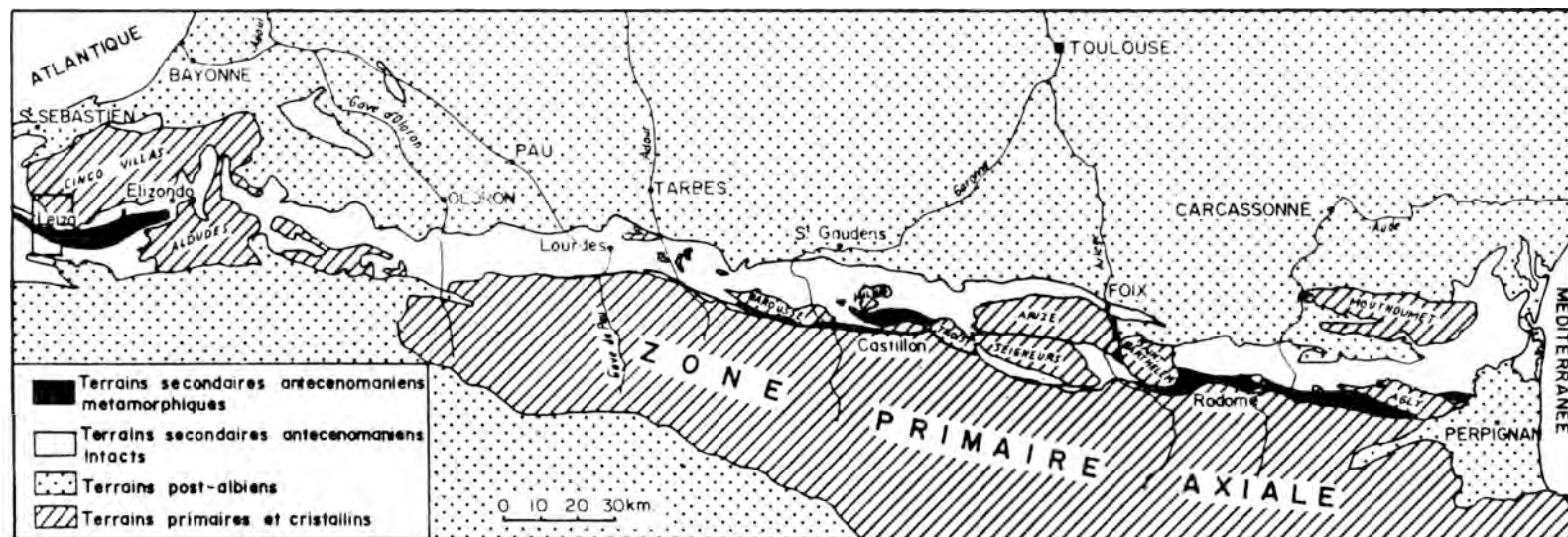


Fig. 2.— Situación geológica del área estudiada en esquema de RAVIER (1959).

lar desarrollo de blastos milimétricos o centimétricos alternando con otros de espesor parecido en los que no existen minerales neoformados o se desarrollan en proporción muy inferior (foto 1). Un buen ejemplo lo constituye el corte del Complejo Urgoniano a la altura del monte Cornieta. Fuera del área estudiada, en el camino que discurre por el barranco de Basacaitz, situado al oeste de Erasan, se puede reconocer un afloramiento continuo desde el Jurásico medio hasta el techo del Aptense donde los mármoles con minerales se presentan en bancos de potencia variable, generalmente débil, intercalados en concordancia con niveles de mármoles puros.

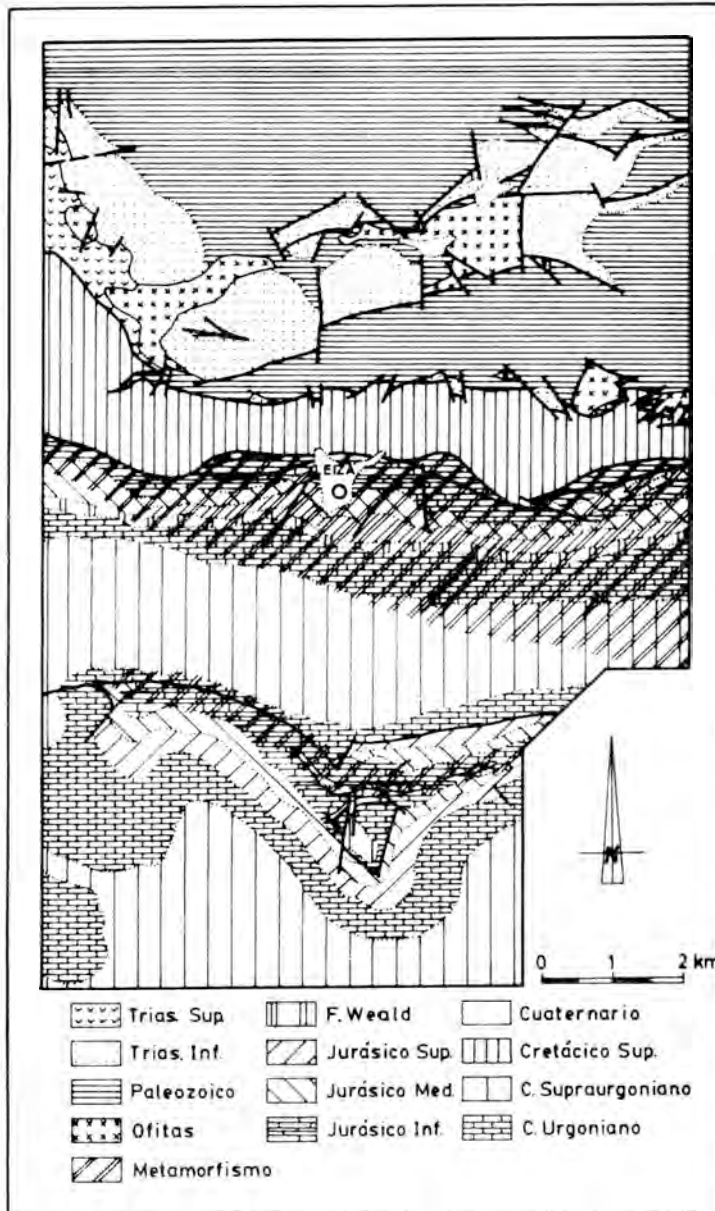


Fig. 3.— Esquema cartográfico del sector de Leiza indicando las zonas afectadas por el metamorfismo.



Foto 1.— Alternancia de lechos con distinta proporción de minerales de neoformación.

PETROGRAFIA

A continuación se indican las características de los minerales más frecuentes:

Calcita. Es el componente mayoritario de las rocas mármóreas. Se encuentra en blastos, a menudo de gran talla, con bordes suavemente indentados, que definen una textura granoblástica con tendencia poligonal (foto 2), en muchos casos muestra una clara orientación preferencial.



Foto 2.— Textura poligonal en los mármoles jurásicos. 25X.

La dolomita sólo existe en niveles de mármoles dolomíticos donde acompaña a la calcita en granos romboédricos de blastos de tamaño semejante a los de calcita.

Cuarzo. Se presenta en blastos de hasta 0,5 milímetros totalmente desorientados y muy idiomorfos. Las secciones paralelas al eje C muestran comúnmente formas bipirapidales bien desarrolladas. Las secciones basales suelen ser redondeadas, con tendencia hexagonal existiendo a menudo pequeños cristales de calcita en el centro. En general es peciloblástico e incluye pequeños cristales de otros minerales, principalmente de calcita (foto 3).

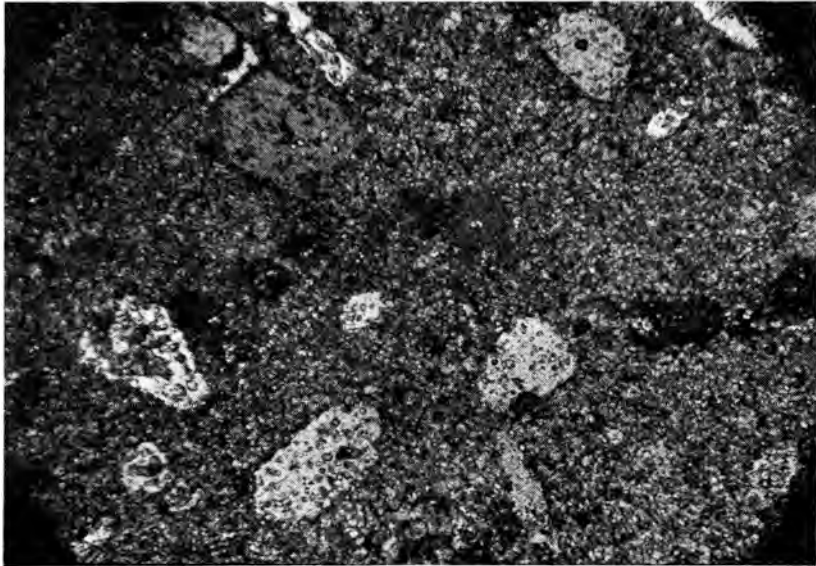


Foto 3.— Blastos piramidales de cuarzo. 25X.

Talco. No constituye nunca más del 5 por ciento del volumen total de la roca. Aparece en los niveles más dolomíticos, estando mejor representado en los mármoles del Jurásico inferior. Sus blastos son tabulares de pequeño tamaño que no superan en general los 0,2 mm, y sin orientación preferente. Puede constituir pequeños grupos arremolinados, y también se localiza en las zonas de sombra de presión producidas por objetos pre-tectónicos (cristales de pirita) junto a blastos de cuarzo.

Clorita. Se trata de blastos tabulares muy alargados de dimensiones reducidas. Están normalmente desorientados aunque en ocasiones presentan síntomas de deformación (extinción ondulante y pliegues kink). Pueden aparecer así mismo en masas nodulosas como agregados de microcristales. Corresponde a un término próximo a clinocloro.

En las limolitas pizarrosas del Albense pueden encontrarse algunos porfiroblastos sintectónicos de pinnita.

Escapolitas. Son los minerales de metamorfismo más abundantes a excepción de la calcita. Muestran formas prismáticas cuadrangulares milimétricas de tonos oscuros, perfectamente visibles en el afloramiento y especialmente abundantes en los mármoles del Complejo Urganiano (foto 4) donde llegan a constituir en algunos horizontes privilegiados hasta un 20 por ciento del volumen total de la roca. Al microscopio aparecen como blastos muy idiomorfos en general helicíticos, con inclusiones de cristalitos de mica y cuarzo. Algunos evidencian reorientación según la esquistosidad. Mayoritariamente son términos cercanos al dypiro aunque pueden reconocerse algunas mizzonitas.

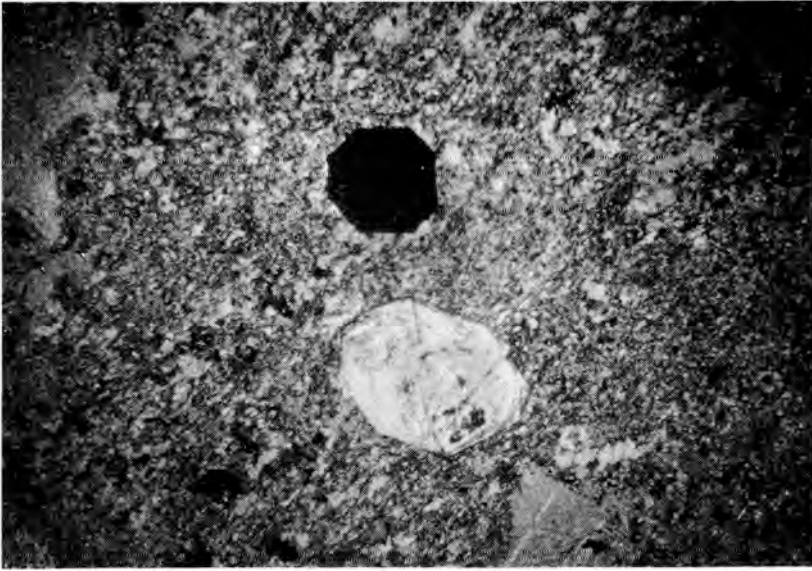


Foto 4.— Porfiroblastos de escapolita. 25X.

Tremolita. Se desarrolla en los niveles dolomíticos del sector más oriental del área estudiada. Aparece como prismas incoloros de hábitos aciculares que desarrollan una orientación preferente paralela al eje de los pliegues. Los blastos alcanzan tamaños superiores al centímetro (foto 5).

Feldespatos. En algunas de las muestras recogidas se observa la presencia de una serie de minerales con birrefringencia baja, alargamiento positivo y 2V variable, que tienen formas cristalinas muy bien desarrolladas, secciones romboidales a menudo muy elongadas. Dentro de éstos se pueden reconocer dos tipos.

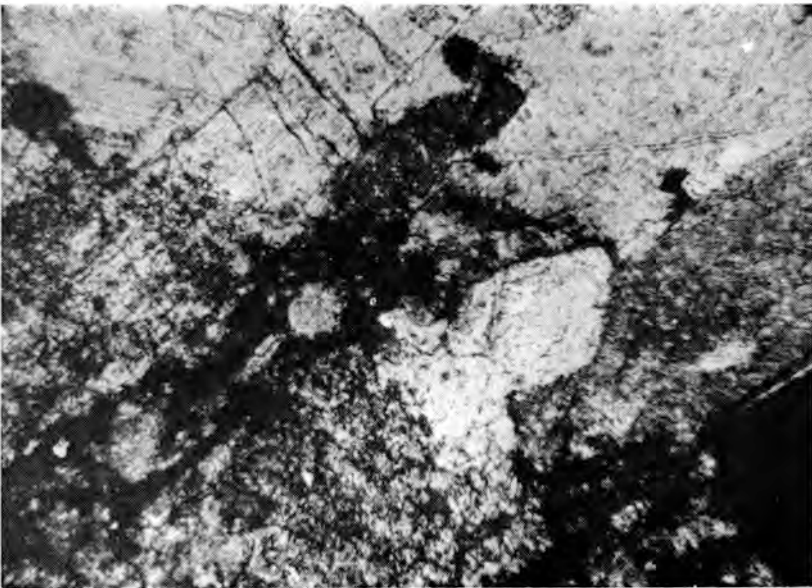


Foto 5.— Blastos de anfíbol. 25X.

Los primeros de gran tamaño con formas romboidales y muy peciloblásticos aparecen como fantasmas que engloban gran número de cristalitas de la mesostasis.

Los segundos de menor tamaño dan secciones muy alargadas o hexagonales, presentando sistemáticamente un sistema de maclas complejo (foto 6).



Foto 6.— Porfiroblastos de feldespatos. 25X.

De acuerdo con las determinaciones ópticas y difractométricas parecen corresponder con ortosa y plagioclasa cálcica (bytownita) respectivamente. Esto es congruente con otras determinaciones efectuadas en el Pirineo central (RAVIER, 1959).

No obstante dadas las limitaciones que en la determinación de estos compuestos tienen las técnicas utilizadas, no puede descartarse la posible presencia de otros minerales. En la actualidad se están llevando a cabo estudios mediante el uso de otras técnicas que definitivamente permitan disipar la incógnita planteada.

Como se ha mencionado las observaciones microscópicas han sido completadas con difracción de rayos X que han servido para confirmar la presencia de las diferentes fases. Los resultados se resumen en las figuras 4 y 5.

Las asociaciones minerales globales más frecuentemente observadas son:

- Talco-Calcita-Clorita-Cuarzo
- Calcita-Tremolita-Talco-Escapolita
- Calcita-Dolomita-Tremolita
- Calcita-Cuarzo-Escapolita-Clorita
- Calcita-Bytownita-Feldespato K-Talco

Rara vez los distintos minerales llegan a contactar ya que la textura habitual es un fondo granoblástico de carbonato con blastos diseminados de los silicatos.

De acuerdo con las asociaciones observadas sólo se ha alcanzado un metamorfismo de grado bajo.

En cuanto al tipo bórico es difícil de establecer, no obstante, en base a los datos que por el momento se dispone puede apuntarse hacia un tipo bórico de baja presión con una fase fluida importante.

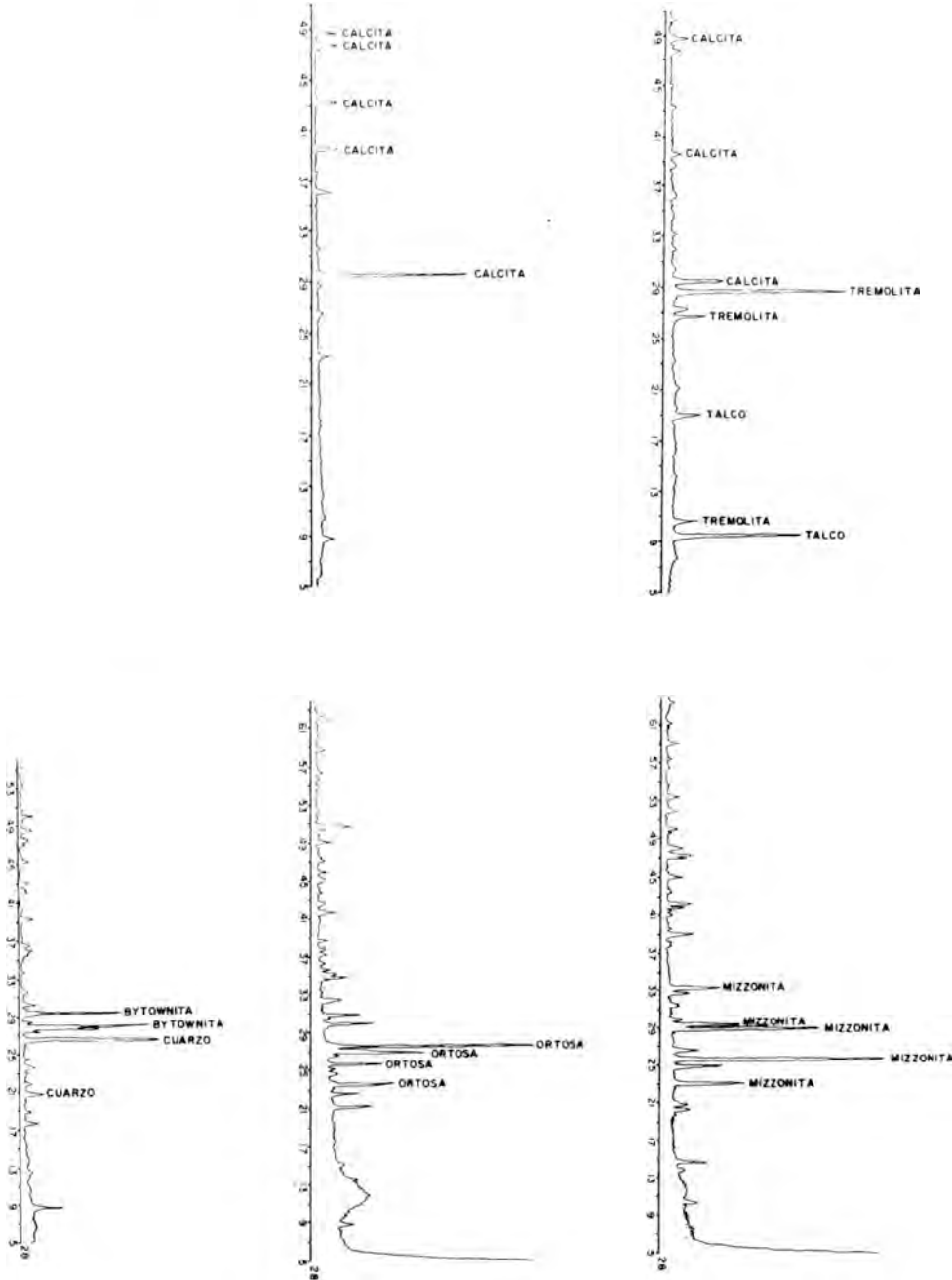


Fig. 4.- Difractogramas de las principales fases.

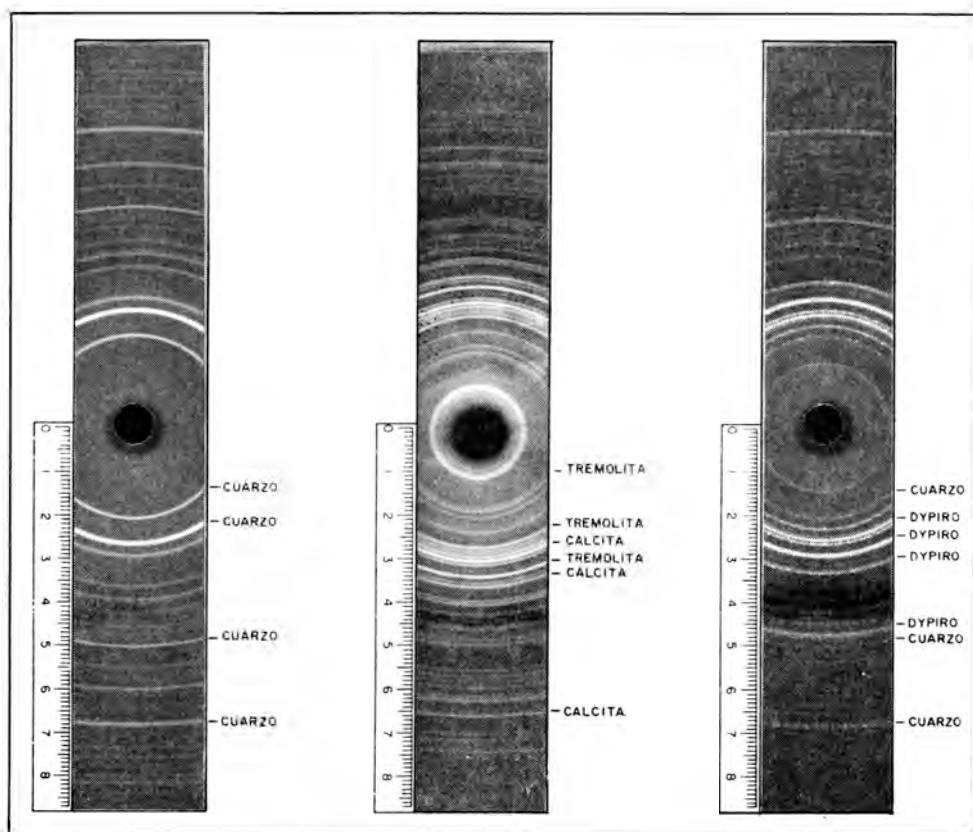


Fig. 5.— Películas de difracción de los mármoles urgonianos.

EDAD, TIPO Y SIGNIFICADO DEL METAMORFISMO

Como ya se ha indicado el estudio textural permite constatar que si bien existen algunos blastos claramente pretectónicos, la mayoría de los minerales de neoformación son sin o posttectónicos, siendo esto último lo más frecuente.

Por ello debe admitirse que el proceso metamórfico tuvo cierta dilatación temporal, ya que comenzaría con anterioridad al inicio de la fase de deformación principal, y tendría desarrollo con posterioridad a la misma.

En este supuesto el hecho de que el Cretácico superior de la depresión flysch no esté afectado por el metamorfismo, sólo indicaría que el desarrollo de éste, únicamente alcanza en las zonas más favorables a los niveles del Cretácico inferior. Posteriormente es en un último levantamiento de todo el bloque sur a favor de la falla de Leiza, el que ha condicionado la erosión de los materiales superiores, dejando al descubierto las zonas profundas de las series mesozoicas alcanzadas por el metamorfismo.

Las dataciones absolutas del metamorfismo realizadas por ALBAREDE y MICHARD-VITRAC (1978), aunque de una sólo muestra ofrecen una edad de 82,5 millones de años que corresponde aproximadamente al Cretácico superior. Esta edad podría representar el inicio de incremento térmico pero los datos texturales apuntan a una continuidad de las condiciones termodinámicas hasta después de la fase de plegamiento, considerada terciaria.

La distribución del metamorfismo, restringido a las proximidades de la Falla de Leiza y a otros accidentes de menor importancia como la zona axial del anticlinal de Huici, induce a pensar en un proceso localizado en las proximidades de tales accidentes y condicionado por un incremento anómalo de temperatura a lo largo de ellos.

Para proponer tal anomalía térmica es necesario admitir que estos accidentes afectan al menos a las zonas más profundas de la corteza, lo cual queda corroborado por la presencia en la zona de Leiza de masas de rocas ultrabásicas (lherzolitas y peridotitas) y rocas metamórficas de alto grado (granulitas, migmatitas, etc.) ya citadas por LAMARE (1936) y WALGENWITZ (1976) y LLANOS (1980).

CONCLUSIONES

En el sector de Leiza se observa un metamorfismo regional de grado bajo que afecta a los materiales del Mesozoico. Como minerales más significativos se desarrollan escapolitas, anfíboles y feldespatos.

Es un proceso dilatado en el tiempo que origina minerales pre, sin y postectónicos desarrollado principalmente en el Cretácico superior-Terciario en relación con la evolución de la falla de Leiza que de esta forma debe considerarse como la prolongación de la falla nord-pirenaica en la cuenca Cantábrica.

BIBLIOGRAFIA

- ALBAREDE, F. y MICHARD-VITRAC, A. (1978).— Datation du metamorphisme des terrains secondaires des Pyrénées par les méthodes $^{39}\text{Ar} - ^{40}\text{Ar}$ et $^{87}\text{Rb} - ^{87}\text{Sr}$. Ses relations avec les péridotites associées. B.S.G.F., 20-5, p. 681-687.
- CAPDEVILA, R. et CHOUKROUNE, P. (1971).— Sur la présence de filons a zéolites et préhnite dans le Secondaire métamorphique de la zone nord-pyrénéenne orientale. C.R. somm. S.G.F., 5, p. 277-278.
- LAMARE, P. (1936).— Recherches géologiques dans les Pyrénées basques d'Espagne. M.S.G.F. (N.S.), 27, 462 p.
- LLANOS, H. (1980).— Estudio geológico del borde sur del Macizo de Cinco Villas. Transversal Huici-Leiza (Navarra). Tesis de Licenciatura. Universidad de Bilbao, 93 p.
- RAVIER, J. (1959).— Le métamorphisme des terrains secondaires des Pyrénées. M.S.G.F., 86, 250 p.
- WALGENWITZ, F. (1976).— Etude pétrologique des roches intrusives Triasiques, des écaillés du socle profond et des gites de chlorite de la région d'Elizondo (Navarre Espagnole). These. Faculté des Sciences de l'Université de Besancon, 172 p.

(Recibido: Noviembre 1982).

