

# Los Fosfato-Sulfatos de Aluminio en el yacimiento de Madriguera, Segovia. Resultados preliminares

Adrián San Cipriano (1\*), Ángel Santamaría López (1), Mercedes Suárez (1)

(1) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias. Universidad de Salamanca, 37008, Salamanca (España)

\*corresponding author: [asancipriano@usal.es](mailto:asancipriano@usal.es)

**Palabras Clave:** APS, DRX, FRX, SEM, VNIR-SWIR. **Key Words:** APS, XRD, XRF, SEM, VNIR-SWIR.

## INTRODUCCIÓN

El yacimiento de Madriguera (Segovia) se ha explotado en repetidas ocasiones desde la Edad Media, bien para extraer materiales de construcción o como fuente de grafito o hierro. El interés actual del yacimiento reside en los APS (Fosfato-Sulfatos de Aluminio) y en la caolinita gracias a su gran demanda en el mercado actual debido a sus numerosas propiedades y aplicaciones. El yacimiento ha sido estudiado con el objetivo de obtener una caracterización mineralógica, geoquímica y de respuesta espectral de los materiales allí presentes, los cuales aparecen mezclados entre sí en diferentes proporciones, lo que dificulta una caracterización y cuantificación directa de cara a exploración y explotación de estos. Para su caracterización se han empleado difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía de reflectancia en el intervalo de longitud de onda visible-infrarrojo cercano y de onda corta (espectrorradiometría VNIR-SWIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

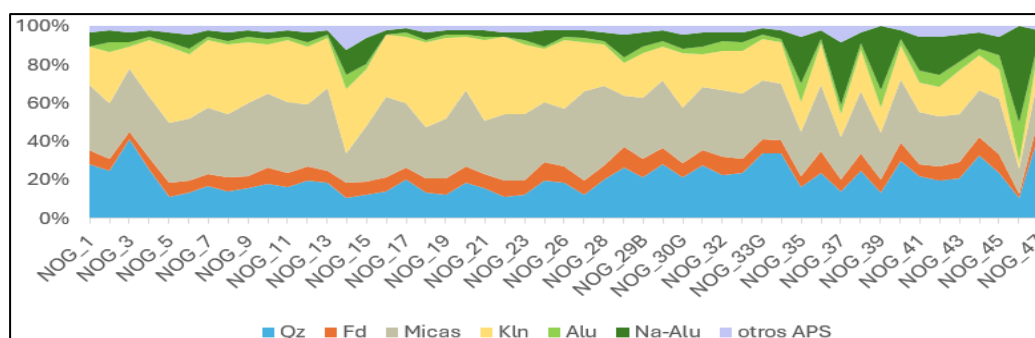
## METODOLOGÍA

Se han estudiado 60 muestras del yacimiento de Madriguera. En primer lugar, se ha realizado una caracterización mineralógica mediante (DRX) de polvo desorientado de “roca total” de todas las muestras, seguido de un estudio de DRX de la fracción menor a 2µm, a partir de una suspensión de la muestra en agua desionizada, de 12 muestras seleccionadas de forma aleatoria, siguiendo la metodología habitual en ambos casos. A continuación, se ha llevado a cabo una caracterización química mediante (FRX) empleando dos protocolos de medición: uno para elementos mayores y otro para elementos traza y tierras raras. Posteriormente, se ha realizado el análisis de las muestras mediante espectrorradiometría VNIR-SWIR. El estudio textural de las muestras se ha completado mediante microscopía electrónica de barrido SEM. El procesado de los datos obtenidos con las diferentes técnicas, así como su tratamiento estadístico, se ha llevado a cabo mediante el uso de software especializado (SPSS v.14, SpecView, Diffrat-EVA v.4, X’pert HighScore 2.0, ViewSpect Pro y Spectragryph).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización Mineralógica

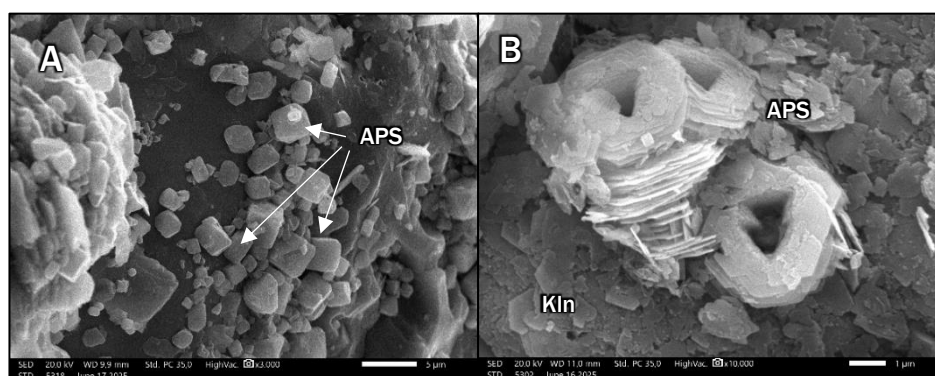
La caracterización mineralógica mediante DRX indica que los contenidos en APS varían entre un 1% y un 65%, estando la mayoría de los valores por debajo del 15%, con excepción de algunas muestras que alcanzan el 40% y un grupo de muestras excepcionalmente ricas que superan el 60%, correspondiendo estas últimas a zonas visiblemente más blanquecinas y/o con mayor abundancia de pequeñas venas y filones. Los APS presentes en el yacimiento son, según la clasificación de Dill (1997), principalmente: alunita y natroalunita (grupo de la alunita), con cantidades menores de whoodhouseita, svangbergita (grupo de la whoodhouseita) y crandallita (del grupo de la crandallita). Respecto a las demás fases minerales de la paragénesis: el cuarzo varía entre un 10% y un 39%, illita entre un 11 y un 45%, la caolinita entre un 10% y un 43%, mostrando, en general, una abundancia inversamente proporcional al contenido en APS. El feldespato presenta valores relativamente constantes e inferiores a un 10% y se han identificado cantidades menores (inferiores a un 2-3%) de óxidos de hierro, grafito muy desordenado “d3” y gibbsita (Fig. 1).



**Fig 1.** Representación gráfica de la evolución mineralógica a lo largo de la sección muestreada. Qz: cuarzo, Fd: Feldespatos, Kln: caolinita, Alu: alunita, Na-alu: natroalunita.

El análisis químico mediante FRX de los materiales refleja una correlación positiva de  $P_2O_5+SO_3$  (APS) con  $K_2O$  (componentes principales de la alunita), con  $CaO$  y  $SrO_3$ , reflejando la presencia de los APS menos frecuentes que se identifican en los análisis de DRX. Es llamativo el caso del  $Al_2O_3$ , cuya distribución está controlada por la distribución de APS. Este comportamiento parece responder a un diferente origen entre estos minerales: mientras que la caolinita se forma por un proceso de caolinización a partir de micas, los APS son producto de la precipitación a partir de fluidos cargados en  $Al^{3+}$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $PO_4^{3-}$ , dando como resultado un enriquecimiento relativo en  $Al_2O_3$  en las zonas donde se forman, especialmente si estos fluidos han migrado desde otras zonas del yacimiento.

El aspecto textural en SEM de los APS en las muestras estudiadas es diverso. Se presentan, en general, como cristales de pequeño tamaño (inferiores a  $10\mu m$ ) que crecen entre los planos de los materiales pizarrosos alterados en los que se encuentran, con las características morfologías pseudocúbicas, observándose ocasionalmente prismas de base triangular (Fig. 2).



**Fig 2.** Imágenes de electrones secundarios de microscopio electrónico del aspecto cúbico (A) y prismático (B) de los APS sobre un lecho de caolinita (Kln).

La respuesta espectral de los materiales estudiados en este yacimiento no se corresponde con la suma lineal de la respuesta de los diferentes minerales, estando enormemente condicionada por la presencia y proporción de fases como el cuarzo, el grafito o los óxidos de hierro. Debido a esto, se ha realizado un estudio estadístico de la primera y segunda derivada de los espectros, determinando la relación entre las longitudes de onda de mayor interés para los APS y su proporción, obteniendo una firma espectral que permite determinar proporciones de APS superiores a un umbral de interés.

## REFERENCIAS

Dill, H.G. (1997): Aluminium phosphate and sulfate minerals: Prospecting targets or prospecting tools?. *Z. Angew. Geol.*, **43** (4), 198 – 204.