

FOSFATOS-SULFATOS ALUMÍNICOS (APS) RICOS EN SR EN MATERIALES DEL TRIÁSICO INFERIOR DEL SE DE LA CORDILLERA IBÉRICA

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

⁽¹⁾ Dto. Cristalografía y Mineralogía. Fac. Geología. C/José Antonio Novais 2, 28040 Madrid

⁽²⁾ Dto. Estratigrafía. Fac. Geología. C/José Antonio Novais 2, 28040 Madrid

⁽³⁾ Instituto de Geología Económica (C.S.I.C.). C/José Antonio Novais 2, 28040 Madrid

INTRODUCCIÓN

Los fosfatos-sulfatos hidratados de aluminio (minerales APS) constituyen un grupo de minerales relativamente poco conocido, aunque se presentan en una gran variedad de ambientes de formación, pudiéndose encontrar tanto en rocas ígneas como metamórficas y sedimentarias (Dill, 2001). En el caso de las rocas sedimentarias estos minerales son poco frecuentes, y se han descrito en relación con distintos procesos, como alteración de fosforitas, perfiles de meteorización de suelos tropicales, o como resultado de la diagénesis temprana en areniscas (Spötl, 1990; De-Piper y Dolansky, 2005).

Los minerales APS pertenecen al grupo de la alunita-jarosita, y presentan la fórmula general $AB_3(XO_4)_2(OH)_6$, donde A es un catión de gran tamaño (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , REE,...), B puede ser Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} o Zn^{2+} , y el grupo XO_4 corresponde a SO_4^{2-} , PO_4^{2-} , o menos frecuentemente AsO_4^{2-} . La mayoría de los ejemplos descritos en rocas sedimentarias corresponden a sulfatos (sin grupos fosfato) o a fosfatos (sin grupos sulfato). No obstante, cuando son resultado de diagénesis incipiente es frecuente encontrar minerales compuestos por ambos grupos aniónicos (Spötl, 1990; De-Piper y Dolansky, 2005). Dado que generalmente se presentan como cristales de tamaño muy reducido, es fácil que su presencia pase inadvertida. Sin embargo, su identificación y caracterización puede proporcionar en ocasiones más información sobre las rocas en las que aparece que la mayoría de los minerales petrogenéticos.

El objetivo de este trabajo es caracterizar los minerales APS ricos en Sr que se concentran en la base de la Fm. Areniscas de Cañizar (Triásico inferior) en el SE de la Cordillera Ibérica, con el fin de intentar determinar su relación temporal con el resto de las fases minerales, y de establecer sus condiciones de formación. Para ello se ha realizado un estudio mineralógico y sedimentológico detallado de una columna estratigráfica en la localidad de Garaballa (Cuenca), que abarca las Formaciones Limos y Areniscas de Alcotas (Pérmico superior) y Areniscas de Cañizar (Triásico superior).

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras estudiadas corresponden principalmente a limolitas y lutitas de colores rojizos. Se han

muestreado también algunos niveles de arenisca, especialmente en la base de la Formación Areniscas de Cañizar. La composición mineralógica global de todas las muestras se ha determinado mediante difracción de rayos X (DRX) sobre polvo desorientado y a partir del estudio petrográfico. Para el estudio de la mineralogía de arcillas por DRX de limolitas y lutitas se prepararon agregados orientados de la fracción <2 μm . Sobre estos mismos difractogramas se realizaron medidas de la anchura a media altura del pico de la illita a 10 Å (índice de Kübler) para estimar el grado de diagénesis alcanzado.

Las características morfológicas y texturales en detalle se estudiaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL 6400 equipado con un espectrómetro de energías dispersivas. Además, se utilizó una microsonda electrónica (EMPA) modelo JEOL JXA-8900 M WD/ED para completar la información textural con imágenes de electrones retrodispersados (BSEM), así como para determinar la composición de distintas fases minerales, y para realizar mapas de distribución de elementos como P, S y Sr.

RESULTADOS

El análisis mineralógico global indica que las lutitas y limolitas de ambas formaciones están constituidas por micas, cuarzo, feldespato potásico y hematites. Además, en muestras correspondientes a la base de la Formación Areniscas de Cañizar se ha detectado la presencia de minerales APS. La mineralogía de arcillas presenta únicamente illita y hematites. El índice de Kübler medido para estas illitas varía entre 0.51 y 0.65 $^\circ\Delta 2\theta$, e indican claramente condiciones de diagénesis avanzada.

El estudio petrográfico combinado con las imágenes de electrones retro-dispersados (BSEM) indican que cuarzo y feldespato potásico se presentan como pequeños cristales (15 a 70 μm) angulosos a sub-redondeados, y frecuentemente corroídos. La composición media para los feldespatos potásicos puede expresarse como $K_{0.96}Na_{0.04}(Si_{2.98}Al_{1.02})O_8$, y no parece haber variaciones composicionales entre muestras de ambas formaciones, con relaciones $Na/(Na+K)$ que van desde 0.02 a 0.06.

Hay que destacar también la presencia de abundantes cristales tabulares y alargados de biotita detrítica, y menos frecuentemente de moscovita, con tamaños que oscilan entre 60 y 150 μm y que en ocasiones presentan cierta orientación preferente. Las composiciones determinadas

mediante EMPA para las micas detríticas, tanto moscovitas como biotitas, se presentan en la Tabla 1. De nuevo es preciso destacar la similitud existente entre los análisis realizados en las Formaciones Alcotas y Cañizar.

Los minerales accesorios incluyen rutilo, circón, ilmenita y xenotima. En las limolitas de la Formación Alcotas son frecuentes los granos de apatito y xenotima de hasta 50 µm, y sin embargo estas fases no han sido detectadas en la Formación Cañizar.

En cuanto a los niveles de areniscas seleccionados en el muestreo, están constituidos por granos sub-redondeados de cuarzo, con pequeñas cantidades de feldespato potásico, micas y fragmentos de pizarra. Presentan un grado variable de recristalización con cementos de cuarzo y una matriz arcillosa que es fundamentalmente illítica. En algunos niveles de areniscas próximos a la base de la Formación Cañizar se ha detectado también minerales APS, aunque en concentraciones mucho menores que en las lutitas y limolitas.

CARACTERIZACIÓN DE LOS MINERALES APS

Como ya se ha indicado, los sulfatos-fosfatos hidratados de aluminio ricos en Sr se concentran en limolitas de la base de la Formación Cañizar. Estas fases no pudieron ser reconocidas durante el estudio

petrográfico rutinario, dado su tamaño extremadamente pequeño. Sin embargo, las imágenes de electrones retrodispersados y los mapas de distribución de elementos (P, S y Sr) realizados durante el análisis con microsonda electrónica revelan que estas fases se presentan como cristales diseminados, con tamaños que oscilan entre 0.7 y 1.5 µm, y rodeados por partículas autigénicas de illita y cuarzo.

El reducido tamaño los APS da lugar a una contaminación sistemática en los análisis realizados mediante microsonda electrónica con Si, Mg, Fe y Al, que provienen de las illitas y el cuarzo que les rodean, aún cuando el tamaño del área analizada se redujo a 1 µm. La proyección de las composiciones en la Figura 1 indica que estas fases corresponden a soluciones sólidas entre woodhouseita, svanbergita, crandalita y goyazita.

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) indica que los APS se presentan como cristales idiomorfos pseudocúbicos aislados, y que frecuentemente muestran en sus caras peldaños de crecimiento (Figura 2). La formación de los APS debió producirse durante los primeros estadios de la diagénesis, como refleja la presencia de cristales de APS, o en ocasiones sus moldes, limitando el crecimiento de los cementos de cuarzo e illita.

En cuanto al estudio mediante DRX, únicamente los difractogramas de polvo desorientado de las muestras de

	Moscovita detrítica				Biotita detrítica				
	AGA1-1	AGA5-2	CGA1-3	CGA1-8	AGA1-3	AGA1-11	CGA1-10	CGA1-11	CGA1-14
SiO ₂	50.27	45.18	46.85	45.90	33.48	34.93	36.37	35.63	36.23
TiO ₂	0.25	0.92	0.54	0.42	2.94	5.85	1.21	2.84	3.11
Al ₂ O ₃	31.17	35.44	36.60	30.20	15.93	16.97	20.51	18.28	21.59
FeO	2.89	0.67	0.78	1.90	17.18	18.97	16.59	16.75	16.37
MgO	1.12	0.40	0.55	1.83	5.77	5.67	4.16	5.64	7.80
CaO	0.12	0.02	0.03	0.02	0.09	0.12	0.12	0.07	0.09
Na ₂ O	0.50	0.64	0.51	0.34	0.19	0.31	0.16	0.18	0.24
K ₂ O	9.73	9.44	9.96	10.87	8.21	7.61	7.51	6.80	8.07
Total	96.03	92.71	95.82	91.47	83.80	90.42	86.65	86.19	93.51
Si	6.63	6.13	6.15	6.41	5.75	5.56	5.88	5.81	5.46
Al ^(IV)	1.37	1.87	1.85	1.59	2.25	2.44	2.12	2.19	2.54
Ti	0.02	0.09	0.05	0.04	0.38	0.70	0.15	0.35	0.35
Al ^(VI)	3.47	3.79	3.81	3.39	0.98	0.74	1.79	1.33	1.29
Fe	0.32	0.08	0.09	0.22	2.47	2.53	2.24	2.28	2.06
Mg	0.22	0.08	0.11	0.38	1.48	1.34	1.00	1.37	1.75
Ca	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
Na	0.13	0.17	0.13	0.09	0.06	0.10	0.05	0.06	0.07
K	1.64	1.63	1.67	1.94	1.80	1.54	1.55	1.41	1.55

Tabla 1: Composiciones determinadas mediante EMPA para las moscovitas y biotitas detríticas en muestras de la formación Alcotas (muestras AGA) y Cañizar (muestras CGA). Las fórmulas estructurales se han calculado considerando 22 átomos de oxígeno por fórmula unidad.

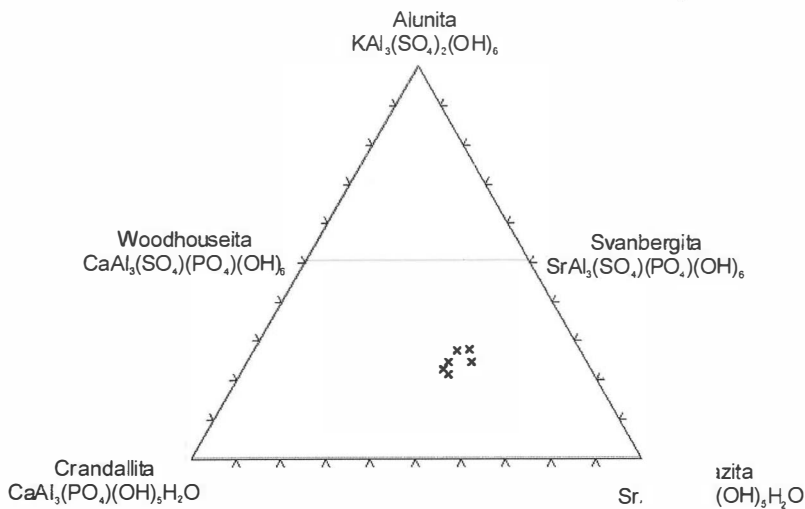


Figura 1: Proyección de las composiciones de los APS determinadas mediante EMPA.

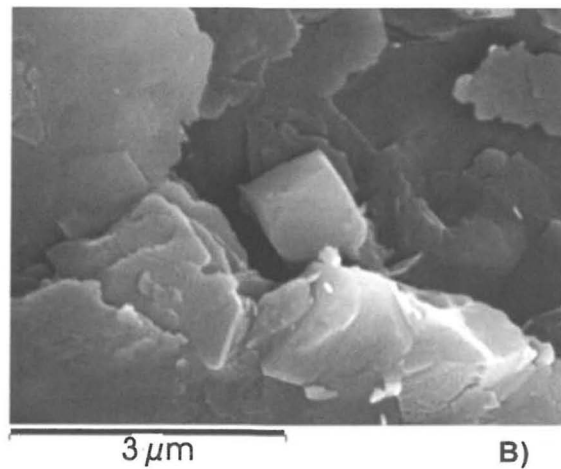
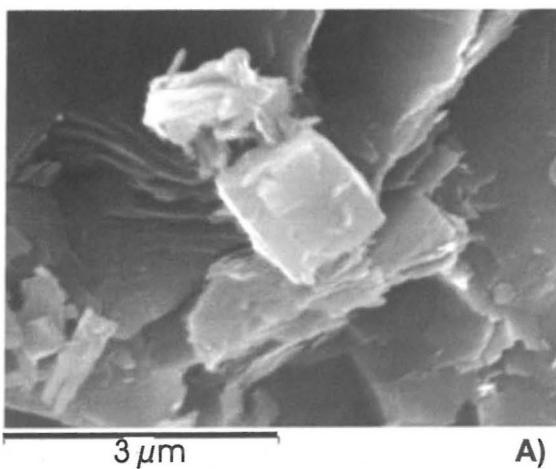


Figura 2: Imágenes obtenidas mediante SEM de los cristales de APS rodeados por cementos illíticos. A) Presencia de peldaños de crecimiento en las caras de los cristales. B) Moldes de otros cristales de APS en la parte superior derecha.

la base de la Formación Cañizar presentan reflexiones características de los APS, aunque con intensidades muy bajas. Sin embargo, los diagramas de difracción realizados sobre el polvo de la fracción <2 μm obtenida por sedimentación sí presentan picos bien definidos. Las fichas A.S.T.M. de woodhouseita, svanbergita, crandalita y goyazita son muy similares, con pequeñas variaciones en las intensidades relativas y en la presencia de reflexiones menores. La presencia de picos separados en dos a 4.88 y 2.97 Å, y de un hombro en la parte de bajo ángulo del pico a 5.66 Å es compatible con los datos composicionales derivados de la microsonda, que apuntan a una solución sólida entre los cuatro miembros finales.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Si comparamos la composición mineralógica de las dos unidades estudiadas, se observa que las únicas diferencias destacables son la presencia de los minerales APS ricos en Sr en la base de la Formación Cañizar, y la presencia de fosfatos detríticos (xenotima y apatito) en los niveles más arenosos de la Formación Alcotas. Las composiciones de las micas detríticas (tanto biotitas como moscovitas) analizadas en ambos conjuntos de muestras son muy similares, y lo mismo podemos decir si conside-

ramos las composiciones de los feldespatos. Estos datos indican que no debió existir cambio de área fuente entre ambas unidades.

Por otro lado, la distribución de los minerales APS ricos en Sr responde claramente a un control estratigráfico, de manera que no están presentes en la Formación Alcotas, y alcanzan su máxima concentración en la base de la Formación Cañizar. Se trata además de minerales autigénicos, como ponen en evidencia el carácter idiomorfo y el tamaño extremadamente pequeño de los cristales. La homogeneidad en los tamaños de los cristales y la presencia de peldaños de crecimiento indican una elevada tasa de nucleación y un periodo de crecimiento relativamente corto. Su precipitación debió tener lugar poco después de la sedimentación, o durante la diagénesis temprana, ya que son anteriores a los cementos illíticos y cuaríticos. Las condiciones de formación de estos minerales implican habitualmente un medio ácido (Dill, 2001), de modo que en rocas sedimentarias son fases frecuentes, por ejemplo, en perfiles de meteorización en clima tropical. Sin embargo, no hay evidencias de que la meteorización y los procesos edáficos fueran especialmente intensos en estos niveles. A partir de un detallado estudio de los paleosuelos en estas unidades, Benito et al. (2005) describen un cambio hacia condiciones cada vez más ácidas y oxidantes a

medida que pasamos de la Formación Alcotas a Cañizar. Estas condiciones ácidas facilitarían la disolución de los fosfatos detríticos antes mencionados, que proporcionarían el fósforo y otra serie de cationes, y que a su vez favorecerían la precipitación como APS ricos en Sr. No obstante, queda por establecer qué procesos pudieron desencadenar la disminución en los valores de pH durante la formación de estos minerales, y su posible relación con los cambios que tuvieron lugar durante la transición Pérmico-Triásico en el área de estudio.

REFERENCIAS

- Benito, M. I., de la Horra, R., Barrenechea, J.F., López-Gómez, J., Rodas, M., Alonso-Azcárate, J., Arche A., Luque, F.J. (2005). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 229, 24-39.
- Dill, H.G. (2001). *Earth-Science Reviews*. 53, 35-93.
- De-Piper, G. y Dolansky, L.M. (2005). *American Mineralogist*, 90, 8-9, 1434-1441.
- Spötl, C. (1990). *Sedimentology*, 37, 837-845.