

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

AÑO V

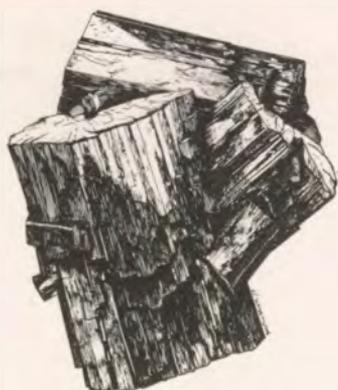


Nº 5
JUNIO 1982

NUMERO MONOGRAFICO DEDICADO A LAS COMUNICACIONES DE LAS TERCERAS REUNIONES CIENTIFICAS

Barcelona 26-27, noviembre de 1981

HOMENAJE POSTUMO AL DR. D. FELIX ARRESE



PATROCINIO:
INSTITUTO GEOLOGICO
Y MINERO DE ESPAÑA

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Nº 5

JUNIO 1982

Número monográfico dedicado a las
comunicaciones presentadas en la
III Reunión Científica de la Sociedad
Española de Mineralogía celebrada
en Barcelona el 26 y 27 de
Noviembre de 1981

EDITOR: Dr. D. AURELIO ALVAREZ PEREZ

DIRECTORA

PURIFICACION FENOLL HACH-ALI

COORDINADOR

SALVADOR MIRETE MAYO

CONSEJO EDITORIAL Y DE ADMINISTRACION

JUNTA DIRECTIVA DE LA S.E.M.

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Alenza, 1
MADRID - 3

I N D I C E

NOTA NECROLOGICA DEL PROF. FELIX ARRESE SERRANO.	5
--	---

CONFERENCIA INAUGURAL	7
---------------------------------	---

PARTE I

MINERALOGIA	
-----------------------	--

— Estudio mineralógico de unas escorias romanas del horno de Herrerías. <i>Por R. Arana Castillo y C. Pérez Sirvent</i>	15
— La prehnita de la Cabrera (Madrid). Características, génesis e interés gemológico. <i>Por J. García Guinea, F. Bellido y E. Galán</i>	29
— Observaciones sobre una mineralización de aerinita, asociada a rocas ofíticas del prepirineo meridional (Huesca). <i>Por J. Besteiro, M. Lago y A. Pocoví</i>	43
— Los arenales costeros del litoral catalán, tramo río Gaià—L'Ampolla. <i>Por E. Sainz—Amor</i>	55
— Presencia de sulfatos aluminicos hidratados en la formación escucha. <i>Por C. Fernández, A. Cervera, J.M. González y G. Pardo</i>	65

PARTE II

FISICA MINERAL	
--------------------------	--

— Combinación exitónica de carbonatos correspondientes a procesos de alta temperatura. <i>Por T. Calderón, R. Torres y R. Coy Yll</i>	75
— Caracterización óptico-cristalográfica de fases precipitadas en monocristales de NaCl dopados con impurezas de Cd ⁺⁺ . <i>Por J. García Solé, T. Calderón, C. Zaldo y F. López—Aguayo</i>	89
— Luminiscencia de la dolomita irradiada a 20°K. <i>Por T. Calderón, R. Torres y R. Coy Yll</i>	99
— Contribución al estudio de los procesos de turmalinización. <i>Por G. Ruiz de Almodovar, E. Galán y F.J. Valle.</i>	107

PARTE III

YACIMIENTOS	
-----------------------	--

Estudio mineralógico del yacimiento de celestina de las Gacias (Huerca—Overa, Almería). <i>Por R. Arana y V. López</i>	123
--	-----

– Mineralizaciones de hierro asociadas a metabasitas en Santomera (Murcia). <i>Por R. Arana y R. Silla</i>	135
– Estudio geoquímico en la zona minera de “El Entredicho”, Almadén (Ciudad Real). <i>Por E. de Bru, J. Genesacá y A. Alvarez</i>	149
– Evolución geoquímica de los sedimentos carbonatados de playa del Pleistoceno de Mallorca. <i>Por M. Deyá y A. Alvarez</i>	159
– Estudio de la distribución de elementos menores y especies minerales en yacimientos de yeso de la provincia de Tarragona. <i>Por E. Estop y E. Cardellach</i> . . .	171
– Estudio preliminar sobre las mineralizaciones de hierro y de plomo-cinc-fluor en ambiente carbonatado del oeste de Vizcaya. <i>Por J.M. Herrero, F. Velasco y J.P. Fortuné</i>	183

PARTE IV

MINERALOGIA DE ARCILLAS	
– Estudio mineralógico de los materiales basales de las unidades alpujárrides inferiores de la Sierra de Cartagena. <i>Por C. de la Fuente, S. Martínez y I. Queralt</i>	191
– Mineralogía de arcillas cerámicas del Llandeilo de Luciana (Ciudad Real). <i>Por J.E. Enrique, J. Bastida y F. Nazal</i>	195
– Significación geológica de la mineralogía de las rocas arcillosas de la provincia de Castellón. <i>Por J. Bastida</i>	209

NECROLOGICA DEL PROFESOR FELIX ARRESE SERRANO

El día 24 del pasado mes de octubre fallecía el Prof. D. Félix Arrese Serrano, Catedrático de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Zaragoza, investigador del C.S.I.C. y socio fundador de nuestra Sociedad, dejando, en cuantos tuvimos la suerte de tratarle, el recuerdo de una vida corta, pero intensamente vivida para la investigación y la docencia.

Licenciado en Ciencias Químicas, en 1958, en la Universidad de Madrid, entró a trabajar con el Prof. Amorós, iniciándose en la determinación de estructuras cristalinas. Como fruto de esos años de trabajo, en 1962 presenta su tesis doctoral, en la misma Universidad, acerca de la estructura cristalina de la fase V del nitrato amónico, estable a -150°C . La tenacidad, la paciencia, la laboriosidad del Prof. Arrese se ponían de manifiesto por primera vez en su vida profesional; en efecto, hay que recordar que en aquellas fechas se trabajaba con registros fotográficos, y no se disponía de los potentes equipos de cálculo actuales. El hecho de que los cristales a estudiar fueran estables sólo por debajo de -150°C suponía una dificultad adicional, salvada por él y quienes con él trabajaban diseñando y construyendo un goniómetro Weissenberg para altas y bajas temperaturas.

Este contacto con el Prof. Amorós marcó para siempre su actividad profesional, que se dirigiría ya definitivamente hacia la Cristalografía y Mineralogía.

Al incorporarse el Prof. Rodríguez Martínez a la Cátedra de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Salamanca, se integra en su naciente equipo de investigación, primero en Salamanca, y, posteriormente en la Universidad de Navarra. Durante esos años su investigación se dirige fundamentalmente al estudio del crecimiento epitáxico de distintos haluros alcalinos sobre diferentes filosilicatos. Gracias a la introducción del concepto de poder epitáxico, se puede cuantizar el fenómeno, y, con ello, estudiar los diferentes factores que en él intervienen.

Otra línea de investigación se centra en el estudio de la variación térmica de las propiedades ópticas de diferentes micas, que lleva a cabo también en estos años.

Durante una estancia en el Departamento de Física del Royal Holloway College, de la Universidad de Londres, en el curso 1963–64, el Prof. Tolansky le pone en contacto con la interferometría de haz múltiple, y fruto del conocimiento de esta nueva técnica es, entre otras, una publicación sobre los cristales de carborundo; sus fotografías originales de espirales de crecimiento han sido reproducidas por otros autores.

En el curso 1966–67 se vincula al C.S.I.C. como Ayudante Científico de la Sección de Mineralogía de Pamplona, y en el curso 1967–68 es nombrado, por oposición, Prof. Agregado de Cristalografía, Mineralogía y Mineralogénesis

de la Universidad Complutense. En el curso siguiente, y también por oposición, pasa a Catedrático de la misma denominación en la Universidad de Valladolid, y, por último, en 1969 llega a la Universidad de Zaragoza.

Sus esfuerzos se dirigen a la formación de un equipo de trabajo, y a la creación de la Sección de Geológicas en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza. Su tenacidad y sus dotes de persuasión logran que la licenciatura en Ciencias Geológicas se implante en 1972, en la Universidad de Zaragoza. Durante ese mismo curso aparecen los primeros síntomas de la larga enfermedad; pero la puesta en marcha de la nueva Sección de Geológicas, y su resuelta vocación universitaria, le hacen entregarse por entero a la tarea, sobreponiéndose a su menguada salud. Ahora, cuando han pasado los años, entendemos aquella prisa suya por hacer, por terminar cosas; sabía que su vida iba a ser corta, y quería llegar al final de ella con las manos llenas de realizaciones.

A lo largo de su enfermedad terminó por consolidar la Sección de Geológicas, que tuvo en él su principal impulsor, y de la que ya han salido cuatro promociones de Licenciados. Aunque sólo fuera por ésto, los geólogos españoles estamos en deuda con él.

La dedicación a la puesta en marcha de la nueva Sección no fue obstáculo para proseguir su labor investigadora en temas como los yacimientos de magnetita de Asturreta, Velate y Eugui, o los de hierro de Sierra Menera. En los últimos tiempos, cuando se cerraba su ciclo vital, cerraba también su ciclo profesional volviendo de nuevo a la determinación de estructuras cristalinas. Hasta unos días antes de su muerte estuvo repasando desde la cama las diferentes salidas del ordenador, de los distintos programas.

Pero, con ser importante su labor profesional, que no se puede sino esbozar en estas líneas, es más importante su figura humana. La firmeza de su carácter, que no era intolerancia, sino la consecuencia lógica de quien sabe que tiene sus convicciones íntimas bien cimentadas, y es consecuente con ellas, le mantuvo alejado de veleidades ocasionales. Su tenacidad, su paciencia, su persuasión le llevaban a conseguir las metas que se proponía por árduas que parecieran. Su respeto y cariño por sus maestros nos llevaron a sus discípulos a sentirlos igualmente hacia él. La exquisitez de su trato, siempre con un "si te parece" o un "por favor", que hacía tan grato colaborar con él. Y, por encima de todo, su increíble sentido de la amistad.

Una vida corta, pero fructífera. Félix, has conseguido lo que querías; has llegado al final con las manos llenas.

JOSE GONZALEZ MARTINEZ

CONFERENCIA INAUGURAL

Distribution des minéralisations dans la chaîne des Pyrénées

par J.P. Fortuné

L'essentiel des minéralisations connues dans les Pyrénées est le fait des formations paléozoïques qui constituent la zone axiale ainsi qu'une partie des zones Nord Pyrénéennes et Sud Pyrénéennes, et à un degré moindre des terrains permo-triasiques et liasiques. Seules les bauxites (Aptien), les siderites de la Province de Bilbao (Aptien) et les produits pétroliers (Mésozoïques de l'avant pays) font exception à cette règle.

Si les Pyrénées renferment des minéralisations de nature très variée: Pb-Zn, Cu, Fe, Ni, Co, Mn, F, W, Au, P, Mg, Li, objet par le passé de nombreuses exploitations, notamment dans l'Ariège, la Haute Garonne et les Pyrénées Orientales, seules 4 mines sont actuellement en activité: Escarro (F), Luzenac (Mg), Salau (W), et Batère (Fe).

— **Le Plomb-Zinc.**— *Les principales occurrences minéralisées en Pb-Zn (Cu apparaissent dans les formations paléozoïques: Cambrien dans les Pyrénées Orientales, Ordovicien et Dévonien dans les Pyrénées Centrales. Si aucune mine n'est actuellement en activité, plusieurs secteurs ont fait l'objet d'exploitations, tant sur le versant Français (Pierrefitte-Estaing Bentaillou) que sur le versant Espagnol (Liat-Bosost). Ces minéralisations s'intègrent dans la ceinture à Plomb-Zinc du Sud de l'Europe définie par P. ROUTHIER et se présentent en amas stratoïdes, plus ou moins concordants avec les formations encaissantes, généralement carbonatées mais aussi silteuses, gréseuses ou conglomératiques soit en filons, proches des corps minéralisés précédents, notamment sur le dôme de Pierrefitte. Quelles que soient leur morphologie et leur situation stratigraphique, ces minéralisations présentent de nombreux points communs:*

— *minéralisation en ruban avec un rapport $Zn/Pb \simeq 4$, dans une gangue fréquemment siliceuse (chert), avec chlorite et carbonates de fer (ankérite);*

— *un environnement volcanique sédimentaire plus ou moins discret (tuff, pillow-lavas);*

— *association avec de la pyrrhotite, de la magnétite, de la pyrite et présence d'éléments en traces très typiques; Sn (cassitérite), Ge (oxydes, chlorites, brunogéierite), Ni et Co.*

Toutes ces minéralisations ont été rapportés par G. POUIT à un hydrothermalisme synsédimentaire induit par le volcanisme.

— **Le manganèse.** *Bien qu'il n'existe plus aucune mine exploitée, les Pyrénées renferment de nombreux indices de manganèse et le gîte de Cas Cabesses en Ariège a fourni 180.000 t à 40-45 pour cent de Mn. Ils appartiennent tous à la province dévono-dinantienne qui s'étend de la Montagne Noire aux Pyrénées;*

ajoutons pour mémoire deux gîtes encaissés dans les formations secondaires, (Permo-Trias à Rhétien): Montels (Ariège) et Itxassous (Pyrénées-Atlantiques).

Ces gîtes se répartissent en deux districts, celui de l'Ariège avec la gîte de Cas Cabesses encaissé dans le Dévonien supérieur, et celui des Hautes-Pyrénées (Vallée d'Aure) avec de nombreux indices représentant un tonnage d'une centaine de milliers de tonnes; entre ces deux districts apparait dans la Haute-Garonne l'indice d'Usclat qui constitue un jalon entre les deux districts précédents.

Dans les gîtes du premier type le protore est carbonaté (rhodocrosite-manganocalcite) et les minerais d'oxydation sont très variés: wads psilomélane, pyrolusite, hausmanite; dans ceux du second type, le manganèse sous forme carbonatée (rhodocrosite) ou silicatée (rhodonite) est associé à des cherts parfois pyriteux.

Ces minéralisations peuvent être considérées comme étant d'origine très précoce, plus ou moins modifiées par le métamorphisme.

– **Le nickel** n'apparait que sous forme d'anomalies géochimiques liés aux roches basiques (ophite) ou ultrabasiques (lherzolites, cortlandites). Les teneurs en nickel sont fonction de la teneur en magnésium; ainsi dans les lherzolites la teneur en NiO est de 0,3 ‰ et cet élément entre dans la composition des silicates olivine (0,4 ‰), enstatite (0,10 ‰) et diopside (0,05 ‰), des spinelles et des sulfures groupés en plages intersticielles; le sulfure, le plus développé et la pentlandite accompagnée d'espèces beaucoup plus rares telles que pyrrhotite nickelifère, bravoïte, violarite, skutterudite, millerite. Dans les cortlandites, le Ni est essentiellement lié aux sulfures puisque l'olivine est peu abondante dans ces roches.

– **Le fer** est exprimé principalement sous forme de carbonate (sidérose, ankérite), plus accessoirement d'oxydes et hydroxydes (hématite, goéthite) et de silicates (chlorites). Les principales occurrences sont localisées dans les formations paléozoïques et certaines d'entre elles ont fait l'objet d'importantes exploitations, notamment dans l'Ariège et dans les Pyrénées Orientales, autour du Massif du Canigou.

La sidérite en amas stratoïdes ou en filons est proche de concentrations magnésiennes. Elle apparait dans des niveaux porteurs d'âge très varié, Cambrien (gîtes du Canigou), Ordovicien (Puymorens), Dévonien (gîtes de l'Ariège); notons, en outre, dans la région de Bilbao la présence de gîtes importants dans l'Urgonien et citons pour mémoire ceux des Hautes Pyrénées encaissés dans le Lias. Les études récentes ont mis en évidence plusieurs générations de carbonates, différents notamment par leur texture et leur localisation dans le corps minéralisé ce qui permet d'envisager une origine différente de celle admise habituellement.

Les sidérites filoniennes apparaissent tout au long de la chaîne avec cependant des culminations dans le Massif des Aspres, les massifs de la Carança, les massifs nord-Pyrénéens (St. Barthélémy-Arize), le massif de la Aya et des Aldudes. Dans tous ces cas la sidérite est associée à des sulfures de cuivre, d'argent, de plomb, de zinc, à de la fluorine et du quartz.

Les oxydes ou hydroxydes, autrefois exploités découlent généralement de la transformation de la sidérose. Cependant des concentrations d'hématite en l'absence de toute trace de carbonate ont été reconnues dans des niveaux triasiques et liasiques; on les observe en niveaux stratiformes (Hautes-Pyrénées) ou dans l'emprise de fractures à la limite d'un socle et de sa couverture triasique (Millas), ou affectant des ophites. Les études géochimiques permettent de différencier les hématites découlant de sidérose de celles formées directement à partir de fluides hydrothermaux.

Enfin, les silicates de fer sous forme d'oolites chloriteuses (berthierine), forment des couches de 1 à 2,5 m de puissance à la base du massif des Aldudes au Pays basque.

– **Le tungstène**, sous forme de scheelite est fréquent dans les Pyrénées avec un gîte en exploitation en Ariège (Salau). Mais on connaît actuellement une cinquantaine d'indices, dont les plus importants du type "skarns" sont associés à des granites correspondant à un magmatisme calco-alkalin synorogénique d'âge westphalien.

La scheelite apparaît dans des formations carbonatées ou pélitiques d'âge très varié: Cambrien à Costabonne (Pyrénées Orientales), Ordovicien (Salau, Ariège), Silurien (Région de Luchon), Dévonien (Pic des Touretts près du granite de Cauterets). La scheelite est surtout associée à des sulfures (pyrrhotite), tantôt à des oxydes (magnétite) et on retrouve les silicates qui forment le cortège habituel des minéraux des skarns; grenat, hedenbergite, idocrase, (fors-térite), etc...

– **L'or**, bien qu'à l'origine du mot "Ariège", n'a été exploité que par orpillage, les ruisseaux les plus aurifères étant ceux qui drainent le piémont finitertiaire-débutquaternaire entre l'Ariège et le Salat.

Des filons à Or-Bi-Scheelite-Wolframite-Mispickel sont localisés dans les Pyrénées Orientales tant sur le versant français (Glorianes-Serrabonne) qu'Espagnol (Ribas de Fesser). L'environnement volcanique de ces gîtes et leur paragenèse les rapprochent du gîte de Salsigne dans la Montagne Noire.

– **Fluor-Baryum**. Les Pyrénées Orientales forment un district à fluor avec la gîte de fluorine d'Escarro (1,5 M.T.) et avec, en outre, plusieurs petits indices. La fluorine est généralement associée spatialement à la sidérite et renferme des paragenèses sulfurées: blende, galène, cuivre gris, bournonite. Dans le reste de la chaîne des Pyrénées, la fluorine forme de petites concentrations dans la Haute Garonne (Barcugnasses), les Hautes-Pyrénées (La Gela-Le Pourtalet).

Le baryum est associé au fluor dans les gîtes de la partie Orientale du Massif du Canigou; dans les Pyrénées Centrales existe un important gisement de barytine (Arrhens), passant latéralement à de la blende et faisant partie de la province à Pb–Zn du paléozoïque.

– **Magnésium.** *Des concentrations magnésiennes de nature très variées sont connues sur l'étendue de la chaîne des Pyrénées:*

– *talcs et chlorites avec les importants gisements du Massif du St. Barthélémy (Luzenac et Montferrier) ainsi qu'un certain nombre d'indices, objet, dans un passé proche, d'exploitations (Caillau, Reynes, Las Embollas);*

– *chlorites, vermiculites-chlorites et talc réunis sous le terme de "terres blanches" au contact des ophites d'âge de mise en place triasique;*

– *magnésites avec deux groupements, l'un dans les Pyrénées Orientales avec le Gîte de Montner localisé dans le Cambrien de la série de Canaveilles, l'autre dans la partie occidentale de la chaîne avec les gîtes du Pays basque tant Espagnol que Français; ils apparaissent à différents niveaux stratigraphiques: Dévonien, Namurien (gîte d'Eugui), Trias.*

Les études gîtologiques et minéralogiques réalisées sur les gîtes de talc permettent de les considérer comme découlant d'une métasomatose magnésienne dans des accidents mettant en contact les formations silico-alumineuses et dolomitiques.

Pour les magnésites, deux hypothèses ont été retenues, l'une pour le gîte de Montner issu d'une métasomatose magnésienne sur des dolomies, l'autre faisant appel à des phénomènes diagénétiques, parfois syngénétiques dans des milieux confinés soit évaporitiques, soit penesalins et s'appliquant aux gîtes du Pays Basque.

– **L'aluminium** *entre dans la composition des minéraux des bauxites qui forment un niveau continu dans la couverture du Massif de l'Arize (Ariège). Elles s'intercalent entre les calcaires dolomitiques du kimméridgien au mur et les calcaires Urgonien au toit. Dans tous les gisements, les principaux minéraux sont la boehmite et le diaspore, avec localement du corindon, des oxydes ou hydroxydes (hématite, goethite), des sulfures, (pyrite, marcasite) et des oxydes de titane (rutilé–anatase). Une hypothèse par lessivage de la silice à partir de minéraux issus de l'altération d'un socle est actuellement envisagée pour expliquer leur formation.*

– **Beryllium et Lithium.** *Le Beryllium entre dans la composition du Béryl, plus rarement du chrysobéryl et apparaît de façon sporadique dans les pegmatites des formations paléozoïques des massifs Nord–Pyrénéens; à ces minéraux sont associés des espèces très rares: phosphates lithiques ou sodiques, niobite, tantalite, zircon hafnifère.*

Le lithium entre dans la composition d'une chlorite (la cookeïte) des formations carbonatées du Dévonien ou dans des phosphates (triphylite) des pegmatites des massifs Nord-Pyrénéens. Il existe dans les Pyrénées une véritable province à lithium qui s'étend de la Haute-Garonne aux Pyrénées Orientales.

L'essentiel des minéralisations apparaît ainsi dans les formations paléozoïques, Cambrien (Pb, Zn, Ba, Fe, F, W, Li), Ordovicien et Dévonien inférieur (Zn, Pb, Ba, Fe, F, W, Au, As) et Devono-Dinantien (Mn, P), portant la marque d'un volcanisme préorogénique et engagé par la suite dans l'orogénèse hercynienne. Le magnésium confère une originalité aux Pyrénées et les concentrations souvent très importantes pourraient être mises en relation avec une activité mantellique connue dans la chaîne (Lherzolites, cortlandites, ophites).

Les formations post hercyniennes sont pauvres en concentrations minérales et l'orogénèse alpine ne semble pas avoir apporté de modification dans la distribution des métaux.

Bibliographie

Les conclusions relatives à chacun de ces métaux sont extraites de nombreux travaux dus à des chercheurs des Laboratoires Universitaires ou du C.N.R.S. ou des Sociétés d'exploitation et de Recherche Minière. La liste des travaux est limitée aux ouvrages ayant un caractère général, régional ou synthétique.

- Pb-Zn BOIT J.P. et POUIT G. (1976).— *Les minéralisations de Zn (Pb) de l'anticlinorium de Pierrefitte: un exemple de gisements hydrothermaux et sédimentaires associés au volcanisme dans le Paléozoïque des Pyrénées Centrales.*— **Bull. Bur. Rech. Géol. Min.**, 2, 543–567.
- Mn LOUGNON (1956).— *Rapport interne B.R.G.M.*
PERSEIL E.A. (1968).— *Contribution à la métallogénie du manganèse dans la France méridionale.* Thèse Fac. Sci. Toulouse.
- Ni MONCHOUX P. (1970).— *Les Lherzolites Pyrénéennes: Contribution à l'étude de leur minéralogie, de leur genèse et de leurs transformations.* Thèse Fac. Sci. Toulouse.
- Fe CHEVALIER P. (1974).— *Le gisement de sidérite de Batère (Pyrénées Orientales).* Thèse, Docteur-Ingénieur, Lyon.
GUITARD, G. (1970).— *Sur les relations entre la sidérite, l'ankérite et la dolomite dans les gisements de fer métasomatiques du Canigou (Pyrénées-Orientales).* **C.R. Acad. Sci. (Paris) D** 271–1233.

- SOUBIAS D. (1972).– *Contribution à l'étude minéralogique et métallogénique des gisements de carbonates des Pyrénées: a) le gisement de dolomie de Sainte-Colombe-sur-Guette (Aude), b) le gisement de sidérite de Batère (Pyrénées-Orientales). Thèse 3e cycle, Fac. Sci. Toulouse.*
- Or LACOMME A. (1971).– *Etude minéralogique des alluvions aurifères de l'Ariège et du Salat—Thèse 3ème cycle. Fac. Sci. Toulouse.*
- ROBERT, J.F. (1980).– *Etude géologique et métallogénique du Val de Ribas sur le versant espagnol des Pyrénées Catalanes — Thèse 3ème cycle, Université de Franche-Comté.*
- TOLLON F. (1969).– *Etude métallogénique du district aurifère de Salsigne (Aude). Thèse Fac. Sci. Toulouse.*
- F-Ba CARTIER (1980).– *Le gisement de fluorine d'Escarro (P.O.) (Orléans).*
- FROELICH, F. (1970).– *Les montagnes du sud d'Arrens (Hautes-Pyrénées): étude géologique et métallogénique. Thèse 3e cycle, Fac. Sci. Paris VI.*
- HUARD M. (1972).– *Etude géologique du district à fluorine et sidérite de la brochure septentrionale du massif Canigou-Carança (Pyrénées Orientales). Bull. Bur. Rech. Géol. Min. (2), 4, 43 p.*
- Mg FORTUNE J.P. (1971).– *Contribution à l'étude minéralogique et génétique des talcs pyrénéens. Thèse Fac. Sci. Toulouse.*
- GUITARD G. (1971).– *Sur la genèse des gisements métasomatiques de talc et de clinocllore des Pyrénées et sur les relations entre le talc et la magnésite, in: Raguin, E. (ed): les roches plutoniques dans leurs rapports avec les gîtes minéraux. Paris.*
- QUEMENEUR J. (1974).– *Les gisements de magnésite du Pays Basque: Cadre géologique et sédimentologique, genèse de la magnésite en milieu sédimentaire. Thèse 3e cycle, Fac. Sci. Paris VI.*
- Al COMBES P.J. (1969).– *Recherches sur la genèse des bauxites dans le NE de l'Espagne, le Languedoc et l'Ariège. Thèse Fac. Sci. Montpellier.*
- GOUT R., PEYBERNES L. et REY J. (1977).– *Les bauxites ariégeoises. Annales Centr. région. doc. pédagogique, Toulouse, 3, 49–69.*
- Be-Li FONTAN F. (1978).– *Etude minéralogique et essais expérimentaux sur des phosphates de fer et de manganèse de pegmatites des Jebilet (Maroc) et des Pyrénées (France). Thèse Fac. Sci. Toulouse.*

- W DERRE C. (1978).— *Le gisement de scheelite de Salau dans son cadre géologique (Pyrénées)*. **Sci. de la Terre**, 22, 1.
- GUITARD G. et LAFITTE P. (1960).— *Les calcaires métamorphiques et des Skarns du pic de Costabonne (Pyrénées Orientales)*. **Sci. de la Terre**, 6, 1-2, 57-137.
- GUY B. (1979).— *Pétrologie et Géochimie isotopique (S, C, O) des Skarns à scheelite de Castabonne (Pyrénées Orientales)*. Thèse Ingénieur Docteur, Paris. de ses colonies; 2. Béranger, Paris.

ESTUDIO MINERALOGICO DE UNAS ESCORIAS ROMANAS DEL HORNO DE HERRERIAS (MAZARRON, MURCIA)

Por

R. Arana Castillo y C. Pérez Sirvent

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

RESUMEN

En este trabajo se estudia la composición mineralógica de varios tipos de escorias del horno romano de Herrerías, cerca de Mazarrón (provincia de Murcia). Por cronología arqueológica se ha podido establecer una época perteneciente al siglo primero a.C.

Se describen varios tipos de escorias, según su composición química, densidad y textura. Finalmente se analizan los prerequisites para las operaciones metalúrgicas y las técnicas romanas de beneficio del plomo, cobre y plata.

ABSTRACT

The mineralogical composition of several slags from the roman furnace of Herrerías, near Mazarrón (prov. Murcia) is treated in this work. The epoch is established by archaeological cronology as belonging to the first century B.C.

We described several types of slags according to the chemical, gravity and texture aspects. Finally, the prerequisites for metallurgical operations and the refining techniques for lead, copper and silver are discussed.

1.- INTRODUCCION

El horno romano de las Herrerías (Mazarrón) se descubrió en enero de 1980 de una manera casual, durante la preparación para el cultivo de unos terrenos de monte. Al aterrizar la falda de una suave colina, el tractor dejó al descubierto una zona parcialmente hueca que, por fortuna no llegó a destruir. El Departamento de Arqueología de la Universidad de Murcia se hizo cargo seguidamente de las tareas de excavación y limpieza del recinto para reconstruir en lo posible las características del horno y recuperar el mayor número de piezas cerámicas u otros objetos que pudiera albergar*.

El horno se encuentra a unos 4 Km. al sureste de Mazarrón, próximo a la carretera que lo enlaza con el litoral (fig. 1); las coordenadas correspondientes son: 37°34'44"N y 1°16'19"W. El paraje está enclavado en unos niveles de margas y arcillas del mioceno superior, prácticamente horizontales, sobre los que se dispone discordante un cuaternario detrítico formado por conglomerados y arenas.

* En la actualidad el horno se ha protegido con una caseta de obra.

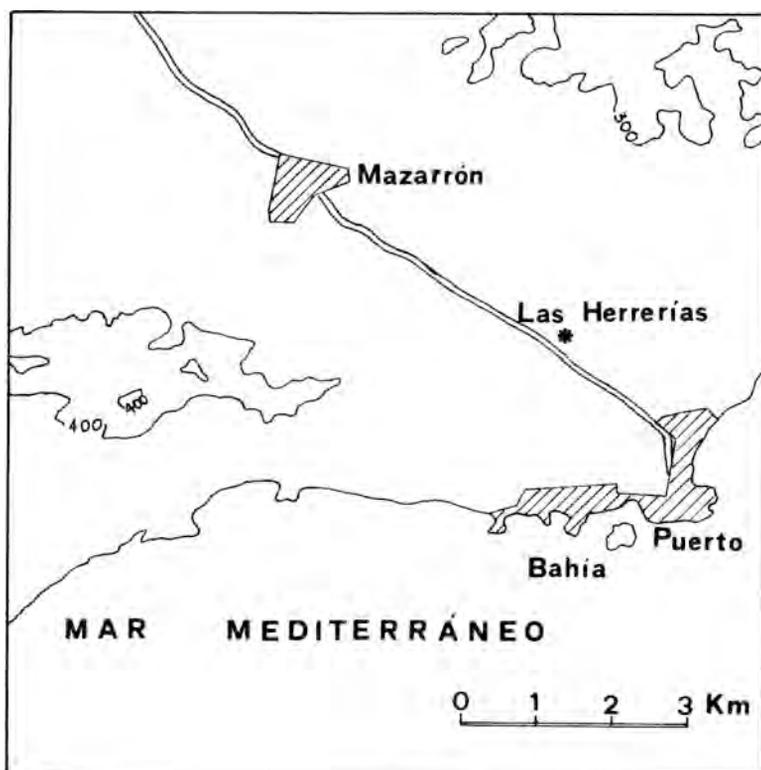


Fig. 1.— Situación geográfica del horno de las Herrerías.

El horno de fundición consiste en una cavidad tallada a pico en las margas y presenta una abertura superior de 1,2 x 1 m y un diámetro de unos 3 m en la base. La orientación del recinto hacia el sureste está cuidadosamente elegida, ya que coincide con la dirección dominante de los vientos en este sector, hecho de gran transcendencia para el proceso metalúrgico al disponer así de una corriente de aire. Hacia la base del horno se observa una abertura que debió servir para introducir el combustible y el mineral, así como para la limpieza periódica y la recuperación de los fundidos; junto al horno se distingue un grupo escalonado de pequeñas piletas utilizadas en los episodios finales de los procesos de refinado.

Entre el relleno del horno y mezclado con tierra y escorias, se encontró abundante material cerámico, parcialmente conservado, sobre todo del tipo Dressel I, ánforas de vino, fragmentos de cerámica campaniense de los tipos A, B y C, asas, monedas y otros objetos, muchos de ellos con inscripciones. Del análisis detallado de estos restos (RAMALLO, 1980) se deduce que el momento de mayor actividad de este poblado se sitúa en torno al siglo I antes de Cristo, aunque puede remontarse probablemente hasta mediados del siglo anterior.

Las escorias encontradas en el horno y en sus inmediaciones son de gran interés para analizar, tanto la procedencia de las materias primas como las técnicas, más o menos depuradas, que los romanos emplearon en el beneficio de los metales. Aunque utilizaron varios tipos de menas, sólo debieron extraer plata y algo de plomo, a juzgar por la concentración de metales encontrada en el análisis de las escorias.

En este trabajo se ofrece sólo una visión parcial del tema, ya que su importancia arqueológica y su contexto histórico se ha analizado con detalle en un trabajo aparte (RAMALLO, 1980).

2.— EXPLORACIONES MINERAS

Al remontarnos a los comienzos de la minería y la metalurgia observamos que su desarrollo va paralelo al progreso de la cultura y que mucho antes de que griegos y romanos entraran en escena, en el Oriente medio ya se conocían los principios básicos del beneficio de varios metales y la obtención de algunas aleaciones. En cuanto al mundo romano, puede sorprender no sólo el empleo de técnicas muy depuradas para la obtención de algunos metales (plata, oro, plomo, cobre, etc.) sino su elevada intuición para descubrir yacimientos útiles, pese a tener conocimientos mineros muy rudimentarios.

Durante cuatro siglos de actividad desbordante, el imperio romano produjo de 6 a 8 millones de toneladas sólo de plomo y es preciso esperar hasta mediados del siglo XIX para que esta producción sea sobrepasada. Precisamente, entre 1870 y 1881 España ocupó el primer lugar en la producción mundial de plomo, puesto que cedió a los Estados Unidos en ese último año.

El distrito minero de Mazarrón, junto con el de Cartagena, alcanzó un auge extraordinario en época romana, no sólo por la importancia de sus criaderos sino también por su proximidad al litoral. Esto motivó el establecimiento continuado de varios núcleos de población en toda la zona y el desarrollo de un activo comercio. En realidad Roma convierte a toda la península en una auténtica colonia de explotación que le provee, entre otras riquezas, de oro y plata para mantener sus campañas bélicas.

Un análisis detallado de las explotaciones mineras en época romana, basado en numerosas fuentes literarias, ha sido realizado por BLAZQUEZ (1970), con especial mención a los distritos de Mazarrón y Cartagena. Por otra parte, el estudio de los objetos y utensilios diversos encontrados junto a los núcleos de actividad minera permite conocer aspectos muy interesantes sobre los sistemas de explotación, concentración y beneficio de metales, así como sobre las condiciones de trabajo de aquella época. El uso de la rueda y el tornillo en los procedimientos de extracción del agua subterránea, indica una tecnología muy avanzada en el arte minero (GOSSE, 1942).

La información más amplia y detallada sobre la minería en la España romana se encuentra en la Historia Natural de Plinio, en los libros dedicados a Hispania.

En síntesis, las principales mineralizaciones de Mazarrón son de plomo y cinc (el hierro es menos importante); encajan en rocas volcánicas ácidas y presentan un carácter filoniano con paragénesis esfalerita-pirita-galena. Están íntimamente relacionados con las fases hidrotermales tardías desarrolladas en las postrimerías del Terciario superior (IGME, 1974).

3.— RESULTADOS Y DISCUSION

Tras una selección de diez muestras de escorias, en las que estaban representados los tipos con marcadas diferencias a simple vista, se prepararon láminas delgadas y probetas pulidas y se efectuó una molienda a 400 mallas para análisis químico, difracción y fluorescen-

cia de rayos X. Hay un grupo de escorias con aspecto vítreo, grano muy fino, fractura concoide y un color negro intenso que recuerda al de una obsidiana. En unos casos estos caracteres son homogéneos en toda la muestra y en otros representan sólo una costra de espesor variable que hacia el interior aumenta de tamaño de grano y pasa a un concentrado metálico. Tendríamos así las escorias vitrificadas y las de carácter mixto. Otras muestras son más compactas y densas y presentan una delgada capa externa porosa y áspera al tacto, formada a su vez por finos lechos que reflejan el gradiente térmico experimentado. Hacia el interior el aspecto es homogéneo, con una tonalidad negra o gris oscuro y formadas por compuestos total o parcialmente fundidos; son las escorias que hemos designado como metálicas. Por último, otras muestras presentan un aspecto compacto, densidad muy alta (superior a 5.5) y carácter no metálico, con tonalidades grises o rojo-amarillentas; en ellas se encuentra una elevada proporción de plomo en forma de sulfato, carbonato u óxidos.

En las secciones siguientes se indican los principales resultados obtenidos.

3.1.— Estudio microscópico

a) Muestras de aspecto vítreo. En lámina delgada se observa una pasta microcristalina con abundantes vesículas subsféricas y elipsoidales originadas por el escape de gases durante la fusión del material; en esa matriz destacan fenocristales de minerales transparentes y opacos parcialmente orientados en la dirección de flujo (microfotografías 5 y 6). Los componentes principales son:

— *Cuarzo*, en fenocristales elipsoidales de bordes muy nítidos y con numerosas microfracturas concéntricas y transversales que reflejan un enfriamiento rápido. Los cristales tienen una orientación variable, desde paralelos a casi normales al eje óptico; algunos granos contienen inclusiones de mena metálica.

— *Biotita*, en cristales tabulares, con pleocroísmo en tonos pardos y pardo-rojizos y abundantes inclusiones metálicas. En los bordes está parcialmente reemplazada por óxidos de hierro.

— *Ortosa*, en fenocristales de 2 a 3 mm., parcialmente alterada y con macla de Carlsbad.

— *Plagioclasa sódica* (AN_{10}) en cristales aislados con maclas de albita y periclina; algunos cristales están zonados.

— *Apatito*, en secciones prismáticas paralelas al eje óptico y tamaño entre 0.1 y 0.2 mm; se debe haber formado probablemente durante el enfriamiento de la masa fundida.

Entre los componentes minoritarios se cuentan *moscovita*, en delgadas láminas, *calcita* y *dolomita* relleno de cavidades vacuolares y *turmalina*, en pequeños cristales prismáticos con fuerte pleocroísmo.

Las menas metálicas son muy abundantes (microfotografías 5 y 6) y están constituidas principalmente por óxidos de hierro y titanio.

b) Muestras de aspecto metálico. En lámina delgada y con un espesor inferior al normal, se han podido reconocer algunos aspectos texturales de interés. Estas escorias corresponden a una composición inicial de sulfuros de hierro, cobre y plomo, con cantidades variables de magnetita y silicatos y que han sufrido una fusión parcial. Las muestras presentan hacia el

interior una textura fluidal característica y un tamaño de grano finísimo, no discernible al microscopio (microfotografía núm. 2). Es muy evidente la contracción subsiguiente al enfriamiento en los bordes de la muestra, en los que se observa un agrietamiento y microfracturación en direcciones paralelas y oblicuas a la trayectoria de flujo (microfotografía núm. 1). Existen también pequeños enclaves no digeridos y envueltos por la masa fundida y numerosas vesículas. Cerca de la periferia, donde las condiciones oxidantes han sido más intensas, se observa una cristalización incipiente y generalizada en óxidos de cobre y plomo, formados en la transformación de los componentes primarios durante este proceso (microfotografías 3 y 4). Entre ellos se encuentran:

— *Tenorita* (CuO), en cristales prismáticos y aciculares, formando agrupaciones estrelladas más o menos regulares y con cierta gradación de tamaño; pleocroísmo intenso en tonos pardos a verde-rojizos y biáxico positivo (microfotografías 3 y 4).

— *Masicot* (PbO), en haces de cristales prismáticos con exfoliación perfecta y pleocroísmo en tonos verde-amarillentos.

— *Cuprita* (Cu_2O), en cristales rojo-anaranjados, isotropos y con relieve muy alto.

— *Litargirio*, en cristales tabulares de color rojizo; uniáxico negativo.

En conjunto, el enfriamiento de las muestras ha debido ser rápido, ya que ha impedido una cristalización más avanzada de estas fases metálicas.

En luz reflejada algunas muestras presentan elevados contenidos en magnetita (microfotografía núm. 8) y en otras el mayor porcentaje es de sulfuros; entre éstos destacan calcopirita, galena, esfalerita, pirita y marcasita. Cuando el tamaño de grano es muy fino —zonas internas de las escorias— la identificación mineralógica es casi imposible.

c) Muestras densas de aspecto no metálico. Corresponden a dos tipos, uno con tonos blanco-grisáceos y otro de fuerte coloración rojo-amarillenta. En las muestras del primer tipo se aprecia una distribución paralela de los minerales en lechos finos y concéntricos; están constituidos por anglesita y cerusita, con algunos restos de galena no transformada.

Las muestras de coloración pardoamarillenta y rojiza están formadas por litargirio, masicot y minio, en un entramado de cristales prismáticos y tabulares con abundantes cavidades, algunas rellenas por carbonatos. La densidad media en estos dos tipos de muestras es superior a 5.5.

3.2.— Difracción de Rayos X

Se han realizado diagramas de polvo de los diferentes tipos de muestras y en muchos casos se han obtenido fracciones separadas de las zonas con distinto aspecto, a fin de detectar posibles variaciones de composición.

Los resultados obtenidos confirman las determinaciones microscópicas y en muchos casos han servido para identificar definitivamente algunas especies, como los óxidos de cobre y plomo, tan poco frecuentes en las muestras naturales.

En las escorias de aspecto vítreo los principales componentes son feldespato potásico, plagioclasa sódica (oligoclasa), cuarzo y mica. En algunos diagramas aparecen también las



Foto 1.— Zona marginal de una escoria metálica en la que se observa el agrietamiento producido durante el enfriamiento del fundido. Luz transmitida, un polarizador (espesor de la lámina, 20 micras).

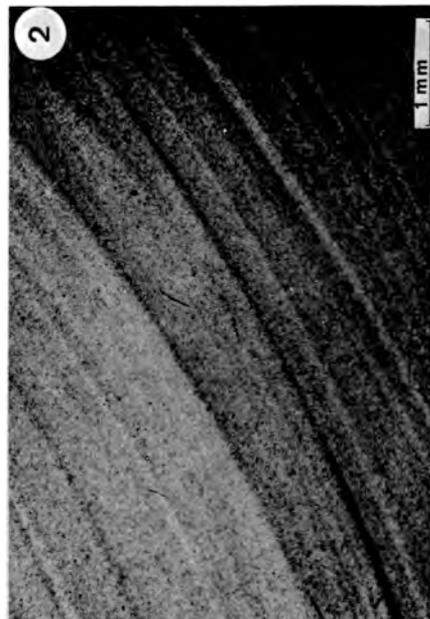


Foto 2.— Zona interna de la muestra anterior, en la que se observa una orientación paralela al flujo de la corriente y un tamaño de grano finísimo. Luz transmitida, un polarizador.

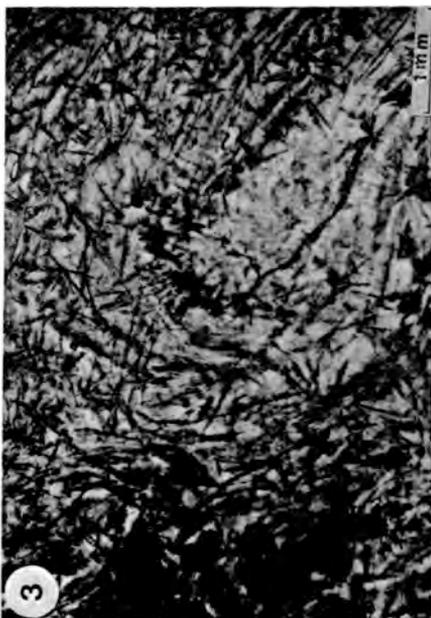


Foto 3.— Intercrecimientos de tenorita, cuprita y masicot en el seno de un fundido metálico. Luz transmitida un polarizador.



Foto 4.— Detalle de la muestra anterior.

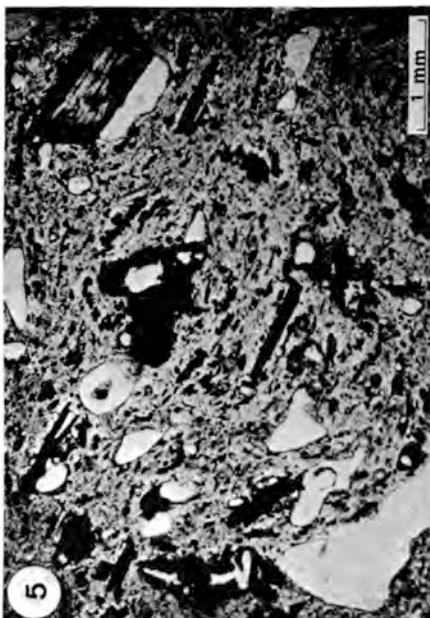


Foto 5.— Escoria vítrea con abundantes cavidades subsféricas y fenocristales de feldespato, cuarzo, biotita y menas metálicas. Luz transmitida, polarizador sólo y diafragma semicerrado.

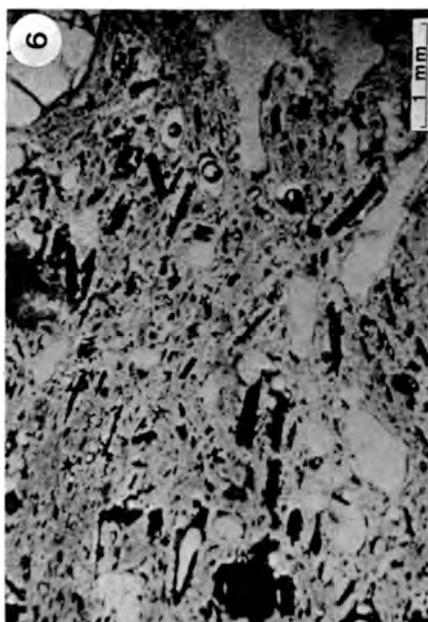


Foto 6.— Aspecto general de una escoria vítrea, con una orientación parcial de las menas metálicas. Luz transmitida, un polarizador.

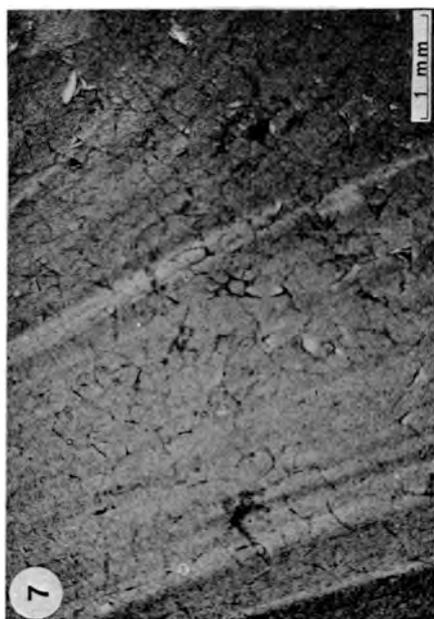


Foto 7.— Agrietamiento incipiente de un fundido metálico, cercano al borde de la muestra. La textura fluidal puede reconocerse todavía. Luz transmitida, un polarizador.

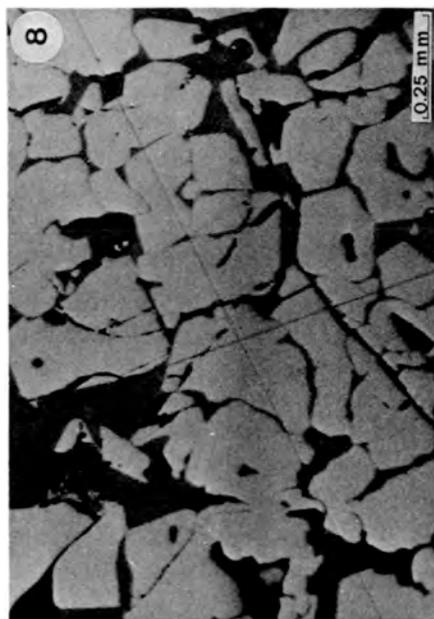


Foto 8.— Escoria metálica. Cristales subidiomorfos de magnetita (blanco-grisáceo) acompañada de esfalerita en los huecos de la trama (gris). Luz reflejada, un polarizador.

reflexiones más intensas de uno o varios de estos minerales: clinoenstatita, rutilo, calcita y goethita. En las escorias con un concentrado metálico importante se han realizado varias separaciones (magnéticas y por densidad) a fin de identificar más fácilmente las distintas especies representadas. Las más características son: magnetita, hematites, calcopirita, pirita, esfalerita, galena, marcasita, cerusita, hemimorfita y tenorita. Hay variaciones importantes en la composición mineralógica de unas muestras a otras, como más adelante se comprueba, de una forma indirecta, por el análisis químico.

En las muestras más densas y de aspecto no metálico apenas se detectan sulfuros, o a lo sumo las reflexiones correspondientes tienen una intensidad muy baja (corresponden a granos dispersos no fundidos). En cambio, el contenido en óxidos de plomo y cobre es muy elevado. En un diagrama se encontró sólo anglesita pura y en otros una mezcla —en proporciones variables— de litargirio, cerusita, masicot, minio, tenorita y calcita. Este tipo de muestras proceden de una etapa característica del proceso metalúrgico, como se comenta más adelante.

3.3.— Fluorescencia de rayos X

Se ha utilizado un espectrógrafo automático Philips, con radiación primaria de cromo, cristal analizador de FLi_{200} ($2d = 40267 \text{ \AA}$), velocidad de exploración de $1^\circ/\text{min}$, sensibilidad de registro $4 \cdot 10^3$ y en un intervalo de 2 a 138° . En estas condiciones se han identificado los siguientes elementos:

a) En escorias metálicas o de carácter mixto: Fe y Pb en concentración muy alta; Cu, Zn, Ba y Ti en concentración media o baja y As, Sb, Rb y Hg como elementos minoritarios o al estado de trazas.

Los elementos dominantes proceden de los minerales respectivos de hierro y plomo; el Ti viene asociados geoquímicamente con Fe (magnetita y hematites) o forma minerales propios (titanita). En cuanto a As, Sb y Hg, deben estar relacionados con cobres grises que, en bajas concentraciones acompañan a las menas principales. Los elementos Cu y Zn están relacionados con los minerales respectivos, aunque sólo en una muestra aparecen con gran intensidad. Por último, Rb y Ba van asociados a los feldespatos que, en bajas concentraciones, acompañan al concentrado metálico.

En las escorias de aspecto vítreo se detecta, en general, una mayor variedad de elementos aunque la intensidad relativa es comparativamente menor. En elevada concentración se identifican Ca, K, Fe, Pb y Ti; en cantidades medias y bajas se encuentran Zn, Cu, Sr y Rb y como elementos minoritarios o al estado de trazas, Zr, Y, Hf, Ag, Mo, Sn, Ni, Hg, Sb y As. Algunos de estos elementos se encuentran formando parte de las diseminaciones metálicas, sobre todo hacia la parte interna de las escorias; los restantes corresponden a los minerales transparentes, tales como feldespatos, biotita y titanita.

3.4.— Análisis químico

Se ha efectuado una determinación cuantitativa de los componentes mayoritarios en varias muestras de escorias por espectrofotometría de absorción atómica. Una parte de cada fracción tamizada a 400 mallas se estudió previamente por fluorescencia de rayos X a fin de conocer los elementos representados, tanto en concentración media y alta como al estado de trazas.

Las escorias de densidad elevada (superior a 3) y envueltas por una costra vitrificada, presentan un alto contenido metálico, como se refleja en la Tabla I.

TABLA I
Análisis químico de escorias metálicas (contenidos en %)

Muestra	PbO	Fe ₂ O ₃	ZnO	CuO	TiO ₂	Ag (ppm)
MZ-EN	65.66	6.00	1.34	2.05	0.33	40
MZ-I-1	17.39	6.20	1.89	2.75	0.40	60
MZ-I-2	22.99	39.66	4.46	1.55	0.09	80

El resto hasta 100 de cada muestra está constituido por cantidades menores de SiO₂, Al₂O₃, CaO y MgO.

Los minerales correspondientes se han citado en descripciones previas. El elevado contenido en plomo indica que, salvo en determinados momentos, el objetivo básico de la fundición era el beneficio de la plata, cuyo contenido en las escorias es muy bajo frente al que debió tener en las menas de partida.

En las muestras con un mayor espesor de costra vítrea, aumenta paralelamente el contenido en óxidos de elementos no metálicos. Un ejemplo característico viene indicado en la Tabla II.

TABLA II
Análisis químico de escorias parcialmente vítreas

SiO ₂	26.75 %
Al ₂ O ₃	3.31 "
FeO	33.38 "
CaO	4.90 "
ZnO	3.91 "
PbO	16.16 "
MgO	1.82 "
CuO	2.94 "
Na ₂ O	0.25 "
K ₂ O	6.73 "
Total	<u>100.15 "</u>

Por último, las escorias de carácter marcadamente vítreo presentan un contenido metálico bajo y los principales componentes son los que forman la pasta y los fenocristales inmersos en ella. En la Tabla III se indica la composición encontrada en cinco de tales muestras.

TABLA III
Análisis químico de escorias vítreas

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
MZ-II-1	60.05	13.04	0.15	4.26	11.56	2.40	6.91	0.42
MZ-II-2	60.46	13.02	0.17	4.18	10.56	2.34	6.08	0.36
MZ-II-4	55.24	13.00	0.14	6.36	9.15	2.55	5.36	0.42
MZ-II-5	57.96	13.42	0.20	6.37	11.40	3.66	6.26	0.42
MZ-II-6	50.88	11.64	0.23	8.37	13.88	2.48	5.05	0.35

El resto de los componentes está formado por óxidos de otros elementos metálicos.

La composición representada en la tabla anterior corresponde esencialmente a sílice microcristalina a criptocristalina —principal componente de la pasta— y a fenocristales de cuarzo, plagioclasa, ortosa, biotita, titanita y a las diseminaciones de menas metálicas.

4.— METALURGIA

4.1.— Factores determinantes de la fundición

Son numerosos los aspectos que inciden en la instalación de un horno de fundición y muchos de ellos pueden variar de un momento histórico a otro. Aparte de la existencia de unas reservas importantes de mineral, influyen la situación geográfica de las explotaciones, accesos, mena representada, asociación mineral, tamaño medio de partícula, ley del concentrado, rentabilidad, etc. En época romana no existían impedimentos de tipo laboral o económico (incluso de accesos) ya que la mano de obra era abundante y gratuita. Los factores que merecen un breve comentario son la preparación de minerales para la fundición, el combustible y los utensilios y características del horno.

La preparación de minerales comprende en primer lugar la liberación de la ganga al mayor grado que sea posible, operación que debió realizarse aquí de forma manual y sin excesivo esmero, a juzgar por las escorias vítreas halladas; tras ella debieron realizar una molienda del concentrado, al menos grosera, en morteros excavados en roca o en molinos, seguida de un cribado final con recuperación de los finos para la fundición.

El combustible usado normalmente por los romanos fue madera (sobre todo de pino, roble, castaño o encina) y carbón, con lo que se alcanzaban temperaturas importantes, al menos de 900°C, que podrían incrementarse con corriente de aire. En algunas fundiciones usaron sólo carbón, debido a su mayor poder calorífico y en otras madera sola o con carbón. Dada la enorme actividad minera desarrollada por los romanos, las necesidades crecientes de combustible dieron lugar a una gran deforestación de las áreas próximas a las explotaciones, junto a una contaminación importante de la atmósfera en las fundiciones de sulfuros.

Los hornos se construían in situ junto a las explotaciones y generalmente eran de pequeño tamaño, por lo que su número debió ser muy grande. Se tallaban directamente en la roca (a ser posible se elegía un buen material refractario, como margas, arcillas, esquistos, traquitas, andesitas, etc.) aprovechando depresiones en colinas y orientados favorablemente a la dirección dominante de los vientos para conseguir temperaturas más altas. Por último necesitaban crisoles resistentes al fuego, hechos con material cerámico de calidad y varios utensilios auxiliares para la fundición.

4.2.— Obtención de plomo y plata

El beneficio de estos metales se ha realizado en un proceso común, ya que la galena suele contener cantidades variables de plata que se recupera en una etapa final.

Los procesos de obtención del plomo son muy diversos y están muy condicionados por la mena de partida, ley media y calidad y cantidad de impurezas. LIDDELL (1945), entre otros autores, analiza con detalle los métodos antiguos y actuales de recuperación de estos metales. En cualquier método se pueden diferenciar al menos tres etapas, una de tostación o torrefacción, de la que se obtiene un aglomerado a base de óxido de plomo, tras la eliminación de SO_2 , seguida de una fusión con carbono en horno de cubeta, de la que se obtiene plomo metálico impurificado (plomo de obra). El proceso termina con un refinado del plomo en una nueva fusión a temperaturas bajas; las impurezas se aglutinan como escorias en la parte superior y por abajo se recoge el plomo puro.

El primer procedimiento usado para la obtención de plata a partir de minerales de plomo (y de otros metales) fue la copelación, conocida ya por los chinos varios siglos a. de Cristo y traída a Europa por los fenicios. Estuvo en uso hasta mediados del siglo XVI, en que fue desplazada por la amalgamación (muy en boga en las minas de plata de Méjico) y hacia primeros del actual siglo ambas técnicas quedaron relegadas a un segundo término por la cianuración.

La copelación consiste en la recuperación de plata (aunque también se ha utilizado para el oro) de los minerales que la contienen en pequeñas cantidades. La mena se calienta en una copa o copela hasta fundir y sobre ella se fuerza una corriente intensa de aire; se forman óxidos de los metales no nobles (Pb, Cu, Zn, etc.) y el óxido de plomo se funde y disuelve a los demás, siendo absorbidos por la pared porosa de la copera y en el recipiente queda la plata pura y brillante, momento en el que aparece un destello característico que indica el final del proceso. La cantidad de plata recuperada de esta forma es del orden del 95 por ciento. No obstante, por sucesivas repeticiones los romanos consiguieron reducir hasta un 0.002 por ciento la cantidad de plata del plomo y en esos lingotes colocaron con orgullo el anagrama EX ARG o EX ARGENT.

Esta desplatización tan alta del plomo va lógicamente en detrimento de este metal y de ahí el elevado porcentaje que se ha encontrado de PbO en las escorias metálicas de Mazarrón.

4.3.— Productos de la fundición

Como materiales de partida los romanos debieron usar menas tipo B.P.G. (blenda, pirita, galena), características del distrito de Mazarrón y que contienen otros minerales en cantidades inferiores, como magnetita, calcopirita, cobres grises, marcasita, etc., y una ganga formada por cuarzo, silicatos ferromagnesianos, calcita, barita, etc.

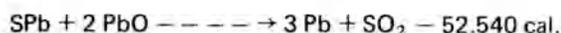
Durante la fundición se producen reacciones químicas a alta temperatura. Los sulfuros, junto con las impurezas, se oxidan; el oxígeno necesario procede del aire, de una ventilación forzada o de los compuestos que se añaden a la escoria en el momento necesario del tratamiento. Con la tostación inicial, seguida de la fusión, se eliminan numerosos componentes no deseables, tales como S, CO_3H_2 , SiO_2 , CO_3Ca , F_2Ca (y eventualmente Fe y Cu), difíciles de sustraer mediante trituración y lavado.

Para beneficiar el plomo, la galena se calentaba suavemente en corriente de aire, con

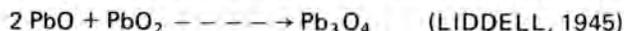
liberación de SO_2 y formación de óxido de plomo (litargirio), aunque quedaba algo de azufre como SO_4Pb . Probablemente la desulfuración nunca era total y en una segunda fase reaccionarían la galena y el litargirio restantes, junto con la anglesita. Si la operación fuese ideal, el litargirio formado se reduciría después con carbón o madera para dar plomo de obra. En las escorias se han encontrado varios óxidos de plomo (litargirio, masicot, minio) junto con óxido de cobre (tenorita) en proporciones variables según las muestras, lo que indica que no se tuvo un control muy cuidado de la temperatura alcanzada ni de la duración del proceso, ya que el objetivo básico sería la recuperación final de la plata.

Teóricamente se podría formar un compuesto intermetálico $\text{PbO}-\text{CuO}$, que daría la fluidez necesaria para la copelación.

El litargirio se reduce con carbón a partir de 400°C y puede reaccionar con galena para dar la reacción.

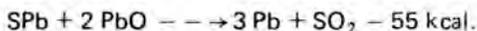
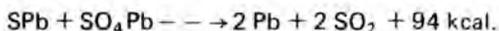
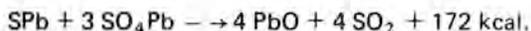


A unos 250°C se puede introducir minio a partir de óxidos preexistentes,



La descomposición de la galena, por su parte, nunca es completa y los productos iniciales PbO y SO_2 pueden reaccionar entre sí para formar SO_4Pb , hecho poco afortunado ya que esta fase es muy estable y sólo empieza a descomponerse a unos 800°C para dar una serie de productos intermedios cuya etapa final es la formación de PbO .

El proceso global se puede desglosar así:



Estas reacciones se producen localmente en ciertas zonas del horno y vienen determinadas por la distribución de temperatura, oxígeno, anhídrido sulfuroso y vapor de agua (PASCAL, 1963).

Como se desprende de las reacciones anteriores, el balance térmico es positivo, de forma que el proceso, una vez iniciado, es en buena parte autosuficiente.

La reducción del protóxido de plomo se puede efectuar con carbón o con monóxido de carbono:



En cualquier caso, siempre se producen reacciones secundarias no mencionadas anteriormente y que son debidas a las impurezas de la muestra. Así por ejemplo,



La clinoenstatita encontrada en las escorias se ha debido formar por una reacción similar.

Otros procesos asociados al anterior han debido desarrollarse, sin duda en el horno de las Herrerías para formar la mata, en la que se encuentran sulfuros de cobre, de hierro, de cinc e incluso de plomo, junto con magnetita, tal como se ha descrito en apartados anteriores.

Tras el estudio de estas muestras de escorias y comparar a grandes rasgos los procedimientos modernos y los antiguos de obtención de metales, no podemos dejar de admirarnos de la extraordinaria intuición de los mineros romanos, quienes, desprovistos de la sofisticada tecnología actual, supieron llegar a resultados tan sorprendentemente análogos. En este caso, más de veinte siglos de historia parecen un tiempo muy breve.

5.— BIBLIOGRAFIA

- BLAZQUEZ, J.M. (1970).— Fuentes literarias griegas y romanas referentes a las explotaciones mineras de la Hispania romana. *La Minería Hispana e Iberoamericana*, p. 116–150. León.
- GOSSE, G. (1942).— Las minas y el arte minero de España en la antigüedad. *Ampurias*, IV, 43–61.
- HEALY, J.F. (1978).— Mining and Metallurgy in the Greek and Roman World. *Thames and Hudson*, Plymouth.
- I.G.M.E. (1974).— Mapa Geológico de España, E, 1:50.000, 2.^a serie. Hoja núm. 976 (Mazarrón). *Serv. Publ. Ministerio Industria. Madrid*.
- LIDDELL, D.M., Edit. (1945).— Handbook of Nonferrous Metallurgy, 2nd. edn. *McGraw-Hill Book Co.*, New York.
- PASCAL, P. (1963).— Nouveau traité de Chimie Minérale, t. VIII. *Masson et C^{ie}*, París.
- RAMALLO ASENSIO, S. (1980).— La Romanización en la costa meridional de la costa de Murcia: el municipio de Mazarrón. *Tesis Licenc. Facultad Filosofía y Letras. Murcia* (No publicada).

LA PREHNITA DE LA CABRERA (MADRID). CARACTERISTICAS, GENESIS E INTERES GEMOLOGICO

Por

J. García Guinea⁽¹⁾; F. Bellido⁽²⁾ y E. Galán⁽³⁾

(1) Dpto. Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma. Madrid.

(2) Instituto de Geología. C.S.I.C. Madrid.

(3) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad. Zaragoza.

RESUMEN

La prehnita se encuentra en el plutón de La Cabrera como mineral accesorio en algunos granitos muy diferenciados y en agregados fibrosorradiados o masivos, tapizando al cuarzo y a los feldespatos, en algunos filones pegmatíticos.

El estudio mineralógico de la prehnita conduce a interpretar este mineral como formado a partir de fluidos hidrotermales, enriquecidos en calcio probablemente por reajuste de las plagioclasas de la roca encajante. Teniendo en cuenta las condiciones de emplazamiento del plutón de La Cabrera y el campo de estabilidad de la prehnita en ausencia de pompelita, se propone unas condiciones termobáricas para la formación y estabilización de la prehnita próximas a 1.7Kb y 340°C.

Las características físicas de la prehnita de las pegmatitas y el tamaño de algunos agregados, así como su facilidad de tallado, le confieren un cierto interés gemológico.

ABSTRACT

Prehnite occurs in the pluton of La Cabrera as accessory in some very differentiated granites and as radiating fibrous aggregates or masses, coating quartz and feldspars crystals in pegmatite veins.

The mineralogical study of this prehnite suggests a hydrothermal origin. Fluids were rich in calcium, which probably came from the previously altered plagioclases.

Taking into account the emplacement conditions for the pluton of La Cabrera and the stability field for the prehnite (without pumpellyite), it is possible to deduce that prehnite formed at or about 1.7Kb and 340°C.

The pegmatite prehnite has a relative gem interest because of its physical characteristics, size (up to 2 cm in diameter) and cut easiness aptitude.

1.- INTRODUCCION

La prehnita se puede encontrar en rocas básicas o calcomargosas afectadas por procesos metamórficos o hidrotermales, y menos frecuentemente en rocas ácidas (granitos).

Los procesos que originan la prehnita pueden ser inducidos por la propia roca al consolidarse, o por causas independientes a la formación de la roca que se transforma, entre

los que quedarían comprendidos los diversos tipos de metamorfismo.

En general, la prehnita es un mineral accesorio en gabros y dioritas. Su aparición parece controlada por la proporción de calcio en la roca, dándose el caso de presentarse en rocas más ácidas siempre que haya habido algún fenómeno, por el cual, localmente, se haya concentrado el calcio.

Rara vez aparece formando masas de cierta entidad. En este caso, se presenta en concentraciones bien diferenciadas a modo de venas encajadas en la roca (ígneas o metamorfizadas).

En España ha sido citada como mineral accesorio en rocas graníticas del área de Lugo (CAPDEVILA, 1969) y del Sistema Central (APARICIO et al., 1975), asociada a biotitas (creciendo la prehnita a favor de los planos de exfoliación de la mica). También se presenta en granitos aplíticos como accesorio, intersticial, en La Cabrera (BELLIDO, 1979). Además se ha citado en las facies de borde de rocas diabásicas de la zona Camarena—Javalambre (Teruel) (GARCIA ANQUELA, 1979), en varios afloramientos ofíticos de los Pirineos (LAGO, 1980) y en rocas gabroideas y dioritas del Suroeste del Macizo Hespérico (Villaviciosa de Córdoba, Ojuelos—La Coronada, etc...) (APARICIO, comunicación personal, 1981).

En concentraciones discretas se han encontrado hasta el momento en Caravaca (Murcia), asociada a ofitas, y formada por autoalteración hidrotermal (García Cervigón et al., 1976).

Recientemente se ha hallado en lentejones y venas pegmatíticas en los granitos de grano grueso del plutón de La Cabrera (Madrid), y concretamente en Bustarviejo (GARCIA GUINEA, 1981). El estudio de este último afloramiento es el objeto del presente trabajo.

2.— LOCALIZACION Y AMBITO GEOLOGICO

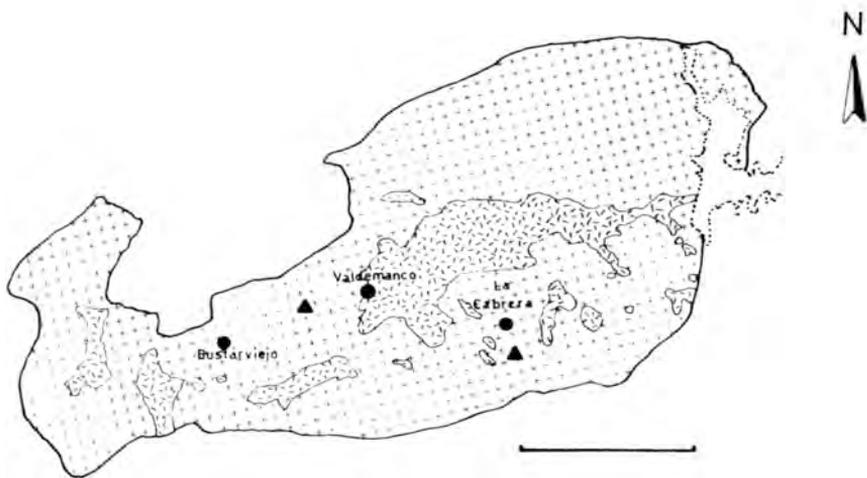
Los afloramientos de prehnita se encuentran en una zona comprendida entre La Cabrera, Valdemanco y Bustarviejo (Fig. 1).

Se han observado tres diferentes modalidades de aparición de prehnita: a) incluida en los planos de exfoliación de biotitas cloritizadas en pegmatitas, b) como accesorio en granitos aplíticos y en algunos granitos de grano grueso muy diferenciados y c) en venas y cavidades pegmatíticas.

El primero de los casos es muy poco frecuente y la prehnita se localiza en grandes lóminas de biotita de las rocas pegmatíticas, formando agregados policristalinos de forma lenticular. Estos agregados son de dimensiones microscópicas y a menudo se observa como los planos de exfoliación de la biotita aparecen flexionados, adaptándose a la morfología de la lenticula (Fig. 2).

En el segundo caso, la prehnita se encuentra en proporciones accesorias en los granitos aplíticos, con bastante frecuencia, y también, aunque en menor número de casos, en los granitos de grano medio y grueso muy evolucionados.

En general, se observa en estas rocas una proporción muy baja de minerales micáceos, siendo la moscovita muy subordinada a la cantidad de biotita y se evidencia texturalmente el carácter secundario hidrotermal de la moscovita. Su génesis se debe a transformaciones



-  Granitos de grano medio-grueso (incluidas granodioritas marginales).
-  Granitos aplíticos y granitos de grano fino diferenciados.
-  Yacimientos de prehnita estudiados.
-  Contacto granito-granito
-  Borde de plutón.
-  Embalse.

Fig. 1.— Esquema geológico. Situación de los afloramientos de prehnita estudiados.



Fig. 2.— Fotomicrografía de inclusión de prehnita en láminas de biotita en pegmatita. X 500.

hidrotermales postmagmáticas sobre la biotita y los feldspatos a los que aparece ligada invariablemente.

En las rocas en las que aparece la prehnita, la biotita suele estar bastante cloritizada, evidenciando una intensa actividad hidrotermal que es responsable de la sericitización de las plagioclasas y de la moscovitización y cloritización. Con frecuencia, se encuentra también epidota y opacos entre los productos originados por estos procesos.

La prehnita suele aparecer casi siempre en disposiciones intersticiales en el resto de las fases, sin relación directa de asociación o sustitución con ninguna de ellas. En general, los cristales de prehnita son de dimensiones muy pequeñas y suelen estar constituidos por agregados policristalinos fasciformes o radiados con extinción irregular.

Por último, la prehnita en venas y/o cavidades pegmatíticas alcanza mayores dimensiones y variabilidad de hábito. Aparece formando parte de la masa mineral que rellena la cavidad de la vena, o bien tapizando las superficies libres de los minerales, formando una costra policristalina masiva, o en agrupamientos de cristales idiomorfos individualizados (Fig. 3).

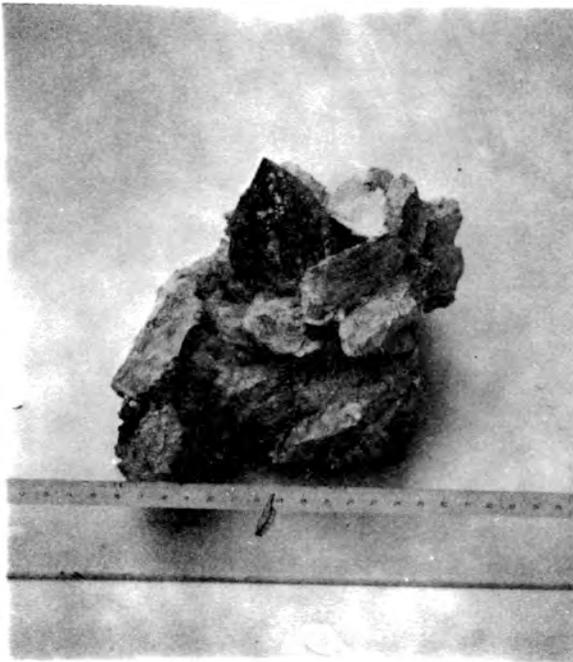


Fig. 3.— Prehnita tapizando cristales de cuarzo y feldspatos en una cavidad pegmatítica. La Cabrera (Madrid).

Los rellenos de estas cavidades presentan crecimientos pegmatíticos con grandes cristales y frecuentes texturas gráficas y simplectíticas, variando sus dimensiones de decimétricas a métricas, y siendo su morfología más frecuente lenticular o irregular.

Las bolsadas se encuentran dispersas en la masa del plutón, localizándose este tipo de pegmatitas exclusivamente en las facies de granitos de grano grueso, y dentro de éstas en los tipos más evolucionados y por tanto, más ricos en volátiles.

3.— CARACTERÍSTICAS PETROGRÁFICAS Y MINERALÓGICAS

En la Tabla I, figuran las *composiciones y normas C.I.P.W.* para muestras de *granito de La Cabrera* que presentan en sus áreas de afloramiento pegmatitas del tipo estudiado. En ella puede observarse que las composiciones son muy similares a las medias determinadas para las facies de grano medio-grueso de este plutón (BELLIDO, 1979; BELLIDO y BRANDLE, 1979), no detectándose ninguna anomalía que permita su individualización.

TABLA I
ANALISIS QUIMICOS Y NORMAS C.I.P.W. DE GRANITOS DE LA CABRERA QUE
CONTIENEN PEGMATITAS CON PREHNITA

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	71,80	73,70	72,00	73,50	74,50	74,50
Al ₂ O ₃	14,59	14,46	13,88	13,96	13,38	13,50
Fe ₂ O ₃	0,89	0,57	0,94	0,65	0,53	0,46
FeO	1,51	1,40	1,56	1,26	1,03	1,30
MnO	0,03	0,01	0,05	0,05	0,03	0,06
MgO	0,44	0,52	0,66	0,55	0,31	0,44
CaO	1,32	1,74	1,89	1,34	1,02	0,90
Na ₂ O	3,18	2,97	2,96	3,00	3,31	2,70
K ₂ O	4,61	3,87	4,26	4,00	4,58	4,46
TiO ₂	0,26	0,26	0,34	0,26	0,14	0,35
P ₂ O ₅	0,10	0,03	0,11	0,08	0,02	0,06
H ₂ O	0,90	0,62	1,00	1,18	0,74	1,04
Total	99,63	100,15	99,65	99,83	99,59	99,97
Ba	588	391	609	490	186	252
Ce	85	51	47	62	49	59
Ga	17	18	22	18	20	18
Pb	26	32	30	27	40	49
Rb	210	218	211	244	251	290
Sr	124	150	156	141	88	96
Th	10	18	12	12	15	31

NORMA C.I.P.W.

Q	31,68	36,48	33,06	36,63	34,61	37,48
Or	27,24	22,87	25,12	23,64	27,01	24,82
Ab	26,91	25,05	25,05	25,39	28,01	25,89
An	5,91	8,39	8,66	6,13	4,88	4,70
Hy	2,76	2,98	3,24	2,77	2,03	2,17
Mt	1,29	0,83	1,35	0,93	0,77	0,78
Il	0,49	0,49	0,63	0,49	0,27	0,32
Ap	0,21	0,07	0,25	0,19	0,05	0,16
C	2,20	2,33	1,23	2,45	1,19	2,32

La *composición mineralógica* fundamental de las *pegmatitas* es de cuarzo, albita, ortosa y biotita, siendo frecuente la presencia de calcita, granate, epidota, sulfuros y prehnita.

Por observaciones directas sobre estas *pegmatitas*, se pone de manifiesto que la asociación prehnita-calcita-epidota (y/o clinozoisita)-sulfuros, corresponde a períodos de cristalización más tardíos. Esta asociación junto con cuarzo y albita, rellena los intersticios de las fases de cristalizaciones más precoces.

La composición química del *granate* corresponde muy posiblemente al tipo almandino espesartina, por analogía al de otros tipos analizados en las pegmatitas de La Cabrera (BELLIDO y BARRERA, 1979).

El carbonato analizado en algunas pegmatitas es *calcita* prácticamente pura, sin trazas de MgO y con unos contenidos medios de Sr y Rb muy bajos (Sr, 24 ppm; Rb, 13 ppm.).

El *feldespato potásico*, presenta un quimismo bastante similar al de los granitos (Tabla II) y tiene un contenido algo superior de Fe³⁺, correlacionable con el color rosado intenso del mineral. Presenta una intensidad de pertitización variable, desde individuos con pertitas groseras a otros escasamente pertíticos. Tiene una triclinicidad de 0,7, muy superior a la encontrada para algunos feldespatos de la roca granítica (0,33–0,36), extremo que concuerda plenamente con la menor temperatura de cristalización de los feldespatos pegmatíticos.

TABLA II
ANÁLISIS QUÍMICOS DE FELDESPATOS DE GRANITOS Y PEGMATITAS CON PREHNITA DE LA CABRERA

	1	2	3		1	2	3
SiO ₂	64,82	64,22	63,81	Si	11,97	11,80	11,71
Al ₂ O ₃	18,00	19,88	20,39	Al	3,92	4,31	4,41
Fe ₂ O ₃	0,28	0,03	0,01	Fe ³⁺	0,04	—	0,02
CaO	0,32	0,25	0,26	Ca	0,06	0,03	0,03
Na ₂ O	2,85	2,53	2,32	Na	1,02	0,90	0,83
K ₂ O	13,20	12,42	12,67	K	3,11	2,91	2,97
TiO ₂	—	0,02	0,04	Ti	—	—	0,01
P ₂ O ₅	n.d.	0,13	0,08				
H ₂ O	0,47	0,52	0,39				
	99,94	99,94	100,07	Δ	0,70	0,33	0,36
					(Triclinicidad = Δ)		

- 1.— Feldespato potásico procedente de pegmatita con prehnita.
- 2.— Feldespato potásico procedente de granito aplítico.
- 3.— Feldespato potásico procedente de granito grueso.

Las *biotitas* son muy oscuras y corresponden a términos ricos en Fe aunque bastante cloritizados en general.

La *prehnita* aparece en venas y cavidades pegmatíticas como se describió anteriormente. Presenta color amarillo-verdoso. Los índices de refracción, medidos con refractómetro de sólidos Topcon, son los siguientes: $\alpha = 1,615$; $\beta = 1,625$ y $\gamma = 1,640$. El ángulo $2V_{\gamma}$, medido en quince cristales, varía entre 75° y 62°, no habiéndose observado un valor preferente. Hay que señalar además, que las extinciones irregulares que presentan los cristales, no pueden ser debidas a efectos mecánicos porque sólo se observan en estos minerales en el conjunto de la paragénesis, y puede ser el resultado de variaciones químicas a la escala del cristal.

La composición química se ha determinado por microsonda electrónica (JEOL JXA-50A) y por vía húmeda mediante absorción atómica y gravimetría en el caso de la sílice. Los resultados (Tabla III) son muy semejantes pero no coincidentes, ya que en un caso

se refiere a un análisis puntual, mientras que en el otro, se trata de un promedio entre diferentes dominios cristalinos.

TABLA III
ANÁLISIS QUÍMICO DE LA PREHNITA DE LA CABRERA

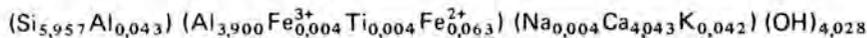
1		2	
SiO ₂	41,88	SiO ₂	43,14
Al ₂ O ₃	24,22	Al ₂ O ₃	24,27
CaO	26,88	CaO	27,33
Fe ₂ O ₃	0,04	Fe ₂ O ₃ + FeO	0,62
FeO	0,55	Pérdida a 1000°C	4,33
TiO ₂	0,04		
MgO	0,005	TOTAL	99,70
Na ₂ O	0,014		
K ₂ O	0,24		
P ₂ O ₅	0,05		
Pérdida a 1000°C	5,24		
TOTAL	99,16		
Cu	23 ppm		
Pb	150 ppm		
Ni	2000 ppm		
Zn	190 ppm		
	0,2363		
TOTAL	99,40		

(1) Vía húmeda. Gravimetría y Absorción atómica.

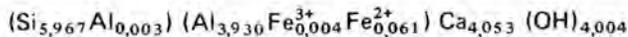
(2) Microsonda electrónica.

Las fórmulas cristaloc químicas para esta prehnita, deducidas de los análisis 1 y 2 (teniendo en cuenta para este último la proporción Fe²⁺/Fe³⁺ del análisis 1), son las siguientes:

Fórmula según análisis 1



Fórmula según análisis 2



4.- CONSIDERACIONES SOBRE LA GENESIS

Aunque ninguna de las modalidades de yacimiento de prehnita consideradas en este trabajo se asocia a procesos metamórficos sensu stricto, parece necesario realizar una somera revisión, de las condiciones metamórficas que determinan la génesis de la prehnita, ya que su

estudio nos permite una aproximación válida para la determinación del campo de presión y temperatura en que es estable la prehnita y sus paragénesis.

La prehnita, en condiciones metamórficas, requiere para su formación unas litologías iniciales apropiadas, en las que exista una notable cantidad de calcio, así como sílice y aluminio. Estas litologías, generalmente responden a rocas básicas y a rocas sedimentarias de carácter margoso.

Respecto a las condiciones termobáricas, la prehnita junto a la pumpellita determina una asociación que marca el tránsito de la facies de las zeolitas a la facies de los esquistos verdes, según MIYASHIRO (1973), y que se desarrolla para presiones equivalentes a una profundidad entre 2 y 5 Km. y temperatura de 300^o–350^o, siendo su límite superior de estabilidad (LIQU, 1971) los 400^oC para presiones de H₂O entre 2 y 5 Kb.

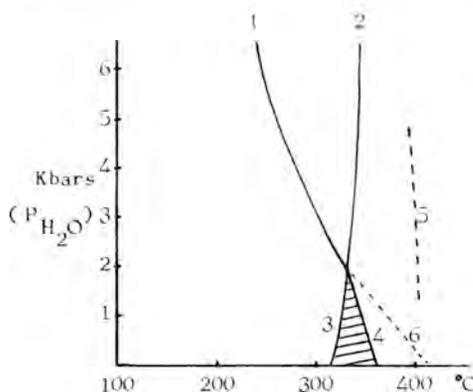
Los minerales acompañantes típicos de la prehnita pueden ser epidota, pumpellita, moscovita, clorita, albita y cuarzo.

Un hecho a destacar, y claramente puesto de manifiesto por WINKLER (1976), es que las paragénesis con prehnita son estables únicamente si la proporción de CO₂ en la fase fluida no excede del 1 por ciento, produciéndose en caso contrario la reacción:



para presión de fluidos equivalente a 2 kb., según datos de THOMPSON (1971).

En la Fig. 4, se han representado las condiciones para las que se producen diversas reacciones en las que va implicada la prehnita, de acuerdo con los datos de diferentes autores recopilados por Winkler (1976), delimitándose el campo de las paragénesis de prehnita en las que puede no aparecer pumpellita.



- | | |
|------------------------------|--|
| 1) Pr + Cl + Q = Pu + Ac + Q | 4) Pr + Cl + Q = Di + Ac |
| 2) Pu + Cl + Q = Clzo + Ac | 5) Pr = Zc + Gr + Q + H ₂ O |
| 3) Pu + Q = Pr + Clzo + Cl | 6) Pr + Cl = Pu + Clzo + Ac |

Fig. 4.— Representación gráfica de las principales reacciones en que se encuentran implicadas prehnita y pumpellita (el área rayada corresponde a aquellas condiciones en las que se pueden formar paragénesis con prehnita y sin pumpellita). Según datos tomados de Winkler (1976).

Otro tipo de asociación genética de la prehnita se encuentra en relación con transformaciones hidrotermales de rocas ígneas básicas. Estas transformaciones pueden ser producidas por algún factor exógeno, en cuyo caso nos encontraríamos con una simple transformación metamórfica, o bien, por los propios fluidos residuales de la masa ígnea. Estos fluidos interactúan con los minerales durante el proceso de enfriamiento, generando paragénesis de más baja temperatura entre las que no es infrecuente encontrar prehnita, que puede estar asociada a epidota y/o clinozoisita, clorita, sericita, esfena, albita y carbonatos entre productos de transformación.

Este proceso no difiere en lo esencial de los restantes tipos de metaformismo de rocas básicas, y en esta modalidad genética, quedarían comprendidas las prehnitas estudiadas en el yacimiento de Caravaca (GARCIA CERVIGON et al., 1976) y toda la serie de apariciones de prehnita observadas en relación con afloramientos en rocas ígneas básicas no metamorfizadas. La prehnita puede aparecer dispersa entre las fases minerales primarias de la roca y creciendo sobre ellas como producto de una degradación hidrotermal, o en forma de venillas y diques o rellenando cavidades, si ha existido oportunidad de circulación de fluidos a favor de fracturas.

Considero que en estos casos se trata de procesos progresivos de descenso de temperatura y enfriamiento de cuerpos ígneos, no se puede recurrir a reacciones de formación de la prehnita a expensas de fases zeolíticas, ya que éstas se encontrarían aún fuera de su campo de estabilidad. La hipótesis genética más verosímil y generalmente aceptada se encuentra ligada a procesos de alteración sobre las plagioclasas con movilización del componente cálcico.

La prehnita también aparece por estos mismos procesos en rocas de composición granítica, aunque con menos frecuencia. En estas rocas como en el caso de las rocas de composición más básica, se encuentra asociada a sericitizaciones y saururizaciones de plagioclasa y cloritizaciones de biotita. En este sentido, se ha descrito la presencia esporádica de prehnita en las biotitas de algunos granitos del Sistema Central Español (APARICIO et al., 1975).

Por otra parte, PHILLIPS AND RICKWOOD (1975) realizan una revisión de la asociación de prehnita con biotitas parcialmente cloritizadas y se inclinan por la hipótesis de que el crecimiento de la prehnita entre las superficies de exfoliación de la biotita, se debe simplemente a adiciones deutéricas a favor de planos de fácil acceso y no se relaciona con simples sustituciones de $K(Mg, Fe)_3$ por Ca_2Si en la estructura del filosilicato. Esta sustitución produciría una contracción volumétrica y el efecto observado precisamente es el contrario, ya que la prehnita, con frecuencia, produce deformaciones en las láminas de biotita.

TULLOCH (1979) describe la presencia de prehnita junto con otros silicatos de Ca y Al entre los productos de alteración hidrotermal de la biotita en los granitoides de Victoria Range (Nueva Zelanda). Este autor pone de manifiesto que la principal fuente de Ca proviene de la alteración de la plagioclasa, resaltando la importancia de la presencia de Ca en los fluidos hidrotermales y en la roca total, y observa que en granitoides con contenido en calcio inferior al 1 por ciento no se desarrollan estos silicatos de Ca y Al. Las condiciones en que se produjeron estas transformaciones son estimadas por el autor en 2 Kb. y temperaturas de 300 a 350°C.

En el plutón granítico de La Cabrera se ha localizado la prehnita en proporciones accesorias, como mineral intersticial, en algunos granitos, fundamentalmente aplíticos

(BELLIDO, 1979), sin relación directa con otros minerales ni creciendo sobre ellos, y también en cavidades pegmatíticas (GARCIA GUINEA, 1981) donde puede formar masas cristalinas con cuarzo, albita, epidota (y/o clinozoisita) y calcita, originados en estadios de más baja temperatura que la secuencia de cristalización principal de la pegmatita, que estaría constituida por $Q + FK + Ab + Bi + Gr$ (almandino-espesartina).

En los granitos y pegmatitas en que aparece prehnita es bastante ostensible la cloritización de la biotita y la formación de estos minerales postmagmáticos. Se puede suponer, de acuerdo con FERRY (1979), que los fluidos hidrotermales producen una lixiviación de Ca por interacción con la roca granítica, alternando la plagioclasa y enriqueciéndose por tanto en este elemento y adquiriendo composiciones favorables para la cristalización directa de la prehnita a sus expensas.

La proporción de CO_2 de estos fluidos se ha tenido que mantener en un nivel muy reducido en el plutón de La Cabrera, ya que de otro modo, según las observaciones de THOMPSON (1971) no hubiera podido verificarse la cristalización de prehnita. La saturación en CO_2 y cristalización de calcita presente en las pegmatitas, se debe haber alcanzado en estadios más tardíos y en condiciones de temperatura en las que ya no resulte posible la desestabilización de la prehnita. Este último extremo queda conformado por las observaciones texturales, ya que la calcita se encuentra intersticialmente o rellenando grietas de la prehnita sin encontrarse ningún tipo de transformaciones en los límites de ambas fases minerales.

Estos procesos de cristalización observados se producirían en un campo de presiones iguales e inferiores a 1,7 Kb. que es la determinada para la aureola de metamorfismo de contacto de este plutón (BELLIDO, 1979) y que corresponderían a la profundidad de emplazamiento, marcando el tope superior de presiones.

Por tanto, la cristalización de prehnita quedaría comprendida entre este límite y el campo de existencia de paragénesis de prehnita sin pumpellita delimitado en la Fig. 4.

Todas estas observaciones ponen de manifiesto que si bien es posible en algunos casos la génesis de prehnita a expensas de biotita en transformaciones deutéricas de rocas graníticas, este mecanismo no es el único, porque en períodos simultáneos y compatibles con P_{H_2O} , P_{CO_2} , y T del campo de estabilidad de la prehnita, se puede producir cristalización de este mineral a partir de fluidos de composición apropiada.

5.— CARACTERISTICAS GEOMOLOGICAS

De las variedades de prehnita encontradas en el plutón de La Cabrera sólo tienen interés gemológico las rosetas fibrosorradiadas y agregados masivos hallados en las pegmatitas, ya que los demás no tienen tamaño ni texturas adecuadas para su tallado.

Con muestras de este tipo se lapidaron preformas que posteriormente se tallaron y pulieron con gran facilidad en cabujones (Fig. 5). En ellos se comprobó que el "juego de luz" sobre las fibras de prehnita producía un efecto similar al "ojo de tigre", dando la sensación de ser una superficie aterciopelada muy vistosa de color verde pálido homogéneo.

Estas características, unidas a su relativa dureza (6,2 en la escala de Mohs) y a su

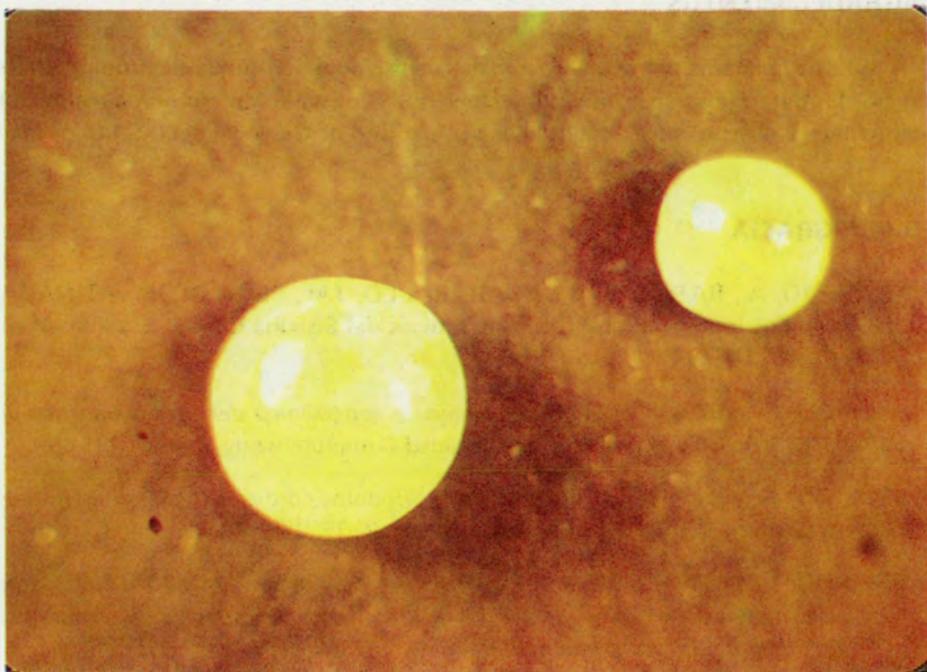


Fig. 5.— Cabujones de prehnita de Bustarviejo. X 10.

discreta abundancia en las pegmatitas de La Cabrera, le confieren un interesante porvenir gemológico.

6.— CONCLUSIONES

En venas pegmatíticas del plutón granítico de La Cabrera se presentan grandes cristales de prehnita de forma de agregados masivos y rosetas fibrosorradiadas de hasta dos centímetros de diámetro, relleno de huecos entre los feldespatos peritéticos de la pegmatita, junto con una matriz de calcita secundaria. También aparecen tapizando cristales de cuarzo y feldespato de algunas cavidades pegmatíticas, y como accesorio en algunos granitos aplíticos, con carácter intersticial.

El estudio mineralógico de la prehnita y de la roca encajante conducen a interpretar este mineral como resultado de transformaciones hidrotermales en estadios tardipegmatíticos, con movilización de calcio, posiblemente por reajustes de la plagioclasa de la roca encajante.

Las condiciones termobáricas más probables para su formación y estabilización en ausencia de pumpellita (y calcita paragenética) se produjeron para presiones iguales e inferiores a 1.7 Kb y temperaturas próximas a 340°C con proporciones de CO₂ menores de 1 por ciento en la fase fluida.

Por otra parte, las características físicas de la prehnita, la facilidad de tallado y discreta abundancia le confieren un cierto interés gemológico.

7.— AGRADECIMIENTOS

A Julia de la Puente por la realización del análisis por microsonda electrónica, a Vicente Santos por las determinaciones en platina Universal y a Emilio Molero por la realización de las perforaciones microscópicas, todos ellos del Instituto de Geología del C.S.I.C. de Madrid.

8.— BIBLIOGRAFIA

- APARICIO, A., BARRERA, J.L., CARABALLO, J.M., PEINADO, M. y TINAO, J.M. (1975).— Los materiales graníticos Hercínicos del Sistema Central Español. *Memoria I.G.M.E.*, 88, 147 pp.
- BELLIDO, F. (1979).— *Estudio petrológico y geoquímico del plutón granítico de La Cabrera (Madrid)*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 331 pp.
- BELLIDO, F. y BARRERA, J.L. (1979).— Nódulos cordieríticos en el granito de La Cabrera (Sistema Central Español). *Estudios Geol.* 35, 279–284.
- BELLIDO, F. and BRADLE, J.L. (1979).— An application of Q-Mode factor analysis to the geochemical study of a granitic pluton (La Cabrera, Sistema Central. Spain). *Sci. de la Terre. Serie "Informatique Geologique"*. 13, 111–123.
- CAPDEVILA, R. (1969).— Le metamorphisme regional progressif et les granites dans le segment Hercynien de Galice Nord Orientale (NW de l'Espagne). *Thèse Faculté Sciences, Montpellier*, 430 pp.
- GARCIA ANQUELA, J.A. (1979).— *Estudio petrológico de las rocas ígneas de la zona de Camarena—Javalambre (Teruel)*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias (Geología). Univ. de Zaragoza.
- GARCIA CERVIGON, A., M. RODRIGUEZ GALLEGO y L. PEREZ DEL VILLAR (1976).— Estudio de una prehnita de origen hidrotermal en Caravaca (Murcia). *Estudios Geol.* 32, 199–204.
- GARCIA GUINEA, J. (1981).— *Yacimientos españoles de minerales de interés gemológico*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza, 400 pp.
- FERRY, J.M. (1979).— Reaction mechanisms, physical conditions, and main transfer during hydrothermal alteration of mica and feldspar in granitic rocks from South—Central Maine, U.S.A. *Contrib. Mineral. Petrol.* 68, 125–139.
- LAGO, M. (1980).— Estudio geológico, petrológico, geoquímico y de aprovechamiento industrial de rocas ofíticas en el norte de España. *Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza*. 444 pp.
- LIOU (1971).— *Am. Miner.* 56, 507–531 (In: Winckler, 1976).
- MIYASHIRO, A. (1973).— *Metamorphism and Metamorphic Belts*. Ed. Allen and Unwin, 492 pp.
- NITSCH, K.H. (1971).— Stabilitätsbeziehungen von Prehnit und Pumpellyithaltingen Paragenessen. *Contr. Mineral. Petrol.* 30, 240–260.

- PHILLIPS, E.T. and RICKWOOD, P.C. (1975).– The biotite-prehnite association, *Lithos*, 8, 275–281.
- THOMPSON, A.B. (1971).– PCO_2 in low-grade metamorphism zeolite, carbonate, clay Mineral, prehnite relations in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Contr. Mineral Petrol.* 33, 145–161.
- TULLOCH, A.J. (1979).– Ca–Al silicates as low-grade alteration products of granitoid biotite. *Contr. Mineral. Petrol.* 69, 105–117.
- WINCKLER, H.G.F. (1976).– *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*. (Fourth edition), Springer–Verlag, 334 pp.

OBSERVACIONES SOBRE UNA MINERALIZACION DE AERINITA ASOCIADAS A ROCAS OFITICAS DEL PREPIRINEO LERIDANO

Por

J. Besteiro⁽¹⁾, M. Lago⁽²⁾ y A. Pocovi⁽³⁾

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía Universidad Zaragoza.

(2) Dpto. Petrología. Universidad Zaragoza.

(3) Dpto. Geomorfología y Geotectónica. Universidad Zaragoza.

RESUMEN

En el presente trabajo se exponen datos de composición química, difracción de rayos X, Espectroscopía infrarroja, y de propiedades físicas y ópticas de una supuesta fase mineral "Aerinita".

La "Aerinita" se encuentra asociada a rocas doleríticas (ofitas) del Triásico Superior del área de Estopiñán (Huesca), al S de los Pirineos.

Los resultados obtenidos en los estudios de campo y la paragénesis que presenta, indican un probable origen hidrotermal tardío que afecte a las ofitas.

ABSTRACT

In the present paper, we give the chemical data, X-Ray diffraction pattern, I-R Spectra, as well as physical properties of a supposed mineral phase "Aerinite".

"Aerinite" is found to be related to Triassic dolerites (ofitas) in the Southern Pyrenees (Estopiñán, Huesca).

According to the field occurrence and paragenesis, hydrothermal genesis is suggested.

1.- INTRODUCCION

La mineralización objeto de estudio se encuentra en diversos yacimientos doleríticos (ofitas) aflorantes en el Trías del área de Estopiñán-Camporrrells (provincia de Huesca).

Aunque la mayor parte de los trabajos realizados citan este "mineral" asociado a las ofitas de este área, queremos precisar que ha sido observado por nosotros en otros numerosos yacimientos del área prepirenaica y de la cordillera cantábrica por lo que consideramos que es un acompañante habitual de estas rocas. Sin embargo, es especialmente abundante en las del área de Estopiñán, Tartareu y Avellanes donde presenta una extrema pureza y destaca por la mayor potencia que adquiere dicho componente en rellenos mineralizados de las diaclasas de aquellas rocas.

Diversos investigadores se han ocupado del estudio de este "mineral" cuya significación petrológica y mineralógica está en fase de solución hasta tanto se determine su estructura cristalina y se precisen algunas de sus propiedades físicas y composición química.

Las primeras referencias se deben a LASAULX (1876, 1877, 1878) que le dió nombre y a RAMMELSBERG (1876) quienes aportan los primeros datos de su composición química. VIDAL (1875) señala su existencia en el Pirineo leridano, y MACPHERSON (1882, 1883) lo cita asociado a las ofitas de Morón (Sevilla). LACROIX (1895) y GRAMONT (1899) estudian su composición química, y ORCEL (1922) propone una composición química próxima a las leptocloritas mientras que precedentemente CALDERON (1890, 1910) apunta su similitud con la glaucofana.

Son numerosos los geólogos españoles (MALLADA, 1927; SAN MIGUEL DE LA CAMARA, 1936; ALMELA y RIOS, 1947; GARRIDO, 1949; ALASTRUE et al., 1957; ALVARADO et al, 1959; COMA, 1960), que citan este mineral asociado a las ofitas de la zona surpirenaica y consideran que es resultado de la alteración de estas rocas. H. y G TERMIER (1946, a y b) indican su existencia en rocas basálticas de las localidades de Boulemane (Marruecos) y Amane el Horm (Argelia), dando algunos datos sobre su composición química y de propiedades ópticas a la vez que se mantiene la idea en considerar este "mineral" como resultado de descomposición de aquellas rocas.

Los primeros análisis difractométricos se deben a GARRIDO (1949) quien señala la dificultad de incluir esta sustancia en un grupo mineralógico determinado y desecha que se trate de un filosilicato. Sin embargo, WINCHELL (1949) por recopilación de datos anteriores, propone una composición de clorita ferrífera.

Más modernamente, GRAMONT et al. (1967) determinan algunos de sus propiedades ópticas y es PULOU (1967) quien efectúa el cálculo de los parámetros cristalográficos ($a = 14,6 \text{ \AA}$; $b = 16,8 \text{ \AA}$; $c = 5,36 \text{ \AA}$ y $\beta \sim 93^\circ$). GALAN y MIRETE (1981), efectuando una recopilación de trabajos anteriores, sugieren una composición próxima a las esmectitas. Recientemente AGHCHMI (1981) realiza un estudio sobre la deshidratación de la aerinita aportando datos más detallados sobre sus propiedades ópticas y físicas.

AZAMBRE y MONCHOUX (comunicación personal) han reconocido en la ofita de St. Pandelón (Francia) la existencia de aerinita asociada a escolecita y prehnita los cuales han resultado ser acompañantes habituales en las muestras de aerinita estudiadas por nosotros. Sin embargo, no se ha efectuado un estudio detallado hasta la fecha sobre las condiciones de yacimiento y relación con la roca encajante que es objeto de este trabajo, a la vez que presentar nuevos datos de propiedades físicas y de composición química sobre este "mineral" como avance, todo ello, de un trabajo más detallado que está en fase de realización.

2.— SITUACION

Esta mineralización se encuentra en diversos yacimientos doleríticos (ofitas) como son los de Estopiñán, Caserras del Castillo, Foradada, Camporrells y Seganta, todos ellos aflorantes en el Trías diapírico del área de Estopiñán—Camporrells y localizados en las hojas 327 y 289 del MTN (cuadrantes 4 y 3 respectivamente) pertenecientes a las provincias de Huesca y Lérida (Fig. 1).

La aerinita se presenta en todos los casos sobre las zonas periféricas de los afloramientos doleríticos citados, con similares características, y no se ha observado en las zonas centrales de éstos.

Las doleritas, roca encajante de la mineralización, son abundantes en el área indicada y se presentan en forma de sills alargados y con orientaciones variables. Estas masas están

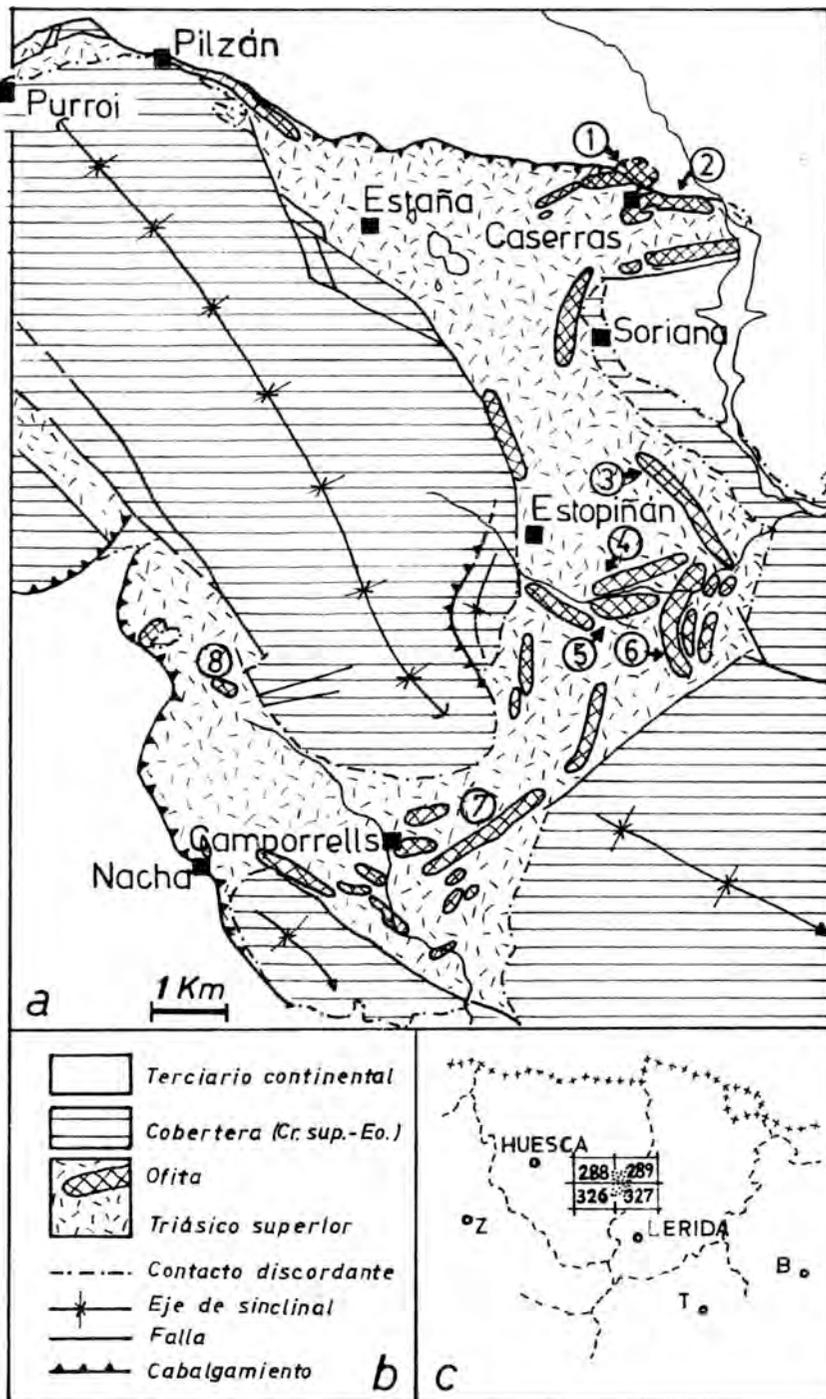


Fig. 1.— Esquema de situación: a) Esquema geológico del afloramiento de Triásico de Estopiñán—Camporrells (1 y 2: Caserras, 3: Foradada, 4: Oms, 5: Estopiñán, 6: Torre, 7: Camporrells y 8: Seganta), b) Leyenda, c) Situación de la zona referida al mapa, E. 1:50.000.

empleadas en las margas y arcillas del Keuper y, en algunos casos (afloramientos de Caserras, y Saganta), son observables los contactos originales con desarrollo de estructuras fluidales, bordes enfriados y un metamorfismo de contacto de reducida extensión (2 a 3 metros) sobre los sedimentos encajantes que se manifiesta por una fuerte decoloración, intensa compactación y una laminación que se adapta al plano de contacto entre estos materiales y las doleritas (LAGO y PICOVI, en prensa).

El conjunto de las doleritas (ofitas) y margo-arcillas del Keuper corresponde en este área al dominio de las sierras marginales prepirenaicas, en el sector de transición entre la parte aragonesa y la parte catalana donde las estructuras de la cobertera adquieren una orientación preferente NNW–SSE.

3.— DISPOSICION—ESTRUCTURA DE LOS FILONES

La aerinita se presenta en pequeños filones con repartición irregular en las zonas periféricas de las masas doleríticas. El espesor de estos filones no suele sobrepasar los 3 cm. y corrientemente se limita a una película milimétrica. Generalmente se presenta como una pasta microcristalina con cierta anisotropía planar (laminación) o trituración cataclástica que afecta al mineral y moviliza fragmentos de rocas encajante. En muchos casos se desarrollan indicadores de movimiento friccional (estrías, escalones, fibrillas orientadas). Son frecuentes los desarrollos de minerales de esolecita y prehnita, con reducido espesor, asociados a la aerinita y determinando un contacto neto con la roca encajante.

Para conocer la relación de la distribución de los filoncillos con la fracturación primaria de la roca detrítica encajante se han efectuado algunas medidas que se expresan en los estereogramas de la figura 2. Se puede generalizar que la fracturación primaria de estas masas doleríticas responde a una ciclográfica constituida por los polos de las familias radial y concéntricas, y una concentración en el polo de esta ciclográfica que corresponde a una familia longitudinal. En las masas de Oms, Foradada y Caserras (especialmente en la de Foradada) se observa que la disposición de las superficies mineralizadas corresponde a una parte de las diaclasas primarias.

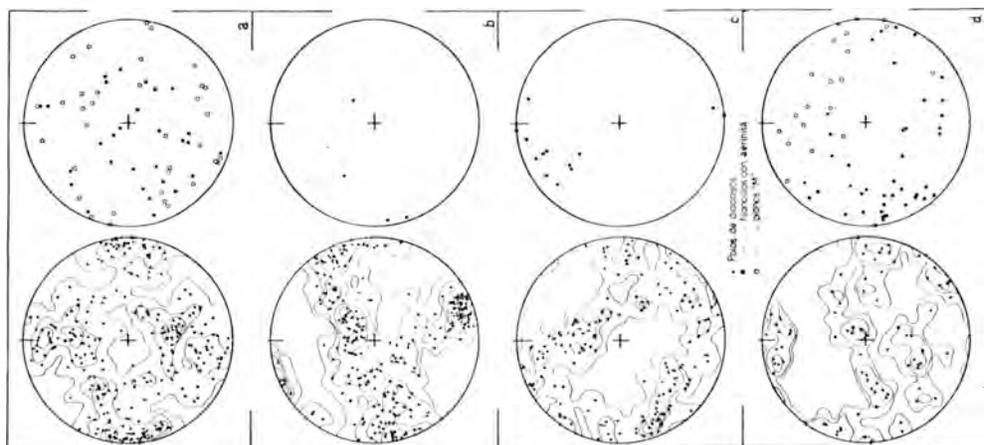


Fig. 2.— Disposición de las diaclasas y filoncillos mineralizados en varias masas ofíticas (proyección Schmidt, hemisferio inferior): a) Caserras, b) Oms, c) Foradada, y d) Estopiñán.

La masa de Caserras, presenta una dispersión considerable debido a que buena parte de las medidas de superficies con aerinita se han tomado en la parte de esta masa que aparece deslizada dentro del Terciario continental (figura 1), más allá del frente de cabalgamiento que limita por el N el afloramiento de triásico. Pese a ello, tiende a manifestarse la ciclográfica de los polos de diaclasas que confirma la disposición muy tendida, inclinada hacia el N, que insinúa la cartografía.

A pesar de que por los indicadores de movimiento observados no se ha logrado determinar su relación con las deformaciones de la cobertera, entendemos que se trata de desplazamientos posteriores a su emplazamiento y que el hecho de presentarse los indicadores de movimiento bien desarrollados en las discontinuidades con aerinita es consecuencia de la disminución de la fricción en estas discontinuidades por el comportamiento plástico de aquella.

4.— CARACTERIZACION DE LA AERINITA

La aerinita se presenta en asociaciones fibrosas que experimentan pérdida de su color azul característico por ataque con CIH. Debido a la dificultad de obtener fibras aisladas, todos los ensayos se han efectuado operando sobre agregados fibrosos previamente seleccionados.

Difractometría de rayos X

Se han realizado difractogramas con diversas muestras procedentes de distintos afloramientos y los resultados obtenidos son coincidentes en todos los casos; consideramos característico el que se muestra en la figura 3. Los difractogramas obtenidos no corresponden a ninguno de los minerales tabulados en las fichas ASTM por lo que esta técnica no ha aportado datos suficientes para su posible identificación como "mineral".

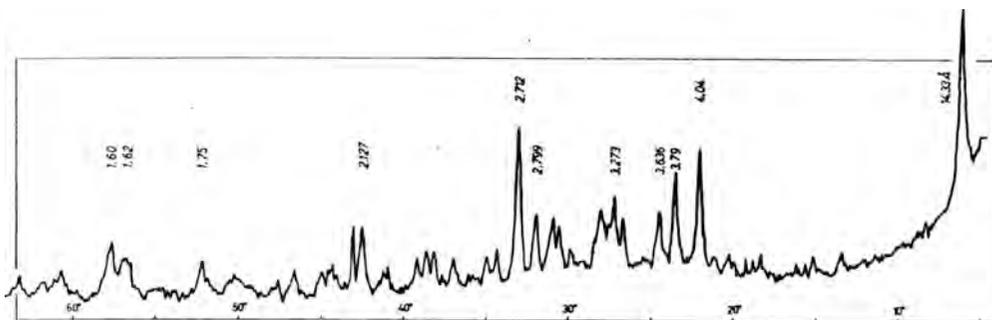


Fig. 3.— Difractograma de Rayos X.

Comportamiento térmico

Previo al intento de identificación mineralógica por otras técnicas (IR-espectroscopía), hemos procedido a la estimación del comportamiento térmico de esta substancia; para ello se han seleccionado diversas muestras elaborándose pastillas rectangulares que se han observado con un microscopio de calefacción (marca Leitz Wetglar G.M.B.H.) provisto de cámara fotográfica y galvanómetro de cinta con aguja simultáneamente; como consecuencia de ello

es posible detectar y fotografiar los cambios físicos que tienen lugar a las distintas T de experimentación. Los resultados más destacables son: a 205°C se inicia una cierta deformación, a 250°C la substancia pierde su coloración azul y se observa la primera deformación importante, a 500°C se acentúa la disminución de volumen de la pastilla y a 1190°C se alcanza el punto de fusión.

Espectroscopía infrarroja

Previamente a la obtención de los diagramas se han elaborado, a partir de muestras de aerinita triturada y mezclada con KBr, y en condiciones de vacío, unas pastillas circulares de 13 mm. de diámetro y 1,5 mm. de espesor. Se ha empleado un equipo modelo Perking Elmer, 457 (Grating infrared spectrophotometer) y los espectros de absorción infrarroja para la aerinita se han obtenido en la región comprendida entre 250 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} . Las

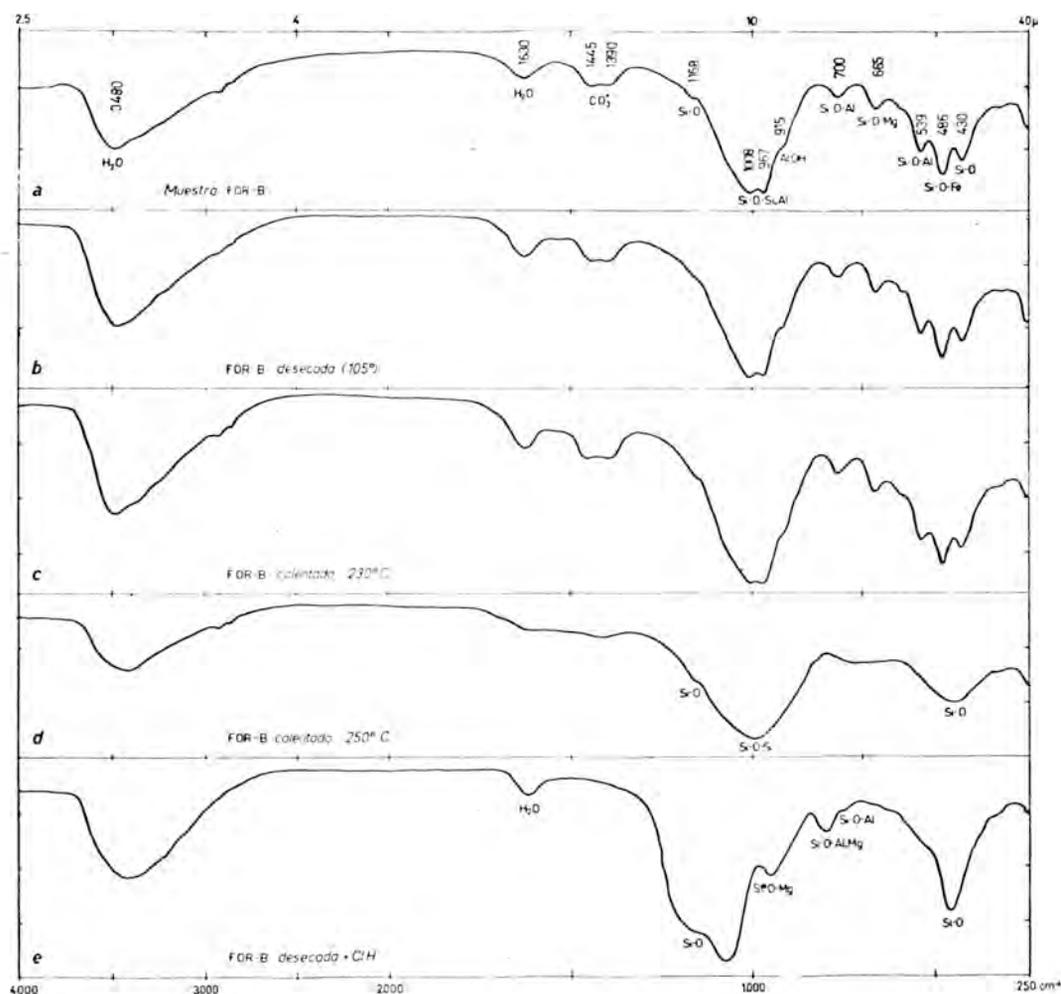


Fig. 4.— Diagramas de espectroscopía infrarroja de aerinita con diferentes tratamientos.

temperaturas de experimentación para la obtención de los diagramas de absorción han sido: T° ambiente, 105°C (eliminación de agua higroscópica con reducción del 2,9 por ciento en peso), 230°C (previa a la primera deformación importante), y 250°C (se produce una decoloración acompañada por la primera deformación importante).

Los espectros de absorción observados en los tres primeros casos (figura 4, a, b y c) son coincidentes entre sí e indican que las bandas de vibración molecular no experimentan desplazamientos a la vez que las intensidades apenas experimentan modificación. A 250°C (fig. 4, d) se observa una reducción numérica de las bandas anteriores permaneciendo la banda de 3480 cm⁻¹ correspondiente al agua. La banda de 915 cm⁻¹ que corresponde a vibraciones de Al—O—H desaparece, y las de 1008 cm⁻¹ y 967 cm⁻¹ se confunden en una sola con valor de 1000 cm⁻¹ correspondientes a enlaces tipo Si—O—Si. Por último, la banda de 431 cm⁻¹ experimenta un desplazamiento hacia el valor de 440 cm⁻¹ correspondiente a enlaces Si—O. El diagrama IR obtenido en esta última T° pone de manifiesto la existencia de cambios estructurales significativos en esta substancia.

El diagrama de las muestras tratadas con CIH indica que además de la desaparición del color, la aerinita sufre también una nueva modificación en su estructura cristalina (figura 4e).

Considerados estos resultados en conjunto el comportamiento obtenido no permite sin embargo una identificación mineralógica por comparación con otros minerales reconocidos. Únicamente deducimos que se trata de un silico-aliminato hidratado de Mg y Fe.

Densidad

Se ha realizado esta determinación en dos muestras diferentes utilizándose una balanza hidrostática y líquido de benceno. Los valores obtenidos corresponden al rango 2,4 a 2,5.

Estudio óptico

La aerinita presenta un típico color azul con marcado pleocroísmo que por acción de la T° experimenta una decoloración a tonos azules más tenues. Los colores correspondientes a los índices de refracción son: n_m y n_g: azul oscuro, y n_p: pardo-amarillento; tiene elongación negativa y extinción próxima a ±4°. Los índices de refracción obtenidos varían entre 1,51 (n_p) y 1,57 (n_g), y es biáxico negativo.

AGHCHMI (1981) ha estudiado la variación de las propiedades ópticas en función de la deshidratación y observa que al aumentar la T°, el pleocroísmo disminuye y los índices de refracción aumentan. Según este autor, sobrepasada la T° de 250° el pleocroísmo desaparece, los índices de refracción aumentan de valor (n_p = 1,54 y n_g = 1,59) y se invierte el signo de la elongación.

En láminas delgadas de roca cataclastizada impregnada de aerinita se observa que esta mineralización constituye una masa de agregados cristalinos inter y entrecruzados con formas fibroso-radiales que rodean a fragmentos y a cristales aislados de la roca dolerítica (Fig. 5). Es patente el carácter fluidal de la aerinita la cual nuncpresenta bordes de reacción con ninguno de los componentes de la roca (Fig. 5 y 6); este aspecto, para nosotros, excluye que se trate de un mineral de alteración. Es frecuente la asociación de la aerinita con cristales de escolecita y prehnita bordeando, de forma igualmente fluidal, a fragmentos y cristales de ofita cataclastizada lo que sugiere que las condiciones de cristalización fueron similares para el conjunto de estos componentes.

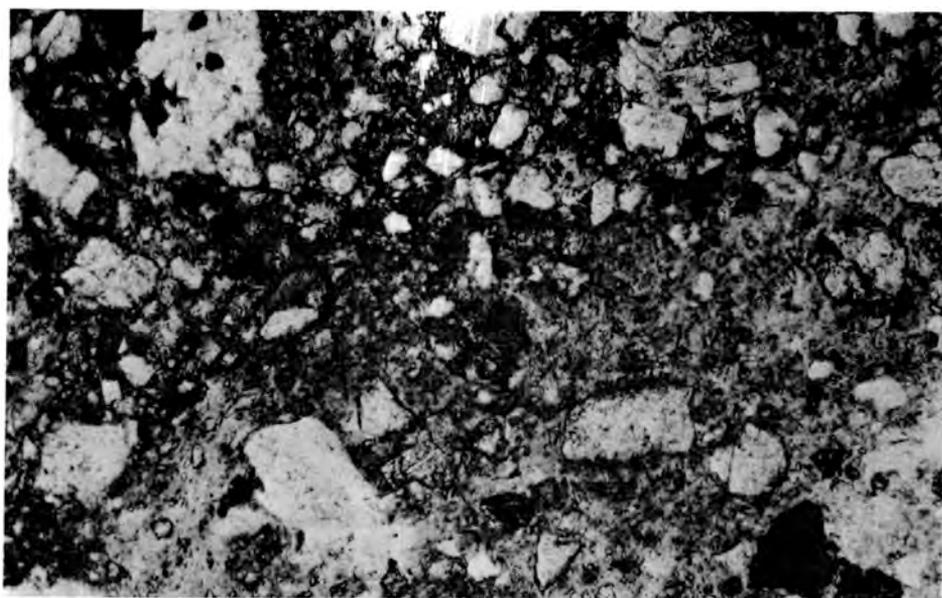


Fig. 5.— Aspecto de una dolerita cataclastizada con fragmentos y cristales de roca movilizados y empastados por la aerinita fibrosa (color grisáceo en la foto). Obsérvese el carácter fluidal y contactos netos, con ausencia de reacción, de la aerinita con los componentes de la roca. N.P., 165 X.

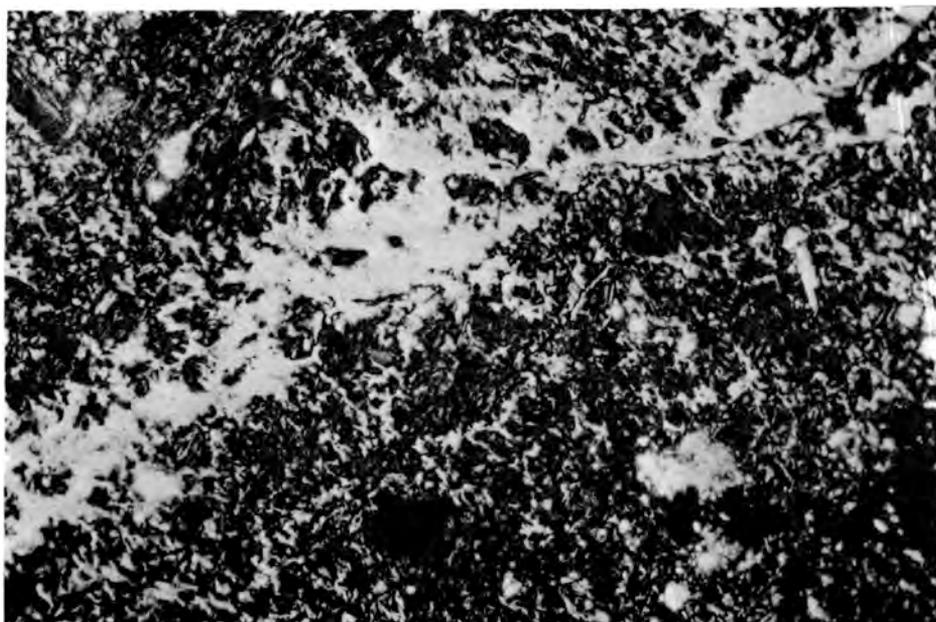


Fig. 6.— Detalle de la aerinita mostrando su morfología fibroso-lamelar. NX., 330 X.

5.— COMPOSICION QUIMICA

Los datos obtenidos mediante microsonda electrónica (mod. GEOSCAN, MK-II) en cristales de aerinita indican que este componente responde a un silico-aluminato hidratado con Fe, Ca y Mg (Tabla I).

TABLA I

	AERINITA		OFITA PROMEDIO
	I	II	W
SiO ₂	44,29	40,30	50,92
TiO ₂	0,36	0,48	1,05
Al ₂ O ₃	19,29	18,17	14,11
Cr ₂ O ₃	0,04	0,02	nd
FeO	7,46	8,18	6,23
Fe ₂ O ₃	(*)	(*)	3,66
MnO	0,01	0,05	0,16
MgO	3,90	4,31	7,74
CaO	11,22	11,45	10,22
Na ₂ O	0,41	0,37	2,78
K ₂ O	0,15	0,20	0,76
P ₂ O ₅	nd	nd	0,21
V ₂ O ₃	0,13	0,11	nd
NiO	0,03	0,03	nd
H ₂ O	12,67	11,97	2,23

(*) Fe determinado como FeO.

(Analista, M. Ozcelick; Universidad de Durham)

Tabla I.— Composición química de la aerinita y de ofitas promedio.

Si comparamos el valor promedio obtenido para la aerinita con el calculado como promedio para numerosas doleritas (ofitas) españolas (LAGO, 1980) se puede observar que la aerinita representa un notable incremento en alúmina y agua seguido por un pequeño aumento en calcio respecto a la roca. Contrariamente, adquiere un descenso importante en hierro y magnesio seguido por una disminución en sílice, álcalis y titanio (Tabla I).

Estas diferencias composicionales sugieren que la aerinita corresponde a una etapa tardía de cristalización y muy posiblemente cuando la fracción tardímagmática que determinó la cristalización de la dolerita estaba ya empobrecida en bases y enriquecida en agua. Por otra parte, como ya hemos señalado, la asociación de esta sustancia a la escolecita y prehnita, integrando un mismo filoncillo, parecen confirmar que las condiciones de formación de la aerinita fueron análogas a las de aquellos minerales y muy probablemente el conjunto de todos ellos sea resultado de unos fluidos hidrotermales todavía enriquecidos en Ca, Mg y alúmina. Otra posibilidad de formación podría encontrarse en una lixiviación de los sedimentos triásicos infrayacentes si bien en este caso no se explica de modo concluyente el elevado contenido en alúmina y magnesio.

6.— CONSIDERACIONES

La mineralización de aerinita, frecuentemente asociada a la esolecita y prehnita, constituye filoncillos de reducido espesor que rellenan fracturas primarias en la periferia de las doleritas triásicas (ofitas) y es un acompañante habitual en estas rocas.

Las determinaciones de propiedades físicas realizadas (difractometría de rayos X, espectroscopía infrarroja, propiedades ópticas, etc.) sobre la sustancia denominada aerinita no permiten por el momento asegurar su identidad como mineral independiente lo que, en buena parte, está dificultado por la variabilidad de su comportamiento con determinadas propiedades físicas (T° , principalmente).

Las diferencias de composición química respecto a las doleritas encajantes y, fundamentalmente, la asociación con minerales tales como la esolecita y prehnita, así como el carácter intrusivo, con contactos netos, que presenta con los componentes de esta roca, parecen indicar un origen de tipo hidrotermal para la génesis de esta sustancia.

7.— AGRADECIMIENTOS

Agradecemos ayudas y sugerencias a los Prof. R. Phillips y M. Ozcelik (Departamento de Geología, Universidad de Durham), P. Monchoux (Departamento de Mineralogía, Universidad Paul-Sabatier, Toulouse), B. Azambre (Departamento de Petrología, Universidad Pierre et Marie Curie, París IV) y al Dr. A. Travería (C.S.I.C., Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Central de Barcelona).

8.— BIBLIOGRAFIA

- AGHCHMI, El Mostafa (1981).— Etude de la deshydratation de l'aérinite. *Rapport DEA*. Laboratorio de Minéralogie. Université Paul Sabatier. Toulouse.
- ALASTRUE, E.; ALMELA, A. y RIOS, J.M. (1957).— Explicación del Mapa Geológico de la provincia de Huesca. E. 1:200.000. *I.G.M.E.* 253 pp.
- ALMELA, A. y RIOS, J.M. (1947).— Explicación al Mapa Geológico de la provincia de Lérida. E. 1:200.000. *I.G.M.E.*, 253 pp.
- ALVARADO, M.; COMA, E. y DEL VALLE, J. (1959).— Explicación del Mapa y Hoja núm. 289. "Benabarre" (Huesca-Lérida). Mapa Geol. de España., E. 1:50.000., *I.G.M.E.*, 84 pp.
- CALDERON, S. (1980).— *Compt. Rend. Acad. Sci.*, 111, 401, y también *Anal. Soc. Española Hist. Nat.*, XIX, Act. 79.
- CALDERON, S. (1910).— Los minerales de España. *Junta para la Ampliación de estudios e investigaciones científicas*. Madrid, t. II. pp. 391–394.
- COMA, J.E. (1960).— Memoria. Explicación de la Hoja, núm. 327 (Os de Balaguer). Mapa Geológico de España. E. 1:50.000. *I.G.M.E.* 83 pp.
- GALAN, E. y MIRETE, S. (1981).— Introducción a los minerales de España. *I.G.M.E.*, 420 pp.
- GARRIDO, J. (1949).— Sur l'aérinite. *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 72, 401–407.

- GRAMONT, A. del (1889).— *Bull. Soc. Fr. Minér.*, XXI, 124.
- GRAMONT, X. de; MONCHOUX, P.; ORLIAC, M. y TOLLON, F. (1967).— Mode de gisement de l'aerinite. Présentation d'échantillons. *Bull. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.*, núm. 90, t-1, p. XLIII.
- LACROIX, A. (1895).— *Min. de la France et des Colonies*. t.I, p. 403.
- LAGO, M. (1980).— Estudio geológico, petrológico, geoquímico y de aprovechamiento industrial de las rocas ofíticas del Norte de España. *Tesis Doctoral*. Universidad de Zaragoza, 2 Vol. 444 pp.
- LAGO, M. y POCOVI, J. (en prensa).— Nota preliminar sobre la presencia de estructuras fluidales en las ofitas del área de Estopiñán (Provincia de Huesca). *Acta. Geol. Hispánica*.
- LASAULX, A. Von (1876).— *Neues Jahrb. Min.*, 175 y 352.
- LASAULX, A. Von (1877).— *Neues Jahrb. Min.*, 61.
- LASAULX, A. Von (1878).— *Bull. Soc. Fr. Min. I.*, 126.
- MACPHERSON, J. (1882).— *Neues Jahrb. Min.* II. 99.
- MACPHERSON, J. (1883).— *Neues Jahrb. Min.* I. 193.
- MALLADA, L. (1927).— Explicación del Mapa Geológico de España. *Mem. Com. Mapa Geol. de España. Tomo I*, 568 pp.
- ORCEL, J. (1922).— Sur la composition chimique de l'Aerinite. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 175, 309–311.
- PULOU, M.R. (1967).— Détermination des parametres cristallographiques d'un mineral fibreux monoclinique a partir de sus diagramas de Debye-Scherrer et de fibre.— *Bul. Soc. Fr. Minér. Cristallogr.*, nº 90, t.1, p. XLIII.
- RAMMELSBERG, C. Von (1876).— *Zeitschr, d.D. Geol. Ges.*, 28, 234–236.
- SAN MIGUEL DE LA CAMARA, M. (1936).— Estudio de las rocas eruptivas de España.— *Mem. R. Acad. Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid*. 660 pp.
- TERMIER, H. y TERMIER, G. (1946, a).— Sur la présence d'aerinite au Maroc. *C.R. Somm. Soc. Geol. Fr.*, 11 mars, p. 78–80.
- TERMIER, H. y TERMIER, G. (1946, b).— A propos de l'aérinite marocaine. *C.R. Somm. Soc. Geol. Fr.*, 17 jun, p. 234–235.
- VIDAL, L.M. (1875).— Geología de la provincia de Lérida. *Bol Com. Mapa Geol. de España.*, II, 273–349. Madrid.
- WINCHELL, H. (1949).— *Elements of optical Mineralogy.*, Wiley & Sons, New York, p. 386.

LOS ARENALES COSTEROS DEL LITORAL CATALAN. TRAMO RIO GAIA-L'AMPOLLA

Por

E. Sainz-Amor

Departamento de Cristalografía y Mineralogía
Facultad de Ciencias. Universidad de Barcelona

RESUMEN

El estudio de los arenales de la región costera comprendida entre el río Gaià y L'Ampolla, evidencia la existencia de diferentes aportes sedimentarios que provienen de tres provincias petrogenéticas diferentes.

La primera de estas zonas, pertenece a la provincia metamórfica del río Llobregat que llega hasta Salou. En ella el mineral pesado dominante es la andalucita asociada a epidota-zoisita, hornblenda, biotita, granate y turmalina. Los carbonatos son abundantes (25 por ciento) y está constituida por arena fina, con cantos en la desembocadura del río Gaià.

El segundo tramo, corresponde a la provincia granítica originada por los materiales de la cordillera Prelitoral, el mineral pesado dominante es la hornblenda, asociada a biotita y epidota-zoisita. La proporción de carbonatos disminuye (4-10 por ciento), los sedimentos son de arena gruesa, con abundantes cantos metamórficos y graníticos.

La tercera zona, que corresponde a un contexto litológico de naturaleza caliza, es muy pobre en minerales densos. El mineral pesado dominante es la biotita, la proporción de carbonatos es muy elevada (30-50 por ciento), está constituida por arena gruesa, grava y abundantes cantos de naturaleza caliza.

ABSTRACT

It is possible to distinguish, three different petrogenetic provinces, in this coast. The Llobregat river methamorphic province reaches as far as Salou. It is characterised by the presence of andalucite associates with epidote-zoisite, hornblende, biotite, garnet and tourmaline; and a high amount of carbonate (over 25 %). The sand is fine and boulders are frequents in the Gaià river.

A granitic province begins after Salou, in it, hornblende is dominat associates with biotite and epidote-zoisite, there are more felspars and less carbonates (4-10 %). Sediments are coarse sand, with methamorphic and granitic boulders.

After L'Hospitalet, sediments are very poor in heavy minerals, biotite is the dominant heavy mineral, the carbonate amount is very high (30-50 %), sands are coarse and carbonate boulders very frequents.

1.- INTRODUCCION

En el presente trabajo se continúa el estudio de los arenales costeros del litoral catalán, (SAINZ-AMOR y FONT-ALTABA 1964-66-68 y 71 y SAINZ-AMOR, 1974), con el estudio de la zona comprendida entre el río Gaià y L'Ampolla, al comienzo del delta del Ebro.

En la zona estudiada no existen cursos de agua importantes. Los únicos ríos existentes son el Gaià, de caudal muy escaso, y el Francolí, que desemboca en la ciudad de Tarragona. Este río era, hasta hace algunos años, el único curso de agua constante y de cierto caudal. Los restantes cursos de agua, son profundas rieras y barrancos, abiertas por las corrientes torrenciales, con curso corto y secos casi todo el año. Las rieras más importantes son las de Maspujols, Alforja, Riudecañas y el barranco de Riu de Llastres o de Vandellòs. Las tres primeras corresponden a la depresión de Reus y atraviesan los terrenos paleozoicos y graníticos que afloran en la cordillera Prelitoral; y el barranco de Riu de Llastres, si bien parte de su recorrido corresponde también a la depresión de Reus, procede de los terrenos secundarios de la misma cordillera. Como rieras y barrancos mediterráneos, en las pocas ocasiones en que llevan agua, se desbordan y arrastran gran cantidad de materiales.

El río Francolí, divide a la región en dos partes netamente diferenciadas. Al este, están las estribaciones de la cordillera Litoral, con relieves poco importantes, que desciende en dirección NE-SW hasta desaparecer suavemente en el mar, se prolonga más allá del Francolí hasta el cabo de Salou y parte de la depresión Prelitoral rellena por el Mioceno. Al oeste se encuentran, la depresión prelitoral, que, a causa de la desaparición de la cordillera Litoral, se abre directamente hacia el mar y forma el Campo de Tarragona y la depresión de Reus, cubiertas por el cuaternario; la cordillera Prelitoral, en la que aflora en algunos sectores el zócalo paleozoico, formado por carbonífero, granito, diorita y que en las zonas no desmanteladas por la erosión existe la cobertera mesozoica, formada básicamente por calizas, margas y dolomías; y la llanura costera que se extiende desde el pie de la Cordillera Prelitoral hasta el mar y que está constituida por depósitos de piedemonte, formados por cantos angulosos unidos por cemento calcáreo (Inst. Geol. Min., hojas núms. 41 y 42).

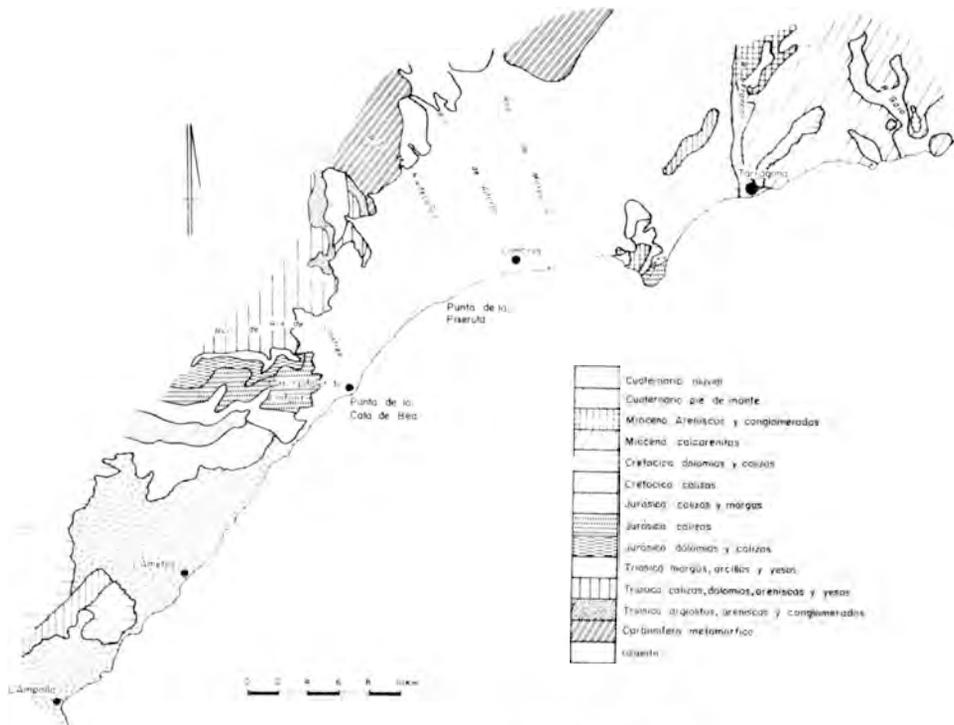


Fig. 1.— Mapa geológico de la región.

La costa desde el río Gaià hasta Tarragona presenta salientes rocosos resistentes en los que aflora el mioceno. Están suavemente inclinados hacia el mar y originan escarpes en los que forman playas extensas pero estrechas. Pasado Tarragona la costa es baja y arenosa, forma cordones litorales en los que, a veces, se encuentran cantos y es accidentada en el cabo de Salou. En la depresión de Reus la costa es también baja y arenosa con abundantes cantos. Pasada la Punta de Pañals es acantilada y sin playas hasta cala Bot y después vuelve a ser baja, arenosa y con cantos hasta Punta de la cala Bea, donde comienza de nuevo a ser accidentada originando pequeñas calas (Fig. 1).

2.- GRANULOMETRIA

Predomina, hasta Salou, la arena fina y muy fina, después los depósitos sedimentarios aumentan de diámetro y están, en algunos casos sólo, constituidos por arena gruesa y cantos.

Cantos.— La distribución de los cantos es irregular en la zona. Existen en la desembocadura del río Gaià, desde el río hasta el cabo de Salou se encuentran esporádicamente, en el cabo son frecuentes y a partir de Cambrils son abundantes hasta L'Ampolla en casi todas las playas (Fig. 2).

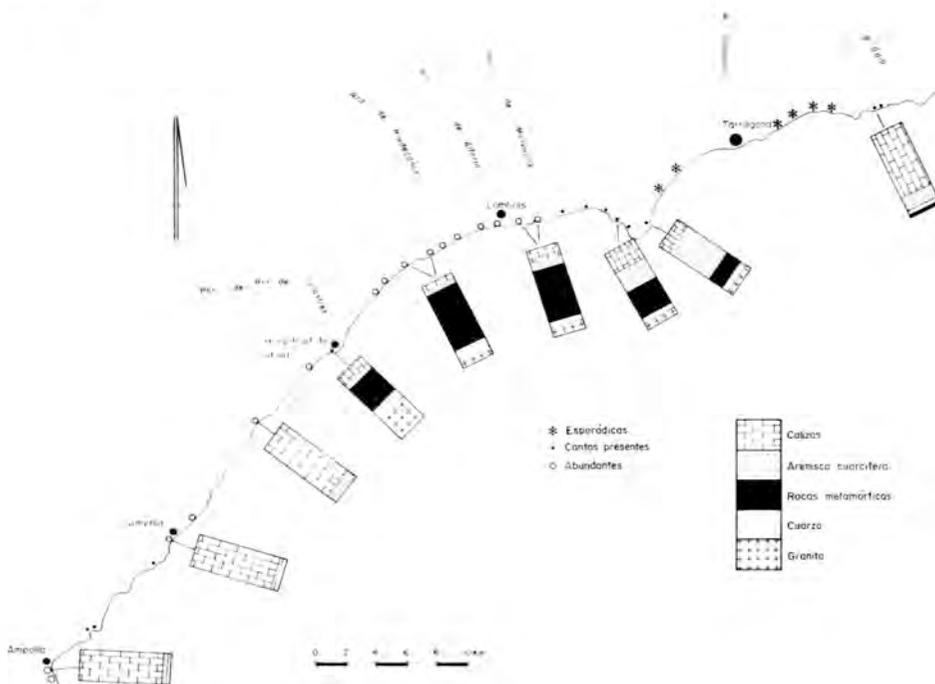


Fig. 2.— Distribución y porcentajes de especies petrográficas de cantos.

La composición de los cantos, varía sensiblemente en este tramo de costa, sus constituyentes siempre son calizas, areniscas cuarcíferas, rocas metamórficas y plutónicas y cuarzo. El que predomine uno u otro tipo se debe a la influencia de los materiales que constituyen la región, a los ríos y rieras existentes y a la naturaleza de la propia costa.

En la desembocadura del río Gaià y hasta Tarragona, predominan los cantos calizos, con presencia de cantos de areniscas, cuarcosos y metamórficos. A uno y otro lado del cabo

de Salou son más abundantes los cantos de calizas, areniscas y metamórficos, que los graníticos y cuarzosos. En las playas de Cambrils y Montroig, la influencia del macizo paleozoico de la sierra de Prades y de las rieras Maspujols, Alforja y Riudecañas —en cuyas desembocaduras existe una variada y abundante colección de cantos— predominan los de naturaleza metamórfica sobre los de areniscas, graníticos, cuarzosos y calizos; estos últimos en muy pequeña proporción. En L'Hospitalet de L'Infant, por la influencia de la sierra de Llavería, dominan los cantos graníticos y metamórficos sobre los cuarzosos, calizos y de areniscas. A partir de esta playa y hasta L'Ampolla, dominan los calizos (90 por ciento), (Fig. 2).

El tamaño de los cantos varía tanto en las diferentes playas como en la misma muestra, sólo son homogéneos de tamaño en las playas en que abundan los componentes calizos. Los cantos de mayor tamaño son siempre aplanados y redondos y los más pequeños son más angulosos y casi nunca aplanados, a no ser que se trate de cantos formados por rocas metamórficas.

Fracción arena.— Desde Tamarit hasta Salou, predomina la arena fina y las medianas son muy homogéneas. A partir de Salou la arena es de grano medio o gruesa, con algunas excepciones de playas formadas por arena fina. En términos generales las medianas aumentan desde Salou hasta L'Ampolla (Fig. 3).

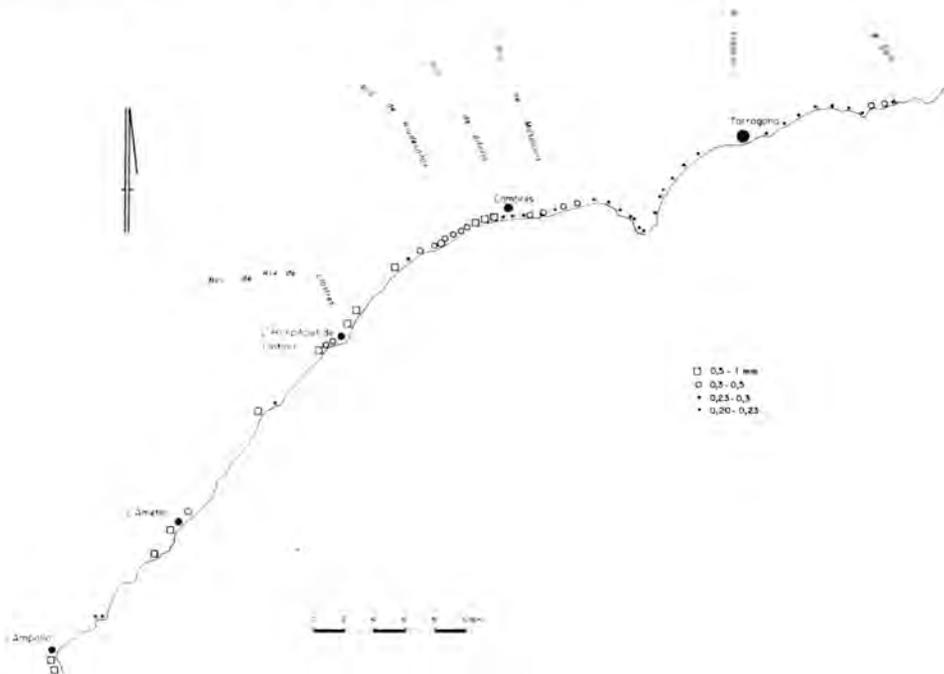


Fig. 3.— Valores de la mediana.

Los polígonos de frecuencia tienden, entre la desembocadura del río Gaià y Tamarit y desde la Punta de la Pixerota hasta L'Ampolla, a presentar dos máximos. En todas las demás muestras existe un solo máximo.

Los coeficientes de Trask y de asimetría tienen valores muy homogéneos (1–1.3 y 0.9–1.2), menos en la desembocadura del río Gaià y a partir de la Punta de la Pixerota en que el coeficiente de Trask aumenta, alcanzando 3.03 en L'Ametlla. El coeficiente de asime-

tría está muy próximo a dos en casi todas las playas y llega a 5 en L'Ametlla. En general está mejor clasificado el elemento fino, excepto en la playa de L'Almadraba y en las proximidades del cabo Roig en que es el elemento grueso, el mejor clasificado.

Las curvas acumulativas son de tres tipos, en típica forma en ese y predominio de arena fina que corresponden a las muestras recogidas entre Tamarit y Salou. Curvas muy amplias y en ese muy abierta formadas por arena media y gruesa y el tercer grupo con curvas acumulativas irregulares y abundantes cantos.

Se puede, por tanto, distinguir tres zonas en las muestras analizadas:

a.— Tamarit—Salou, con parámetros muy homogéneos, arena fina, mediana entre 200–250 μ , curvas acumulativas en ese típica y polígonos de frecuencia de un sólo máximo.

b.— Salou—Punta de la Pixerota, parámetros estadísticos mayores, medianas superiores a 250 μ , curvas acumulativas abiertas y polígonos de frecuencia amplios.

c.— Punta de la Pixerota—L'Ampolla y desembocadura del río Gaià, parámetros irregulares, predominio de arena gruesa, medianas, en general, superiores a 600 μ . Curvas acumulativas irregulares y polígonos de frecuencia con dos máximos.

En el diagrama de variación de la cuartilla en función de la mediana, los puntos correspondientes a la zona *a* están muy agrupados y siguen una línea recta, los correspondientes a la zona *b*, están más distanciados y se separan de la recta formada por los anteriores y los puntos correspondientes a la zona *c* están muy dispersos.

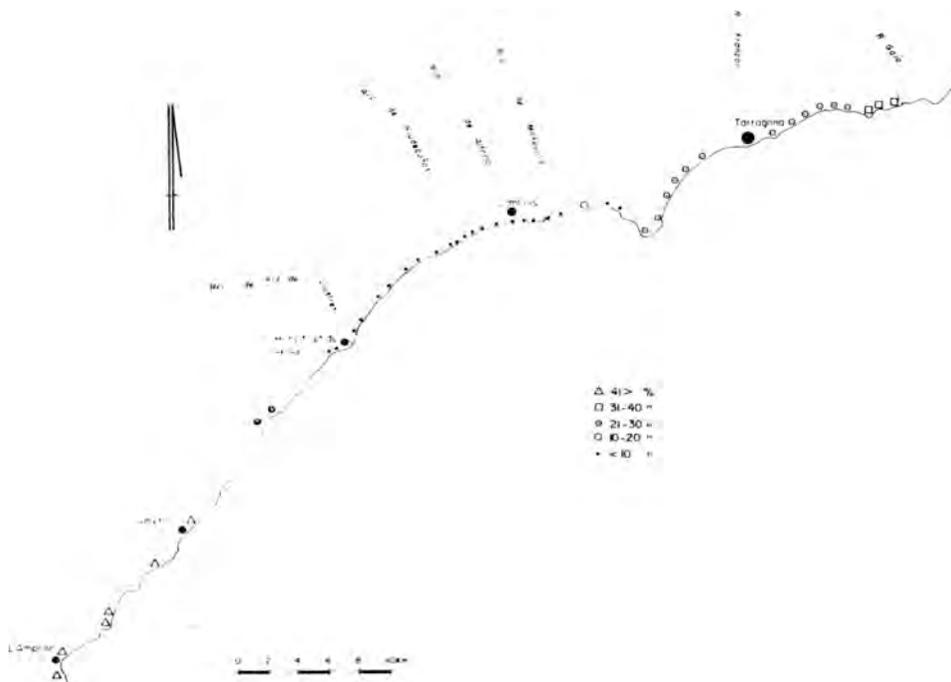


Fig. 4.— Proporción de carbonatos en la fracción arena.

3.— CARBONATOS

La proporción de carbonatos varía mucho en la zona estudiada. En la desembocadura del río Gaià alcanza el 34 por ciento, hasta el cabo de Salou oscila alrededor del 25 por ciento y en el cabo desciende un poco, (20 por ciento). Desde la playa de Salou hasta L'Hospitalet varía entre 4 y 10 por ciento, aumenta en la playa de L'Almadraba (23 por ciento) y hasta L'Atmella tiene valores muy próximos al 50 por ciento (Fig. 4).

La distribución de los carbonatos está de acuerdo con la naturaleza de los materiales costeros o próximos a la costa. Hasta Salou estos materiales son frecuentemente calizos. En el llano de Tarragona y depresión de Reus, las rieras y barrancos arrastran materiales del Paleozoico, metamórficos y graníticos. A partir de la Punta de la cala Bea, la costa vuelve a estar formada por materiales calizos y existe poco aporte externo.

Estos carbonatos, son básicamente de origen clástico, sólo en L'Atmella la proporción de restos organógenos, sobre todo de valvas de moluscos, es importante.

4.— CUARZO Y FELDESPATOS

La diferenciación cuarzo-feldespatos, se ha efectuado utilizando el método de la coloración selectiva por cobaltinitrito sódico (CAILLEUX y TRICART, 1965).

Entre el río Gaià y el cabo de Salou, apenas se encuentran feldespatos y los pocos existentes son potásicos. Desde el cabo de Salou hasta L'Hospitalet, en que las arenas tienen mayor tamaño, los feldespatos son más abundantes y dominan los potásicos sobre las plagioclasas. Este aumento se debe a la influencia de los granitos existentes en las sierras de Prades y de Llavería de la cordillera Prelitoral. En las restantes playas hasta L'Ampolla, la proporción de feldespatos decrece rápidamente, las plagioclasas desaparecen enseguida y los feldespatos potásicos disminuyen más lentamente hasta desaparecer en las últimas playas estudiadas. Esta diferencia en la permanencia de ambos tipos de feldespatos en los sedimentos, está de acuerdo con las observaciones realizadas por GABIS (1965) en la cuenca lacustre de Velay.

El cuarzo hasta Salou, se encuentra siempre formando parte de la fracción más fina de las arenas y como no existen fuentes cuarcíferas en la zona, su procedencia debe estar en la cordillera Costera y en la cuenca del río Llobregat. Desde Salou a L'Hospitalet, la procedencia del cuarzo, de tamaño mucho mayor y que se encuentra presente en todas las fracciones, está, como en el caso de los feldespatos, en la cordillera Prelitoral, cuando ha sido desmantelada por la erosión y ha quedado al descubierto el zócalo paleozoico y granítico. En las restantes playas, el cuarzo vuelve a encontrarse de nuevo, sólo en la fracción fina y debe proceder de la región anterior, de donde ha sido arrastrado por las corrientes costeras.

5.— MINERALES PESADOS

Todas las muestras estudiadas son pobres en minerales densos y existe, a partir de Salou, una disminución considerable tanto en la proporción de minerales como en el número de especies mineralógicas presentes, disminución que se acentúa después de L'Hospitalet de L'Infant (Fig. 5).



Fig. 5.— Diagrama mostrando los porcentajes relativos de minerales pesados transparentes.

Las muestras se trataron con ácido clorhídrico concentrado y caliente para la eliminación de los carbonatos, ya que, su proporción era tan elevada en algunos casos, que enmascaraba la presencia de otros minerales.

En el cortejo de minerales pesados, dominan los componentes opacos, cuya proporción, si bien oscila en las diferentes muestras, es casi siempre elevada. Una disminución considerable en los minerales opacos, se nota en las muestras recogidas a partir de L'Hospitalet, donde también es muy reducida la proporción de todo tipo de minerales pesados transparentes.

Existen en esta costa tres minerales pesados dominantes: andalucita, hornblenda y biotita. Hasta Salou domina la andalucita, desde Salou a cala Bot (pequeña playa que se encuentra poco antes de L'Hospitalet) la hornblenda y desde esta playa a L'Ampolla, la biotita.

El hecho de que la andalucita y otros minerales de la cuenca del Llobregat se encuentren en cala Crans, cala Capellades y en las primeras muestras de la playa de Salou parece indicar, que el cabo de Salou no actúa como barrera natural. Ahora bien, el arrastre no debe ser similar a ambos lados del cabo, porque estos minerales, casi desaparecen a partir de la cuarta muestra recogida en la playa de Salou. Por tanto, el cabo, debe actuar de barrera y deben ser las corrientes que en algunas épocas del año van del cabo a la playa las que arrastran estos minerales, arrastre que no es suficiente para influir en la composición mineralógica de los sedimentos del golfo de San Jorge.

La hornblenda existente entre el río Gaià y Salou, debe tener su origen en aporte desde la zona granítica del noroeste de Barcelona, transporte favorecido por su forma hojosa, que le permite permanecer más fácilmente en suspensión y oponer menor resistencia al arrastre, (GIRESE, 1965 y 1970). Entre Salou y cala Bot, la hornblenda es el mineral dominante y procede de los granitos hornblendicos de la cordillera Prelitoral. A partir de cala Bot su proporción disminuye y desde L'Ametlla es casi siempre muy reducida. Esta hornblenda procede de los granitos de las sierras de Prades y Llavería, que es arrastrada por la corriente de Levante desde la zona anterior.

La biotita es un mineral constante y no muy abundante desde el río Gaià a Salou. Desde el cabo hasta cala Bot aumenta ligera e irregularmente su proporción y a partir de aquí es el mineral dominante, constituyendo en algunos casos más del 80 por ciento de la fracción pesada. Este aumento es debido al fácil transporte de la biotita y a que los sedimentos son de mayor tamaño, lo que se traduce en una disminución de la proporción de los minerales densos.

La proporción de epidota-zoisita, es bastante constante a lo largo de la franja costera estudiada, si se exceptúan las últimas playas en las cuales disminuyen todos los minerales densos.

El granate, está en pequeña proporción (4-5 por ciento) hasta Salou, excepto en algunas playas en que se encuentra concentrado, como en las proximidades del río Gaià y en algunas playas cercanas al cabo. A partir de Salou su proporción disminuye y sólo se encuentra concentrada en una muestra de la playa de Salou.

Los piroxenos, augita especialmente, están presentes en la desembocadura del río Gaià, en las playas de la Pineda y del Recó, antes del cabo y esporádicamente en algunas muestras posteriores. La variedad más frecuentemente encontrada es la verde que está poco alterada.

La turmalina y el circón son poco abundantes en todas las muestras, su proporción disminuye a partir de Salou y sus granos están poco rodados y es visible su hábito prismático.

El rutilo y la estauroлита, son menos frecuentes que el circón y la turmalina, el primero es bastante constante hasta Salou, pero disminuye y casi desaparece después. La estauroлита disminuye paulatinamente respecto a la zona Sitges-Gaià (SAIZ-AMOR, 1974).

6.— CONCLUSIONES

Comparado con el tramo Barcelona río Gaià, esta costa se caracteriza por: a) Los minerales opacos aumentan respecto a la zona Sitges-Gaià y llegan a alcanzar las proporciones encontradas en el delta del río Llobregat. b) Se mantiene la proporción de andalucita y granate hasta Salou y disminuye después. Lo mismo sucede con los componentes menores; circón, turmalina, rutilo, estauroлита, etc. c) La hornblenda tiene hasta el cabo de Salou una proporción parecida al tramo anterior, después aumenta considerablemente llegando a ser el mineral mayoritario desde Salou a cala Bot. d) La proporción de epidota-zoisita oscila poco y no están presentes a partir de L'Atmella. e) Los piroxenos, en forma de augita, sólo están presentes en algunas playas y siempre en pequeña proporción. f) La biotita es un componente constante y no muy abundante, casi como en la zona anterior, hasta poco antes de cala Bot; donde pasa a ser el mineral dominante.

Hasta Salou el cuarzo se encuentra en la fracción más fina de las arenas y apenas

existen en ellas feldespatos. Este cuarzo debe proceder del macizo granítico de la cordillera Costera y de la cuenca del río Llobregat, que ha sido depositado en los fondos poco profundos de donde será removido hasta las playas (DUBOUL—RAZAVET y MONACO, 1966; GIRESE, 1970 y SAIZ—AMOR y FONT—ALTABA, 1974). Desde Salou a L'Hospitalet, la procedencia de los feldespatos y del cuarzo, mucho más abundantes se debe a la provincia granítica de las sierras de Prades y de Llavería cuya influencia es muy visible hasta pasado L'Hospitalet. Hasta L'Ampolla el cuarzo se encuentra sólo en la fracción más fina de las arenas. Los feldespatos disminuyen, desapareciendo las plagioclasas en las primeras playas, por ser de más fácil alteración y los feldespatos potásicos, más resistentes, persisten hasta desaparecer también al alejarnos de su fuente de origen.

El escaso aporte fluvial —ya que los ríos y rieras de la región son de curso corto y están secos casi todo el año— y la naturaleza de las rocas costeras, hace que haya una disminución cualitativa en el número de especies mineralógicas, disminución que ya se inició en el macizo de Garraf, después de la desembocadura del río Llobregat, y que ahora se ha acentuado.

Los minerales pesados existentes hasta Salou, proceden de la cuenca del río Llobregat y han sido arrastrados por las corrientes costeras de dirección NE—SW. En Salou termina la influencia de la provincia metamórfica de este río. A partir de Salou, en el Golfo de San Jorge, los sedimentos provienen de los materiales graníticos y paleozoicos dejados al descubierto por la erosión en la sierras de Prades y de Llavería de la cordillera Prelitoral, y que son arrastrados hasta la costa por las rieras que atraviesan la zona, que aunque secos casi siempre, en las grandes crecidas, pueden, por ser de régimen torrencial arrastrar considerables cantidades de materiales; y de los materiales de la propia costa.

Se pueden diferenciar tres provincias, atendiendo al mineral dominante, que alcanza hasta el 50 por ciento de los minerales pesados transparentes. a) Río Gaià—Salou, mineral dominante andalucita, a continuación de a provincia metamórfica del río Llobregat, con sedimentos de arena fina, 25 por ciento de carbonatos y cantos de naturaleza caliza. b) Salou—cala Bot, mineral dominante hornblenda, que corresponde a la provincia granítica de las sierras de Prades y Llavería, donde existen granitos hornbléndicos, sedimentos de arena media y gruesa, 4—10 por ciento de carbonatos y cantos abundantes con predominio de los de naturaleza metamórfica y granítica. c) Cala Bot—L'Ampolla, mineral dominante biotita, cuyo valor absoluto no debe aumentar respecto a la zona anterior, pero sí el relativo, por disminuir la hornblenda; proporción de carbonatos cada vez más elevada (30—50 por ciento), cantos abundantes, metamórficos y graníticos hasta L'Hospitalet y después calizos, sedimentos en general formados por arena gruesa, grava y cantos.

7.— BIBLIOGRAFIA

- CAILLEUX, A et TRICART, J. (1965).— Initiation à l'étude des sables et des galets. t.3, C.D.U. París.
- DUBOUL—RAZAVET, C. et MONACO, A. (1966).— Etude minéralogique des sables du littoral catalan espagnol. Vie et Milieu. *Bull. Lab. Arago s.B. Océanogr.*, t. XVII, fasc. 1B.
- GABIS, V. (1965).— Quelques aspects de la minéralogie et de la géochimie de la série sédimentaire oligocène du Velay. *Bull. du Gr. Fr. des argiles*. t. XVI, núm. 11.

- GIRESE, P. (1965).— Exemples de transport côtier sur le littoral catalan espagnol. Mécanismes de triage. *Cah. Océanogr.*, XVII, 2.
- GIRESE, P. (1970).— Les limites de la province sédimentaire littorale du delta du Llobregat. *Cah. Océanogr.*, XXII, 6.
- INSTITUTO GEOL. y MIN. DE ESPAÑA (1972).— Mapa y memoria explicativa de las hojas núm. 41 y 42 (Tarragona y Tortosa). Mapa 1:200.000 de España.
- SAINZ-AMOR, E. y FONT-ALTABA, M. (1964).— Estudio de las arenas del litoral catalán. Tramo I. Barcelona-Mongat. *An. Edf.*, 23.
- SAINZ-AMOR, E. y FONT-ALTABA, M. (1966).— Estudio de los arenales del litoral catalán, Tramo II. Mongat-Blanes. *An. Edf.*, 25.
- SAINZ-AMOR, E. y FONT-ALTABA, M. (1968).— Estudio de los arenales del litoral catalán. Tramo III. Barcelona-Sitges. *An. Edf.*, 26.
- SAINZ-AMOR, E. y FONT-ALTABA, M. (1971).— Estudio de los arenales del litoral catalán. Tramo V. Blanes-Tossa. *Estudios Geológicos. Vol. XXVII*, núm. 6.
- SAINZ-AMOR, E. y FONT ALTABA, M. (1974).— Estudio de los arenales del litoral catalán. Tramo IV. Sitges-Río Gaià. *Estudios Geológicos, Vol. XXX*.

PRESENCIA DE SULFATOS ALUMINICOS HIDRATADOS EN LA FORMACION ESCUCHA

Por

C. Fernández-Nieto⁽¹⁾; A. Cervera⁽¹⁾; J.M. González López⁽¹⁾ y G. Pardo⁽²⁾

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía.
Universidad de Zaragoza

(2) Departamento de Estratigrafía y Geología Histórica.
Universidad de Zaragoza.

LOCALIZACION GEOGRAFICA Y GEOLOGICA

El depósito objeto de nuestro estudio se encuentra a unos 5,5 Km. al ESE de la localidad de Utrillas (Teruel), cerca del lugar denominado Casas del Molar, dentro de la Hoja 518 del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000. Las coordenadas Lambert de su emplazamiento son aproximadamente $x = 844.750$; $y = 692.550$.

Desde el punto de vista geológico forma parte de los depósitos cretácicos ricos en lignito correspondientes a la Formación Escucha, definida por AGUILAR y Col (1971) en la cercana área tipo de Escucha-Utrillas.

DESCRIPCION ESTRATIGRAFICA

La Formación Escucha, en las Casas del Molar, se apoya sobre calizas aptenses en facies Urgon. El perfil realizado permite diferenciar en ella tres tramos claramente asimilables por su facies a los miembros propuestos por CERVERA y col. (1976) en el área tipo, si bien aquí tienen potencias notablemente reducidas que vienen a señalar cercanía a un borde de la cuenca. Tal reducción es más notable para el miembro inferior, cuya potencia apenas si llega a la novena parte de la del perfil tipo de la Barriada Sur.

El miembro medio del perfil que nos ocupa está integrado por un conjunto de secuencias granocrecientes que constan, esencialmente, de un potente tramo inferior arcilloso, rico en materia orgánica, horizontes con raíces, restos de vegetales y capas de lignito, y culminan en un tramo limoso o arenoso en el cual se observa frecuentemente una estratificación lenticular.

El depósito que hemos investigado se encuentra emplazado en una de tales secuencias (Fig. 1), que a continuación vamos a describir más detalladamente:

Techo: 8.- 2,5-3 mts. Tramo granocreciente con arenas finas y limos grises y carbonosos. En la base, donde predomina el material lutítico, se reconocen lentejones pequeños de arena debidos a ripples de oscilación y, con frecuencia, una laminación contorsionada.

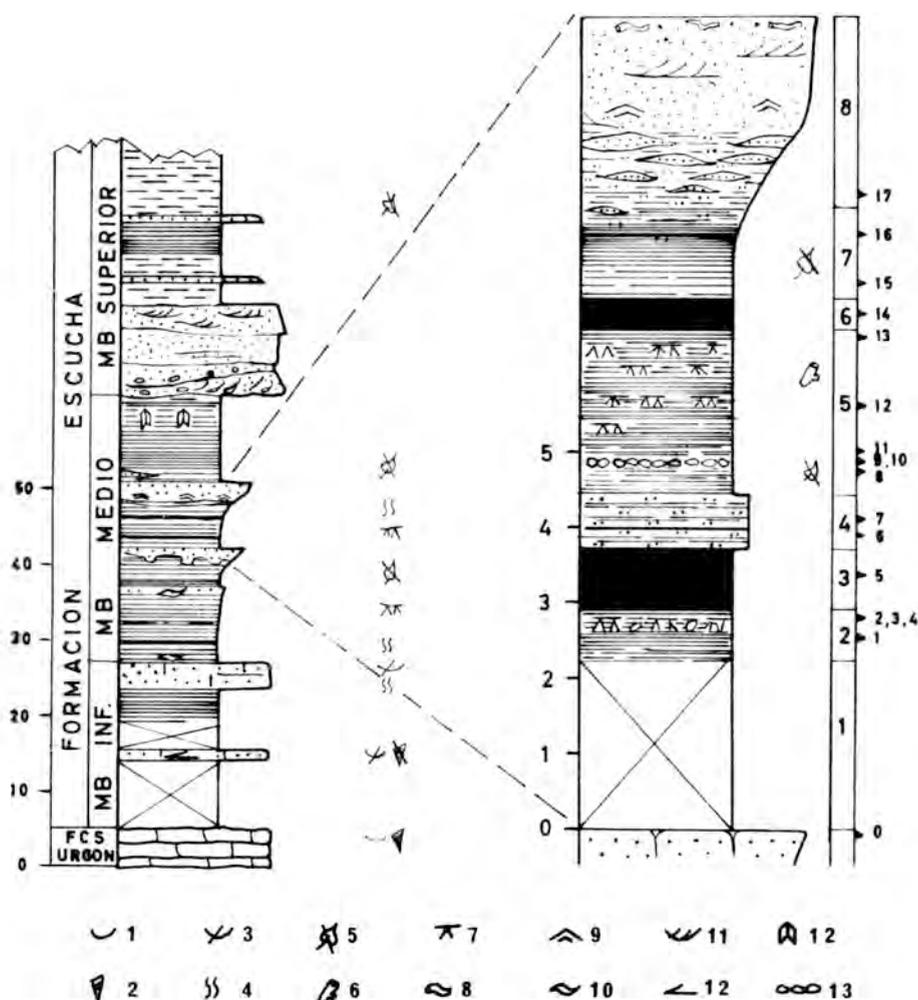


Fig. 1.— Perfil estratigráfico general y secuencia donde se emplazan los sulfatos aluminicos. 1: Ostréidos; 2: Gasterópodos; 3: Fragmentos de conchas; 4: Bioturbación; 5: Fragmentos vegetales; 6: Cortezas; 7: Nivel de raíces; 8: Galerías; 9: Ripples de oscilación; 10: Estratificación lenticular; 11: Estratificación cruzada; 12: Idem de bajo ángulo; 13: Cristales de yeso; 14: Nódulos de aluminita.

Estos ripples aislados presentan un índice $L/H \approx 5,5$ y su frecuencia y tamaño van aumentando paralelamente hacia el techo hasta constituir una estratificación "megaflaser". Finalmente, hacia el techo, los lentejones de arena corresponden a canales o megaripples. Sobre el techo del tramo se encuentran abundantes pistas.

- 7.— 1,2 mts. Arcillas grises en láminas centimétricas, con restos de vegetales. En la mitad superior, el tramo se enriquece en materia orgánica, presentando incluso un nivel lignitoso.

- 6.— 0,4 mts. Lignitos que hacia el techo van pasando gradualmente a arcillas muy carbonosas.
- 5.— 1,7 mts. Arcillas negras en láminas milimétricas con una intensa bioturbación debida a raíces. Se observa la presencia de alguna lámina limosa discontinua de hasta 2,5 cm. de espesor, escasos fragmentos de madera e impresiones vegetales hacia la base. A 0,4 m. de esta se encuentra un nivel de nódulos blancos (Fig. 2) cuya investigación es el objeto del presente estudio. Su espesor no supera los 10 cms. y su extensión se desconoce a causa de los recubrimientos.



Fig. 2.— Nódulos de Aluminita (en blanco).

4.— 0,75 mts. Limos grises alternando con arcillas negras en láminas, y niveles centimétricos de lignito.

3.— 0,8 mts. Lignitos.

2.— 0,7 mts. Arcillas negras, carbonosas, en láminas, con un horizonte de raíces y nódulos amarillentos hacia el techo.

1.— 2,2 mts. Es un tramo cubierto que, posiblemente, esté constituido por arcillas.

Base.— Arenas limosas del techo de la secuencia infra-yacente. Presentan fracturas normales a la superficie de estratificación en las que se alojan pequeños nódulos blancos semejantes a los encontrados en el tramo 5.

MINERALOGIA

Se ha efectuado un muestreo detallado de las diferentes secuencias descritas

en el apartado anterior, teniendo especial cuidado de recoger cualquier variación litológica entre los lechos de lignito.

Todas las muestras han sido analizadas mineralógicamente por difracción de rayos X y en el caso de las arenas se han realizado separaciones de minerales pesados y ligeros, fracciones que han sido estudiadas ópticamente. Para la identificación de los diversos sulfatos, presentes en algunos niveles, se han utilizado las reflexiones más características y no comu-

nes entre las diferentes especies, comparando con las fichas correspondientes de la A.S.T.M., ya que es frecuente la aparición de mezclas de varios sulfatos.

Los resultados obtenidos están recogidos en el Cuadro 1. Sin embargo, al objeto de describir más detalladamente la ubicación de los diversos minerales existentes en la secuencia estudiada, vamos a exponer a continuación los datos correspondientes a los niveles sucesivos desde el techo a la base de la secuencia.

CUADRO 1
ANÁLISIS MINERALÓGICO

Muestra	Q	FK	K	I	CI-I	I-I	Al	J	FN	MSN
18	X	X	X	X	—	—	—	—	—	—
17	X	X	X	X	X	X	—	—	—	—
16	X	—	X	X	X	X	—	X	—	—
15	X	X	X	X	X	X	—	X	—	X
14	X	—	X	X	X	X	—	X	—	—
13	X	X	X	X	X	X	—	X	X	—
12	X	X	X	X	X	X	—	—	—	—
11	X	X	X	X	X	X	—	—	—	—
10	X	X	X	X	X	X	—	—	—	—
9	X	—	—	—	—	—	X	—	—	X
8	X	—	X	X	X	X	—	—	—	—
7	X	X	X	X	X	X	—	—	—	—
6	X	X	X	X	X	X	—	X	—	X
4	—	—	—	—	—	—	—	X	X	X
3	X	X	X	X	X	X	—	X	—	X
2	X	X	X	X	X	X	—	—	—	—
1	X	X	X	X	X	X	—	—	—	—
0	X	—	—	—	—	—	X	—	—	X
Arenas bas.	X	X	X	X	X	—	—	—	—	—

Q: Cuarzo; FK: Feldespato potásico; K: Caolinita; I: Ilita; CI-I: Interestratificado Clorita-ilita; I-I: Interestratificados irregulares; Al: Aluminita; J: Jarosita; FN: Ferrinatrilita; MSN: Metasideronatrilita

En las arenas del techo, muestra 18, los datos obtenidos por difracción de rayos X ponen de manifiesto que el cuarzo es el mineral dominante, estando también presentes feldespato potásico y los minerales de la arcilla, caolinita e ilita. En la fracción correspondiente a los minerales pesados los porcentajes relativos son: turmalina, 63 por ciento; circón, 11 por ciento; rutilo, 11 por ciento; silimanita, 7 por ciento; granate, 4 por ciento y esfena, 4 por ciento. Entre los minerales ligeros el más abundante es el cuarzo con un 85 por ciento del total de esta fracción.

En las arcillas infrayacentes se tomó la muestra 17 cuya composición mineralógica es: caolinita, ilita, interestratificado colorita-ilita y otro interestratificado irregular, estando también presente el cuarzo y en menor proporción el feldespato potásico.

La muestra 16 se tomó en un nivel situado bajo un lecho de lignito y su composición

mineralógica revela, respecto a la anterior, la ausencia de feldespato potásico y la presencia de un sulfato básico de hierro y potasio, la jarosita.

A partir del nivel anterior y en sucesivos niveles inferiores son frecuentes las alternancias de lechos de lignito y niveles arcillosos, los cuales fueron muestreados, 15 y 14, dando resultados análogos: presencia de jarosita y en una de ellas (1) de metasideronatrita, sulfato básico hidratado de hierro y sodio.

Bajo un nivel más potente que los anteriores de lignito se recogió la muestra 13 en la que junto al cuarzo, caolinita, illita, interestratificados y en menor proporción, feldespato potásico, se encuentran los sulfatos jarosita y ferrinatrita, siendo este último un sulfato hidratado de sodio y hierro.

Hacia abajo de la secuencia existen unos niveles arcillosos negros en los que se tomaron dos muestras: 12 y 11 y cuya composición mineralógica es muy similar: caolinita, illita, interestratificado clorita-illita, interestratificado irregular, cuarzo, y feldespato potásico en menor proporción.

A continuación aparece el nivel constituido por masas nodulares blancas, con pátinas grises, 9, que presentan una matriz arcillosa, 10. En los nódulos blancos, el mineral dominante es el sulfato básico de aluminio, aluminita, en asociación con metasideronatrita habiéndose registrado además la presencia de cuarzo (Fig. 3).

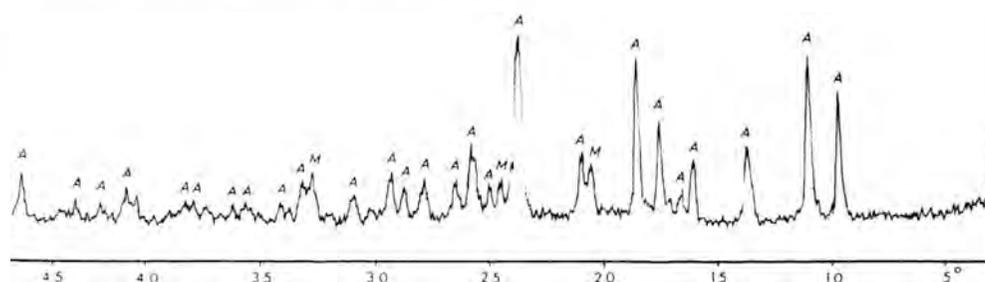


Fig. 3.— Diagrama de polvo de los nódulos blancos de Aluminita. A: Aluminita; M: Metasideronatrita.

Las muestras 8 y 7 se recogieron en diferentes niveles arcillosos situados debajo de los nódulos blancos, mostrando ambas una composición mineralógica similar a la de los niveles arcillosos superiores.

Bajo una nueva intercalación de lignito se tomó la muestra 6, en unos niveles limosos de color gris. Su composición mineralógica revela el predominio del cuarzo sobre feldespato potásico y minerales de la arcilla, así como la presencia de jarosita y metasideronatrita.

A continuación se observa un nivel de lignito, más potente que los niveles similares anteriores, bajo el cual afloran unos niveles arcillosos negros, 2, con una impregnaciones amarillentas, 3, y unos nódulos amarillos, 4, de menor tamaño que los nódulos blancos ya descritos. Los niveles arcillosos presentan una composición mineralógica similar a los niveles arcillosos superiores. En las impregnaciones amarillentas se ha detectado la presencia de jarosita, y de metasideronatrita en menor proporción. Los pequeños nódulos amarillos, de color parecido al del azufre, están compuestos por los siguientes sulfatos: jarosita, metasideronatrita y ferrinatrita.

La siguiente muestra, 1, se tomó en unos niveles arcillosos de color negro, situados bajo los anteriores, y que presentan la mineralogía típica, ya descrita, de los niveles arcillosos de la secuencia.

Bajo el tramo cubierto, citado en la descripción estratigráfica del perfil, se encuentran unas arenas limosas de color blanco grisáceo, con fracturas normales a la superficie de estratificación, en las cuales se alojan nódulos blancos similares a los ya citados, O. La difracción de rayos X revela que en las arenas predomina con mucho el cuarzo sobre feldespato potásico, caolinita e illita, dato confirmado también en el estudio óptico de los minerales ligeros, en los que el cuarzo constituye el 95 por ciento. En cuanto a los minerales pesados, sus proporciones relativas son: turmalina, 74 por ciento; circón, 8 por ciento; rutilo, 8 por ciento; anatasa, 2 por ciento y esfena, 4 por ciento. Al igual que en el nivel arenoso superior, es notable la ausencia de estauroлита que sin embargo aparece en el miembro superior de la Formación Escucha, tal como indica CERVERA y col. (1976), así como la abundancia de circón y rutilo, atribuible a concentración en los tamaños finos, que es el caso de estas arenas.

Por su parte, los nódulos blancos están constituidos fundamentalmente por aluminita, detectándose también la presencia de metasideronatríta y una pequeña proporción de cuarzo.

Por otra parte, se ha efectuado un análisis termogravimétrico a una muestra de estos últimos nódulos blancos, O, empleándose en el mismo 3,01 mgr. de muestra. El experimento se ha realizado en un intervalo de temperaturas comprendido entre 40° y 1000°C, programándose las temperaturas a una razón de 20°C/min. La gráfica obtenida indica que la primera reacción de la curva se alcanza alrededor de los 90°C y alrededor de los 400°C la deshidratación es ya casi completa, con una pérdida de peso de alrededor del 40 por ciento. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 450°C y 800°C el peso del sulfato permanece prácticamente constante. Por encima de esta última temperatura comienza la desulfurización y la pendiente máxima de la curva se alcanza aproximadamente a los 900°C, con una pérdida en peso de la muestra próxima al 70 por ciento, siendo el peso restante el correspondiente a la alúmina. Estos datos concuerdan con los que se deducen de los análisis químicos de algunas muestras de aluminita recogidos en PALACHE y col. (1951), teniendo en cuenta las posibles presencias de impurezas, fundamentalmente de metasideronatríta, en la muestra analizada, y las consiguientes variaciones, en cuanto al contenido en los diversos óxidos, con relación a los porcentajes señalados por dichos autores (Fig. 4).

INTERPRETACION AMBIENTAL

PARDO Y VILLENA (1978) refieren la evolución total de la Formación Escucha a un fenómeno de progradación, ya que a las facies mareales del miembro inferior sucede la sedimentación palustre del miembro medio, y a ésta los depósitos fluviales del miembro superior.

En el perfil de Casas del Molar las facies de los términos inferiores de las secuencias que constituyen el miembro medio son semejantes, como pone de manifiesto PARDO (1979), a las descritas por COLEMAN (1966) en depósitos de marismas mal drenadas. Estaríamos, por tanto, ante una sedimentación en llanuras costeras.

En las llanuras costeras actuales se diferencian marismas de agua dulce, dulce-salobre y

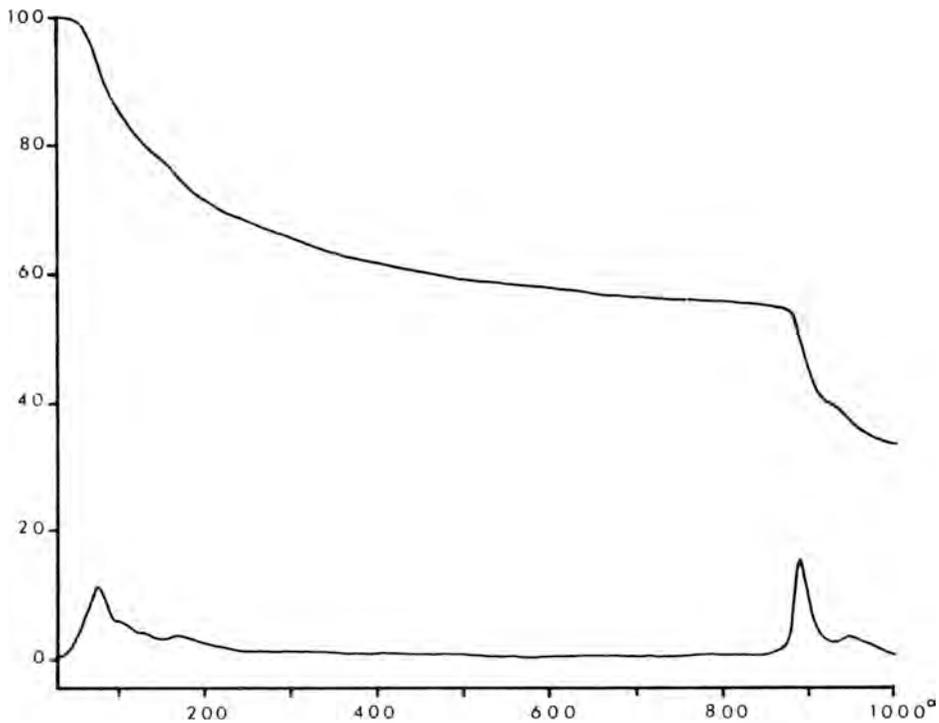


Fig. 4.— Diagrama T.G. de una de las muestras de Aluminita.

salobre, cada una con su tipo de vegetación. Sin determinaciones de ésta y dada la esterilidad en cuanto a fauna de las secuencias que nos ocupan, no nos es posible hacer precisiones sobre tal punto.

La energía creciente señalada por el aumento del tamaño del grano y la sucesión de estructuras en las diferentes secuencias es atribuible al desbordamiento de los canales de la llanura costera (PARDO, op. cit.). Estos flujos no confinados aportan material limo-arcilloso que se deposita como cuñas o láminas sobre los depósitos de las marismas (ELLIOT, 1974; CASSHYAP, 1975).

No obstante, en la secuencia que hemos descrito más detalladamente, el término arenoso superior presenta ripples de oscilación, lo que evidencia la ordenación del material por oleaje y, en consecuencia, la permanencia de una masa acuosa sobre los antiguos depósitos de la marisma. Hay que pensar, por tanto, en una pulsación transgresiva con invasión marina del área, o en la implantación de un medio lacustre. COLEMAN (op. cit.) describe este último ambiente en relación con llanuras deltaicas, en las que coexiste con marismas. Desde el punto de vista sedimentológico, la ausencia de restos de fauna marina nos inclina, en el caso presente, hacia esta última interpretación.

Finalmente, conviene señalar que en un medio lacustre pueden desarrollarse también secuencias granocrecientes, debido a oscilaciones en los aportes (VAN HOUTEN, 1964; WILLIAMS, 1968).

INTERPRETACION GENETICA DE LOS SULFATOS

En la revisión bibliográfica sobre posibles orígenes de los sulfatos presentes en las muestras estudiadas, hemos comprobado que la mayoría de los autores invocan dos tipos de procesos para la formación de dichos minerales: fumarólicos y de meteorización. Teniendo en cuenta la interpretación ambiental expuesta en el apartado anterior, los rasgos geológicos generales de la zona estudiada y las asociaciones minerales presentes en los diferentes niveles del perfil muestreado, creemos que debemos descartar la primera hipótesis y quedarnos con la segunda, es decir, pensamos que la meteorización ha sido el proceso implicado en la génesis de los sulfatos.

En la obra de MELLORD (1947) se recogen datos de SCHARIZER (1906) y SKRABAL (1904) referentes a la síntesis de sulfatos, similares a las halladas en nuestra investigación, en medios ricos en H_2SO_4 y por tanto con pH muy bajos. Por su parte, VOLCHANOVA y col (1974) señalan la existencia de minerales del grupo de la copiapita y coquimbita, cuyas composiciones son similares a las de los sulfatos que nos ocupan, en las zonas de oxidación de sulfuros del SW de Bulgaria, relacionándolas con el clima seco de la zona y con la posición del nivel freático local. PALACHE y col (op. cit.) describen la aluminita como un depósito concrecionario en arcillas o lignitos, formado por la acción de soluciones ricas en aniones sulfato sobre silicatos aluminicos, atribuyendo el origen de tales soluciones a la alteración de pirita o de marcasita. Sobre este último punto incide también KRAUSKOPF (1967) al manifestar que la oxidación de piritas, en regiones áridas, produce normalmente sulfatos de hierro.

En el caso que nos ocupa, todos los indicios corroboran las teorías de los autores citados. En efecto, en los niveles de lignito de la Formación Escucha es frecuente la presencia de pirita, lo cual no es extraño, dadas las condiciones reductoras que debieran imperar en la cuenca durante la formación de tales lignitos, puestas de manifiesto por los colores grises o negros de los sedimentos asociados. La presencia de pirita en los lechos de lignito está confirmada por el hecho de que en zonas próximas a la estudiada es posible observar bellos cristales de yeso, con partículas carbonosas en su interior, originados probablemente por alteración de las piritas asociadas a los lignitos. En los niveles estudiados no se han encontrado piritas en los lignitos, lo cual es lógico si se piensa en ellas como fuente de las soluciones, ricas en aniones sulfato y en ácido sulfúrico, necesarias para la formación de los sulfatos. Creemos que la oxidación de las piritas, que en tiempos pasados debieron existir en los lignitos, es el proceso generador de dichas soluciones ácidas.

Los cationes necesarios para formar las especies mineralógicas observadas, pensamos que se obtuvieron por alteración de diversos silicatos que formaron parte de los niveles arenosos y arcillosos de la secuencia estudiada. Esos silicatos pudieron aportar el aluminio y los alcalinos, mientras que el hierro podría proceder de las mismas piritas alteradas.

Los minerales de la arcilla encontrados en los diversos niveles de la secuencia, caolinita, illita e interstratificados, constituyen un cortejo normal en una sedimentación de tipo detrítico, cíclica y en medio lacustre. Como indica MILLOT (1964), los porcentajes relativos de estos minerales dependerían de múltiples factores: cambios cíclicos del área fuente, influencia del ambiente por velocidad de depósito o por el medio implantado en la cuenca durante los periodos detrítico y de formación del lignito, diagénesis, etc. Sin embargo, bajo la influencia de las aguas ácidas estos minerales sufren transformaciones, siendo el mineral más estable de los citados, en tales condiciones, la caolinita. En consecuencia, se puede decir que la mezcla de caolinita, illita e interstratificados se fue transformando progresivamente en

caolinita bajo la influencia de las aguas ácidas a pH relativamente bajos, que provocaron el lavado de los alcalinos y alcalino-térreos, con lo que el conjunto de minerales de la arcilla se enriqueció relativamente en caolinita, tal como sucede en la secuencia estudiada.

No se ha podido establecer la secuencia de formación de los diversos sulfatos debido a las diferentes posibilidades de transformación de unos en otros. Así, en PALACHE (op. cit.) se cita el paso de sideronatrita a metasideronatrita por deshidratación de la primera, en un medio rico en sulfúrico, y, en el mismo medio y en presencia de sulfato sódico, la transformación de metasideronatrita en ferrinatrita. Esta, a su vez, puede pasar a sideronatrita en presencia de aire húmedo. Por otra parte, en MELLORD (op. cit.) se recoge la justificación de la coexistencia de estas últimas especies, debida a SCHRIZER (1906), en función de que la relación $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sea mayor de 2.

Tal como indica LOPEZ AGUAYO (1977), los pH de precipitación, en condiciones ambientales, de los sulfatos aluminicos y férricos están condicionados por los de sus respectivos hidróxidos, por lo que, al precipitar los hidróxidos férricos a pH más bajo que los de aluminio, es posible que la mayor abundancia de la aluminita sobre jarosita, ferrinatrita y metasideronatrita sea debido a que aquella puede precipitar en condiciones menos restringidas, en cuanto a acidez del medio, que éstos.

BIBLIOGRAFIA

- AGUILAR, M., RAMIREZ DEL POZO, J., RIBA, O. (1971).— "*Algunas precisiones sobre la sedimentación y paleoecología del Cretácico Inferior en la zona de Utrillas—Villaroya de los Pinares (Teruel)*". Est. Geol. Vol. XXVIII, núm. 6, pp. 497—512.
- CASSHYAP, S.M. (1975).— "*Cyclic characteristics of coalbearing sediments in the Bachumer Formation (Westphal A2) Ruhrgebiet, Germany*". Sedimentology, vol. 22, núm. 2, pp. 237—256.
- CERVERA, A.; PARDO, G.; VILLENA, J. (1976).— "*Algunas precisiones litoestratigráficas sobre la Formación 'Lignitos de Escucha'*". Tecniterrae, núm. 14, pp. 25—33.
- COLEMAN, J.M. (1966).— "*Ecological changes in a massive fresh-water clay sequence*". Trans. Gulf Coast Assoc. Geol. Soc. vol. 16, pp. 159—174.
- DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY (1951) 7.^a Ed. Vol. II (Editors: Ch. Palache, H. Berman and C. Frondel). John Wiley and Sons, Inc. New York.
- ELLIOTT, T. (1974).— "*Interdistributary bay sequences and their genesis*". Sedimentology, vol. 21, núm. 4, pp. 611—622.
- KRAUSKOPF, K.B. (1967).— "*Introduction to geochemistry*". New York, McGraw—Hill Book Company.
- LOPEZ AGUAYO, F.; LA IGLESIA, A.; DOVAL, M.; MENENDEZ, F. (1977).— "*New data on stability of Alunite and Jarosita*". Procc. 8th. Int. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite, Madrid—Roma, n. A-4, 13 pp.
- MELLORD, J.W. (1947).— "*A comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical chemistry*". Vol. XIV, Fe (Part III) Co. 336—355 y Vol. V, Al 332—339, New York.

- MILLOT, G. (1964).— *“Geologie des argiles”*. Ed. Masson. París.
- PARDO, G. (1979).— *“Estudio estratigráfico y sedimentológico del Cretácico inferior terminal en el Bajo Aragón turolense”*. Tesis Doctoral. Universidad de Zaragoza.
- PARDO, G.; VILLENA, J. (1979).— *“Características sedimentológicas y paleogeográficas de la Formación Escucha”*. Cuad. Geol. Ibérica, Vol. 5, pp. 407–418.
- SELECTED POWDER DIFFRACTION DATA FOR MINERALS (1974). 1.^a Ed. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Philadelphia.
- VAN HOUTEN, F.B. (1964).— *“Cyclic Lacustrine Sedimentation, Upper Triassic, Lockatong Formation, Central New Jersey and Adjacent Pennsylvania”*. Symposium on Cyclic Sedimentation. Kansas Geol. Survey, Bull. 169, Vol. II, pp. 497–531.
- VOLCHANOVA, E.; KALCHEVA, A., SHUMLYANSKI, V. (1974).— *“On the minerals in the oxidation zone of the hydrothermal mineralization in the area of Mount Kozhouh”*. Bulg. Geol. Soc. 35, pp. 334–338.
- WILLIAMS, P.F. (1968).— *“The sedimentation of Westphalian (Ammanian) measures in the Little Haven—Amroth Coalfield, Pembrokeshire”*. J. Sedim. Petrol. Vol. 38, n.^o 2, pp. 332–362.

COMBINACION EXCITONICA DE CARBONATOS CORRESPONDIENTE A PROCESOS DE ALTA TEMPERATURA

Por

T. Calderón; R. Torres; R. Coy-Yll

Departamento de Geología, Universidad de Sevilla

RESUMEN

Se presentan en este trabajo los resultados de Termoluminiscencia (300–600 K) para muestras de calcita, aragonito y dolomita. Se sugiere que los resultados obtenidos pueden ser explicados en función de un mecanismo común que supone la recombinación de centros (CO_3^-) con el hueco correspondiente X^{3+} , situado en la impureza.

ABSTRACT

Thermoluminescence (300–600 K) of calcite, aragonite and dolomite are investigated in this study. It is suggested that, our results could be interpreted in terms of a electron (CO_3^-) – hole (X^{3+} , X = impurity) recombination.

1.– INTRODUCCION

Uno de los primeros y más relevantes trabajos de la luminiscencia de la calcita se lo debemos a KOLBE y col. (1961). Estos autores suponían que recombinaciones del tipo $\text{CO}_3^- + \text{Ca}^+$ eran el origen de la emisión a 600 nm., observada en muestras bombardeada con e^- . Posteriores trabajos sobre el tema (MEDLIN, 1963; 1964; 1967; LAPRAZ y col. 1976; VISOCEKAS y col., 1976; CEVA y col. 1975) han tratado de explicar el origen de la luminiscencia en calcitas, por encima de temperatura ambiente, con diferente fortuna. Recientemente CALDERON y col. (1981) han puesto de manifiesto un modelo que permite, hasta el momento, explicar dicho comportamiento observado.

Los estudios de termoluminiscencia (TL) de alta temperatura para el aragonito (MEDLIN, 1963; JHONSON y col. 1960; GRAVES y col. 1972) y dolomita (LEWIS, 1956; MEDLIN, 1963; BHATTACHARYA y col. 1972) ponen de manifiesto el gran vacío de información existente para estos compuestos en el rango de temperatura antes aludido. En cualquier caso ningún modelo para explicar la luminiscencia de estos minerales ha sido descrito.

El objetivo del presente trabajo se centra en el estudio comparativo de la termoluminiscencia de alta temperatura de la calcita, aragonito y dolomita. En base a los datos obtenidos se propone un modelo de comportamiento luminiscente que resulta de extrapolar el mecanismo propuesto por CALDERON (1980).

2.— EXPERIMENTAL

Las muestras objeto de estudio corresponden a cuatro calcitas (nombradas de ahora en adelante, calcita 1, 2, 3 y 4) procedente de Perewal (U.R.S.S.), un aragonito de Herregrund (Hungria) y una dolomita de Eugui (Navarra).

La identificación de las muestras se llevó a cabo mediante Absorción Atómica (A.A.), Tabla I y II, y difracción de rayos X (método de polvo). Los correspondientes parámetros de red se muestran en la Tabla III.

TABLA I
ANALISIS PORCENTUAL CORRESPONDIENTE A LAS CALCITAS N.º 1, 2, 3 Y 4

	CALCITA N.º 1	CALCITA N.º 2	CALCITA N.º 3	CALCITA N.º 4
CaO	55.95	54.20	54.87	55.20
CO ₂	43.93	44.12	44.10	44.47
MgO	4.48×10^{-3}	0.95	0.91	1.02
BaO	—	—	8.5×10^{-3}	—
SrO	0.01	1.37	0.14	0.13
FeO	—	5.5×10^{-3}	4.4×10^{-3}	3.14
MnO	0.03	0.99×10^{-3}	n.d.	0.74×10^{-3}
NiO	—	—	—	—
PbO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CuO	2.48×10^{-3}	0.6×10^{-3}	—	0.5×10^{-3}
Na ₂ O	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	—
CoO	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—
Σ %	99.92	100.64	100.02	100.07

Todas las muestras, cortadas de igual espesor (~ 1 mm.), fueron irradiadas durante 4 horas a temperatura ambiente (RT).

CALCITA N.º 1		CALCITA N.º 2		CALCITA N.º 3		CALCITA N.º 4	
Ca: 1.998		Ca: 1.928		Ca: 1.953		Ca: 1.949	
Mg: 0.00022		Mg: 0.046		Mg: 0.044		Mg: 0.045	
Sr: 0.0002	1.99	Fe: 0.00015	2.00	Fe: 0.0001	1.99	Fe: 0.00008	1.99
Mn: 0.00084		Sr: 0.0259		Sr: 0.00025		Sr: 0.0024	
Cu: 0.00006		Mn: 0.00002		Ba: 0.00009		Mn: 0.00002	
		Cu: 0.00014				Cu: 0.00011	
C	1.99	C	1.99	C	1.99	C	1.99

TABLA II
ANALISIS PORCENTUAL CORRESPONDIENTE A LA DOLOMITA Y ARAGONITO

DOLOMITA		ARAGONITO	
CO ₂	47.99	CO ₂	55.47
CaO	28.55	CaO	43.92
MgO	21.66	MgO	—
FeO	1.71	FeO	0.06
MnO	0.09	MnO	4.1 x 10 ⁻³
PbO	—	PbO	—
ZnO	—	ZnO	—
CuO	—	CuO	4.1 x 10 ⁻³
SiO ₂	—	SiO ₂	—
SrO	—	Sr	0.86

Número de iones en base a 6 Ox

C	2.001	C	2.080
Ca	0.9392	Ca	2.067
Mg	0.9912	Mg	—
Fe	0.0439	Fe	0.0170
Mn	0.0024	Mn	0.0001
Pb	—	Pb	—
Zn	—	Zn	—
Cu	—	Cu	0.0001
Sr	—	Sr	0.0173

TABLA III
PARAMETROS DE RED CALCULADOS PARA LA CALCITA, DOLOMITA Y ARAGONITO

	a _o		b _o		c _o	
Calcita N.º 1	5.0	0.10			17.47	0.24
Calcita N.º 2	4.983	0.004			17.02	0.03
Calcita N.º 3	4.990	0.002			17.04	0.01
Calcita N.º 4	4.991	0.003			17.03	0.01
Dolomita	4.790	0.001			15.96	0.006
Aragonito	4.976	0.007	7.98	0.001	5.74	0.001

El equipo experimental utilizado en el presente trabajo ha sido descrito por CALDERON y col. (1981).

3.- RESULTADOS

3.a.- Calcita

Cuando una calcita se irradia, se producen bandas de absorción que crecen con la dosis hasta alcanzar una saturación (MEDLIN, 1967). Nosotros hemos observado que este nivel de saturación, en las cuatro calcitas estudiadas, se alcanza a temperatura ambiente, en una o dos horas de irradiación.

La Fig. 1 muestra el espectro de UV de absorción de las cuatro calcitas antes y después de irradiar. Hay que hacer notar la gran diferencia existente en los espectros de absorción de las cuatro muestras antes de irradiar.

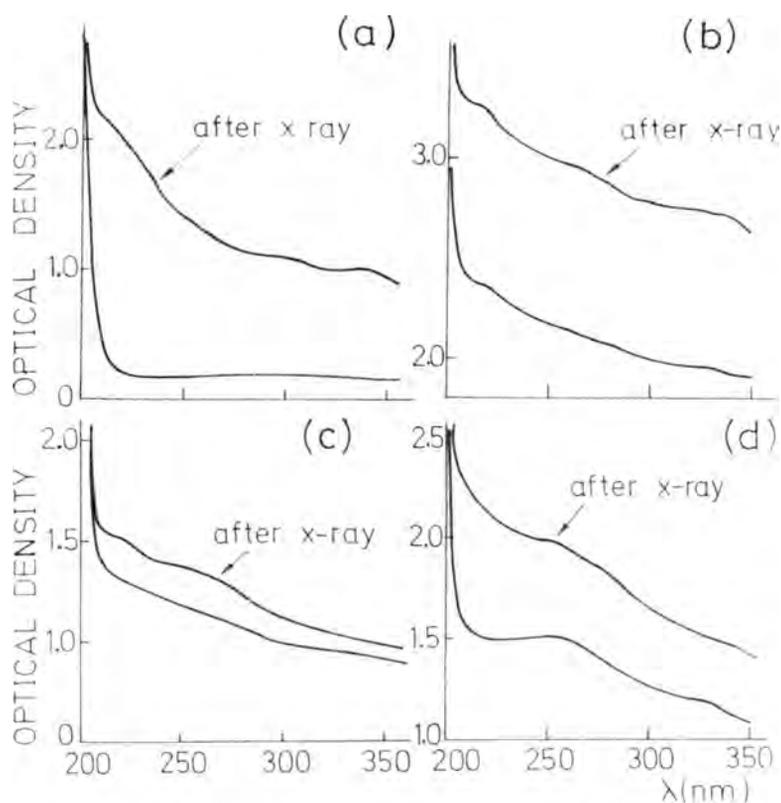


Fig. 1.- a), b), c) y d), espectros de absorción, antes y después de irradiar, de las calcitas núms. 1, 2, 3 y 4.

La fig. 2 muestra el espectro de TL para las cuatro calcitas, después de irradiadas a RT. En la misma figura se presenta la evolución de las bandas de absorción del UV. Aunque en cada calcita el pico de TL aparece a distinta temperatura, puede observarse para las cuatro

muestras un descenso neto de la absorción, cuyo máximo coincide con el correspondiente del primer pico de TL. Este blanqueamiento térmico, que coincide con el pico de TL, ha sido observado en muestras sintéticas (MEDLIN, 1964). La Tabla IV resume los resultados antes mencionados.

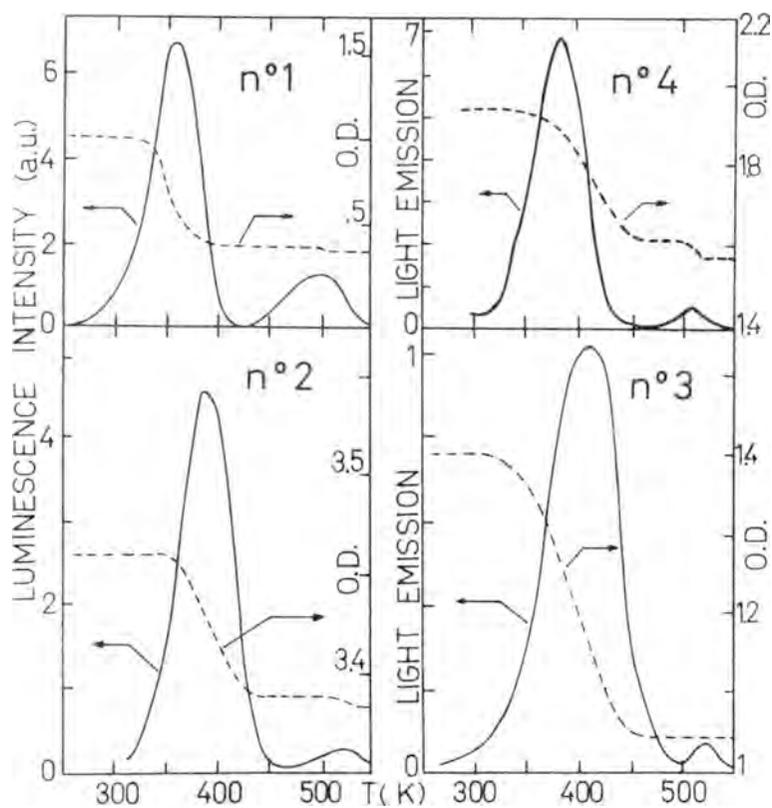


Fig. 2.— Espectros de TL y variación de la D.O. en las calcitas núms. 1, 2, 3 y 4.

TABLA IV

RESULTADOS DE TL EN CALCITAS

	Conc. Imp. en p.p.m.					Exct.	T. Irrd.	T.L. °K 350-400	% desc. absc.	Cinet.	T.L. °K 500	λ emision
	Mn	Fe	Pb	Sr	Cu							
CALCITA N.º 1 Espt. de Islandia	232	—	n.d.	800	20	R.X	R.T.	355	73.4	1	503	380, 610 600
CALCITA N.º 2 Blanca	7	43	n.d.	11580	5	R.X	R.T.	392	6.6	1, 2	527	430, 620 620
CALCITA N.º 3 Blanca azulada	—	34	n.d.	1183	—	R.X	R.T.	407	58.4	1, 2	521 521	385, 610 610
CALCITA N.º 4 Azul cielo	6	24	n.d.	1099	4	R.X	R.T.	382	73.3	1, 2	510	385, 610

Se ha intentado analizar el primer pico de TL utilizando el método de las áreas (ORTEGA y col., 1980). En la calcita núm. 2 el ajuste, suponiendo una cinética de primer orden, puede considerarse aceptable. La Tabla V muestra para este pico un resumen de los valores de energía de activación y factor pre-exponencial calculados.

TABLA V
ENERGIAS DE ACTIVACION Y FACTOR PRE-EXPONENCIAL CALCULADOS PARA EL PICO DE TL A 392 K DE LA CALCITA N.º 2

Método	Orden de cinética	Energía de Activación (eV)	Factor Preex.
Areas	1	0.468	10^6
	1	0.446	10^6
	1	0.482	10^6
Areas	2	0.829	10^7
	2	0.885	10^8
	2	0.703	10^6

No ha sido posible obtener un buen ajuste para el primer pico en las otras tres calcitas, ni para cinéticas de primer o segundo orden. Todo esto nos induce a pensar que el proceso responsable de la TL para este pico no es simple y no puede ser analizado en la mayoría de los casos. Resultados similares se han obtenido para el segundo pico.

Es bien conocido que en haluros alcalinos el espectro de TL varía con la dosis de irradiación de tal forma que para dosis altas, los picos de TL de alta temperatura se incrementan a expensas de los correspondientes de baja temperatura. En orden a probar si en la calcita un proceso de esta clase que pueda justificar el desplazamiento de los picos observados, se obtuvo el espectro de TL de las calcitas con diferentes dosis de irradiación. La Fig. 3 muestra los resultados obtenidos con la calcita núm. 2, donde se observa un pico central a 430 K para dosis bajas, picos a 360, 40 y 420 K para dosis medias y finalmente un solo pico

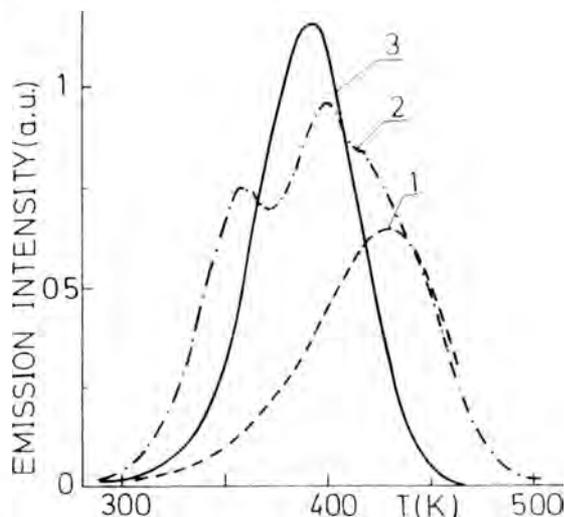


Fig. 3.— Variación del espectro de TL con la dosis de irradiación: 1) 1 hora; 2) 2 1/2 horas y 3) 6 1/2 horas.

a 390 K para dosis altas. Los resultados son diferentes a los observados para haluros alcalinos, sin embargo ratifican la idea de que el primer pico de TL no es resultado de un proceso simple sino que depende del tipo de calcita y de la dosis de irradiación. Resultados similares han sido obtenidos con el resto de las calcitas y con el otro pico (500 K).

Con objeto de discutir un posible mecanismo de TL es necesario obtener el espectro de emisión de los picos de TL. La fig. 4 muestra el espectro de emisión de la calcita núm. 4. Los resultados para las otras calcitas son similares.

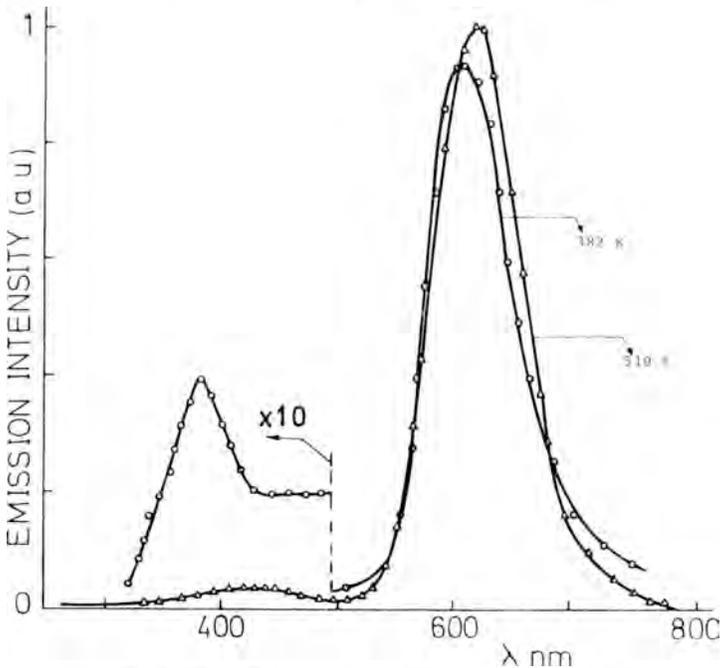


Fig. 4.— Espectro de emisión de la calcita núm. 4.

La banda a 610 nm ha sido asociada con la transición $^4G \rightarrow ^6S$ del ión Mn^{2+} (MEDLIN, 1963; LAPRAZ y col. 1976) que se encuentran en estos materiales como impureza.

Respecto a la banda de 380 nm, VISOCEKAS y col. (1973) observan una amplia banda a 373 nm que no depende del contenido en manganeso. LAPRAZ y col. (1976) encuentran una banda de emisión a 450 nm que se observa en los picos de TL obtenidos bajo excitación UV y que no puede ser relacionado con las impurezas presentes en la calcita.

3.b.— Dolomita

Estudios anteriores sobre la TL de la dolomita, irradiada a RT, han puesto de manifiesto máximos de termoluminiscencia a 393,513 y 583 K (LEWIS, 1956); 330, 380, 500 y 600 K (MEDLIN, 1963) y 393, 513 y 593 K BHATTACHARYA y col. 1976).

La fig. 5 muestra el espectro de TL de una dolomita procedente de Eugui (Navarra). Consiste fundamentalmente en tres máximos centrados a 360,440 y 570 K. Sin embargo, la complejidad del proceso luminiscente, a alta temperatura, se puso de manifiesto cuando se detectaron, usando la técnica de borrado, picos a 300, 325, 360, 440, 510 y 580 K. Algunos de los picos detectados coinciden aceptablemente con los descritos en la literatura MEDLIN,

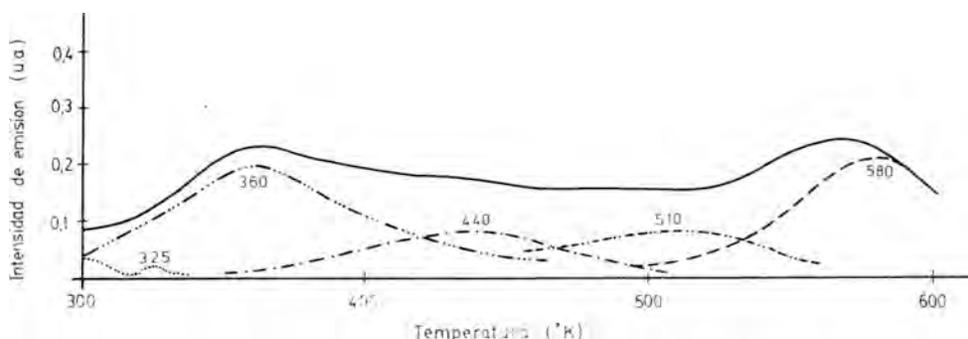


Fig. 5.— Espectro de TL de la dolomita.

TABLA VI

ENERGIAS DE ACTIVACION Y FACTOR PRE-EXPONENCIAL CALCULADOS PARA LOS DIFERENTES PICOS DE TL DE LA DOLOMITA

		Lushich	Grosswierner	Chen	Chen baja T	Chen-Lushich
300 K	E ₁	0.70				0.69
	E ₂	1.41				1.20
	S ₁	2.5×10^{11}				1.3×10^{11}
	S ₂	3.5×10^{23}				9.9×10^{19}
325 K	E ₁	2.60	4.53	3.47	4.52	2.54
	E ₂	5.20		4.90	5.38	4.44
	S ₁	2.4×10^{40}	4.7×10^{70}	1.1×10^{54}	1.3×10^{71}	2.6×10^{11}
	S ₂	1.0×10^{81}		2.2×10^{76}	4.7×10^{84}	1.2×10^{69}
360 K	E ₁	0.28	0.46	0.32	0.42	0.27
	E ₂	0.56		0.48	0.49	0.47
	S ₁	8.1×10^2	5.2×10^5	3.9×10^5	5.4×10^5	6.3×10^2
	S ₂	1.3×10^7		8.8×10^5	1.0×10^7	7.9×10^5
440 K	E ₁	0.44	0.43	0.39	0.37	0.43
	E ₂	0.88		0.58	0.43	0.75
	S ₁	1.1×10^4	8.0×10^3	2.8×10^3	8.1×10^3	8.3×10^3
	S ₂	2.4×10^9		6.2×10^5	7.3×10^4	6.8×10^7
510 K	E ₁	0.70	0.72	0.67	0.65	0.68
	E ₂	1.40		0.97	0.77	1.19
	S ₁	1.0×10^6	1.7×10^6	4.4×10^5	1.8×10^6	6.0×10^5
	S ₂	1.7×10^{13}		6.6×10^8	4.3×10^7	1.3×10^{11}
580 K	E ₁		1.25		1.18	
	E ₂				1.39	
	S ₁		1.7×10^{10}		1.4×10^{10}	
	S ₂				1.8×10^{12}	

1963; BATTACHARYA y col. 1976), si bien los picos a 300 y 400 K no habían sido citados anteriormente. El hecho de obtener cada pico perfectamente caracterizado y sin interferencias con los restantes, nos permitió el cálculo de las energías de activación (E_a) y factores pre-exponenciales (S) correspondientes. Estos resultados se muestran en la Tabla VI.

Los espectros de emisión correspondientes a los diferentes picos de TL se muestran en la Fig. 6. Dichos espectros son esencialmente idénticos, si bien hay que destacar el aniquilamiento térmico observado para la banda de 380 nm. Dicha banda que no puede ser asignada a ninguna de las impurezas presentes en la muestra y cuyo comportamiento es análogo al

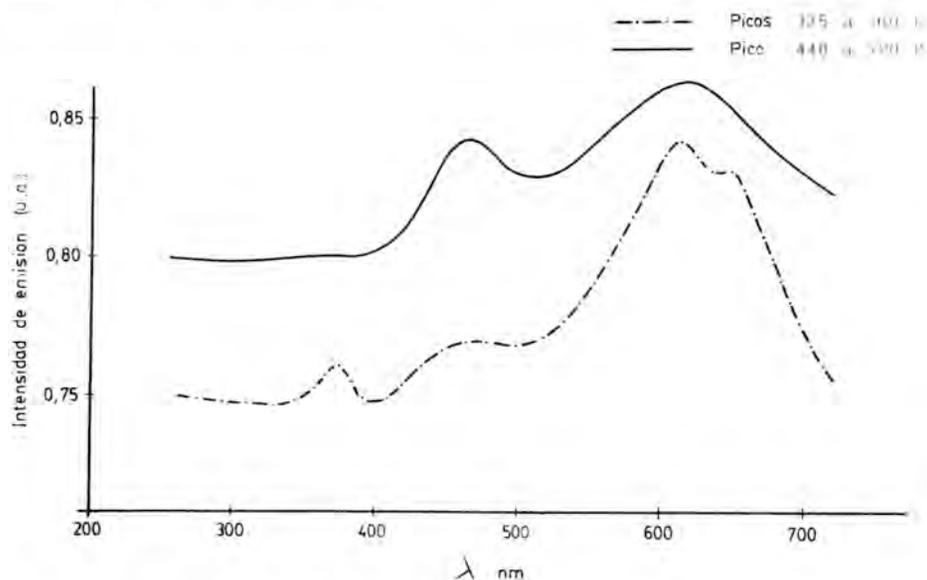


Fig. 6.— Espectro de emisión de la dolomita.

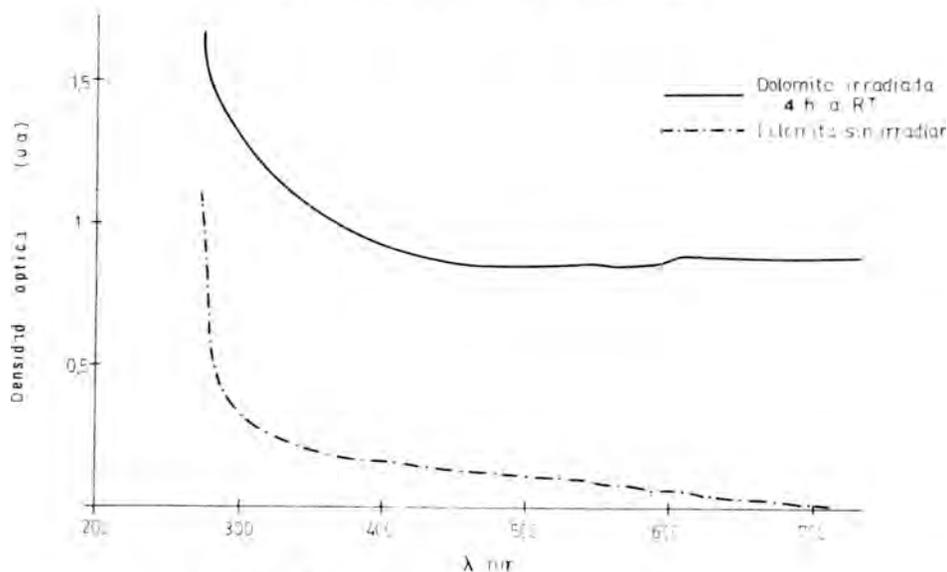


Fig. 7.— Espectro de absorción de la dolomita.

encontrado para la banda de 400 nm en la calcita, es propuesta como emisión intrínseca de este compuesto. Las emisiones observadas a 620 y 640 nm, pueden ser asociadas a las transiciones $^4G \rightarrow ^6S$ (MEDLIN, 1963) y $^3P \rightarrow ^1S$ (LAPRAZ y col., 1976) del Mn^{2+} y Pb^{2+} , respectivamente.

Finalmente la fig. 7, presenta el espectro de absorción de una dolomita, antes y después de irradiar, destacándose como en el caso de la calcita y el aragonito, el aumento, en términos relativos, de las bandas de absorción en la zona del UV para muestras irradiadas en relación con las correspondientes sin irradiar.

3.c.— Aragonito

Cuando una muestra de aragonito es irradiada se observa un incremento de la absorción óptica en la zona del UV. Esta absorción se incrementa con la dosis de irradiación hasta que se alcanza la saturación al cabo de 60 minutos. Un comportamiento similar fue observado en la calcita (MEDLIN, 1967; CALDERON, 1980) donde las bandas de absorción en UV, creadas por irradiación, han sido relacionadas con la formación de centros de color, más concretamente con centros CO_3^{-3} (CUNNINGHAM, 1971; LAPRAZ y col. 1976).

En desacuerdo con JHONSON y col. (1961); MEDLIN (1963) y GRAVES y col. (1972), hemos encontrado emisión termoluminiscente para muestras de aragonito irradiada a RT (CALDERON, 1981). La Fig. 8 muestra el espectro de TL obtenido para una muestra irradiada 4 h. Con objeto de aumentar la sensibilidad de dicho espectro, este fue obtenido con luz integrada.

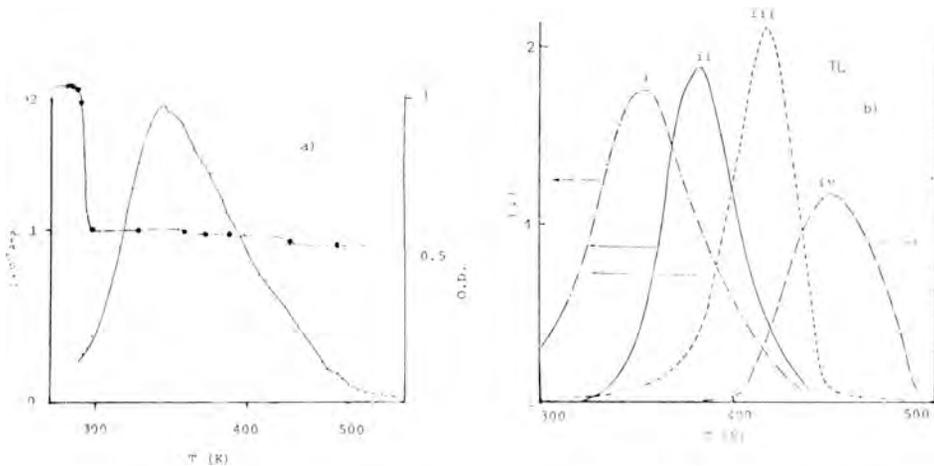


Fig. 8.— a) Espectro de TL del aragonito. b) Descomposición del espectro de TL.

Como se observa en la fig. 8, hay un claro descenso en el espectro de absorción que coincide con un máximo de TL a 30 K (observado en muestras irradiadas a 20 K). En esta figura es también posible ver que el amplio pico que aparece a 350 K es compuesto. En efecto, utilizando la técnica de borrado de picos, se han separado una serie de máximos de termoluminiscencia que contribuyen al espectro observado (Fig. 8b): cuatro picos han sido detectados a 350, 380, 420 y 455 K (nombrados de ahora en adelante como i, ii, iii y iv). El

TABLA VII
ENERGIAS DE ACTIVACION Y FACTOR PRE-EXPONENCIAL CALCULADOS PARA
LOS DIFERENTES PICOS DE TL DEL ARAGONITO

Peak	i		ii		iii		iv			
Tm K	350		380		420		455			
Kinetic Order	2nd		2nd		1st	1st	2nd			
Method	E(eV)	S(s ⁻¹)	E(eV)	S(s ⁻¹)	E(eV)	S(s ⁻¹)	E(eV)	S(s ⁻¹)	E(eV)	S(s ⁻¹)
Initial rise	0.81									
Chen (Total halfwith)	0.47	1.3x10 ⁸	0.91	6.2x10 ¹⁰	0.86	7.9x10 ⁸	0.64	3.4x10 ⁵	0.93	9x10 ⁸
Chen (low temp.)	0.43	3.2x10 ⁴	0.94	9x10 ⁹	0.90	3x10 ¹⁰	0.81	1.5x10 ⁸	0.95	5x10 ⁷
Chen Lushichk	0.48	5.9x10 ⁵	0.88	3x10 ¹⁰	0.78	7.9x10 ⁶	0.91	1.3x10 ³		
Ortega et al	0.48	6x10 ⁹	0.94	2x10 ¹¹	0.89	1x10 ⁹	0.73	1x10 ⁶	0.94	3x10 ¹¹

orden de cinética, para cada pico, ha sido obtenido utilizando el método de las áreas (ORTEGA y col., 1980) y son: de segundo (i y ii) y primer orden (iii); el pico iv es posiblemente de segundo orden. La Tabla VII muestra las energías de activación (Ea) y factores pre-exponenciales (S), calculados por diversos métodos.

La fig. 9, muestra el espectro de emisión correspondiente a cada uno de los picos de TL. Las bandas a 550 y 620 nm están de acuerdo con las observadas por MEDLIN (1963) y asignadas al ión Mn²⁺. La emisión hacia 400 nm (intrínseca de la calcita) está extinguida a

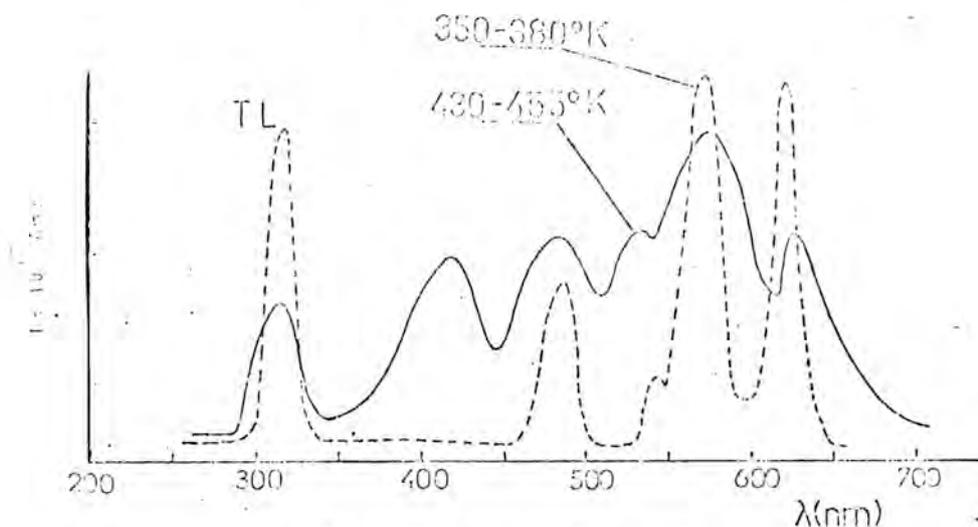


Fig. 9.— Espectro de emisión del aragonito.

temperatura ambiente, sin embargo es detectada a temperaturas próximas a 430K (pico iii) o a bajas temperaturas (muestras excitadas a 20 K). Este comportamiento es similar al encontrado en la calcita (Fig. 10).

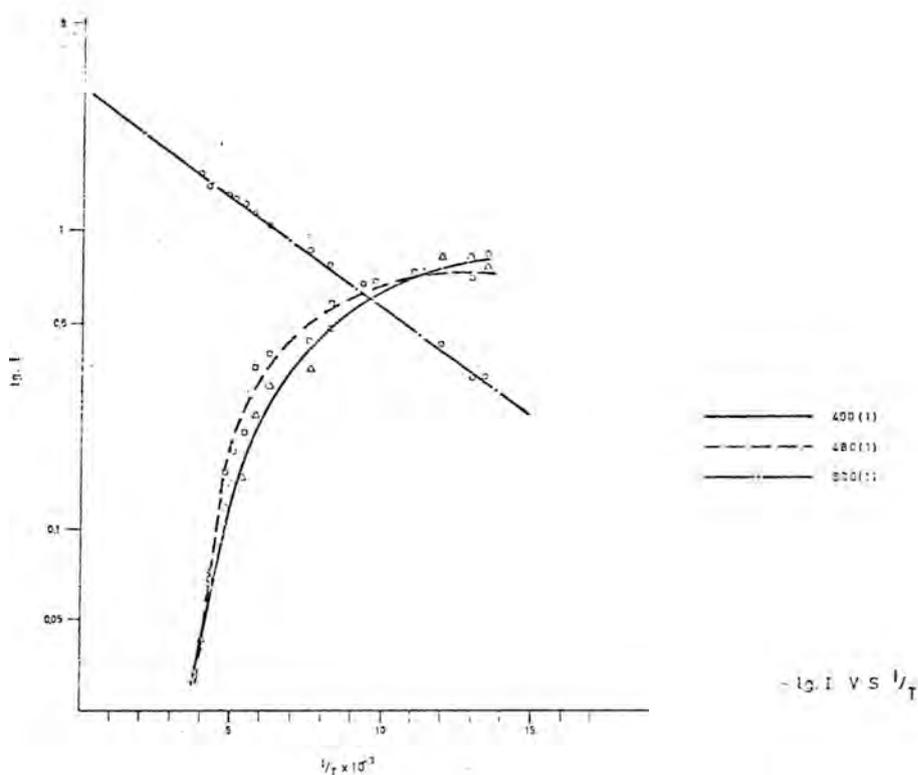
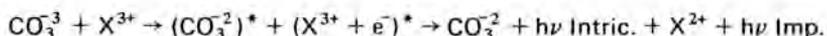


Fig. 10.— Emisión "versus" $1/T$ Temperatura, correspondiente a la calcita núm. 1.

4.— DISCUSION DE RESULTADOS

La detección de centros paramagnéticos en calcitas (SERWAY y col., 1967; MARSHALL y col. 1968) puso de manifiesto que ambos, electrones y huecos, podían ser asociados al ión carbonato. Así, el primer pico de TL, después de irradiación a temperatura ambiente, ha sido relacionado con la estabilidad de centros CO_3^{-3} (LAPRAZ y col., 1976), por lo que es factible pensar que la carga autoatrapada (que produce TL cuando es térmicamente liberada) es el electrón como centro CO_3^{-3} . Resultados experimentales indican que el hueco está también localizado en el ión carbonato (como CO_3^-) y no en el ión calcio (posiblemente debido a que su tercer potencial de ionización es muy alto y entonces estará por debajo de la banda de valencia (VB) como ocurre en las perowskitas). Sin embargo, como los centros CO_3^- son inestables por encima de 145 K y los centros Ca^{3+} no se forman, el único lugar donde el hueco puede autoatraparse debe ser en una impureza sustitucional del calcio con un tercer potencial de ionización más bajo que este (p.e. el Mn es aproximadamente 17 eV más bajo, 20 eV para el Fe... etc.) De esta forma cuando se incrementa la temperatura el electrón (CO_3^{-3}) comienza a ser móvil "saltando" de un grupo CO_3^{-2} al próximo hasta que llega cerca de la impureza con el hueco atrapado. Entonces el electrón será transferido; posiblemente vía "tunneling" dejando el grupo CO_3^{-2} en un estado excitado el electrón transferido por el centro CO_3^{-3} sería uno de los niveles internos cerca de la VB; de esta forma el electrón que estaba cerca de la banda de conducción cae al nivel vacío y produce la emisión intrínseca. De esta forma el mecanismo propuesto sería:



donde X = Mn, Cu, Pb. . . etc.

Nosotros hemos estudiado el espectro de E.P.R. del Mn^{2+} en calcitas con el fin de comprobar si después de irradiar se produce una disminución en su señal que corroborase el mecanismo anteriormente propuesto. En efecto, una disminución del 14 por ciento es observada en la concentración del Mn^{2+} después de una hora irradiación. Al cabo de 15 horas a temperatura ambiente la señal original es parcialmente recuperada (vida media del centro CO_3^{-3} es aproximadamente de 10 horas).

Cuando la estabilización de los centros CO_3^{-3} tiene lugar por impurezas tales como Mn, Pb, Cu... etc., dicho centro tiene una energía de activación, para la difusión, más alta que en una red perfecta. Así, la energía de activación para el primer pico de TL, que aparece cuando la muestra es irradiada a temperatura ambiente, será la correspondiente a la difusión del electrón autoatrapado; mientras la energía de activación de los picos de TL siguientes será la energía de activación de los centros CO_3^{-3} atrapados en cada impureza más la energía de difusión. La concentración relativa de cada impureza y su eficiencia cuántica de transformación en la correspondiente impureza trivalente, produciría intensidades relativas diferentes y por tanto aparentes desplazamientos en los picos de TL.

Nuestra hipótesis de trabajo suponía estrechas relaciones fisico-estructurales entre términos de una misma serie (trigonal-rómbica) y por tanto resultados en luminiscencia similares. Las figuras 2, 3; 5 y 8b ponen de manifiesto lo anteriormente expuesto. Quizás, el resultado más sorprendente lo hemos encontrado para el aragonito (la bibliografía citaba la no existencia de luminiscencia por encima de temperatura ambiente) ya que los resultados obtenidos ponen de manifiesto analogías evidentes, en su comportamiento luminiscente, con la calcita y la dolomita. Esto nos llevaría a concluir que un mecanismo tal y como se ha expuesto anteriormente (1) debería ser tomado en consideración a la hora de explicar la TL de alta temperatura de todos los carbonatos. Diferencias en contenido de impurezas e incluso a la coordinación de las mismas (variación del campo cristalino) darían como resultado variaciones en la intensidad, emisión y posición de los picos de TL observados.

En relación con la emisión intrínseca hemos observado en todos los carbonatos estudiados hasta la fecha una banda en la región 380–400 nm (fig. 4, 6 y 9) que es independiente del tipo de muestra (y por tanto del contenido en impurezas), de la dosis de irradiación, y que se extingue térmicamente con la temperatura (fig. 10). Dicha emisión es propuesta como intrínseca en este tipo de compuestos (UGOMORI y col. 1980; CALDERON, 1980).

5.— BIBLIOGRAFIA

- BHATTACHARYA, A.K.; RAO, C.N.; KAUL, I.J. (1976).— Termoluminescence characteristics, correlation and depositional environment of the Vempalle dolomite (Aragonian) in parts of Andhra Pradesh, India. *Modern. Geol.*, 5, 237–254.
- CALDERON, T. (1980).— Propiedades luminiscentes (Termoluminiscencia y Radioluminiscencia) del CaCO_3 mineral: Calcita y aragonito. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.
- CALDERON, T.; de la HERA, M.F.; AGUILAR, M.; COY-YLL, R. (1981).— Luminiscencia en el aragonito de Minglanilla (Cuenca). *Soc. Esp. de Mineralogía. Vol. extraor.*, 2, 53–65.

- CEVA, T.; MARTI, C.; LAPRAZ, D. (1975).— On some UV emissions in calcite. *Jour. Luminiscence.*, 10, 205–209.
- CHEN, R. (1968).— On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves. *Jour. Appl. Phys.*, 40, 570–585.
- CUNNINGHAM, J. (1971).— Luminescence from calcite single crystals irradiated at 4.2 K. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 3, 467–481.
- GRAVES, W.E.; ROBERTS, H.H. (1972).— Thermoluminescence spectral shifts of some naturally occurring calcium carbonates. *Chem. Geol.*, 9, 249–256.
- JHONSON, N.M.; FARRINGTON, D. (1960).— Luminescence during annealing and phase change in crystals. *Jour. Chem. Phys.*, 34, 1434–1439.
- KOLBE, F.W.; SAMAKULA, A. (1961).— Anisotropy of color centers in calcite. *Phys. Rev.*, 124, 1754–1757.
- LAPRAZ, D.; IACCONI, P. (1976).— On some luminescent and optical properties of synthetic calcite single crystals. *Phys. Stat. Sol.*, 36, 603–616.
- LEWIS, D.R. (1956).— The thermoluminescence of dolomite and calcite. *Jour. Phys. Chem.*, 60, 698–701.
- MARSHALL, S.A.; McMILLAN, J.A.; SERWAY, R.A. (1968).— Electron spin resonance absorption spectrum of Y^{3+} stabilized CO_3^{2-} molecule-ion in single-crystal calcite. *Jour. Chem.*, 48, 5131–5137.
- MEDLIN, W.L. (1963).— Emission centers in thermoluminescent calcite, dolomite, magnesite, aragonite and anhydrite. *Jour. Opt. Soc. Amer.*, 53, 1276–1285.
- MEDLIN, W.L. (1964).— Trapping centers in thermoluminescent calcite. *Phys. Rev.*, 135, 1770–1779.
- MEDLIN, W.L. (1967).— Color center growth curves in calcite. *Jour. Phys. Chem. Sol.*, 28, 1275–1273.
- ORTEGA, A.; AGUILAR, M.; MESEGUER, F.; JAQUE, F. (1980).— Thermoluminescence of NaF X-irradiated at 80 K. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 102, 595–602.
- SERWAY, R.A.; MARSHALL, S.A. (1967).— Electron spin resonance absorption spectra of CO_3^{2-} and CO_3^{3-} molecule-ions in irradiated single-crystal calcite. *Jour. Chem. Phys.*, 46, 1949–1953.
- VISOCEKAS, R.; CEVA, T.; LAPRAZ, D.; IACCONI, P.; LEFAUCHELIX, F. (1973).— Cathode-ray-excited luminescence and thermoluminescence of a synthetic calcite monocrystal. *Phys. Stat. Sol.*, 15, 61–65.
- VISOCEKAS, R.; CEVA, T.; MARTI, C.; LEFACHELIX, F.; ROBERT, M.C. (1976).— Tunneling processes in afterglow of calcite. *Phys. Stat. Sol.*, 35, 315–326.
- UGOMORI, T.; IKEYA, M. (1980).— Luminescence of $CaCO_3$ under N_2 laser excitation and application to archaeological dating. *Jap. Jour. Appl. Phys.* s19, 459–465.

CARACTERIZACION OPTICO CRISTALOGRAFICA DE FASES PRECIPITADAS EN MONOCRISTALES DE NaCl DOPADOS CON IMPUREZAS DE Cd⁺⁺

Por

J. García Solé, T. Calderón*, C. Zaldo y F. Agulló-López

Dpto. de Óptica y Estructura de la Materia
Universidad Autónoma de Madrid

* Dpto. de Geología de la Universidad de Sevilla

RESUMEN

En el presente trabajo se ha determinado en detalle la absorción óptica y luminiscencia fotoestimulada de monocristales de NaCl impurificados con Cd (~ 400 ppm) y Pb (~ 6 ppm). El fin de la doble impurificación es poder analizar ópticamente los estados de agregación del Cd²⁺ a través de las propiedades ópticas del Pb²⁺. El estudio se ha llevado a cabo en muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos y paralelamente se han detectado las posibles fases formadas por técnicas de difracción de rayos X.

Tanto en muestras "recién crecidas" como en las almacenadas durante mucho tiempo (meses) a temperatura ambiente, aparece una banda de absorción a 286 nm que presenta una emisión roja muy intensa a 620 nm.

Los estudios radio cristalográficos llevados a cabo, en estas muestras indican que esta banda debe asociarse a iones Pb⁺⁺ situados dentro de una fase hexagonal de estequiometría CdCl₂-2NaCl.

ABSTRACT

Optical density and photoluminescence of NaCl crystals doped with Cd (~ 400 ppm) and Pb (~ 6 ppm) have been investigated in this study. The double impurification purpose was to analyze the aggregation state of Cd²⁺ ion by means of optical properties of Pb²⁺ ion. The study has been carried out with treated samples at different temperatures and correlated with X-ray studies.

"Just grown" samples as well as those stored at R.T. during a long time (months), shown one absorption band at 286 nm with a strong red emission at 620 nm.

X-ray studies can be interpreted in the sense of the 286 nm absorption band must be associated to Pb²⁺ ion layered in a hexagonal phase: CdCl₂-1 NaCl.

1.- INTRODUCCION

Durante los últimos años se ha venido dedicando una especial atención al estudio de los efectos que producen las impurezas químicas presentes en monocristales de haluros alcalinos crecidos sintéticamente. La comprensión de las propiedades físicas de estos materiales de estructura tan simple, debe ayudar a desarrollar mecanismos que permitan estudiar materiales más complejos y quizás de mayor interés tecnológico.

Los fenómenos de agregación y precipitación en los anteriores cristales son de singular interés, y se producen fácilmente al introducir una cantidad suficiente de impurezas catiónicas divalentes. En particular, el sistema NaCl:Cd es ideal para ser estudiado pues se conocen bastante bien el tipo de fases que tienen lugar. Suzuki determinó, mediante experimentos de difracción de rayos X, la existencia de una nueva fase de estequiometría $6\text{NaCl}-\text{CdCl}_2$, además de otra ya conocida de tipo hexagonal con estequiometría $\text{CdCl}_2-2\text{NaCl}$, en cristales de NaCl dopados con ~ 1 por ciento de Cd (SUZUKI, 1961).

Más recientemente, se ha tratado de caracterizar la fase de Suzuki utilizando diversas técnicas: Termocorrientes iónicas, (FIGUEROA y col., 1978), Espectroscopía Raman (CALLEJA y col., 1980) y Microscopía electrónica (GUERRERO y col., 1980). Sin embargo, no existe hasta ahora un estudio que caracterice inequívocamente las fases que se forman a bajas concentraciones ($\sim 10^2$ ppm) de impureza.

En este trabajo, se han utilizado paralelamente las técnicas de espectroscopía óptica y difracción de rayos X que permiten fácilmente detectar la presencia de fases precipitadas e identificarlas. La técnica indirecta utilizada consiste en introducir durante el crecimiento de los monocristales de NaCl:Cd pequeñas cantidades de Pb, que actuará como "sonda" óptica de las fases precipitadas de Cd. Se ha elegido el Pb dado que presenta un espectro de absorción óptica (PASCUAL y col., 1976) y luminiscencia fotoestimulada (MARCULESCU, 1977) muy sensible al entorno cristalino dentro de la matriz de NaCl.

El espectro de absorción óptica de iones de Pb^{2+} en NaCl consiste en las bandas A, B y C típicas de una configuración S^2 . Nuestro estudio se centra en la región de la banda A que corresponde a la transición parcialmente permitida $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$.

2.— METODOS EXPERIMENTALES

Los monocristales fueron crecidos por el método Czochralski.

Los espectros de absorción óptica han sido obtenidos con un espectrofotómetro Cary 17.

Los espectros de fotoluminiscencia han sido obtenidos en un espectrofluorímetro Jovin—Yvon JY3CS.

La fuente de rayos X utilizada ha sido un equipo Philips, con anticátodo de Cu y filtro de Ni. La obtención de los correspondientes diagramas oscilantes y Weisseberg fue llevada a cabo con una cámara STOE—WEISSEBERG. Con tiempos de exposición, a 40 Kv y 20 mA, de 40 y 70 h. respectivamente. Dos series de diagramas (Osc. y Weiss) fueron llevadas a cabo, la primera de ellas correspondiente a muestras de NaCl:Cd, Pb sin tratar térmicamente y la segunda para muestras sometidas a 150°C durante 72 h. Las dimensiones del cristal utilizado para la difracción fueron de $\sim 1 \times 1 \times 2$ mm.

3.— RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1.— Absorción Óptica

Se han obtenido los espectros de absorción óptica en la región de la banda A (240—300 nm) del Pb para cristales de NaCl:Cd, Pb sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

a) Muestras "recién crecidas"

La Fig. 1 muestra el espectro de absorción para una muestra sin ningún tratamiento térmico tomada a dos temperaturas, 11,5 y 300 K (temperatura ambiente). La figura resalta la ventaja de recoger los espectros a baja temperatura para una mejor identificación de las bandas. En el espectro a 11,5 K, además de la banda A (269 nm) típica del Pb^{2+} se observa una banda adicional correspondiente a una energía más baja (281 nm) cuya intensidad es comparable a la anterior. Como será mostrado posteriormente, este tipo de muestras presentan niveles de difracción de rayos X que permiten la identificación de dos fases: fase de Suzuki ($6NaCl-CdCl_2$) y hexagonal ($2NaCl-CdCl_2$). A mayor temperatura, las bandas aparecen más solapadas, aunque sin perder su estructura y el espectro de su conjunto corrido hacia bajas energías (273 nm la banda A y 286 nm la otra banda).

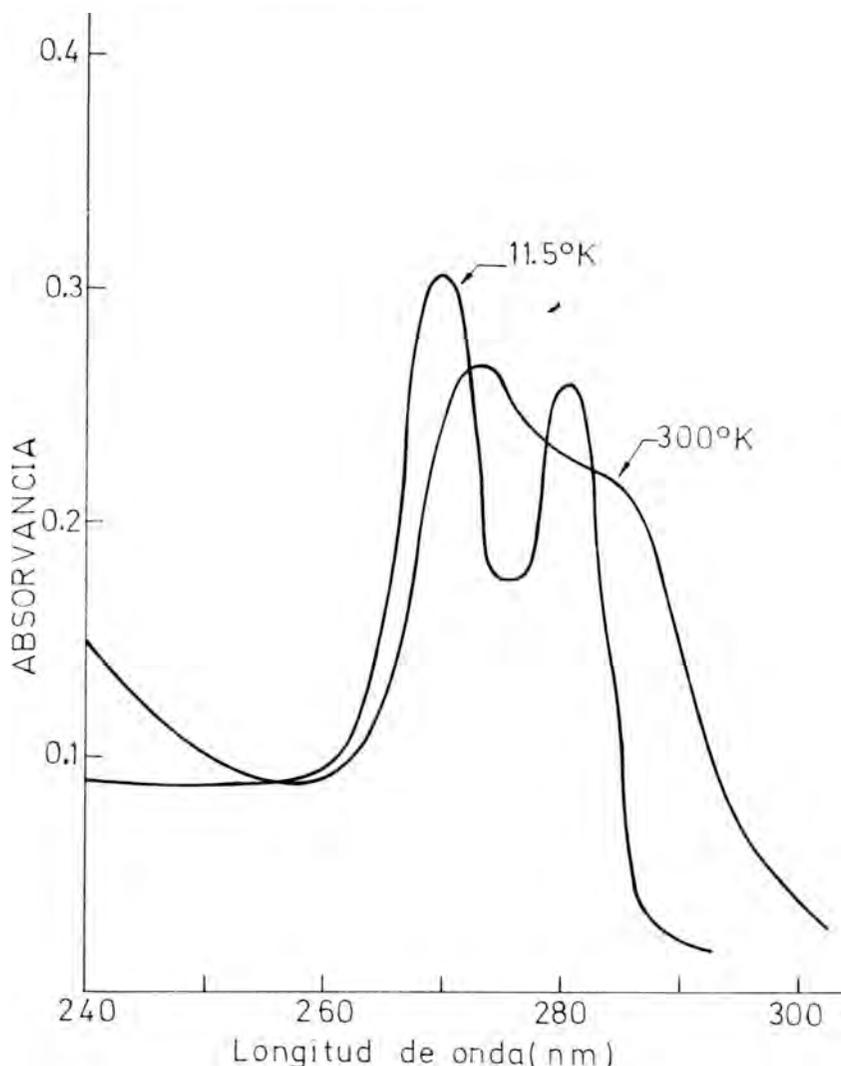


Fig. 1.— Espectro de absorción para muestras de NaCl:Cd:Pb "recién crecidas" a 11.5 K y 300 K.

b) Evolución del espectro con el tiempo de almacenamiento a temperatura ambiente

La evolución, con el tiempo, del espectro de absorción para muestras almacenadas a temperatura ambiente tras un rápido templado desde 450°C, es presentada en la Fig. 2a. Todos los espectros se han realizado a temperatura ambiente.

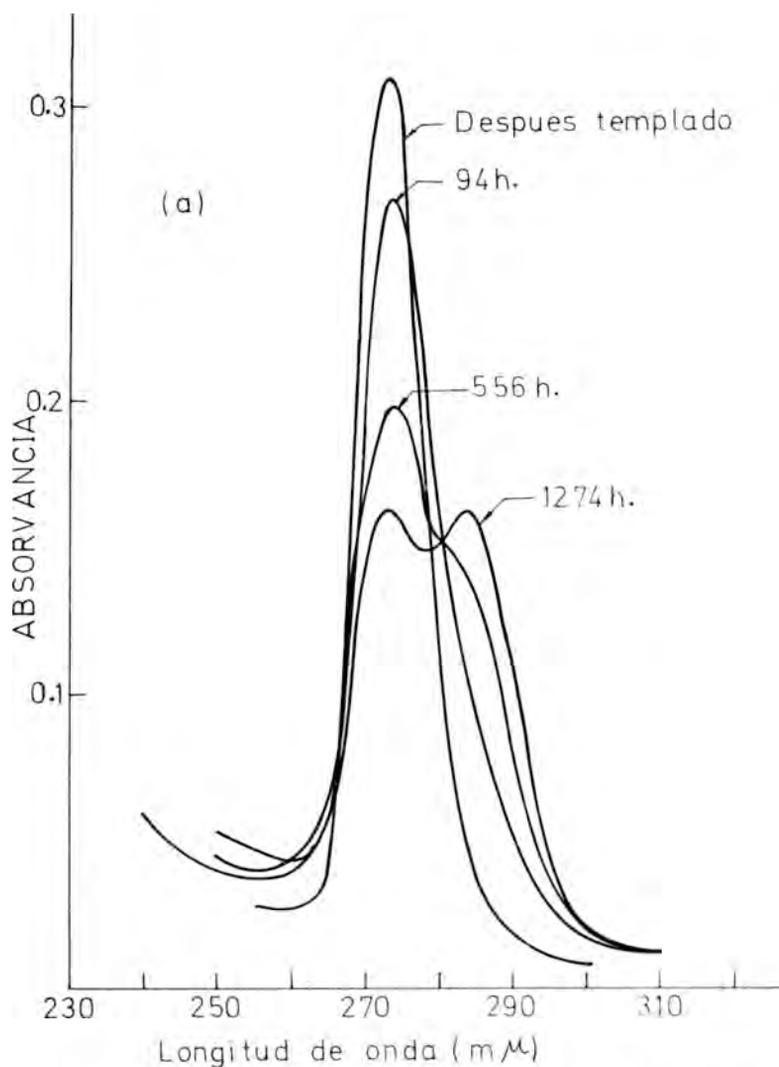


Fig. 2a.— Evolución del espectro de absorción de muestras de NaCl: Cd; Pb con el tiempo de recido. Evolución del espectro a varias temperaturas.

Inmediatamente después del templado el espectro presenta una única banda a 273 nm, típica del Pb^{2+} disuelto en la matriz cristalina (PASCUAL y col., 1976) y por lo tanto insensible a las impurezas mayoritarias de Cd. Conforme transcurre el tiempo se puede notar un descenso en la altura de esta banda en beneficio de otra nueva a 286 nm de forma que a 1.000 horas ambas bandas son comparables en altura. La intensidad de las mismas como

función del tiempo tras el templado se ha representado en la Fig. 2b. Se observa una reconversión de la banda a 273 nm en la banda a 286 nm hasta alcanzarse un estado estacionario para ambas bandas en unas 100 h.

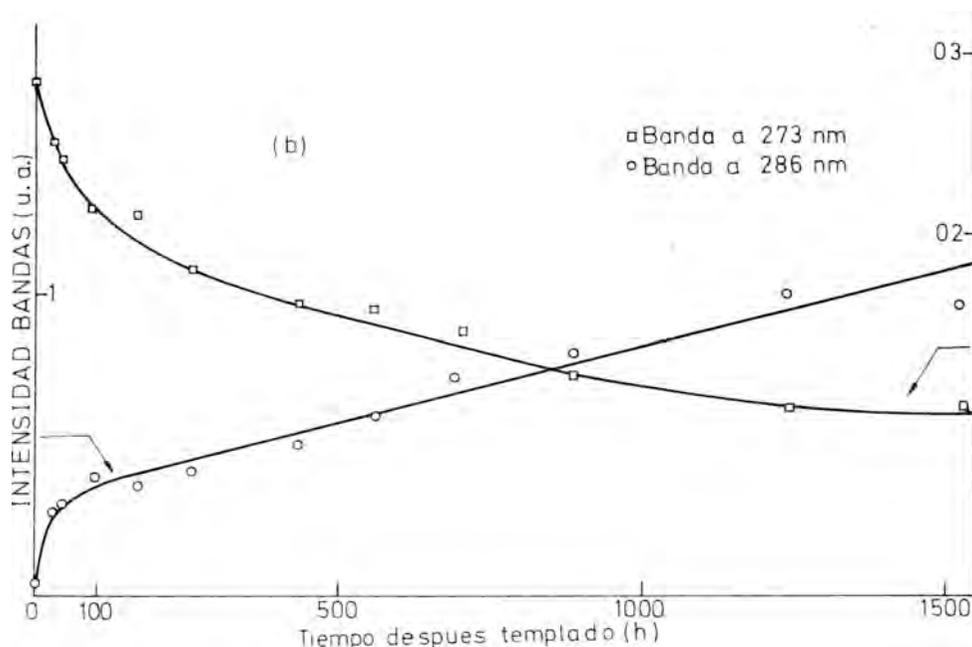


Fig. 2b.— Evolución del espectro de absorción de muestras de NaCl: Cd; Pb con el tiempo de recocido. Cinética de crecimiento de las bandas.

c) Estabilidad térmica de las bandas de absorción

La estabilidad térmica del espectro de absorción en muestras que contienen ambas bandas (286 y 273 nm) se ha representado en la Fig. 3.

El experimento consistía en mantener la muestra durante 10 minutos a una temperatura fija y posteriormente medir a esa misma temperatura. En la Fig. 3a se ha representado la situación para tres temperaturas típicamente diferentes. A 200°C la banda a 286 nm ha desaparecido totalmente, quedando perfectamente limpia la banda A típica del Pb²⁺ disuelto. La Fig. 3b muestra la evolución de ambas bandas para todas las temperaturas obtenidas. Puede observarse como a temperaturas superiores a los 80°C la banda a 286 nm se hace inestable y se redisuelve sólo parcialmente en beneficio de la banda A.

3.2.— Luminiscencia

a) Muestra recién templada

La Fig. 4 muestra el espectro de emisión excitando en la banda A, de una muestra recién templada. La figura muestra las dos típicas emisiones del Pb²⁺ en 310 y 380 nm, asociadas a un doble mínimo en la superficie adiabática de energía (APES) (MARCULESCU,

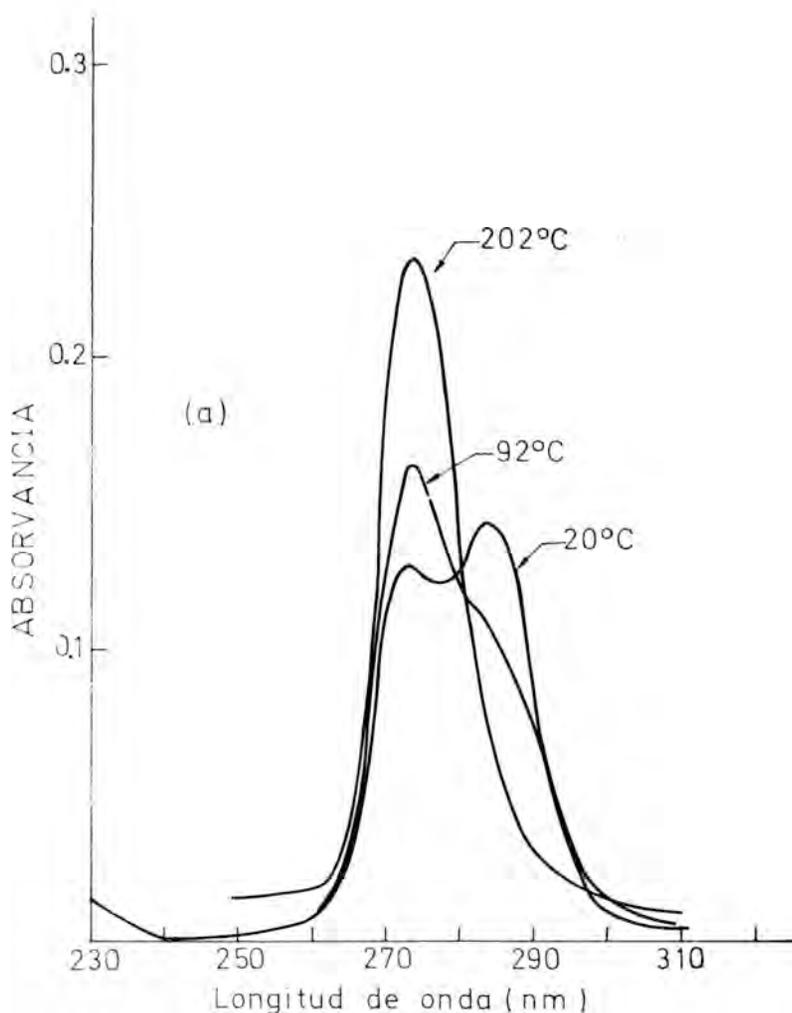


Fig. 3a.— Disolución de las bandas del espectro de absorción con la temperatura de recocido. Evolución del espectro a varias temperaturas.

1977), junto con una débil emisión en 620 nm igualmente observada en NaCl:Pb y de origen incierto.

b) Muestras recocidas

La Fig. 5 muestra la emisión de una muestra recocida a temperatura ambiente durante 480 horas.

Excitando en 284 nm puede observarse una emisión en 620 nm pero ninguna luz es obtenida en la zona 300–450 nm. La excitación en 273 nm produce un espectro similar al de la muestra recién templada en la región 300–450 nm pero la banda en 620 nm se ve aumentada posiblemente por la contaminación de la banda A con la de 286 nm.

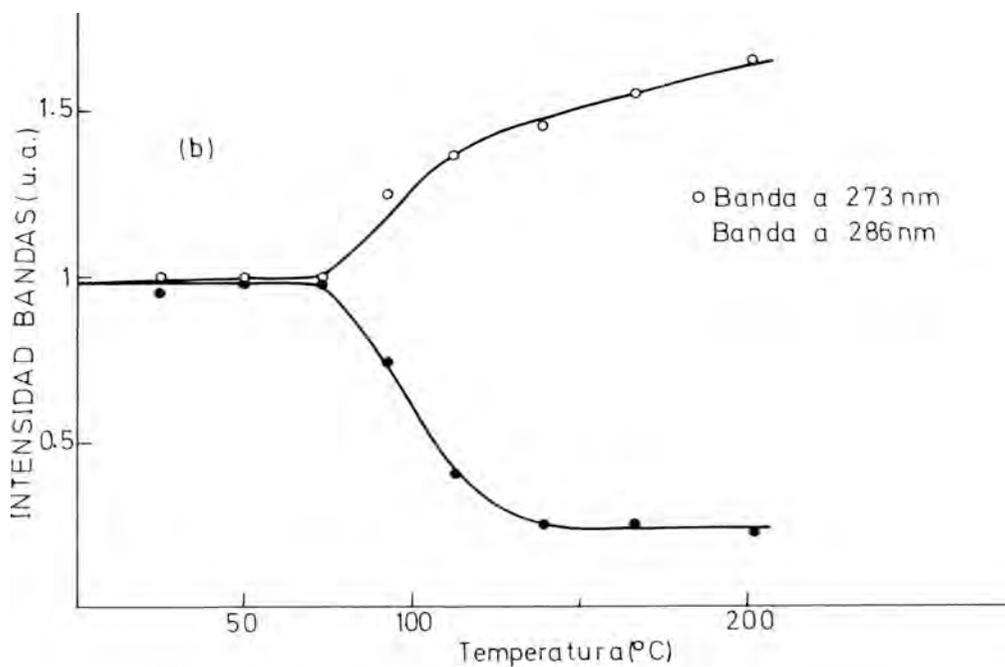


Fig. 3b.— Disolución de las bandas del espectro de absorción con la temperatura de recocida. Cinética de disolución.

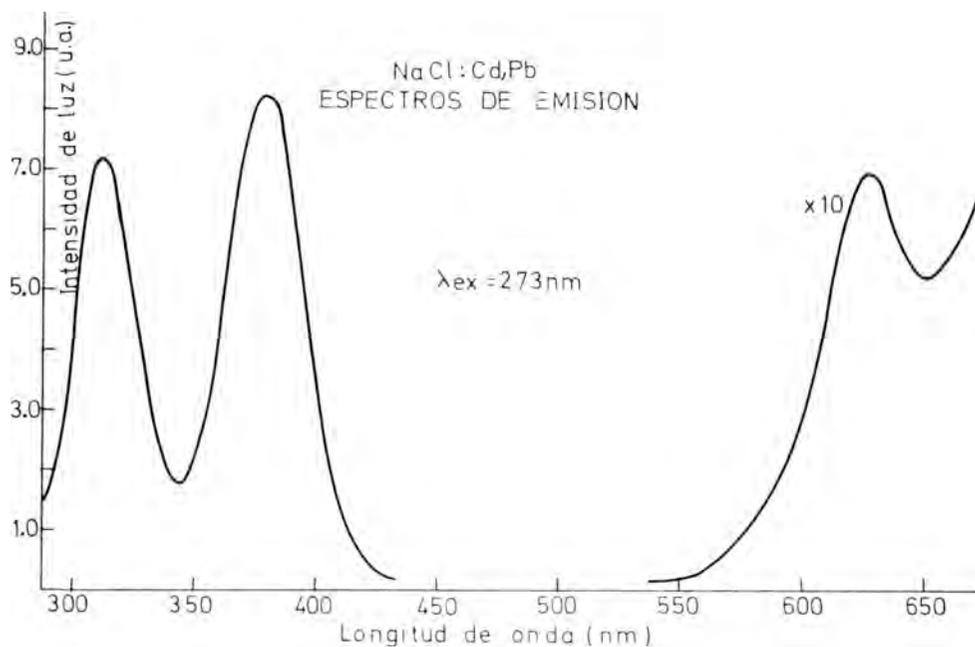


Fig. 4.— Espectro de emisión luminiscente de una muestra de NaCl: Cd, Pb recién templada.

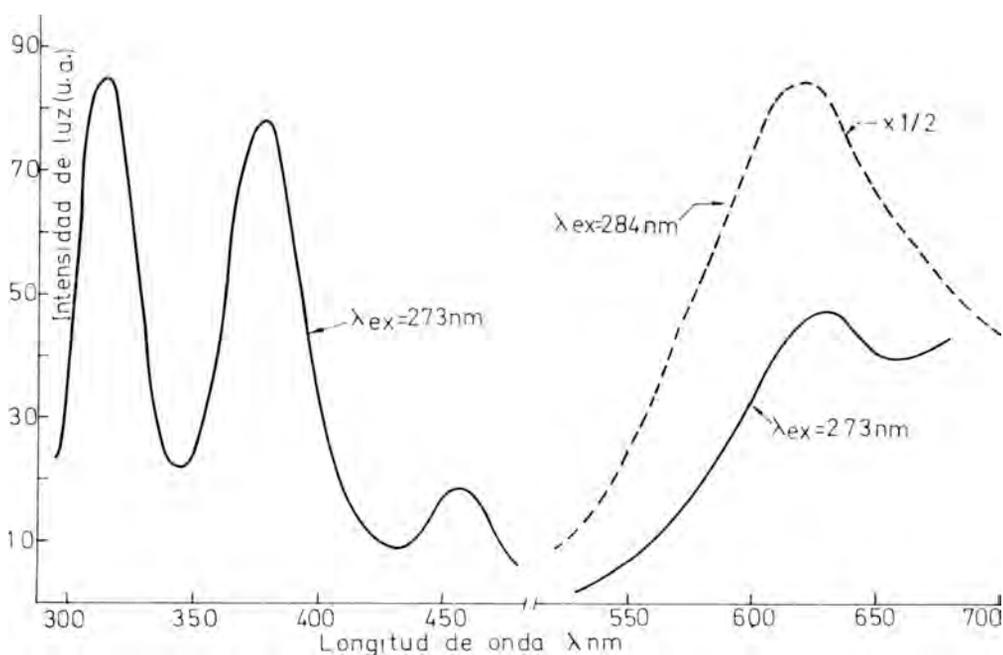


Fig. 5.- Espectro de emisión luminiscente de una muestra de NaCl: Cd; Pb recocida a temperatura ambiente durante 480 h., excitando en las diferentes bandas.

3.3.- Difracción de Rayos X

a) Muestras recién crecidas

El resultado de los diagramas según $\{010\}$ oscilantes y Weisseberg se muestra en la Tabla I. NaCl ultrapuro fue utilizado como standard interno para un borrado de niveles permitiendo así la mejor identificación de los niveles restantes. Tales resultados permitieron la identificación de tres fases en el cristal original: NaCl (a_0 : 5.68 Å), $\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{NaCl}$ (a_0 : 11.25 Å) y una fase hexagonal $2\text{NaCl} \cdot \text{Cl}_2\text{Cd}$ (a_0 : 3.82 Å, c = 17.31 Å).

TABLA I

RESULTADOS DE LOS DIAGRAMAS OSCILANTES Y WEISSEBERG SEGUN $\{010\}$

	Oscilante (Å)	Weisseberg (Å)
NaCl	$a_0 = 5.69$	$a_0 = 5.66$
$\text{CdCl}_2 \cdot 6\text{NaCl}$	$a_0 = 11.23$	$a_0 = 11.27$
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$	$a_0 = 3.80$	$a_0 = 3.82$ $c_0 = 17.31$

b) Muestras tratadas térmicamente

Los resultados obtenidos (Tabla II) para la muestra anterior después de 72 h. de tratamiento térmico a 150°C ponen de manifiesto la eliminación de la fase hexagonal ($2\text{NaCl} \cdot \text{Cl}_2\text{Cd}$), así como pequeñas diferencias en los parámetros de red de las fases NaCl y Suzuki, posiblemente atribuibles a errores de cálculo.

TABLA II

RESULTADOS DE LOS DIAGRAMAS OSCILANTES Y WEISSEMBERG
CORRESPONDIENTES A LA MUESTRA TRATADA TERMICAMENTE

	Oscilante (Å)	Weisseberg (Å)
NaCl	$a_0 = 5.66$	$a_0 = 5.67$
$\text{CdCl}_2 - 6\text{NaCl}$	$a_0 = 11.24$	$a_0 = 11.27$
$\text{CdCl}_2 - 2\text{NaCl}$	—	—

c) Muestras templadas desde 400°C

En este tipo de muestras sólo ha sido posible observar los niveles correspondientes al NaCl, con $a_0 = 5.67$ Å.

4.— DISCUSION

En primer lugar debe destacarse el hecho de que es posible establecer un paralelismo entre los resultados experimentales de espectroscopía óptica y difracción de rayos X para el estudio de fases precipitadas en el sistema NaCl: Cd, Pb. En los cristales templados desde 400°C el espectro de absorción es muy similar al del Pb^{++} libre en NaCl (PASCUAL y col., 1976). Además excitando en esta banda se obtienen dos bandas a 310 y 380 nm características del Pb^{++} disuelto en la matriz (MARCULESCU, 1977). Así mismo, en los diagramas de difracción de rayos X en muestras así tratadas no se observan niveles debidos a fases diferentes de la fase cloruro sódico. Esto obliga a pensar que ambas impurezas, Cd y Pb están disueltas en la matriz, probablemente en forma de dipolos (impureza-vacante) y que además el Pb es ópticamente insensible a la presencia de impurezas de Cd disueltas en la matriz. Tanto en cristales "recién crecidos" como en los envejecidos a temperatura ambiente las propiedades ópticas (absorción y luminiscencia) son sustancialmente distintas de las esperables en un cristal de NaCl:Pb, afectando pues el estado de agregación del Cd a las propiedades ópticas del Pb. La banda de absorción a 286 nm que se forma con el tiempo de almacenamiento presenta una emisión roja muy intensa a 620 nm. Probablemente esta banda debe estar asociada a un centro mixto de Cd y Pb o bien a Pb situado dentro de una fase precipitada a partir de impurezas de Cd. Sin embargo, esta última posibilidad no parece muy probable en nuestro caso, pues deberían ya existir muchos centros mixtos tras un templado y, consecuentemente, se observaría una absorción detectable a 286 nm. Además datos de agregación en el sistema NaCl: Cd (CAPELLETTI, 1968) indican que los dipolos de Cd decaen mucho más rápidamente que evoluciona la formación de la banda a 286 nm.

Debemos pues asociar la absorción a 286 nm y su emisión a 620 nm a Pb situación dentro de alguna fase precipitada de NaCl: Cd. En un cristal de NaCl: Cd, Pb "recién crecido" los diagramas de difracción revelan la presencia de una fase muy intensa (fase exagonal $2\text{NaCl} \cdot \text{Cd}$) y muy débilmente los niveles correspondientes a la fase $6\text{NaCl} \cdot \text{Cd}$ (fase de Suzuki). A 150°C han desaparecido tanto de banda de absorción a 286 nm como los niveles correspondientes a la fase hexagonal, debemos pues concluir que las bandas de absorción a 286 nm y emisión a 620 nm, son debidas a Pb situado dentro de la fase hexagonal $2\text{NaCl} \cdot \text{Cd}$.

Se abre pues un nuevo camino para estudiar fases precipitadas, el cual debe ser espe-

cialmente útil y rápido a bajas concentraciones de impureza precipitante donde las técnicas usuales (microscopía electrónica, etc.) empiezan a presentar problemas de detección.

5.- BIBLIOGRAFIA

- CALLEJA, J.M., RUIZ, A., FLORES, F., VELASCO, V.R. y LILLEY, E., (1980).— Characterization of the Suzuki phase in Doped Alkali Halides by Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 1367.
- CAPELLETI, R. y DE BENEDETTI, E., (1968).— Aggregation of divalent impurities in sodium chloride doped with Cadmium. *Phys. Rev.* **165**, n.º 3, 981–985.
- FIGUEROA, D., LAREDO, E. y PUMA, M., (1978).— Superstructure observations in NaCl: Cd²⁺ by ITC experiments. *Sol. Stat. Comm.* **25**, 509.
- GUERRERO, A.L., BUTLER, E.P. and PRATT, P.L., (1980).— The Suzuki phase in NaCl: Cd²⁺ and NaCl: Mg²⁺. *J. de Phys.* **C6**, 41.
- MARCULESCU, L., (1977).— Luminescence of lead-activated sodium chloride. *Phys. Stat. Sol. (b)* **80**, 265.
- PASCUAL, J.L., CABRERA, J.M. y AGULLO-LOPEZ, F., (1976).— Absorption spectra of NaCl: Pb²⁺ at the A band region. *Sol. Stat. Comm.* **19**, 917.
- SUZUKI, K., (1961).— X-Ray studies on Precipitation of Metastable Centres in Mixed Crystals NaCl–CdCl₂. *J. Phys. Soc. Jap.* **16**, 1.

LUMINISCENCIA DE LA DOLOMITA IRRADIADA A 20 K

Por

T. Calderón; R. Torres; R. Coy-Yll

Dpto. de Geología, Universidad de Sevilla

RESUMEN

Se presenta en este trabajo la termoluminiscencia (20–350 K) y radioluminiscencia (20–300 K) para muestras de dolomita procedentes de Eugui (Navarra). Los resultados de TL muestran la existencia de seis picos a 26, 48, 63, 158, 168 y 300 K. El espectro de emisión para los picos de TL está compuesto por bandas a 250, 280, 310, 380 y 430 nm.

Los espectros de RL en el rango de temperatura estudiado muestran bandas de emisión idénticas a las observadas en TL.

A la vista de estos resultados, se sugiere que la luminiscencia a baja temperatura de la dolomita podría ser interpretada en términos análogos a los correspondientes a la calcita.

ABSTRACT

Thermo (20–350 K) and X-ray induced luminescence of dolomite from Eugui (Navarra) are investigated in this study. Thermoluminescence spectra after X-ray irradiation show peaks at 26, 48, 63, 158, 168 and 300 K. Emission spectrum of TL peaks are composed of bands at 250, 280, 310, 380 and 430 nm.

RL spectrum are similar to that observed for TL emission spectrum.

It is suggested that luminescence of dolomite could be interpreted in similar way to that of calcite.

1.— INTRODUCCION

El estudio de las propiedades luminiscentes de la dolomita ha sido motivo de atención por parte de numerosos investigadores (LEWIS, 1956; MEDLIN, 1963; SIEGEL, 1963; MAKSENKOV y col., 1968; GRAVES y col., 1972; BHATTACHARYA y col., 1976; NAMBI y col., 1978) tal y como muestra la Tabla I, si bien, la mayoría de los trabajos hacen especial incapié en los procesos luminiscentes de alta temperatura. Los correspondientes espectros de emisión atribuidos a los diferentes picos de TL muestran la presencia de bandas a: 390, 610, 640, 660 y 680 nm (MEDLIN, 1963); 575 y 625 nm (GRAVES y col. 1972) 635 nm (NAMBI y col., 1978). La banda a 620 nm ha sido atribuida a la transición $^4G \rightarrow ^6S$ del ión Mn^{2+} .

Los estudios de TL de baja temperatura (MEDLIN, 1963; GRAVES y col., 1972) citan la presencia de picos a 140, 160 y 263 K. Hay que hacer notar aquí, que en ningún caso se aportan los espectros de emisión correspondientes a los picos de TL de baja, ni se sobrepasa, por el límite inferior, la temperatura del nitrógeno líquido (LNT).

TABLA I
RESUMEN BIBLIOGRAFICO REFERENTE A LA TL DE LA DOLOMITA

Autor	T (-K) exitac.	Fuente	Temperatura (K) de los picos de TL			
LEWIS* (1956)	ambiente	r- γ	393	510	585	
MEDLIN [●] (1963)	77	r- γ	140	330	380	500 600 660
MEDLIN [●] (1968)	—	r- γ			383	500 600 650
SIEGEL* (1963)	—	r- γ			390	510 543 563 590
GRAVES Y ROBERTS [○] (1972)	77	r- γ	160	263		
BHATTACHARYA* et al. (1976)	—	r- γ			393	513 593
NAMBI Y MITRA [○] (1978)	—	r- γ			373	503 553 603
Presente Trabajo [○] (1981)		r- γ	300	325	360	440 510 580

- * Dolomía, Dolomía caliza
- Dolomita sintética
- Dolomita natural

El objetivo del presente trabajo se centra en el estudio de las propiedades luminiscentes (TL y RL) para muestras de dolomita irradiadas a 20 K, ampliando de esta forma el límite inferior de estudio existente hasta el momento, así como la obtención de las emisiones correspondientes a los picos de TL observados. En base a dichos resultados se discute la posibilidad de elegir un modelo de comportamiento que explique la luminiscencia de la dolomita a baja temperatura.

2.- MATERIAL Y METODOS EXPERIMENTALES

Las muestras objeto de estudio corresponden a una dolomita procedente del yacimiento de Eugui (Navarra). La caracterización de la misma fue llevada a cabo mediante A.A. (Tabla II) y difracción de rayos X, método de polvo (Tabla III).

TABLA II
ANALISIS PORCENTUAL DE LA DOLOMITA PROCEDENTE DE EUGUI (Navarra)

CO ₂	47.99	PbO	—
CaO	28.55	ZnO	—
MgO	21.66	CuO	—
FeO	1.71	SiO ₂	—
MnO	0.09		
Número de iones en base a 6 O_x			
C	2.01166	Pb	—
Ca	0.93921	Zn	—
Mg	0.99121	Cu	—
Fe	0.04390	SiO ₂	—
Mn	0.00234		

TABLA III
PARAMETROS DE RED DE LA DOLOMITA DE EUGUI

$a_0 = 4.795 \text{ \AA}$	SD = 0.001
$c_0 = 15.964 \text{ \AA}$	SD = 0.006
$V = 317.8 \text{ \AA}^3$	SD = 0.3

El equipo experimental utilizado en este trabajo ha sido descrito por CALDERON y col. (1981).

3.- RESULTADOS

Anteriores trabajos sobre este tema no parecen estar de acuerdo en cuanto al número y posición de los picos de TL obtenidos para muestras de dolomita irradiadas a baja temperatura (LNT). Así, MEDLIN (1963) observa un solo pico a 140 K, en el rango de temperatura LNT-30 K; GRAVES y col. (1972), encuentran dos picos de TL a 160 y 263 K en el mismo rango de temperatura.

Como ha sido puesto de manifiesto (AGUILAR, 1978), los espectros de TL y RL pueden ser muy similares. Estos resultados son importantes a la hora de interpretar el mecanismo responsable de la luminiscencia en sólidos. Teniendo en cuenta estas premisas, hemos dividido nuestro trabajo en dos apartados:

- a) Termoluminiscencia de muestras de dolomita irradiadas a 20 K.
- b) Radioluminiscencia de dolomita en un rango de temperatura comprendido entre 20 y 300 K.

3.a.— Termoluminiscencia de muestras de dolomia irradiada a 20 K

La Figura 1 muestra el espectro de TL de una dolomia irradiada 4 horas a 20 K. Este espectro ha sido obtenido a través de un monocromador que selecciona la longitud de onda de 375 nm, con una resolución de 20 nm. Con objeto de aumentar la sensibilidad, se obtuvo otro espectro de TL con luz integrada. En ambos casos los resultados fueron similares.

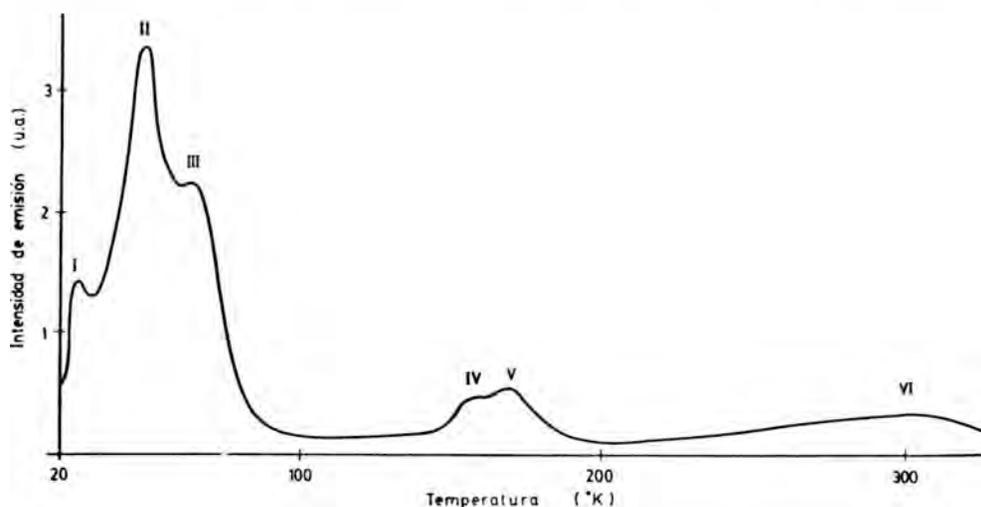


Fig. 1.— Espectro de TL de la dolomita irradiada a 20 K.

Como se observa en la Figura 1, el espectro de TL está compuesto por seis picos a 26, 48, 63, 158, 168 y 300 K (que llamaremos pico I, II, III, IV, V y VI, respectivamente). El pico IV (158 K) estaría de acuerdo con el citado por GRAVES y col. (1972) a 160 K. Los picos I, II y III no han sido citados anteriormente en la bibliografía.

Los espectros de emisión para los picos I, II y III son idénticos y se muestran en la Figura 2. Cinco bandas a 250, 280, 310, 380 y 430 nm han sido detectadas para estos picos.

La emisión para los picos IV, V y VI es demasiado débil para ser detectada.

3.b.— Radioluminiscencia

Con objeto de comprobar si, de acuerdo con la calcita (CALDERON, 1980) y haluros alcalinos (AGUILAR, 1978), las bandas de emisión de los picos de TL son las mismas que las de RL y si el mismo proceso puede ser responsable de la luminiscencia, hemos obtenido el

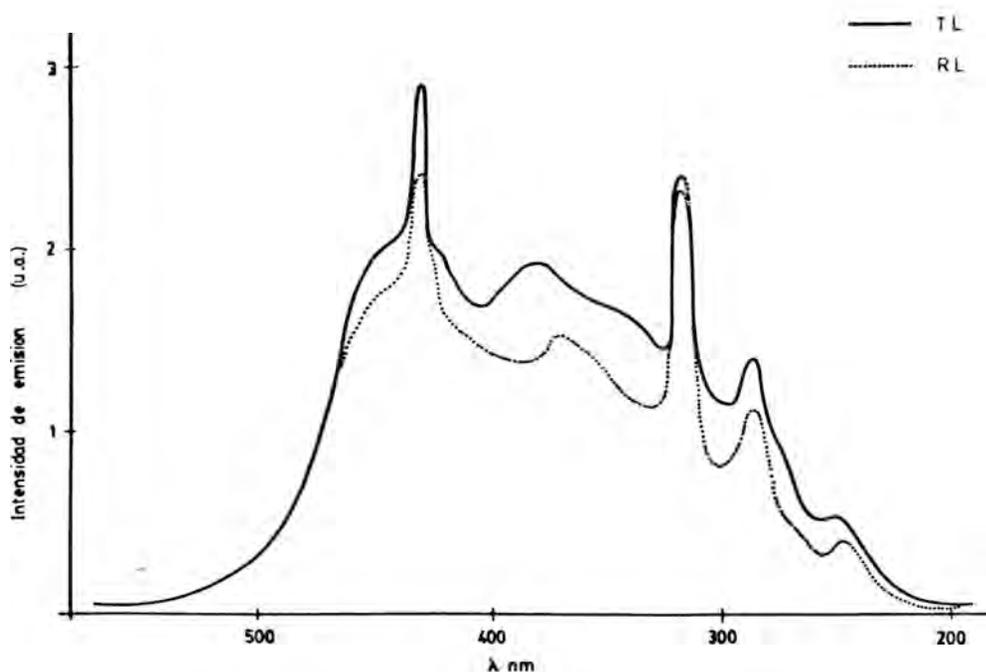


Fig. 2.— Espectro de emisión para los picos I, II y III, y espectro de RL.

espectro de emisión durante irradiación en el mismo rango de temperatura que el correspondiente espectro de TL. Como se observa en la Fig. 2, ambos espectros son idénticos.

4.— DISCUSION

Como se ha comentado anteriormente, existe en la actualidad un gran vacío de información acerca de la TL y RL de la dolomita a baja temperatura. Los estudios efectuados en el rango de temperatura LNT-300 K no ponen de manifiesto ningún mecanismo para explicar el comportamiento luminescente de este compuesto en el rango de temperatura estudiado, pero nuestros resultados que son similares a los obtenidos con otros carbonatos (CALDERON, 1980; CALDERON y col., 1981) pueden ser interpretados en forma similar; esto es, sabemos que cuando un cristal de calcita es irradiado, se producen electrones y huecos como CO_3^{-3} y CO_3^- , respectivamente (SERWAY y col., 1967; MARSHALL y col., 1968), entonces y dada la analogía estructural existente entre los términos calcita-dolomita, es plausible pensar que en los cristales de dolomita los electrones y huecos estén asociados al ión carbonato. Si el centro CO_3^- es móvil a temperaturas más bajas que el CO_3^{-3} , como sucede en la calcita (CUNNINGHAM, 1971), entonces el primer pico de TL (26 K) estaría asociado a difusión de centros CO_3^- formados por radiación X; los picos II, III, IV y V, serían debidos a centros CO_3^- con distinta simetría o atrapados en diferentes impurezas. Finalmente los picos detectados cerca de temperatura ambiente habría que relacionarlos con centros del tipo CO_3^{-3} .

El mecanismo de emisión de los picos I-VI sería debido probablemente a recombinaciones $\text{CO}_3^{-3} + \text{CO}_3^-$ (electrón-hueco) donde sería posible observar una emisión intrínseca

(relajamiento interno del ión carbonato) más la emisión de la impureza (posiblemente vía "tunneling"). Independientemente que la emisión intrínseca esté térmicamente extinguida, como sucede con la banda de 380 nm, la emisión de la impureza debe ser observada. El hecho de que la banda hacia 380 nm (observada en la zona 380–400 nm en la calcita) no pueda ser atribuida a ninguna de las impurezas presentes en la muestra y su comportamiento sea análogo al encontrado por CALDERON (1980) en otros carbonatos para la emisión intrínseca, nos induce a proponer esta emisión como intrínseca, nos induce a proponer esta emisión como intrínseca de este compuesto.

Estudios de E.P.R. en curso sobre centros de color en dolomitas podrán en el futuro aportar nuevos criterios en la elección de modelos para interpretación de la luminiscencia de este tipo de compuestos.

5.— CONCLUSIONES

- 1.— El espectro de TL para muestras de dolomita de Eugui (Navarra), irradiada a 20 K, está compuesto (en el rango de temperatura 20–350 K) de seis picos a 26, 48, 63, 158, 168 y 300 K.
- 2.— El espectro de emisión para los picos I, II y III, está compuesto por bandas a 250, 280, 310, 380 y 430 nm. La emisión por los picos IV, V y VI, no ha podido ser analizada dado su bajo nivel de intensidad de emisión.
- 3.— Los espectros de emisión de RL y TL son idénticos para el rango de temperatura estudiado.
- 4.— Se sugiere en analogía a lo ya expuesto para la TL y RL de la calcita (CALDERON, 1980) que: el pico de TL a 26 K sea relacionado con la difusión de centros CO_3^- , los picos a 48, 63, 158 y 168 con centros CO_3^- con distinta simetría o estabilizados en diferentes impurezas; y los picos próximos a temperatura ambiente con centros CO_3^{3-} .

BIBLIOGRAFIA

- AGUILAR, M.; JAQUE, F.; CABRERA, J.M. (1978).— On the influence of coloration on the intrinsic luminescence of NaCl. *Jour. Stat. Sol.*, 17, 217–223.
- BHATTACHARYA, A.K.; RAO, C.N.; KAUL, I.J. (1976).— Thermoluminescence characteristics, correlation and depositional environment of the Vempalla dolomite (Algonkian) in parts of Andhra Pradesh, India. *Modern. Geol.*, 5, 237–254.
- CALDERON, T. (1980).— Propiedades luminiscentes (Termoluminiscencia y Radioluminiscencia) del CaCO_3 mineral: Calcita y aragonito. Tesis Doctoral. Univ. de Sevilla.
- CALDERON, T.; de la HERA, M.F.; AGUILAR, M.; JAQUE, F.; COY-YLL, R. (1981).— Luminiscencia en el aragonito de Minglanilla (Cuenca). *Soc. Esp. de Mineralogía*, 2, 53–65.
- CUNNINGHAM, J. (1971).— Luminescence from calcite single crystals irradiated at 4.2 K. *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 3, 467–481.

- GRAVES, W.E.; ROBERTS, H.H. (1972).— Thermoluminescence spectral shifts of some naturally occurring calcium carbonates. *Chem. Geol.*, *9*, 249–256.
- LEWIS, D.R. (1956).— The thermoluminescence of dolomite and calcite. *Journ. Phys. Chem.*, *60*, 698–701.
- MAKSENKOV, V.G.; HUKYKOVA, A.A. (1968).— Thermoluminescent studies of dolomite from Kaali meteorite craters. *Meteoritika.*, *28*, 51–53.
- MARSHALL, S.A.; McMILLAN, J.A.; SERWAY, R.A. (1968).— Electron spin resonance absorption spectrum of Y^{3+} stabilized CO_3^{2-} molecule-ion in single-crystal calcite. *Jour. Chem.*, *48*, 5131–5137.
- MEDLIN, W.L. (1963).— Emission centers in thermoluminescent calcite, dolomite, magnesite, aragonite and anhydrite. *Jour. Optic. Soc. Amer.*, *53*, 1276–1285.
- NAMBI, K.S.V.; MITRA, S. (1978).— Thermoluminescence investigations of old carbonate sedimentary rocks. *N.Jb. Miner. Abh.*, *133*, 210–226.
- SERWAY, R.A.; MARSHALL, S.A. (1967).— Electron spin resonance absorption spectra of CO_3^{2-} and CO_3^{3-} molecule-ions in irradiated single-crystal calcite. *Jour. Chem. Phys.*, *46*, 1949–1952.

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS PROCESOS DE TURMALINIZACION

Por

G. Ruiz de Almodovar⁽¹⁾, E. Galán⁽²⁾ y F.J. Valle⁽³⁾

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias
Universidad. Granada.

(2) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias
Universidad. Zaragoza.

(3) Instituto de Cerámica y Vidrio. C.S.I.C.
Arganda del Rey. Madrid.

RESUMEN

En los esquistos encajantes de los filones neumatolíticos y/o hidrotermales de cuarzo, wolframita y sulfuros de Oliva de la Frontera (Badajoz) se presentan fenómenos metasomáticos de turmalinización y moscovitización. Ambos procesos se produjeron simultáneamente por la acción de un fluido neumatolítico que aportó fundamentalmente B y F, produjo una redistribución de Al, Ti, Ca, Na y K en la roca de caja y movilizó Mg, Fe y Si fuera del sistema, los cuales posteriormente participaron en procesos metasomáticos hidrotermales, tales como cloritización, silicificación, ferritización, etc.

La turmalina formada puede considerarse como una dravita ferrífera, deficiente en boro y alcalinos y libre de litio.

ABSTRACT

Tourmalinization and muscovitization phenomena occurred at the same time in the host-rock (schists) of quartz-wolframite veins at Oliva de la Frontera (SW Spain). These metasomatism transformations of the wall-rock by the action of a pneumatolytic fluid involved addition of B and F, isochemical modification of Al, Ti, Ca, Na and K, and subtraction of Fe, Si and Mg, which later took part in hydrothermal metasomatism processes, such as chloritization, silification, hematization, etc.

Tourmaline is a Alkali-defective Fe-dravite. Li-free and with a significant deficiency of boron.

1.- INTRODUCCION

En los yacimientos de origen neumatolítico-hidrotermales de Sn-W del Macizo Ibérico que encajan en series pelíticas son típicos los procesos de turmalinización (THADEU, 1973), llegándose a formar verdaderas turmalinitas constituidas en su casi totalidad por turmalina. Estas rocas suelen ser sólo citadas, o a lo sumo discretamente estudiadas, cuando normalmente el objeto del trabajo se centra en la mineralización metálica.

La turmalinización es un proceso metasomático complejo que se produce por la interacción de fluidos ricos en boro con las rocas encajantes, en las cuales se provoca la migración de ciertos elementos que dan lugar a su vez a otros tipos de transformaciones

metasomáticas, como moscovitización, silicificación, hematización, etc. (CHAURIS, 1965; NEMEC, 1975; RUIZ DE ALMODOVAR, en prensa).

En relación con el conjunto de procesos que dan lugar a las mineralizaciones de Sn-W-Mo, SHCHERBA (1968) incluye una facies de cuarzo-turmalina (hematites) como última fase de greisen. Así mismo STEMPROK (1978) sitúa la turmalinización en el último estadio de la fase neumatolítica.

Este trabajo está dedicado al estudio del proceso de turmalinización que acompaña a unas mineralizaciones de wolframio y sulfuros del suroeste de Badajoz.

2.- SITUACION Y DESCRIPCION DE LAS MINERALIZACIONES

En las proximidades de Oliva de la Frontera y Zahinos (Badajoz) afloran mineralizaciones de wolframio y sulfuros (calcopirita, piritita, bismutinita, molibdenita, tetraedrita, etc.) ligadas a filones de cuarzo. El campo filoniano está situado en el flanco sur del anticlinorio de Olivenza-Monesterio (Ossa-Morena) y está formado por un conjunto de filones que se alinean según las directrices hercínicas, con una longitud aproximada de diez kilómetros (Fig. 1).

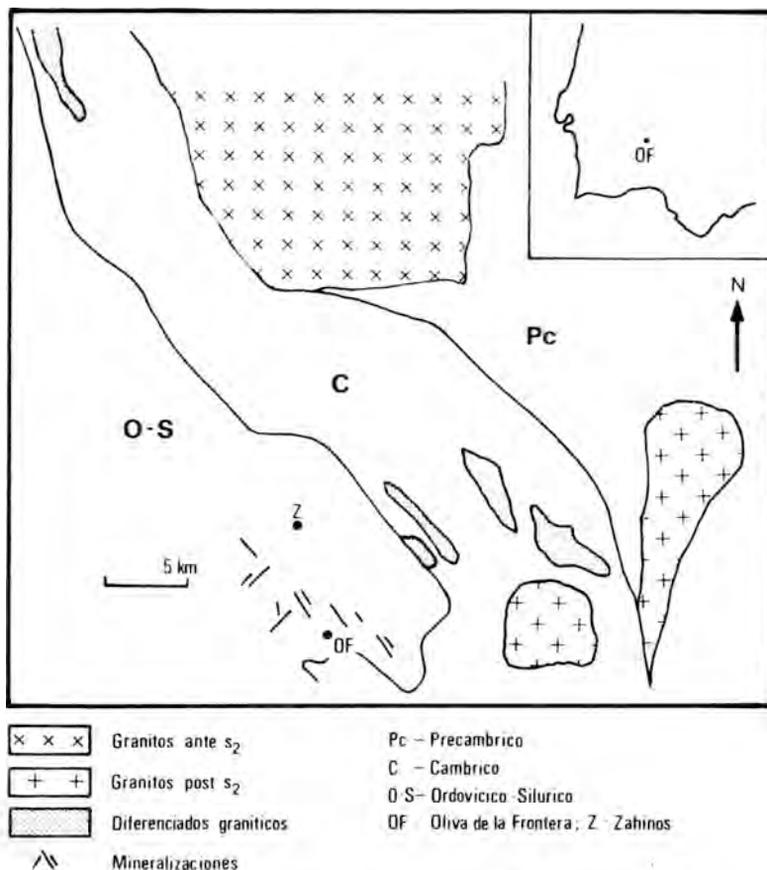


Fig. 1.- Esquema geológico y localización de las mineralizaciones.

Las rocas encajantes son esquistos verdosos, con bandeados milimétricos de lechos ricos en cuarzo y de otros ricos en moscovita y clorita, atribuibles al Ordovícico inferior o Cámbrico superior.

El origen de las mineralizaciones debe estar en conexión con rocas graníticas no aflorantes, cuya disposición y naturaleza deben ser similares a las de los diferenciados graníticos que afloran al noreste del campo filoniano (RUIZ DE ALMODOVAR, en prensa).

Los filones de cuarzo con mineralizaciones metálicas son de dos tipos: filones capas y filones oblicuos a la esquistosidad principal (S_1). La potencia varía desde el centímetro hasta los 2 m., pudiendo tener hasta 200 m. de corrida.

Las mineralizaciones metálicas se encuentran en bolsadas dentro de los filones, en los contactos entre el filón y la roca de caja, o diseminadas en las rocas encajantes.

Las turmalinitas están situadas en las salbandas de los filones de cuarzo con disminución gradual del contenido en turmalina al aumentar la distancia al filón (Fig. 2). El espesor de esta turmalinización es variable e independiente de la potencia del filón. Bordeando a estas zonas turmalinizadas hay esquistos blanquecinos moscovitizados. Los pequeños cristales

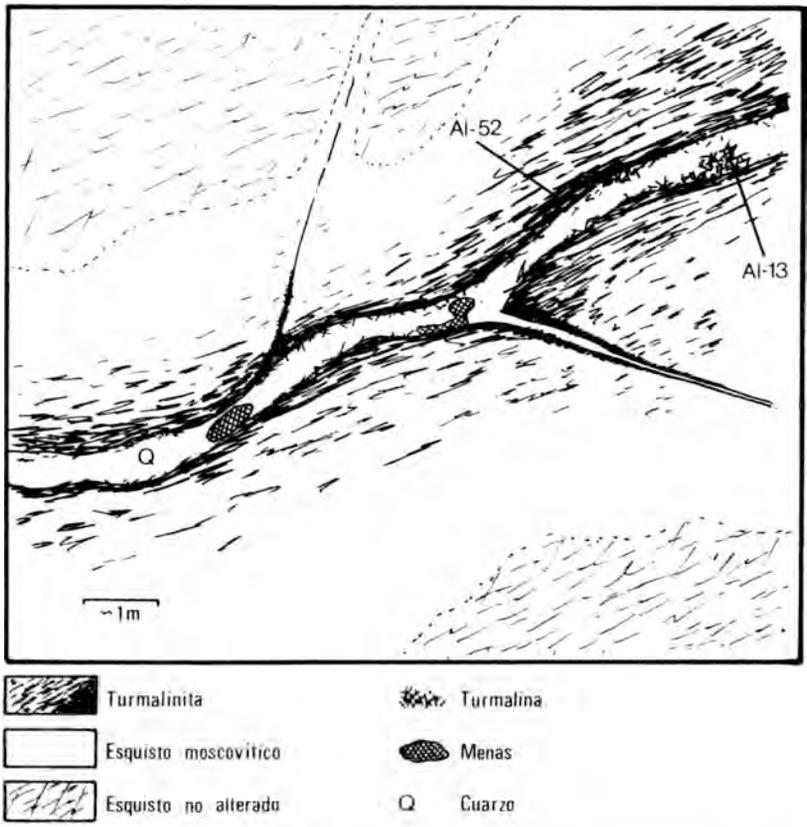


Fig. 2.— Esquema de zona turmalinizada. Localización de las muestras de turmalina.

les de turmalina (< 0,5 cm.) se disponen aproximadamente paralelos a la esquistosidad S_1 , pero sin estar afectados por ella. La abundancia de turmalina en los lechos micáceos, por lo que la roca de caja turmalinizada sigue conservando el bandeo milimétrico original.

En la mayoría de los casos, los prismas de turmalina no son observables a simple vista, pero en el interior de los filones se han encontrado cristales de hasta cinco centímetros, debido a que su cristalización tuvo lugar en espacios libres, que posteriormente fueron rellenados por el cuarzo y las diferentes menas.

Para el presente estudio se ha muestreado una turmalinita (muestra AI-52) situada en la salbanda de un filón y además se ha tomado una turmalina procedente del interior de un filón de cuarzo (muestra AI-13) (Fig. 2). Ambos materiales presentaban impurezas de cuarzo y óxidos de hierro, y han sido concentrados y purificados mediante molienda, líquidos densos y separación magnética, antes de proceder a su análisis químico y difractométrico.

Por otra parte, y para el estudio geoquímico del proceso de turmalinización, se muestreó la roca encajante regional y la transformada (moscovitizada y turmalinizada).

3.— DESCRIPCION Y CARACTERIZACION DE LA TURMALINA

La turmalina masiva presenta color negro, pero en prismas individualizados son cristales de color pardo-verdoso translúcidos.

Al *microscopio* (Figs. 3 y 4) se observa una zonación puesta de manifiesto por el pleocroismo que va de verde azulado, hacia el centro, a verde pardo, en los bordes (ω) y rosa claro a incoloro (ϵ).

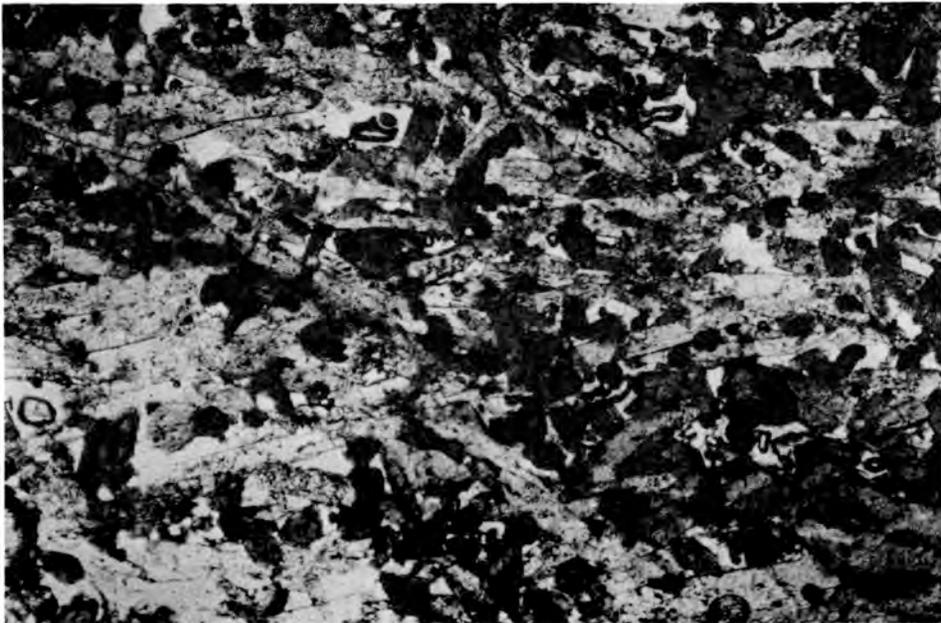


Fig. 3.— Aspecto de la turmalinita (Muestra AI-52) al microscopio 35x. P || A.



Fig. 4.— Cristales de turmalina (Muestra Al-13) en los que se observan la zonación. 35x. P || A.

La birrefringencia (medida con un compensador Berek de Leitz) es de $0,033 \pm 0,003$, siendo algo inferior en las zonas con pleocroísmo para ω de verde azulado.

Los índices de refracción medidos con líquidos Cargille (los cuales fueron comprobados con un microrrefractómetro Leitz), dieron los siguientes resultados:

$$\omega = 1.665 \pm 0.002$$

$$\epsilon = 1.633 \pm 0.002$$

El *análisis difractométrico* realizado sobre muestras de polvo desorientado en un difractómetro Philips PW 1010 con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ filtro de Ni y velocidad de exploración de $0,5^\circ/\text{minuto}$, caracterizó a ambos minerales como turmalinas mineralógicamente puras (Tabla I).

Las *constantes* de la celda unidad determinadas a partir de los difractogramas de polvo son los siguientes:

$$a_0 = 15.956, c_0 = 7.192 \text{ para Al-13 y } a_0 = 15.964 \text{ y } c_0 = 7.191 \text{ para Al-52.}$$

Dada la complejidad química que estos minerales suelen presentar, los *análisis químicos* se realizaron tras conocer previamente su composición cualitativa mediante un estudio por espectrografía de emisión y considerando además la existencia de fluor, no identificado por esta técnica.

El estudio cualitativo se realizó con un espectrógrafo Hilger, modelo E-478 de gran

TABLA I
 DATOS DE DIFRACCION DE R-X PARA LAS TURMALINAS AI-13 Y AI-52, COMPARADOS CON LOS DE UNA DRAVITA
 (FICHA 14-77 DE JCPDS)

	AI-13		AI-52		Dravita (14-77, JCPDS)			AI-13		AI-52		Dravita (14-77, JCPDS)			
	dÅ	I/I.	dÅ	I/I.	dÅ	I/I.	hkl	dÅ	I/I.	dÅ	I/I.	dÅ	I/I.	hkl	
1	6.39	60	6.39	55	6.38	30	101	37	—	—	—	—	1.742	6	024
2	5.00	20	4.98	25	4.98	25	021	38	—	—	—	—	1.729	4	532
3	4.61	15	4.61	15	4.60	18	300	39	—	—	—	—	1.715	2	541
4	4.23	55	4.23	50	4.22	65	211	40	—	—	—	—	1.690	2	262
5	3.99	60	3.98	90	3.99	85	220	41	1.666	18	1.659	20	1.660	25	603
6	3.48	100	3.48	100	3.48	60	012	42	1.645	16	1.645	15	1.641	16	271
7	3.38	10	3.38	10	3.38	16	131	43	1596	20	1.595	20	1.592	20	550
8	—	—	—	—	3.11	6	401	44	—	—	—	—	1.586	<1	452
9	3.02	14	3.02	15	3.01	12	410	45	—	—	—	—	1.575	<1	811
10	2.962	90	2.966	90	2.961	85	122	46	—	—	—	—	1.565	<1	324
11	2.900	10	2.900	10	2.897	10	321	47	—	—	—	—	1.5456	6	461
12	—	—	—	—	2.656	<1	330	48	—	—	—	—	1.5326	8	900
13	—	—	—	—	2.622	8	312	49	—	—	—	—	1.5262	8	722
14	2.581	85	2.583	90	2.576	100	042	50	1.507	20	1.507	20	1.5056	16	820
15	—	—	—	—	2.490	2	042	51	—	—	—	—	1.4807	4	244
16	—	—	—	—	2.451	2	241	52	1.465	17	1.454	20	1.4555	20	514
17	2.397	18	2.400	15	2.396	20	003	53	—	—	—	—	1.4485	12	642
18	2.379	18	2.382	20	2.376	20	232	54	1.431	10	—	—	1.4318	8	015
19	2.347	15	2.346	15	2.342	20	511	55	—	—	—	—	1.4178	8	651
20	2.299	10	2.298	10	2.300	6	600	56	1.409	12	1.408	15	1.4091	20	205
21	2.193	14	2.192	30	2.189	18	502	57	—	—	—	—	1.3871	2	125
22	2.165	10	2.168	15	2.163	14	431	58	—	—	—	—	1.3746	4	381
23	2.126	15	2.127	15	2.127	16	303	59	—	—	—	—	1.3551	10	1001
24	2.114	10	2.116	10	2.112	10	422	60	—	—	—	—	1.3416	6	912
25	2.056	20	2.055	25	2.054	20	223	61	—	—	—	—	1.3359	4	921
26	2.042	40	2.043	45	2.040	45	152	62	1.328	12	1.330	10	1.3282	14	045
27	—	—	2.021	10	2.019	8	161	63	—	—	—	—	1.3272	12	660, 553
28	1.996	8	1.993	7	1.991	6	440	64	—	—	—	—	1.3095	12	1010
29	1.920	30	1.920	30	1.920	35	342	65	—	—	—	—	1.3002	2	571
30	—	—	—	—	1.901	6	701	66	—	—	—	—	1.2922	2	903
31	1.879	10	1.875	10	1.877	8	413	67	1.278	14	1.276	12	1.2765	14	505
32	1.850	6	1.852	6	1.849	8	621	68	—	—	—	—	1.2602	4	425
33	—	—	—	—	1.828	2	710	69	—	—	—	—	1.2449	4	155
34	—	—	—	—	1.817	2	612	70	—	—	—	—	1.2358	4	0111
35	1.783	12	1.783	8	1.784	10	104	71	—	—	—	—	1.2260	2	482
36	1.778	10	—	—	1.781	8	333	72	—	—	—	—	1.2149	4	850

dispersión con prisma de cuarzo. Las zonas espectrales fueron las comprendidas entre 2700–4500 Å y 3650–6000 Å. Los espectrogramas se impresionaron en placas fotográficas de grano fino. De su observación se dedujo la gran similitud química de ambas muestras y los resultados se expresan en la Tabla II. El diferente efecto matriz que se ha tenido en muestras y patrones hace que los porcentajes estimados con este análisis sean sólo meramente orientativos.

TABLA II
ANÁLISIS ESPECTROQUÍMICO DE LAS TURMALINAS AI-13 Y AI-52

Si y Al	> 10	por ciento
B, Fe y Mg	10 – 1	" "
Mn y Na	1 – 0.1	" "
Ca, K y Ti	< 0.1	" "

El análisis cuantitativo se realizó sobre seis tomas de muestra en las que respectivamente se determinaron:

1) Si, Fe, Al, Ca, Mg, Ti, y Mn. 2) Elementos alcalinos. 3) Boro. 4) Fluor. 5) Hierro ferroso. 6) Hierro ferroso y férrico.

1) La sílice fue determinada por gaviometría, el Fe y Mn por absorción atómica (A.A.), el Ti por fotocolorimetría con ácido cromotrópico, el Al por diferencia entre la suma total de los hidróxidos (Fe, Al, Mn, Ti) y los porcentajes ya determinados de Fe, Ti y Mn, tras la separación de los alcalinotérreos. En esta solución resultante de la separación de los hidróxidos fueron determinados Ca y Mg por complexometría.

El elevado porcentaje de Fe produjo dificultades en su cuantificación por A.A., ya que al ser esta técnica muy sensible para este elemento hubo que someter la muestra a una fuerte dilución, con la consiguiente fuente de error. Para comprobación, se determinó el Fe en estado ferroso por permanganimetría en el producto resultante de la calcinación de los hidróxidos, después de atacar con ácido clorhídrico para separar el residuo insoluble de alúmina y previa reducción.

2) Elementos alcalinos. Se determinaron por fotometría de llama. Para evitar las interferencias de Al y Ca se procedió a la separación de estos elementos como hidróxidos y sulfatos, respectivamente. Así mismo, para eliminar los efectos de ionización de los elementos alcalinos se usó carbonato y sulfato amónico como tampones de ionización. La fotometría de llama confirmó el análisis espectrográfico cualitativo en cuanto a la ausencia de litio, elemento, que por otra parte suele ser relativamente frecuente en turmalinas, sustituyendo al sodio.

3) Boro. Los porcentajes de B relativamente elevados no hicieron aconsejable las determinaciones por colorimetría que son extraordinariamente sensibles, por ello se usó una valoración con polialcohol y concretamente con manitol. La muestra se disgregó con CO_3Na_2 , se extrajo con ácido clorhídrico y se llevó a neutralidad con exceso de CO_3Ca . Este exceso así como los hidróxidos y sales básicas que hubieran precipitado se separaron por filtración. El ácido bórico se formó con posterioridad por ebullición, al añadir una gota de clorhídrico concentrado, que luego, una vez formado, se neutralizó en frío antes de proceder

a la valoración del ácido débil. La acidez del ácido bórico se incrementó por adición del manitol, pudiéndose de esta forma valorar con álcali tipo. Se consigue de esta manera resultados de B_2O_3 con errores inferiores al 1 por ciento y que son siempre reproducibles.

4) Fluor. Se ha utilizado el método potenciométrico, empleando electrodo específico de fluoruro. Las medidas se llevaron a cabo en un ionómetro Orión, modelo 901 con microprocesador. El electrodo de fluor empleado fue el 94-09 y como referencia el 90-01.

5) Hierro ferroso por volumetría.

6) Hierro ferroso y férrico por espectroscopía Mössbauer de aceleración constante en la modalidad de transmisión, a temperatura ambiente, usando contadores proporcionales Reuter-Stokes y dos analizadores multicanales Intertechnique SA-41 con memoria de 400 canales.

Los análisis obtenidos (análisis duplicados) se encuentran detallados en la Tabla III. Las pérdidas al fuego (1050°) están corregidas, teniendo en cuenta el aumento de peso que experimentan las muestras debido a la oxidación del hierro ferroso a férrico.

TABLA III						
ANÁLISIS QUÍMICOS Y FÓRMULAS ESTRUCTURALES DE TURMALINAS						
			Núm. de iones en base a 31(OH, F, O)			
	Al-13	Al-52	Al-13	Al-52	Posición estruc.	
SiO ₂	35.40	35.92	Si	5.73	5.81	Si
			Al	0.27	0.19	
Al ₂ O ₃	36.30	36.48	Al	6.00	6.00	Z
			Al	0.65	0.77	
Fe ₂ O ₃	3.78	5.10	Fe ⁺³	0.47	0.62	
FeO	1.70	0.75	Fe ⁺³	0.23	0.10	Y
MnO	0.06	0.07	Mn	0.01	0.01	
MgO	6.28	5.90	Mg	1.52	1.42	
TiO ₂	0.15	0.19	Ti	0.02	0.02	
B ₂ O ₃	9.80	10.05	B	2.72	2.80	B
CaO	0.70	0.68	Ca	0.12	0.12	
Na ₂ O	1.41	1.14	Na	0.45	0.35	X
K ₂ O	0.10	0.09	K	0.02	0.02	
F	0.39	0.51	F	0.20	0.26	
H ₂ O	3.77	3.10	OH	4.06	3.34	
	99.84	99.98				
-O≡F	-0.16	-0.21				
Total	99.68	99.77				
			Fórmula estruc. gral: XY ₃ Z ₆ B ₃ Si ₆ (OH, F, O) ₃₁			

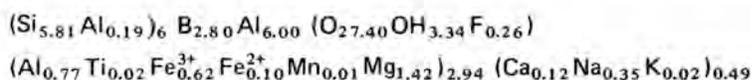
Las fórmulas cristalóquímicas de las turmalinas son del tipo Si₆B₃(O, OH, F)₃₁Z₆Y₃X, por lo que una vez corregidos los análisis para los O-F' existentes (Tabla III), se

procedió a la obtención de las mismas siguiendo los criterios dados por ROSENBERG Y FOIT (1979), basados en los estudios estructurales de BUERGER et al. (1962) y DONNAY y BURTON (1972), y que en esencia consisten en considerar que:

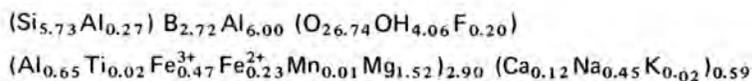
- a) Los huecos tetraédricos libres de Si son ocupados por Al.
- b) Los huecos octaédricos pequeños son ocupados exclusivamente por Al, mientras los huecos octaédricos grandes son ocupados por el resto de Al junto con Mg y los demás cationes de similar radio (Fe, FeMn, etc.).
- c) En la posición de los alcalinos, con coordinación nueve, entrarían además el Ca y otros divalentes si hubiera exceso de ellos.

Las fórmulas obtenidas son las siguientes:

Al-52



Al-13



Las turmalinas pueden considerarse como dravitas ferríferas deficientes en boro y alcalinos.

Respecto a las sustituciones isomórficas que aparecen en turmalinas de la serie dravita-chorlo, FOIT y ROSENBERG (1977) observaron, mediante un análisis estadístico de 136 turmalinas naturales, la presencia de dos parejas de sustituciones que involucraban a varios cationes y tipos de huecos estructurales. Una, relativa a sustituciones de deshidroxilación, de acuerdo con la ecuación $\text{OH}^- + \text{R}^{2+} = \text{R}^{3+} + \text{O}^{2-}$ (1), y otra, con defecto de alcalis según la ecuación $\text{R}^+ + \text{R}^{2+} = \text{R}^{3+} + \square$ (2).

En el caso de las turmalinas analizadas, las sustituciones principales deben corresponder con el segundo tipo y representan términos intermedios entre dravita-chorlo (como miembro extremo) y turmalina libre en alcalis (Fig. 5). Además, en la turmalina Al-52, el mayor contenido en R^{3+} también está relacionado con una deficiencia de OH^- , por lo que también participa de la sustitución de tipo (1).

En las dos fórmulas quedan vacantes significativas en la posición de los alcalis, sin que haya un exceso de otros cationes divalentes o trivalentes que puedan ocupar dichas vacantes, sin producir a su vez otras vacantes en las posiciones octaédricas y/o tetraédricas.

La ausencia de Li en ambas turmalinas es un hecho normal en las turmalinas ricas en Mg, y explicado por diversos autores (DONNAY y BARTON, 1972; FOIT y ROSENBERG, 1977; LOPEZ AGUAYO y RODRIGUEZ GALLEGU, 1979) en base a supuestos geoquímicos y cristalquímicos.

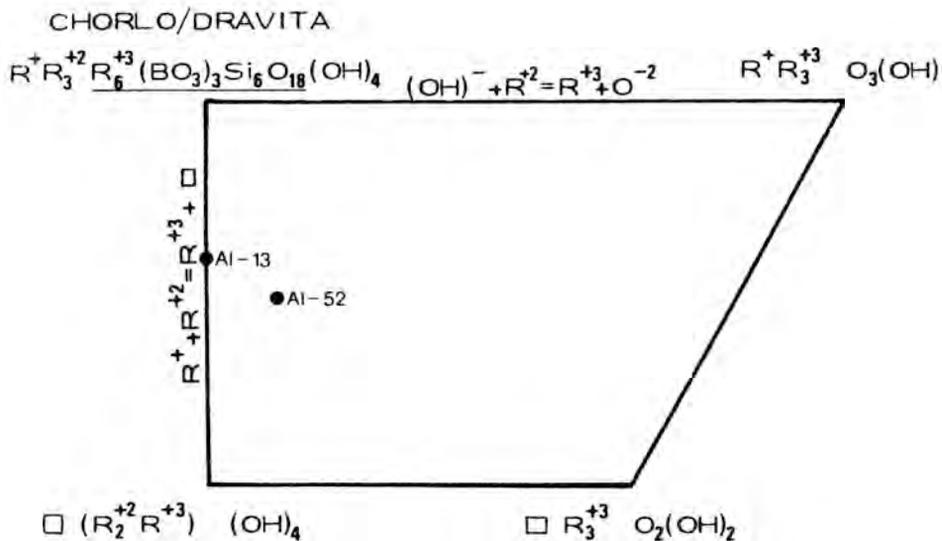


Fig. 5.— Diagrama de composición para la serie Chorlo—Dravita en función de dos tipos de sustituciones acopladas (según Foit y Rosenberg, 1977). Se sitúan las dos turmalinas analizadas, aunque la A-13 caería fuera por tener $OH^- + F^- > 4$. La parte de fórmula subrayada es constante para los cuatro términos finales.

Por otra parte, a partir de las dimensiones a_o y c_o también se puede deducir que las turmalinas estudiadas son términos de la serie dravita-chorlo, próximos a dravita, de acuerdo con el estudio de EPPRECHT (1953) en que se relaciona a_o/c_o y c_o (ó a_o) y la composición química.

Sin embargo, en este caso, no se cumple la correlación lineal que DEER, HOWIE y ZUSSMAN (1962) (pág. 311) encontraron entre los índices de refracción por separados (o la birrefringencia) y en el contenido en $Fe^{2+} + Fe^{3+} + Mn$, posiblemente porque al tratarse de turmalinas zonadas la composición de los bordes sea más ferrífera que la media con cuyos datos se están haciendo estas consideraciones.

4.— GEOQUIMICA DE LA TURMALINIZACION

Los procesos metamórficos que afectan a las rocas encajantes de las mineralizaciones pueden ser caracterizados por zonación mineralógica y también analizando el comportamiento geoquímico de los elementos mayoritarios durante dichos procesos.

Durante la turmalinización de los esquistos, compuestos por cuarzo, moscovita, clorita y/o biotita, se produce una asociación de turmalinitas y esquistos moscovitizados sin clorita ni biotita, cuyos porcentajes relativos se pueden estimar, por observaciones de campo, en un 30 y 70 por ciento, respectivamente.

Siguiendo las ecuaciones y diagramas propuestos por GRESENS (1967) y STEINBERG y otros (1979), se han construido los diagramas de la Fig. 6 a partir de la composición química de la roca pelítica regional (sin transformar) y de sus productos de transformación (Tabla IV). En tales diagramas se representan en ordenadas los porcentajes de

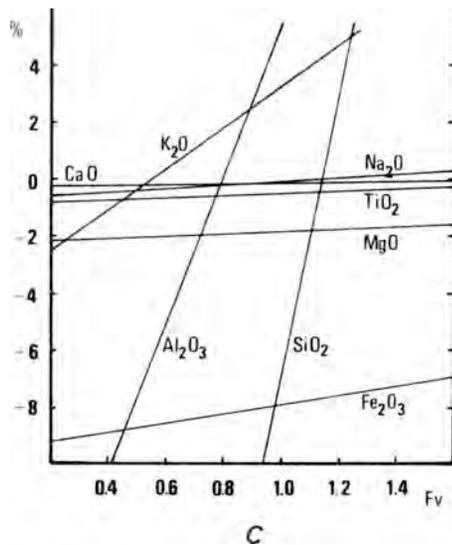
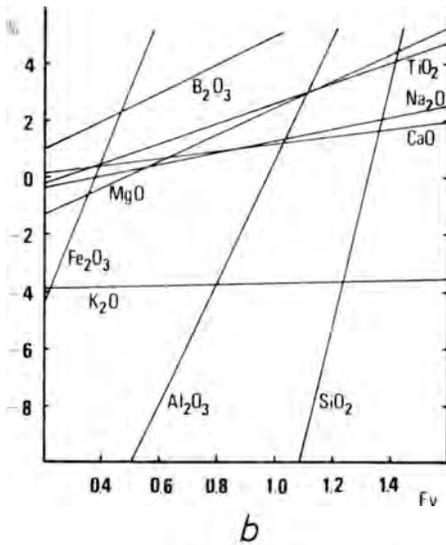
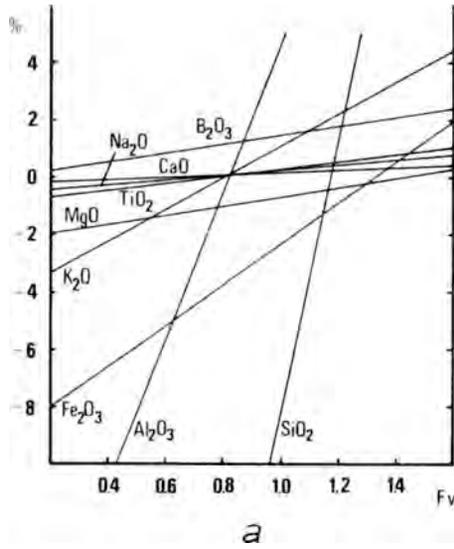


Fig. 6.— Diagramas de composición—volumen del proceso metasomático.
 a) Transformación global.
 b) Turmalinización.
 c) Moscovitización.

cada elemento (óxidos) que salen o entran en el sistema durante la transformación y en abscisas se representa el factor de volumen (f_v), esto es: la relación entre el volumen de la roca transformada (V_t) y el volumen de la roca inicial (V_i), implicado en la transformación.

En la transformación global (Fig. 6a):

esquistos regional \rightarrow esquistos moscovíticos + turmalinita

TABLA IV
ANALISIS QUIMICOS DE LAS ROCAS ENCAJANTES

	1	2	3
SiO ₂	38.64	55.00	57.50
TiO ₂	3.21	0.47	0.94
Al ₂ O ₃	19.12	28.75	20.83
B ₂ O ₃	5.00	—	—
Fe ₂ O ₃	21.09	1.54	6.35
FeO	1.60	0.23	2.86
MnO	0.17	0.03	0.12
MgO	4.23	0.45	2.24
CaO	1.33	0.05	0.24
Na ₂ O	1.66	0.53	0.58
K ₂ O	0.22	7.97	3.94
H ₂ O	3.40	4.80	4.28
TOTAL	99.67	99.82	99.88

1.— Turmalinita; 2.— Esquisto moscovítico; 3.— Esquisto regional, no transformado.

el comportamiento geoquímico más simple sería el que ocurre para un $f_v \simeq 0,80$, puesto que Al, Ti, Ca, Na y K prácticamente permanecen constantes durante el proceso, esto es: ni son aportados, ni son arrastrados por el fluido neumatolítico, o por el contrario, Mg, Fe y Si salen del sistema, y B y F son aportados por el fluido.

El Fe, el Mg y el Si extraídos participan posteriormente en procesos de cloritización, ferritización y silicificación, mientras los demás elementos metálicos aportados (W, Mo, Bi, Au, Cu, etc.) dan lugar a mineralizaciones de wolframita, piritita, molibdenita, bismutinita, calcopirita, cobres grises, etc.

Todas las transformaciones que afectan a las rocas encajantes pueden ser explicadas por la acción de un solo fluido que cambia de composición por interacción de la roca.

Los procesos de turmalinización y moscovitización se representan separadamente en las figuras 6b y 6c respectivamente. En el primer caso, y siguiendo el mismo criterio de simplicidad geoquímica antes argumentando, parece que el f_v más conveniente es próximo a 0.4. Esto indica una clara disminución de volumen cuando el esquisto se turmaliniza. A partir del gráfico se deduce un aporte de Fe, Ti, B y Ca y una apreciable migración de Si, Al y K.

En la figura 6c, que representa el proceso de moscovitización, es difícil decidir para qué f_v se produce la situación geoquímica más simple, pero parece razonable estimar que en una transformación de esquistos con biotita, moscovita y clorita a esquistos moscovitizados, el f_v debe conservarse próximo a la unidad. En este entorno, se desprende de Al y K, y una pérdida importante de Ti, Ca, Mg, Fe, Si.

El Na aparentemente se comporta como inmóvil para los f_v considerados. El K aportado en el proceso de moscovitización es del mismo orden de magnitud que el eliminado de los esquistos turmalinizados. Por otra parte, el balance para el Al, considerando sólo estos dos

procesos, es positivo y probablemente forma parte de la caolinita que posteriormente rellena pequeñas fracturas de los esquistos moscovitizados.

El B (no analizado en el esquisto regional y en el moscovítico) se supone aportado por el fluido, bien de origen magmático, o movilizado a partir de los propios esquistos o de otras rocas sedimentarias atravesadas. En este sentido cabe señalar que las acumulaciones postmagmáticas de boro pueden ser mejor explicadas por movilización local a partir de rocas sedimentarias, que por diferenciación a partir de fluidos postmagmáticos, ya que en su ciclo geoquímico, el boro tiende a acumularse en los sedimentos, en especial en los arcillosos (HARDER, 1978). En cualquier caso, el aporte de boro está relacionado con fluidos neumatolíticos y/o hidrotermales, bien por movilización anterior a la turmalinización, bien por diferenciación magmática.

Considerando la composición química de la turmalinita (roca total) (Tabla IV, núm. 1) y de la turmalina (Tabla III), se aprecia que el alto contenido en Fe de las turmalinitas no se ve reflejado en la turmalina, ya que parte de ese hierro se encuentra en forma de magnetita y/o hematites. También el mayor contenido relativo en la turmalinita de TiO_2 , CaO y K_2O se debe a la coexistencia de turmalina en escasa proporción de moscovita, rutilo y apatito.

5.— CONSIDERACIONES SOBRE LAS CONDICIONES FISICO-QUIMICAS DURANTE LA TURMALINIZACION

Si se piensa que la cristalinización de turmalina tuvo lugar a partir de un fluido saturado en Fe, como se desprende de la geoquímica del proceso, debieron existir unas condiciones físico-químicas que impidieron una mayor incorporación de Fe a la estructura.

Según VOSKRESENKAYA y SHTERNBERG (1973) la secuencia térmica dentro del grupo de la turmalina es dravita → chorlo → elbaita, por lo que se puede pensar en una alta temperatura, en este caso, como la causa de una incorporación preferencial de Mg en vez de Fe.

La diferencia entre las dos turmalinas analizadas, en el contenido en OH, puede ser explicada por una pequeña diferencia en la temperatura de formación de cada una, de acuerdo con los datos de ROSENBERG y FOIT (1979) obtenidos para la síntesis de turmalinas libres en álcalis, a varias temperaturas. Se puede deducir que lógicamente la temperatura disminuye desde el centro de las fracturas hacia fuera y que, por analogía con los resultados de ROSENBERG y FOIT (1979), la mayor temperatura alcanzada durante la turmalinización sería del orden de los 600°C.

El que en ambas turmalinas analizadas se obtengan relaciones $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2} > 1$, indica que existieron condiciones oxidantes durante la formación de turmalinas, lo que supondría unas condiciones de formación muy superficiales (baja presión litostática). Estas circunstancias están de acuerdo con los niveles de intrusión, también muy superficiales, supuestos para la mayoría de las rocas graníticas de la región y especialmente para los diferenciados graníticos.

6.— CONCLUSIONES

La turmalinización de los esquistos en que encajan las mineralizaciones de wolframio y sulfuros de Oliva de la Frontera es un proceso metasomático, que está acompañado de otras

transformaciones tales como moscovitización, silicificación, ferritización (magnetita y/o hematites) y cloritización.

Las turmalinitas se sitúan en las salbandas de los filones de cuarzo mineralizados y su espesor es variable e independiente de la potencia del filón. Bordeando a las zonas turmalinizadas se ha producido la moscovitización. La turmalina también ha cristalizado en el interior de los filones y aparece incluida en el cuarzo, por lo que debe ser anterior a la formación de los filones.

La turmalina se puede considerar como una dravita ferrífera deficiente en boro y alcalinos y libre de litio, que ha debido formarse a temperaturas relativamente altas, ya que ha incorporado más Mg que Fe en su estructura a pesar de que su cristalinización tuvo lugar en un medio rico en Fe. Se supone que la temperatura debió ser del orden de los 600°C, con una disminución durante la turmalinización desde el centro de las fracturas hacia fuera, y con una presión litostática muy baja.

Mediante el estudio del balance geoquímico de los elementos mayoritarios durante el proceso metamórfico, se deduce que la turmalinización se produjo al mismo tiempo que la moscovitización de los esquistos, de tal manera que sólo fue aportado B y F por el fluido neumatolítico, produciéndose una redistribución y reajuste de Al, Tí, Ca y K y movilizándose parcialmente Mg, Fe y Si fuera del sistema, los cuales posteriormente participan en procesos metamórficos hidrotermales de cloritización, ferritización y silicificación.

BIBLIOGRAFIA

- BUERGER, M.J.; BURNHAM, C.W. y PEACOR, D.R. (1962).— Assesment of the several structures proposed for turmaline. *Acta Crystallogr.*, 15, 583–590.
- CHAURIS, L. (1965).— Les mineralisations pneumatolytiques du Massif Armoricaín. *Memories du BRGM*, n.º 31. Paris.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. y ZUSSMAN, J. (1962).— *Rock-forming minerals*. Vol. 1. Longman. London.
- DONNAY, G. y BARTON, R.Jr (1972).— Refinement of the crystal structure of elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, 18, 273–286.
- EPPRECHT, W. (1953).— Die Gitterkonstanten der turmalin. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 33, 481–505.
- FOIT, F.F. Jr. y ROSENBERG, P.E. (1977). Coupled substitutions in the tourmaline group. *Contrib. Mineral. Petrol.* 62, 109–127.
- GRESENS, R.L. (1967).— Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geol.* 2, 47–65.
- HARDER, H. (1974). Boron. 5B–0. In: *Handbook of Geochemistry*. Ed. K.H. Wedepohl. Springer-Verlag. Berlin.

- LOPEZ AGUAYO, F. y RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1979).— Sobre la inmiscibilidad entre algunos de los términos del grupo de la turmalina. *Estudios Geol.* 35, 505–510.
- NEMEC, D. (1975).— Genesis of tourmaline spots in leucocratic granites. *Neves. Jahrb. Min. Mh.* 308–317.
- ROSENBERG, P.E. y FOIT, F.F. Jr. (1979).— Synthesis and characterization of alkali-free tourmaline. *Am. Mineral.* 64, 180–186.
- RUIZ DE ALMODOVAR, G.— Nota sobre las mineralizaciones de Wolframio de Oliva de la Frontera, suroeste de Badajoz. *Cuad. Geol.* (En prensa).
- SHCHERBA, G.N. (1968).— Greisens. *Inter. Geol. Rev.* 12, 114–150 y 239–255.
- STEINBERG, M.; TREUIL, M. y TOURAY, J.C. (1979).— *Geoquímie. II. Cristallogénie et éléments en traces.* Doin, Paris.
- STEMPROK, M. (1978).— A suggestion for the classification of tin, tungsten and molybdenum deposits associated with plutonic rocks. *Studia Geologica*, 14, 161–169.
- THADEU, D. (1973).— Les gisements stannio-wolframitiques du Portugal. *An. Soc. Geol. Belgique*, 96, 5–30.
- VOSKRESENSKAYA, I.E. y SHTENBERG, A.A. (1973).— Synthesis of tourmaline in chloride media. I. *Kristallog.* 18, 888–890.

ESTUDIO MINERALOGICO DEL YACIMIENTO DE CELESTINA DE LAS GACIAS (HUERCAL-OVERA, ALMERIA)

Por

R. Arana Castillo y V. López Fenoy

Dpto. de Geología. Facultad de Ciencias
Universidad de Murcia

RESUMEN

En este trabajo se ofrecen las principales características del yacimiento de Celestina de las Gacias, hoy abandonado. Está asociado a un sistema de fracturas que afectan a materiales carbonatados (calizas, dolomías y calcoesquistos) de la Unidad Almagro-Almenara (Complejo Alpujárride, Zona Bética). Presenta un carácter filoniano y está constituido por celestina, calcita, dolomita y cuarzo, con cantidades menores de estroncionita, hematites, goethita, yeso, moscovita y minerales de la arcilla (caolinita y clorita).

El yacimiento es de origen hidrotermal y está relacionado con una fuerte tectonización desarrollada en estos materiales triásicos tras el metamorfismo y la orogenia alpina.

ABSTRACT

The main features of the Gacias strontium deposit —without activity today— are studied in this work. This deposit is connected with a system of faults in triassic materials (essentially limestone, dolomite and calcareous schists) of the Almagro-Almenara unit (Alpujárride complex, Betic zone). It appears as vein filling and composed by celestite, calcite, dolomite and quartz with minor quantities of strontianite, hematite, goethite, gypsum, muscovite and clay minerals (caolinite and chlorite).

We can assume a hydrothermal origin for this deposit in connection with a tectonization process over triassic materials after the metamorphism and alpine orogeny.

1.— INTRODUCCION

El yacimiento de las Gacias ha tenido una historia relativamente breve pues tras su descubrimiento, hace unos veinte años, fue objeto de sucesivas explotaciones hasta quedar prácticamente agotado. En la actualidad se observan unas labores a cielo abierto (fotografía núm. 1) y una galería, bien conservada, de la que también se extrajo mineral. En un principio se consideró un yacimiento de barita y como tal fue explotado hasta realizarse los primeros análisis, que indicaron un elevado contenido en SO_4Sr . Incluso en el Mapa Metalogenético de España viene reseñado como mena de Sr y Ba (IGME, 1975); tras infructuosos muestreos en el campo no se ha logrado detectar barita en ningún diagrama de polvo.

Este estudio queda incluido en un plan de trabajo más amplio, objeto de la tesis doctoral de uno de los autores (V.L.F.) que incluye las mineralizaciones de Sr y Ba de un amplio sector de las provincias de Murcia y Almería.



Foto 1.— Yacimiento de las Gacías. Aspecto general de las explotaciones junto a la zona de fractura.

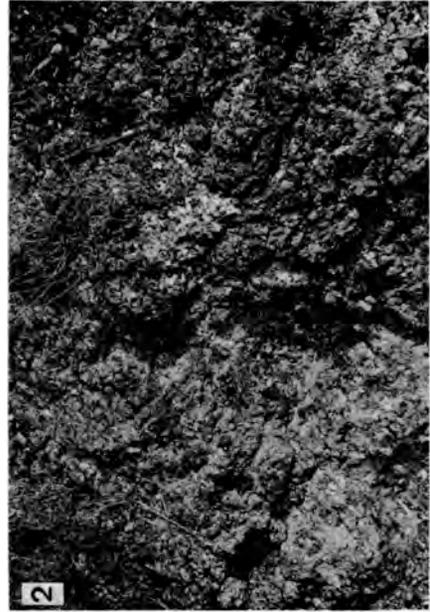


Foto 2.— Yacimiento de las Gacías, galería inferior. Niveles arcillosos, junto a la entrada; sobre ellos aparece una costra de celestina removilizada (zona más contrastada).



Foto 3.— Celestina. Secciones paralelas a (001) y (110). Luz transmitida, polarizadores cruzados.

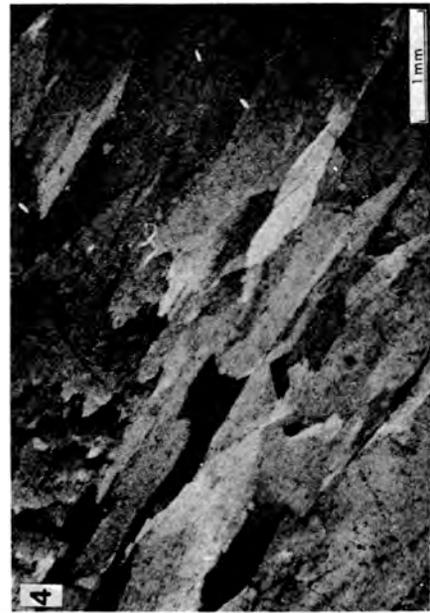


Foto 4.— Celestina en haces prismáticos de bordes imbricados. Los cristales maclados producen una falsa extinción ondulante. Luz transmitida, polarizadores cruzados.

El yacimiento de las Gacias presenta un encuadre geológico particular, no comparable en principio en cuanto a morfología y génesis con otros españoles descritos en los últimos años (FARRES et al., 1969; ARANA y ORTEGA, 1979; ALIAS et al., 1979, entre otros), de los cuales sólo parece ser de interés económico el yacimiento Aurora (o Montevives), próximo a Granada, y del que se obtiene toda la producción nacional de estroncio (VAZQUEZ GUZMAN, 1978).

En esta nota se indican las principales características del yacimiento de las Gacias, con un análisis de su contexto geológico y la discusión de los resultados obtenidos.

2.— SITUACION GEOGRAFICA Y GEOLOGICA

El yacimiento está situado cerca de la rambla del mismo nombre en el término de Huércal-Overa, próximo ya a la provincia de Murcia. El acceso se realiza por la carretera local a Pulpí que parte del Km. 232.3 de la N-340 (Almería—Alicante); de ella parte un desvío que conduce a las antiguas explotaciones. Las coordenadas geográficas correspondientes a las labores principales son $37^{\circ}24'45''N$ y $1^{\circ}50'50''W$, junto al borde centro-occidental de la hoja 997 del Mapa Nacional a escala 1:50.000 (Aguilas).

En la fig. 1 se incluye un esquema del encuadre geológico de estas mineralizaciones. Están situadas en un tramo de calizas, calizas dolomíticas, dolomías y calcoesquistos de la unidad de Almagro—Almenara que, junto a la unidad Sierra de Enmedio, viene situada entre los complejos nevadofilábride y alpujárride (IGME, 1974), aunque sus características litológicas son más parecidas a este último.

Las mineralizaciones están asociadas a una fractura N 70° E con buzamiento de 60° al N que pone en contacto un conglomerado tortoniense (que presenta abundantes cantos de esquistos, gneises, mármoles, cuarcitas, micacitas y diabasas) con un tramo carbonatado triásico de una potencia de unos 200 m. La parte superior de este tramo, junto a la mineralización, está diferenciada en gran número de términos congruentes con la esquistosidad principal, entre los que se encuentran calizas recristalizadas grises, amarillentas y pardo-amarillentas, calizas dolomíticas, calcoesquistos amarillentos y filitas azuladas y violáceas. Más al oeste (ya en la Sierra de Almagro), estos materiales quedan incluidos en el complejo Ballabona—Cucharón de los autores holandeses (SIMON, 1963).

En el sector estudiado y particularmente en las Sierras de Enmedio y Almagro son características las manifestaciones de diabasas en afloramientos con un marcado control tectónico; próximo al yacimiento estudiado se encuentra un afloramiento de diabasas entre las calizas del triás superior (V, en la fig. 1).

3.— GEOLOGIA MINERA

Las mineralizaciones de estroncio aparecen diferenciadas en una explotación a cielo abierto paralela al borde de la fractura (fotografía núm. 1) y en unas labores de interior, realizadas para cortar los niveles de celestina, distanciadas unos 200 m (fotografía 1 y fig. 1).

A esta escala local se observa un sistema de fracturas que controlan la mineralización, desplazadas por otras posteriores. En esencia se puede invocar una componente de empujes N-S que origina pliegues de dirección sensiblemente E-W, con probable desarrollo de fallas

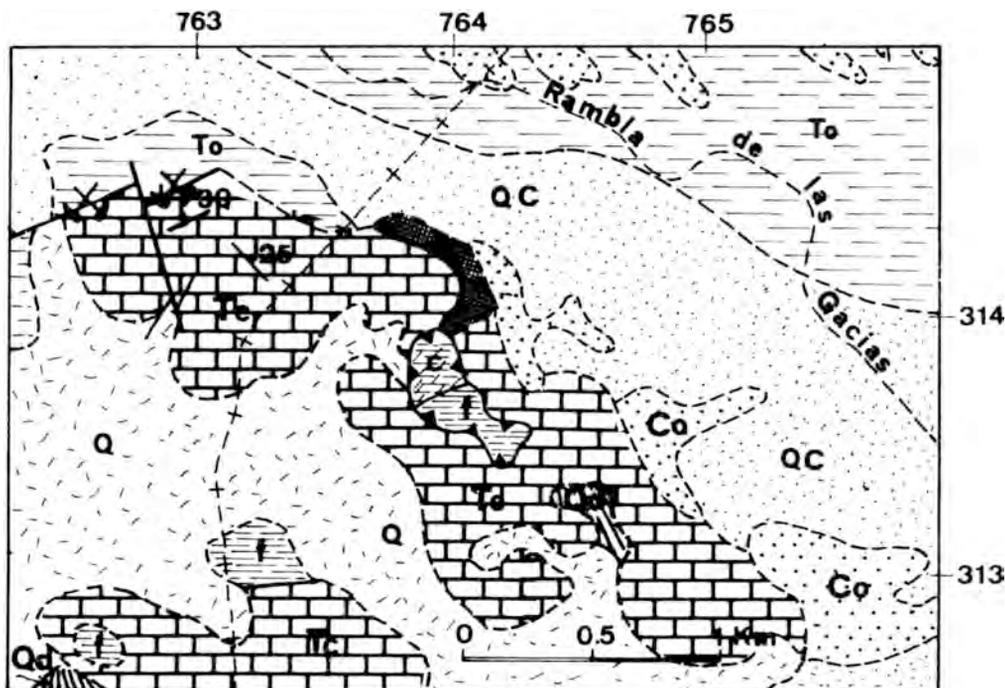


Fig. 1.— Situación geográfica y geológica del sector estudiado. Explicación de los signos. Complejo alpujárriide: C, calizas y dolomías grises; f, filitas, cuarcitas y areniscas. Unidades intermedias (unidad de Almagro—Almenara): V, basaltos (diabases); Tc, calizas, calizas dolomíticas, dolomías y calcoesquists. Materiales postorogénicos: To, conglomerados, margas y areniscas miocenas; Co, conglomerados y areniscas pliocenas; Q, cuaternario indiferenciado; Qc, coluvial y Qd, derrubios de ladera. Adaptado parcialmente de IGME (1974)

inversas $N 70^{\circ} E$ a $N 100^{\circ} E$, seguido de una etapa de distensión y relleno de celestina en la fractura $N 70^{\circ} E$. Un nuevo empuje, con una componente algo girada hacia el este da lugar a nuevas fracturas que en un sector pueden ser inversas y en otros, por acumulación de materiales en las charnelas, produce fallas de desgarre ya que se invierte la dirección de esfuerzo mínimo (eje vertical) y pasa a intermedio. Una de estas fracturas afecta al yacimiento, dando lugar a una compartimentación en dos bloques.

En conjunto se aprecia una amplia brecha practicada paralelamente a la fractura $N 70^{\circ} E$; la mineralización pudo alcanzar al menos 2 m de potencia en una corrida de unos 200 m, por los datos de superficie, aunque no se ha explorado todo el plano de falla. Los materiales que aparecen en la zona de explotación incluyen numerosos cantos y bloques caídos del conglomerado suprayacente, junto a niveles de calizas brechoides e intercalaciones de escasa potencia de yeso y niveles arcillosos de tonos abigarrados. Estos materiales han sufrido una fuerte alteración e incluso algunos cantos del conglomerado se desmoronan con facilidad, sobre todo gneises y esquistos, en los que se encuentra una gran abundancia de caolinita y moscovita.

Se puede observar todavía la celestina in situ a todo lo largo del frente de explotación, diferenciada en pequeños filones de varios cm. de espesor separados por niveles arcillosos y brechoides y a veces entremezclada con ellos y rellenando fisuras y diaclasas. No llega a

encontrarse el nivel inferior de la explotación debido a los trabajos de laboreo y tampoco se puede precisar la potencia media de los rellenos de celestina. No obstante la presencia de intercalaciones, la concentración del mineral debió realizarse junto a la explotación y sin gran dificultad. La celestina que se encuentra es compacta y se dispone en haces de cristales prismáticos entrelazados y con orientaciones diversas; presentan buen desarrollo y una tonalidad que varía entre el blanco puro y el azul celeste. Como ya se ha mencionado, también se observa como relleno de brechas y cementando fisuras y diaclasas.

En las labores de interior aparece con detalle la disposición de la celestina y su control estructural. La mineralización se encuentra ligada al contacto mecánico entre el tramo carbonatado superior y el conglomerado mioceno. La galería principal tiene de dirección N 70° E, es decir, paralela a la fractura. En su recorrido se cortan varios niveles arcillosos y poco compactos, ricos en moscovita, caolinita y carbonatos, paralelos a la superficie de falla.

En las dos zonas de explotación se ha efectuado un muestreo detallado en sentido lateral y vertical. La composición mineralógica encontrada se refleja más adelante en las tablas I y II.

4.— RESULTADOS Y DISCUSION

4.1.— Estudio microscópico

La celestina del yacimiento de las Gacias presenta una excelente cristalinidad, lo que se refleja con gran detalle en lámina delgada. Se observan secciones con una orientación variable y hábitos diversos, sobre todo prismática, tabular y granuda (microfotografías 3 a 8).

Las propiedades ópticas determinadas coinciden sensiblemente con las descritas para este mineral; en efecto, las diferentes secciones muestran un color de interferencia bajo, gris o a lo sumo amarillo de 0.008 y $\beta - \alpha = 0.003$. La orientación óptica es $\gamma = a$, $\beta = b$ y $\alpha = c$, con plano de los ejes ópticos paralelo a (010), $2V = 51^\circ$ (valor medio de cinco determinaciones con platina), biáxico positivo, dispersión baja con $r < v$ y elongación positiva. No se ha encontrado pleocroísmo en ninguna muestra ni incluso en las que de visu se aprecia una marcada coloración azul celeste.

Se observan numerosas secciones prismáticas paralelas al eje b y en menor proporción hay otras con orientaciones diversas; entre éstas se reconocen tallas paralelas a (001) con birrefringencia mínima, figuras de eje óptico y orientaciones paralelas a las caras prismáticas (110), (011) o (102).

La exfoliación más desarrollada aparecen en secciones paralelas a (001) con dos sistemas que forman un ángulo de 75° , muy útil para la diferenciación de sulfatos, y es intermedia en tallas paralelas a (110), (011) o (102); la exfoliación peor definida se encuentra en (010). En las microfotografías 3, 5, 7 y 8 se pueden observar algunos sistemas bien representados.

Las maclas son muy frecuentes, tanto de contacto como de deslizamiento y penetración, bien en cristales aislados o en haces de varios individuos. En algunas muestras el maclado de deslizamiento produce la impresión de una extinción ondulante (microfotografía núm. 4).

La trama de cristales de celestina, en particular si hay un predominio de hábito pris-



Foto 5.— Relleno de celestina en una fisura; se observan dos generaciones de cristales, una de grano fino y otra prismática en el centro, más moderna. Luz transmitida, polarizadores cruzados.

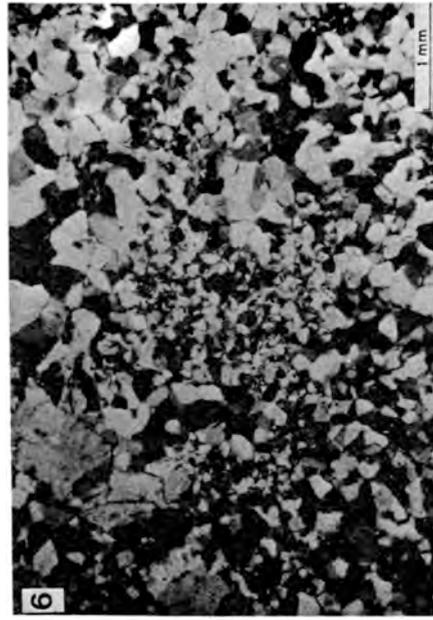


Foto 6.— Celestina granuda con heterometría de grano. Luz transmitida, polarizadores cruzados.



Foto 7.— Cristal prismático de celestina con exfoliación buena según (110) y abundantes salpicaduras (pits). Luz transmitida, polarizadores cruzados.



Foto 8.— Celestina prismática en haces de cristales con diferente orientación. Luz transmitida, polarizadores cruzados.

mático, origina numerosos huecos que, o bien son ocupados por celestina y carbonatos de una generación posterior, o permanecen vacíos.

Como resumen del estudio óptico se puede sistematizar la aparición de celestina en el yacimiento como sigue:

a.— *Celestina compacta*. En algunas muestras aparece muy pura, prácticamente monomineralica y en otras va acompañada de cantidades muy inferiores de calcita y/o dolomita, bien en inclusiones o como relleno de los huecos de la trama. Predominan los hábitos prismático y tabular, aunque también hay algunas muestras con celestina granuda (microfotografía núm. 6) como hábito dominante.

Algunos cristales de celestina presentan impregnaciones limonitizadas e inclusiones de hematites, parcialmente alterada. Asimismo, asociada o dolomita se observan algunas secciones prismáticas de elevado color de interferencia y biáxicas negativas; deben corresponder a estroncianita, detectada en pequeña proporción en algunos diagramas de polvo. En las muestras de celestina compacta se advierten, como mínimo, dos generaciones de cristales, definidas por su tamaño y relaciones mutuas.

b.— *Celestina de relleno en fisuras*. Se encuentra en dolomías —y a veces en calizas— de grano muy fino ocupando una red anastomosada de fisuras y pequeñas grietas, bien como componente único o acompañada de calcita y cuarzo. Estas muestras presentan una fuerte impregnación de óxidos de hierro. En algunos rellenos se observan algunas texturas de crustificación con una secuencia calcita-celestina.

c.— *Celestina brechoide*. Aparece como aglomerante, acompañada de cuarzo y carbonatos, de brechas calizas y dolomíticas; los fragmentos de la roca son de un grano muy fino, parcialmente alterados y con una fuerte impregnación de óxidos de hierro. Si hay suficiente espacio libre, la celestina adopta un hábito prismático, mientras que en las fisuras pequeñas suele aparecer como granuda; no es raro encontrar rellenos formados por haces prismáticos en los bordes y granulares en el centro. En las muestras brechoides es frecuente la presencia de hematites y pirita, ambas parcialmente alterados, bien como relleno de fisuras o en inclusiones bien definidas sobre los restantes componentes. Estos minerales se han debido incorporar a la trama durante la removilización paralela a los episodios de brechificación, aunque algunas inclusiones pueden ser más antiguas.

d.— *Celestina asociada a niveles arcillosos*. Se dispone en pequeñas costras, intercalada entre los niveles ricos en minerales de la arcilla, próximos a la zona de fractura. Se ha originado en una fase tardía de la mineralización.

4.2.— Difracción de rayos X

Se han realizado diagramas de polvo de las diferentes muestras recogidas como etapa previa a ulteriores determinaciones. En conjunto se obtiene una mineralogía compleja pero con notable predominio de celestina sobre las restantes especies, salvo en materiales brechoides o arcillosos.

En la Tabla I se ofrece un resumen de la composición mineralógica global con un detalle al pie de las características de cada muestra. La estroncianita se encuentra escasa o como trazas en algunas muestras ricas en celestina; siempre es un componente minoritario.

TABLA I
COMPOSICION MINERALOGICA DEL YACIMIENTO DE LAS GACIAS. SERIE GAC

	Cel	Str	Dol	Cal	Q	Mosc	Yeso	Clor	Caol	Goe
GAC-1	xxxx	x	x	x	—	—	—	—	—	x
GAC-2	xx	—	xxxx	—	xx	xx	—	xx	x	xx
GAC-3	—	—	—	—	x	x	xxxx	—	—	—
GAC-4	xxxx	x	—	x	—	—	—	—	—	—
GAC-4c	xxx	—	xxxx	xxx	—	x	—	—	—	—
GAC-5	xxxx	x	—	—	—	—	—	—	—	—
GAC-6	xxxx	x	xxx	—	xxx	—	—	—	—	—
GAC-7	x	—	xxxx	—	xxxx	—	—	—	—	—
GAC-8	xxxx	x	—	—	—	—	—	—	—	—
GAC-9	xxxx	x	xxx	—	x	—	—	—	—	—
GAC-10	xxxx	x	—	x	—	—	—	—	—	—
GAC-11	xxxx	x	—	x	—	—	—	—	—	—
GAC-12	xxxx	—	x	—	—	—	—	—	—	—
GAC-13	xxxx	—	—	—	—	—	—	—	—	—

xxxx, muy abundante; xxx, abundante; xx, medio; x, escaso o trazas; —, ausente. Cel, celestina; Str, estroncianita; Cal, calcita; Q, cuarzo; Mos, moscovita; Clor, clorita; Caol, caolinita; Goe, goethita.

Características de las muestras. GAC-1, caliza dolomítica cementada por celestina; GAC-2, dolomía brechoide con fisuras rellenas de celestina; GAC-3, Nivel de yeso, de 5 cm de potencia; GAC-4, Celestina compacta; GAC-4c, caliza dolomítica con celestina en fisuras; GAC-5, Celestina muy pura de coloración celeste pálida; GAC-6, caliza dolomítica mineralizada; GAC-7, brecha silíceo mineralizada; GAC-8, Celestina de tonalidad celeste; GAC-9, brecha mineralizada; GAC-10, Celestina bandeada; GAC-11, Celestina compacta; GAC-12, Celestina masiva; GAC-13, celestina de escombrera.

Las impurezas más características son de dolomita, calcita y cuarzo, la primera es siempre dominante, hecho bastante generalizado en varias mineralizaciones próximas (SIMON, 1963). Clorita y caolinita sólo aparecen en pequeña cantidad en una dolomía brechoide; son más características en los niveles arcillosos intercalados en la serie. La moscovita es algo más frecuente y va asociada a muestras ricas en carbonatos; presenta una buena cristalinidad y corresponde al politipo 2M₁. Sólo en una muestra de este afloramiento se ha encontrado yeso, con trazas de mica, y corresponde a un nivel centimétrico intercalado en el tramo carbonatado. Por último, la goethita sólo se identifica en dos muestras aunque el estudio en lámina delgada revela su presencia en la mayoría, bien como una impregnación general de la trama carbonatada o como relleno de fisuras; procede de la alteración de hematites y pirita.

La composición mineralógica del afloramiento más occidental viene reflejada en la Tabla II. Los resultados son parecidos a los anteriores pero con un descenso en el contenido en celestina en favor de carbonatos y cuarzo. La paragonita, identificada en una sola muestra, debe ser un mineral heredado de los esquistos y filitas próximos. Se encuentra en un nivel arcilloso asociado a un plano de fractura y es minoritaria frente a moscovita, con la que va asociada.

4.3.— Fluorescencia de rayos X

Se ha utilizado un espectrómetro automático Philips con radiación primaria de cromo, cristal analizador de FLi₂₀₀ (2d = 4.0267 Å) e intervalo de exploración de 2 a 130°. Las muestras se estudiaron previamente por difracción de rayos X para conocer su composición

TABLA II
COMPOSICION MINERALOGICA DEL YACIMIENTO DE LAS GACIAS. SERIE GA

	Cel	Str	Dol	Cal	Q	Mos	Caol	Goe	Yeso	Par
GA-1	xxxx	—	xx	xxxx	x	—	x	—	—	—
GA-2	—	—	xxxx	xxxx	xx	x	—	—	—	—
GA-3	xxxx	—	xxx	xxx	xx	x	—	—	—	—
GA-4	xxxx	x	xxx	x	x	x	x	—	x	—
GA-5	xxxx	x	xxx	—	x	x	x	—	—	—
GA-6	xxxx	x	xx	x	—	—	—	—	—	—
GA-7	xxxx	—	xxx	x	—	xx	xx	—	—	—
GA-8	x	—	xxx	—	xxx	xxxx	xxxx	x	—	—
GA-9	x	—	xxxx	—	xxx	xxx	xxx	x	x	—
GA-10	xxx	—	xxxx	—	xxx	xxx	xxx	—	—	x
GA-11	—	—	xxxx	—	xxx	xxx	xxx	—	—	—
GA-12	x	—	xxx	xxxx	xxx	x	x	—	—	—

xxxx, muy abundante; xxx, abundante; xx, medio; x, escaso o trazas; —, ausente. Cel, celestina; Str, estroncianita; Cal, calcita; Q, cuarzo; Mos, moscovita; Caol, caolinita; Goe, goethita; Par, paragonita. **Características de las muestras.** GA-1, Caliza dolomítica con celestina en fisuras; GA-2, Caliza dolomítica intercalada en la mineralización; GA-3, brecha mineralizada; GA-4, Celestina brechoide; GA-5, Celestina hñdeada; GA-6, Celestina compacta; GA-7, bolsa de celestina; GA-8, Niveles arcillosos junto a la entrada de la galería; GA-9, Nivel terroso, interestratificado con el anterior; GA-10, material arcilloso tomado en un plano de falla; GA-11, nivel arcilloso compacto intercalado entre la celestina; GA-12, brecha caliza silicificada.

mineralógica. Sólo es interesante comentar los resultados de las muestras de celestina pura. Los diagramas obtenidos indican una gran pureza en SO_4Sr , ya que aparte de las líneas características de Sr, sólo aparecen con intensidad débil las de Ca y Ba, que son los elementos que normalmente reemplazan al primero. La sustitución Sr—Ca es limitada y suele ser inferior a un 10 por ciento; en cambio, el reemplazamiento de Sr por Ba (y viceversa) puede tener un mayor intervalo e incluso se ha sugerido una serie isomorfa completa entre SO_4Sr y SO_4Ba (HANOR, 1968). No obstante, en los yacimientos de celestina de las Cordilleras Béticas el contenido en BaO es inferior a un 5 por ciento (ORTEGA et al., 1974); incluso no se ha podido confirmar hasta el momento la baritocelstina, citada como probable en Sierra Almagrera (CALDERON, 1910). En otras localidades, particularmente en Lansdowne (Ontario) y Greiner (Suiza) la baritocelstina es relativamente frecuente, con un contenido en BaO entre un 20 y un 32 por ciento (PALACHE et al, 1963; DEER et al., 1962).

La sustitución de Sr por Ba, Ca y a veces por otros elementos tales como Pb, se traduce en una variación en los parámetros de la celdilla unidad y en el valor de los índices principales de refracción (entre otras propiedades); es posible que también inicie en algunas inversiones en la intensidad de varios máximos de difracción en relación a la intensidad que se observa en las muestras de SO_4Sr artificial; este es un hecho generalizado en todas las muestras que hemos estudiado hasta el momento, incluso de otros afloramientos (FARRES et al., 1969; ORTEGA et al., 1974).

5.— ASPECTOS GENETICOS

Las mineralizaciones representadas en las proximidades del sector estudiado están situadas en horizontes definidos y discontinuos, bien sea en la parte basal de estas unidades

intermedias o en la superior y van ligadas siempre a niveles calizos o dolomíticos. A grandes rasgos estas concentraciones tienen un aspecto estratiforme, aunque en detalle se observa un marcado control estructural y la mineralización se localiza en superficies de fractura o en zonas brechoídes. Las mineralizaciones son variadas, con predominio de óxidos, carbonatos y sulfuros (magnetita, hematites, siderita, pirita, calcopirita, galena y esfalerita), acompañadas o no de fluorita; barita y celestina suelen estar ausentes, rasgo característico de esta zona, ya que forman concentraciones prácticamente monominerálicas.

Las potencias observadas en estos yacimientos son pequeñas, de 1 a 3 m., aunque eventualmente alcanzan mayor valor, como en la mina de los Tres Pacos en la Sierra de Almagro.

Al sureste de Las Gacias se encuentran unas mineralizaciones de barita (Cerro de los Montesinos) en un contexto geológico similar, pero sin trazas de celestina, por lo que ambos sulfatos parecen ser excluyentes entre sí.

Todos los rasgos mencionados nos llevan a invocar una actividad mineralizante generalizada en estas unidades intermedias, aunque la propia dispersión del fenómeno ha impedido que se alcancen concentraciones importantes. Para las mineralizaciones de hierro de las sierras de Almagro y Enmedio —constituidas por siderita, magnetita, hematites y pirita— se ha propuesto un origen metasomático con varias etapas mineralizantes (FRIEDRICH, 1961; SIMON, 1963), aunque no se establece claramente la filiación genética de estos fluidos. Asimismo, la influencia desarrollada por el volcanismo basáltico en materiales triásicos —ampliamente representado en la zona— sobre estas mineralizaciones no queda definido de una manera clara. En varios casos se encuentra una estrecha relación espacial pero hay otros yacimientos muy distantes de los afloramientos de diabasas; además, estas rocas están a su vez mineralizadas y en muchas muestras se encuentra una paragénesis similar a la que se observa en yacimientos próximos. Para SIMON (1963) parece más probable una influencia del volcanismo terciario sobre todo este conjunto de materiales de forma que las mineralizaciones se habrían originado así en una fase tardía de la orogenia alpina, ya que afectan igualmente a rocas neógenas (areniscas, conglomerados, margas y calizas) en un amplio entorno de esta zona.

En relación al yacimiento de celestina, llama la atención su escasa variedad mineralógica principal desarrollada en yacimientos próximos. En principio parece poco probable que presente una relación genética con los mismos y por las características observadas en el campo parece tratarse de un hecho local, sin continuidad lateral o vertical con horizontes geológicamente relacionados. La celestina presenta aquí un estrecho control estructural y hay evidencias de una removilización posterior que afecta a las zonas de fricción y a los niveles brechoídes.

Estas mineralizaciones se pueden haber originado por soluciones hidrotermales de baja temperatura producidas con posterioridad al metamorfismo y tectonización de la orogenia alpina. La fuente de estroncio puede estar en las propias rocas carbonatadas, de las que ha sido parcialmente eliminado. El factor condicionante de la mineralización ha sido en este caso una trampa estructural, favorecida por unas condiciones físico-químicas adecuadas, como la temperatura y la concentración de sulfatos y carbonatos en el medio.

BIBLIOGRAFIA

- ALIAS PEREZ, L.J.; FERNANDEZ TAPIA, M.T. y ORTIZ SILLA, R. (1979).— Estudio de la celestina del yacimiento de “La Hortichuela” (Murcia). *Estudios geol.*, 35, 433–436.
- ARANA, R. y ORTEGA, M. (1979).— Yacimientos de estroncio en la Depresión de Granada. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 1, 17–26.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. and ZUSSMAN, J. (1962).— Rock-Forming Minerals, Vol. 5, Non-Silicates. Longmans, London, P. 186–201.
- FARRÉS MALIÁN, F.; TRAVERIA CROS, A. y MONTORIOL POU, J. (1969).— Los yacimientos de celestina de la Comarca de Vic (Barcelona). *Bol. R. Soc. Española Hist. Nat. (Geol.)*, 67, 287–312.
- FRIEDRICH, G. (1961).— Die Eisenerz und Porphyrit-Vorkommen der Sierra de Enmedio bei Almericos, Prov. Murcia, Spanien. *N.J. Miner. Abh.*, 96, 95–111.
- HANOR, J.S. (1968).— Frequency distribution of compositions in the barite-celestite series. *Amer. Mineralogist*, 53, 1215.
- I.G.M.E. (1974).— Mapa Geológico de España, E. 1:50.000. Hoja núm. 997 (Aguilas), 2ª ser. *Serv. Publ. Minist. Industria. Madrid.*
- I.G.M.E. (1975).— Mapa Metalogenético de España, E. 1:200.000. Hoja núm. 79 (Murcia). *Serv. Publ. Minist. Industria. Madrid.*
- ORTEGA HUERTAS, M.; ARANA CASTILLO, R. y RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1974).— Observaciones mineralógicas y geoquímicas sobre el yacimiento de estroncio de Montevives (Granada). *Cuad. Geol.*, 5, 5–19.
- PALACHE, Ch.; BERMAN, H. and FRONDEL, C. (1963).— The System of Mineralogy, Vol. 2, 7th edn. John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 408–420.
- SIMON, O.J. (1963).— Geological investigations in the Sierra de Almagro, South-Eastern Spain. These. Univ. Amsterdam, 164 pp.
- VAZQUEZ GUZMAN, F. (1978).— Depósitos minerales de España. Inst. Geol. Min. España, serie Temas Geológico Mineros. *Serv. Publ. Minist. Industria, Madrid*, p. 138.

MINERALIZACIONES DE HIERRO ASOCIADAS A METABASITAS EN SANTOMERA (MURCIA)

Por

R. Arana Castillo y R. Ortiz Silla

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias,
Universidad de Murcia

RESUMEN

El área estudiada pertenece al Complejo Ballabona—Cucharón (Zona Bética) y aparece individualizada en varias unidades tectónicas con pequeños, pero frecuentes afloramientos de metabasitas, normalmente concordantes con las rocas de caja.

Las metabasitas, de textura y composición ofítica, presentan varios minerales de la paragénesis magmática inicial (plagioclasa cálcica, piroxenos, hornblenda, biotita, ilmenita, magnetita) con otros formados en el metamorfismo alpino (anfíboles, clorita, epidota, moscovita, cuarzo, etc.). Después de los procesos de tectonización principales, se desarrolla una actividad hidrotermal caracterizada por la presencia de hematites, ilmenita, esfena, granate cálcico, pirita, etc., dispuestos en pequeñas masas lenticulares y como relleno de diaclasas y pequeñas fracturas.

En este trabajo estudiamos las mineralizaciones de hierro asociadas a las metabasitas, mediante métodos ópticos y de rayos X. Hematites e ilmenita van asociados con calcita, cuarzo, plagioclasas y minerales de arcilla. La mineralización sólo tiene interés teórico, dado su reducido tamaño.

ABSTRACT

The area studied belongs to Ballabona—Cucharon Complex (Betic Zone) and it appears individualized in several tectonic units with small but frequent outcrops of metabasites, usually concordant with host-rocks.

The metabasites, of texture and composition ophitic, present several minerals of the magmatic original paragenesis (calcium plagioclase, pyroxene, hornblende, biotite, ilmenite, magnetite) with others formed in the alpine metamorphism. After the principal tectonization processes a hydrothermal activity episode is developed with formation of hematite, ilmenite, sphen, calcium garnet, pyrite, etc., disposed as small lenticular bodies and also as filling joints and small fractures.

In this work we study the iron mineralization by optical and X-ray methods. Hematite and ilmenite are associated with calcite, quartz, plagioclase and clay minerals. The mineralization has only theoretical interest.

1.— INTRODUCCION

En la provincia de Murcia se encuentran abundantes manifestaciones de rocas ígneas, que a grandes rasgos se pueden diferenciar en erupciones de carácter básico intercaladas a modo de sills en materiales carbonatados de unidades béticas o subbéticas y en un volcanismo neógeno, ampliamente representado en el sureste peninsular, que se localiza en un cinturón próximo a la costa y en pequeños afloramientos en diversos puntos del centro y

norte de la provincia. Este volcanismo neógeno ha sido estudiado con detalle en las últimas décadas (FUSTER e IBARROLA, 1952; FUSTER y GASTESI, 1964; FUSTER et al., 1967b; NAVARRO, 1973; PELLICER, 1973; RODRIGUEZ BADIOLA, 1973; LOPEZ RUIZ et al., 1977, etc.). Recientemente ha aparecido una síntesis de este volcanismo con varias aportaciones en el contexto de la tectónica global (LOPEZ RUIZ y RODRIGUEZ BADIOLA, 1980), con una sistematización de las diferentes erupciones volcánicas en cuatro tipos: calcoalcalino, calcoalcalino potásico y shoshonítico, ultrapotásico y basáltico. Estas manifestaciones han tenido una gran influencia metalogenética en el sector de Mazarrón—Cartagena.

Las rocas ígneas representadas en unidades béticas y subbéticas son de naturaleza básica —diabasas y doleritas— y encajan a favor de superficies de discontinuidad mecánica en materiales de los complejos Nevado—filábride, Barrabona—Cucharón, Alpujarride o en unidades subbéticas mesozoicas (GARCIA—CERVIGON, 1973). En algunos afloramientos aparecen como coladas o sills y están afectadas en grado variable por el metamorfismo alpino, por lo que se pueden considerar en sentido amplio como metabasitas. Los afloramientos situados en unidades subbéticas del norte de la provincia de Murcia, los productos de alteración de las mineralizaciones asociadas han sido estudiadas con detalle por GARCIA—CERVIGON (1973).

En la Hoja de Orihuela, en la que se sitúa la zona estudiada, existen numerosos afloramientos de metabasitas de pequeña extensión e intercalados en materiales carbonatados de los Complejos Ballabona—Cucharón (unidades de Orihuela, Túnel y Bermejo) y de la Sierra de Callosa del Segura (unidad Redován), según la terminología empleada por el IGME (1974). En estas manifestaciones se observa cierta variación en el grado de alteración metamórfica y en caracteres texturales y estructurales, según los afloramientos; en algunos es inapreciable el efecto del metamorfismo sobre las rocas encajantes.

En estas rocas se distinguen minerales relictos de una paragénesis magmática inicial que corresponden a una roca tipo diabasa.

Salvo en afloramientos muy concretos, la relación entre las metabasitas y las rocas de caja es congruente, por lo que deben haber aprovechado las zonas de mayor debilidad para efectuar la intrusión.

2.— SITUACION GEOGRAFICA Y GEOLOGICA

Los afloramientos de metabasitas estudiados en este trabajo se encuentran cerca de Santomera, a ambos lados de la carretera N-340 (Almería—Alicante) y señalados en la fig. 1 con los números 1, 2 y 3. Pertenecen a la unidad Bermejo (complejo Ballabona—Cucharón), constituida por las formaciones Mina y Cantalares; la primera está formada por cuarcitas y pizarras, con una potencia de 300 a 400 m. En el techo de esta serie se encuentran pequeñas masas de metabasitas. La formación Cantalares presenta un predominio de rocas carbonatadas y en este sector está diferenciada en cinco series, según la naturaleza y estructura de los materiales; el espesor total es de 150 a 200 m. y los fósiles encontrados permiten datar algunas secuencias de esta formación como Ladiniense superior a Carniense (IGME, 1974). Las metabasitas son especialmente frecuentes entre Las Peñicas y Santomera y aparecen por debajo de un tramo yesífero; el espesor alcanza más de 20 m. en algunos afloramientos.

La edad de las metabasitas se debe comparar con la de las rocas en las que encajan y con los episodios tectónicos desarrollados en este área. El hecho de que estén afectadas por

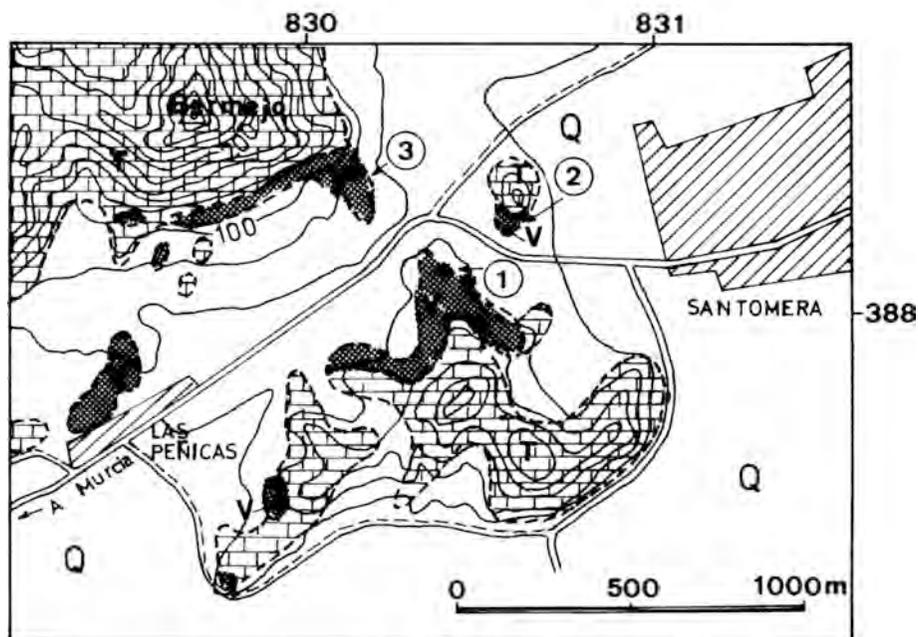


Fig. 1.— Situación geográfica y geológica. Explicación de los signos. V, afloramientos de metabasitas; T, calizas y dolomías del Triás superior; Q, cuaternario indiferenciado. En asterisco, mineralizaciones de hierro y con los números 1, 2 y 3 los afloramientos de metabasitas muestreados.

el metamorfismo alpino en mayor o menor grado, es congruente con que la intrusión se produjo antes de la tectónica de mantos de corrimiento. KAMPSCHUUR (1972) sugiere que la intrusión de las rocas ígneas en las secuencias triásicas del Complejo Ballabona-Cucharón de la Sierra de Carrascoy —muy similares a las aquí estudiadas— tuvo lugar en sedimentos húmedos, no consolidados, lo que implica una edad triásica para estas rocas básicas.

La textura más generalizada es la ofítica, por lo que se denominan más comúnmente con el término de ofitas y como tales se encuentran descritas en numerosos afloramientos de las Cordilleras Béticas.

En otras manifestaciones del sureste, estas rocas están próximas a mineralizaciones de hierro o en relación directa con ellas, sobre todo en las Sierras de Enmedio y de Almagro (PATIJN, 1937; SIMON, 1963; IGME, 1974). Las metabasitas contienen a su vez diseminaciones de óxidos y sulfuros de hierro y cobre, a veces diferenciados en venas y nódulos de tamaño centimétrico. En relación con estos afloramientos también se observa la presencia de otras mineralizaciones, con paragénesis características en materiales béticos y subbéticos, que reflejan una actividad hidrotermal asociada con una etapa tardía de la orogenia alpina. En este caso se encuentran las mineralizaciones de hierro estudiadas en este trabajo.

3.— RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1.— Características generales

Las mineralizaciones de hierro aparecen estrechamente asociadas a los afloramientos de

metabasitas y se presentan como relleno de fisuras y diaclasas en estas rocas; el espesor es generalmente centimétrico, aunque algunos rellenos alcanzan hasta 1 m de potencia. Hay una relación directa del desarrollo de la mineralización con la intensidad del diaclasado y el grado de alteración de las metabasitas. Estas rocas están igualmente mineralizadas por óxidos de hierro y titanio, con menor representación de sulfuros (pirita y calcopirita), correspondientes a la paragénesis inicial, a la que se superpone otra de origen tardío y formada esencialmente por hematites, ilmenita y pirita.

La mineralización más significativa se encuentra en el afloramiento 1 del mapa (figura 1) junto a una trinchera del camino, en la que se observan restos de antiguos trabajos.

Las metabasitas presentan una red generalizada de diaclasas verticales a subverticales formando varios sistemas con un desarrollo de uno a varios metros, entre los cuales destacan los de direcciones N 60 a 70° E, N 20 a 25° E, N-S y N 100° E. La mineralización es congruente con estas superficies y se adapta perfectamente a las discontinuidades de la roca; con frecuencia se diferencian vénulas y filoncillos de hematites especular con cantidades menores de pirita, calcopirita y malaquita; por su parte la roca volcánica en contacto presenta una avanzada alteración y está muy desagregada, con gran abundancia de calcita, cuarzo y minerales de la arcilla. En algunos rellenos se observa una distribución aparentemente zonada entre las paredes de la metabasita: nivel arcilloso de tonos pardo-amarillentos, cuarzo + calcita, hematites + sulfuros, cuarzo + calcita y nivel arcilloso.

Algunas diaclasas están rellenas de epidota verde-amarillenta, acompañada o no de hematites, calcita y cuarzo, con un espesor de varios mm.; en ocasiones se observa un excelente desarrollo en los cristales prismáticos de epidota.

Con los datos anteriores se descarta todo aspecto económico de las mineralizaciones de hierro, por lo que sólo tienen interés para un mejor conocimiento de los procesos geológicos desarrollados tras el metamorfismo y la tectonización alpinas.

3.2.— Difracción de rayos X

En una etapa inicial se han realizado diagramas de polvo de las muestras recogidas en los tres afloramientos estudiados. Corresponden a rocas frescas, a rocas con un estado variable de alteración y a las mineralizaciones y niveles asociados. En algunos casos se han obtenido varias fracciones de cada muestra a fin de concentrar uno o varios minerales. Esta etapa ha ido paralela al estudio óptico por luz transmitida y reflejada. Posteriormente se realizaron agregados orientados de todas las muestras y se extrajo la fracción arcilla de las que representaban un mayor predominio en filosilicatos; tras los tratamientos adecuados, se ha procedido a su completa caracterización. En la Tabla I se ofrece un cuadro resumen de la mineralogía encontrada en los difractogramas de polvo de varias muestras.

En las metabasitas frescas o sólo parcialmente alteradas se identifican principalmente plagioclasas (andesina-labrador), feldespato potásico (incluidos ambos en el cuadro como feldespatos), piroxeno (clinoenstatita), hornblenda, anfíboles y cantidades menores de clorita, epidota, calcita y cuarzo. Los diagramas resultan muy complejos a causa del gran número de reflexiones y la superposición de muchas de ellas. En las metabasitas más alteradas se observa un predominio de anfíboles, clorita y montmorillonita y desaparece el piroxeno. En una muestra se identifica granate y en otra trazas de yeso. Otros minerales identificados en el estudio óptico no se detectan en los difractogramas debido a su escasa concentración en la muestra; tal es el caso de pirita, esfena, calcopirita, magnetita, ilmenita, etc.

TABLA I

COMPOSICION MINERALOGICA GLOBAL DE LAS MUESTRAS DE SANTOMERA

Muestra	Hem	Q	Cal	Fel	Ch	G	Ep	Anf	Mic	M	Gr	Y	Pyr
STA-1	MA	M	E	E	—	—	—	—	—	—	—	—	—
STA-2	—	—	A	MA	A	—	—	—	—	A	—	—	—
STA-3	—	MA	E	MA	E	E	E	—	—	A	—	—	—
STA-4	MA	A	M	M	—	E	—	—	—	—	—	—	—
STA-5	E	—	—	MA	E	—	A	—	—	—	—	—	M
STA-6	—	M	—	A	E	—	M	MA	—	—	—	—	—
STA-7	—	A	A	—	A	—	MA	A	—	—	—	—	—
STA-8	E	M	MA	M	E	—	—	—	M	M	—	—	—
STA-9	E	A	E	MA	M	—	—	—	E	A	—	—	—
STA-10	M	A	—	M	E	—	—	—	—	—	—	—	—
STA-11	—	E	M	MA	M	—	MA	A	—	E	—	—	—
STA-12	MA	M	—	M	E	E	—	E	E	—	—	—	—
STB-1	—	A	M	MA	M	—	M	A	M	—	—	—	—
STB-2	—	M	A	MA	A	—	—	A	—	—	—	—	—
STB-3	—	E	E	MA	A	—	—	MA	—	—	—	—	—
STC-1	—	M	E	A	MA	—	—	A	—	MA	—	—	M
STC-2	E	M	E	A	A	—	A	MA	A	—	—	—	E
STC-3	—	E	E	A	A	—	MA	A	—	—	—	—	E
STC-4	—	A	M	MA	M	—	A	—	M	—	A	E	E

MA, muy abundante; A, abundante; M, concentración media; E, escaso o trazas; —, no detectable en el diagrama.

Hem, hematites; Q, cuarzo; Cal, calcita; Fel, feldespatos (plagioclasa y/o ortosa); Ch, clorita; G, goethita; Ep, epidota; Anf, anfíbol; Mic, mica; M, montmorillonita (identificada con otras técnicas); Gr, granate; Y, yeso y Pyr, piroxeno.

Características de las muestras. STA-1, hematites con ganga; STA-2, metabasita muy alterada; STA-3, costras amarillentas de alteración; STA-4, hematites con ganga; STA-5, metabasita poco alterada; STA-6, metabasita alterada; STA-7, costras verde-amarillentas; STA-8, metabasita desagregada; STA-9, metabasita mineralizada; STA-10, metabasita mineralizada; STB-1, metabasita fresca; STB-2, metabasita mineralizada; STB-3, metabasita fibrosa; STC-1, metabasita muy alterada; STC-2, diabasa alterada; STC-3, metabasita con epidota; STC-4, metabasita con granate.

El estudio de la fracción arcilla de cinco muestras revela la existencia de una importante cantidad de esmectitas y calcita, con proporciones inferiores de clorita, ilita y plagioclasa; en una muestra se ha encontrado además una apreciable cantidad de talco. La presencia de estos minerales revela un intenso proceso de alteración de la roca básica, con una transformación avanzada de feldespatos, biotita, piroxenos y anfíboles. El estudio detallado de estos procesos y su balance geoquímico es objeto de un trabajo aparte.

Los episodios que afectan a las metabasitas incluyen una actividad hidrotermal, en la que se producen las mineralizaciones de hierro y titanio, seguida de episodios posteriores que comprenden removilizaciones locales, transformación de minerales preexistentes, exudaciones de cuarzo y carbonatos, costras calizas y formación de suelo, en procesos que globalmente incluiríamos como una meteorización físico-química favorecida por las condiciones climatológicas locales.

3.3.— Fluorescencia de rayos X

Se han estudiado varias muestras de hematites pura con un porcentaje elevado, mediante un espectrómetro automático Philips con radiación primaria de cromo, cristal analizador de FLi_{200} , sensibilidad de registro $4 \cdot 10^3$, velocidad de exploración de $1^\circ/\text{min.}$ y un intervalo de 2 a 138° . En los diagramas se registran con intensidad muy alta las líneas características de Fe; con intensidad media las de Ti y como elementos minoritarios Mn, Cu, Co, Cd y Pb. El hierro procede de hematites, goethita e ilmenita, asociación característica de varias muestras, tal como se compurga por luz reflejada. El manganeso debe reemplazar en escasa proporción al hierro en los minerales citados. Respecto a los restantes elementos, resulta difícil explicar su presencia en óxidos de hierro y quizá se encuentren como trazas en la red de la pirita, mineral que en baja proporción acompaña con frecuencia a hematites e ilmenita en estas muestras.

3.4.— Luz transmitida

En el estudio en lámina delgada se observa que las metabasitas presentan una amplia variación tanto en el tamaño de grano como en el grado de alteración que han sufrido. Así se cuentan desde rocas holocristalinas, correspondientes a verdaderas diabasas, hasta rocas porfídicas, con una textura ofítica o subofítica, bastante modificada por las transformaciones de algunos minerales. Esta variación en las características texturales va unida a la existencia de una mineralogía compleja, como resultado de los sucesivos procesos que han experimentado las ofitas desde su intrusión, en una etapa intermedia de la cristalización magmática; en esencia cabe destacar los efectos de un metamorfismo alpino de grado bajo y la acción de un episodio hidrotermal o metasomático. El efecto térmico de la intrusión sobre las rocas encajantes es relativamente débil y suele afectar a un espesor delgado de materiales; en varios afloramientos es inapreciable y el contacto adopta la forma de cuerpos discontinuos, más o menos concordantes (BODENHAUSEN y SIMON, 1965). Junto al contacto de las metabasitas algunos carbonatos presentan una tonalidad pardo-amarillenta, menor compacidad, zonas de alta porosidad y un mayor contenido en cuarzo, menas metálicas y minerales de la arcilla.

La composición mineralógica de las metabasitas es un reflejo de los diferentes episodios desarrollados y en conjunto se puede establecer una paragénesis magmática inicial, formada en muchos casos solamente por minerales relictos muy alterados, un conjunto de minerales formados —o transformados intensamente— en el metamorfismo y una última secuencia derivada de la actividad hidrotermal. La paragénesis ígnea es relativamente constante, hecho bastante general en otros afloramientos de ofitas (LAGO SAN JOSE, 1980). Está formada por plagioclasa cálcica, intercrecimientos granofídicos de cuarzo y feldespato potásico, biotita, hornblenda verde-marrón, clinoenstatita y menas metálicas. Entre los minerales formados por metamorfismo se encuentran anfíboles de la serie tremolita-actinolita, clorita, epidota, albíta, mica blanca, cuarzo y menas metálicas. Otros minerales reseñados en este área o en otras próximas, tales como croisita, augita y olivino, (IGME, 1974, 1980), no se han identificado en las muestras estudiadas. Durante la actividad hidrotermal se forman esencialmente hematites, esfena, rutilo, leucoxeno, pirita, epidota, cuarzo, ilmenita, calcita y minerales de la arcilla. Algunas especies se pueden haber formado tanto en el metamorfismo como en la actividad hidrotermal subsiguiente (cuarzo, epidota, calcita, menas metálicas, etc.).

A continuación se indican brevemente las principales características de estos minerales.

– *Plagioclasa*. Es el principal componente de las metabasitas y en general se encuentra muy alterada; aparecen en fenocristales orientados al azar de uno o varios mm. de tamaño y surcados por una amplia red de laminillas de sericita, con abundantes inclusiones de epidota, calcita y menas metálicas. Algunos cristales están zonados, con un núcleo más cálcico (An_{50-60}) y bordes más sódicos (An_{10-15}); también es frecuente la coexistencia de plagioclasa cálcica muy alterada con otra sódica, maclada en finos individuos y originada probablemente por albitización de la primera.

– *Feldespato potásico*. Aparece en intercrecimientos vermiformes y granofídicos con cuarzo, de 1 a 3 mm. de tamaño. En las metabasitas menos alteradas es un componente mayoritario, junto con la plagioclasa.

– *Biotita*, en cristales tabulares con fuerte pleocroísmo en tonos pardo-rojizos y estrechamente asociada a los cristales de anfíbol. Presenta numerosas inclusiones metálicas de pequeño tamaño y generalmente paralelas a la exfoliación. Son frecuentes las secciones basales de contorno hexagonal y de un intenso color rojizo. En varias muestras la biotita está parcialmente alterada a clorita.

– *Hornblenda verde-marrón*, alterada frecuentemente a biotita o clorita. Aparece en cristales tabulares y prismáticos con fuerte pleocroísmo en tonos pardo-verdosos y presenta numerosas inclusiones de óxidos de hierro. Es un componente minoritario en las metabasitas.

– *Clinoestatita*, parcialmente alterada a anfíbol y clorita, en cristales subidiomorfos de 0.5 a 1 mm, ocupando intersticios en el entramado de los cristales de plagioclasa.

– *Anfíboles pardo-verdosos*. Son los componentes mayoritarios en muchas muestras, junto con los feldespatos. Hay dos variedades principales caracterizadas por el esquema del pleocroísmo y el ángulo de extinción. Aparecen en cristales prismáticos y tabulares de gran tamaño, algunos muy alterados a clorita y asociados a hornblenda. Podemos diferenciar:

a) Anfíbol marrón, $Z \wedge c = 10^\circ$, $(-2V) = 72^\circ$; pleocroísmo: X, amarillo claro, Y, marrón claro y Z, marrón oscuro.

b) Anfíbol verde-amarillento, $Z \wedge c = 16^\circ$, $(-2V) = 76^\circ$; pleocroísmo: X, incoloro, Y, verde claro y Z, amarillo claro. La variedad más frecuente corresponde a una actinolita.

– *Clorita*. Se trata de un producto de alteración de piroxenos y anfíboles. Es muy abundante en algunas muestras y aparece en haces de cristales fibrosos con pleocroísmo en tonos verde-amarillentos y con algunas inclusiones metálicas. Se encuentra como relleno de intersticios, acompañada de epidota, calcita y cuarzo. Corresponde a un término próximo a penninita. Asimismo, en varias muestras se encuentra otro tipo de clorita como relleno de fisuras; aparece en agregados cono-radiados con birrefringencia muy débil (0.004) y colores de polarización anómalos en tonos cobrizos y rosados. Corresponde a una ripidolita.

– *Albita* (An_{8-10}), en agregados de cristales polisintéticos con individuos sin alteración patente o muy débil. Es un mineral tardío formado a partir de feldespatos preexistentes. Algunos cristales están zonados, con transiciones entre albita y oligoclasa desde el centro a los bordes.

– *Epidota*. Es un componente abundante en todas las metabasitas. Se individualiza en pequeñas vénulas de espesor milimétrico como relleno de fisuras o aparece en agregados

granudos asociados a plagioclasa y anfíboles. Presenta un pleocroísmo típico en tonos verde-amarillentos en cristales alartados con extinción recta. Corresponde al término pistacita.

— *Mica blanca*. Procede de la alteración de feldespatos y aparece en haces paralelos de cristales aciculares con fuerte color de interferencia.

— *Prehnita*. En agregados fibrosos y fibroso-radiados, con fuerte birrefringencia y exfoliación basal dominante. Está asociada con los anfíboles y se ha debido formar durante la actividad hidrotermal. Se trata de un mineral relativamente frecuente en varios afloramientos de ofitas en zonas próximas (GARCÍA—CERVIGON, 1973).

— *Apatito*, en cristales prismáticos formando parte de las inclusiones del anfíbol verde-amarillento.

— *Esfena*. Aparece en escasa proporción en todas las muestras estudiadas; presenta un hábito característico en secciones romboidales, con fuerte relieve y birrefringencia. Se encuentra parcialmente alterada a leucoxeno.

— *Rutilo*, en pequeños cristales prismáticos de fuerte relieve y birrefringencia, con inclusiones orientadas de menas metálicas (hematites e ilmenita) y con pleocroísmo suave en tonos pardo-amarillentos.

— *Cuarzo*, como relleno de fisuras y espacios intersticiales en todas las muestras estudiadas y asociado a calcita y anfíboles. También se encuentra en intercrecimientos con feldespato potásico.

— *Calcita*, producida por alteración de minerales anteriores, particularmente plagioclasas y anfíboles cálcicos. También se encuentran varias generaciones tardías. Se trata siempre de un componente intersticial.

— *Granate*. Se ha identificado sólo en algunas muestras de metabasitas alteradas del afloramiento número 3 (figura 1). De visu presenta una coloración pardo clara y aparece en masas compactas formadas por agregados microgranudos sin hábito definido. Viene asociado con plagioclasa, biotita, epidota, calcita, cuarzo y anfíbol verde. En lámina delgada presenta fuerte relieve y está surcado por numerosas fisuras que se entrecruzan en direcciones al azar. En luz paralela presenta una tonalidad marrón suave, con una distribución zonada en franjas pardas y de color crema. En polarizadores cruzados se observa una marcada anisotropía, con birrefringencia máxima de 0.003 y $(-2V) = 88^\circ$. Destaca la presencia de un maclado polisintético, con individuos alternativamente gruesos y finos y una birrefringencia sensiblemente análoga. Presenta inclusiones de calcita, epidota y menas metálicas.

El índice de refracción determinado en varios granos da un valor medio de 1.842 y junto a los datos de un difractograma de polvo permite caracterizarlo como un miembro de la serie andradita-grosularita. La presencia de este término de granate ha sido descrita en rocas equivalentes en las proximidades de Cehegín (Murcia), con la composición $\text{Andradita}_{78}\text{—Hidrogrosularita}_{21}\text{—Piropo}_1$ (RODRIGUEZ GALLEGO y GARCÍA—CERVIGON, 1970). Para este granate se sugiere un proceso metasomático por soluciones ricas en calcio y la zonación la explican por una entrada intermitente de agua en la red. Asimismo, granates con características próximas al estudiado se han descrito en el área de Sierra Nevada, correspondientes a un término rico en andradita y grosularita (ARANA CASTILLO, 1973) y relacionados con un proceso metasomático a temperatura moderada sobre mármoles. En

todos los casos resalta la existencia de anomalía ópticas en los granates, que se han tratado de justificar mediante varios mecanismos. Tras una revisión de varias hipótesis previas, VELASCO et al., (1981) concluyen que las variaciones en la composición no justifican plenamente la aparición de la birrefringencia y señalan la probable influencia del estado de oxidación del hierro en la red.

3.5.— Luz reflejada

Se han estudiado varias probetas de metabasitas y de los rellenos mineralizados a fin de establecer en cada caso la paragénesis desarrollada. De ahí que se haga una descripción separada de cada tipo de muestras.

a. Metabasitas. Presentan una paragénesis magmática de componentes metálicos formada principalmente por magnetita e ilmenita; parece muy probable que la fase inicial fuese titanomagnetita, que se ha exsuelto posteriormente en esos dos componentes (microfotografía núm. 8). La magnetita corresponde así a una etapa de cristalización magmática y no aparece en generaciones tardías de actividad hidrotermal, como es típica del coto minero de Cehegín (GARCIA—CERVIGON et al., 1976). Asimismo, varios componentes de las metabasitas presentan numerosas inclusiones metálicas, especialmente de hematites, ilmenita y rutilo; corresponden a una secuencia postmagmática y se observan tanto en los feldespatos como en los minerales ferromagnesianos.

La magnetita aparece en cristales subidiomorfos a xenomorfos ocupando intersticios en la metabasita; está atravesada por numerosas fisuras por las que se inicia su transformación a hematites y goethita (microfotografía núm. 4). También ilmenita viene diferenciada en fenocristales tabulares y está parcialmente transformada a hematites (microfotografía núm. 6), hecho muy frecuente en este tipo de mineralizaciones (RAMDOHR, 1980). La pirita es poco abundante y forma una diseminación en cristales idiomorfos a subidiomorfos de 20 a 40 micras, parcial o totalmente oxidados a limonita y goethita. La transformación del sulfuro se puede seguir con detalle en varios cristales y avanza desde la periferia al centro. Generalmente aparece una distribución concéntrica en tonalidades grisáceas, formada por limonita y goethita (microfotografía núm. 7). Algunos cristales de pirita están pseudomorfizados por calcosina. También se observan algunos granos de contorno irregular de calcopirita, parcialmente transformada en goethita. En los intersticios se observan crecimientos fibrosorradiados de malaquita y algunas manchas de covellina, con marcada anisotropía. Estas secuencias son, evidentemente de origen tardío.

Las metabasitas presentan una mineralización sobreimpuesta formada esencialmente por hematites como relleno de los huecos de la trama y engloba a los minerales anteriores (microfotografía núm. 7). Sus características ópticas son similares a la que aparece como relleno de diaclasas y fisuras.

b. Rellenos mineralizados. Están constituidos por hematites especular con cantidades subsidiarias de ilmenita y rutilo. La hematites presenta una gran cristalinidad y numerosas reflexiones internas, visibles incluso a simple vista. Se dispone en haces de cristales tabulares con una marcada gradación de tamaño según las muestras, y paralelos o subparalelos a una o varias direcciones preferentes. Presentan numerosas saltaduras o "pits" y en conjunto los rellenos son muy porosos, con numerosas cavidades de forma y tamaño variables, ocupadas o no por cuarzo y calcita (microfotografías 1, 2 y 3). Algunos cristales de hematites presentan maclas polisintéticas en individuos muy finos. Resalta la presencia de haces de cristales



Foto 1.— Hematites especular en cristales prismáticos y aciculares formando un entramado poroso. Luz reflejada, un polarizador.

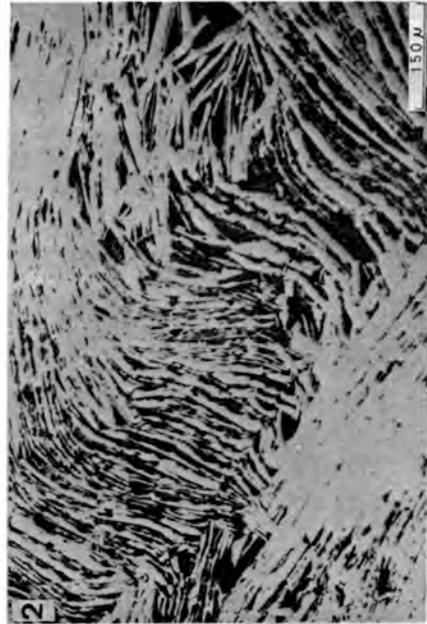


Foto 2.— Haces de cristales de hematites suavemente deformados y microplegados sobre otros de una secuencia posterior. Luz reflejada, un polarizador.

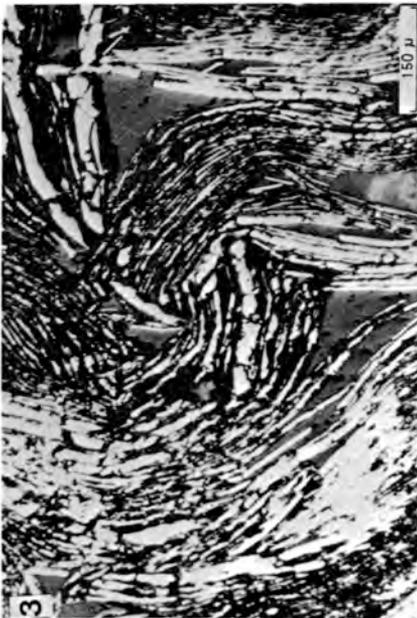


Foto 3.— Hematites e ilmenita en cristales prismáticos alargados y microplegados. Luz reflejada, un polarizador.

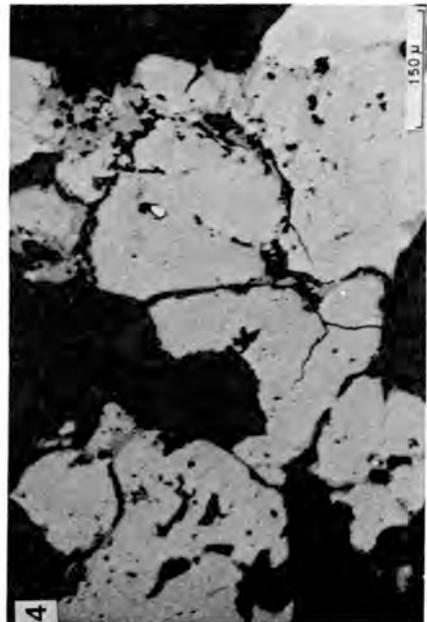


Foto 4.— Metabasita mineralizada con magnetita, ilmenita y pirita. En negro, minerales ferromagnesianos. Luz reflejada, un polarizador.

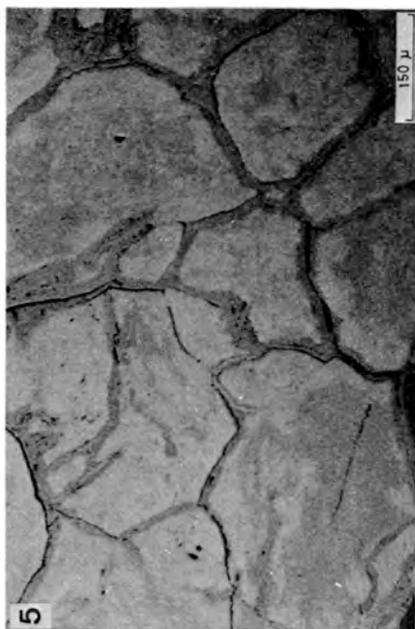


Foto 5.— Limonitización generalizada en pequeños compartimentos poligonales en el seno de pequeñas vetas de goethita y lepidocrocita. Luz reflejada, un polarizador.



Foto 6.— Fenocristales de ilmenita parcialmente transformados a hematites en una metabasita. Luz reflejada, un polarizador.



Foto 7.— Cristales prismáticos y aciculares de hematites englobando a dos cristales anteriores de pirita limonitizada. Luz reflejada, un polarizador.



Foto 8.— Intercrecimiento de magnetita e ilmenita en una metabasita mineralizada. Luz reflejada, un polarizador.

deformados y plegados en grado variable, algunos imbricados parcialmente y entrecruzados con otros apenas modificados. Estas texturas de deformación son relativamente frecuentes en hematites, aunque su génesis detallada es difícil de interpretar (RAMDOHR, 1980, TORRES RUIZ, 1980).

Entre los rellenos de hematites destacan a simple vista algunas vénulas de 2 a 3 mm. de grosor y de color gris acerado intenso. Al microscopio se encuentra que están formadas por pequeños compartimentos poligonales con una gama de tonos grises a blancos. Esos pequeños bloques están delimitados por una película cintiforme isotropizada y constituida por limonita. Las diferencias de color reflejan el grado de cristalinidad; hacia el centro se advierte la presencia de goethita en haces fibrosos con débil reflectividad y marcada anisotropía. En algunas zonas se apreciaban crecimientos aciculares de lepidocrocita coexistiendo con goethita (microfotografía núm. 5).

BIBLIOGRAFIA

- ARANA CASTILLO, R. (1973).— Andradita filoniana en la unidad de la Caldera, Sierra Nevada (Cordilleras Béticas). *Cuad. Geol. Univ. Granada*, 4, 49–53.
- BODENHAUSEN, J.W.A. and SIMON, O.J. (1965).— On the Tectonics of the Sierra de Carrascoy (Province of Murcia, Spain). *Geologie en Mijnbouw*, 44e Jaargang, 251–253.
- FUSTER, J.M. e IBARROLA, E. (1952).— Estudio petrográfico y genético de las andesitas cordieríticas de la zona volcánica del Mar Menor (Murcia). *Estudios geol.*, 8, 245–299.
- FUSTER, J.M. y GASTESI, P. (1964).— Estudio petrológico de las rocas lamproíticas de Barqueros (prov. de Murcia). *Estudios geol.*, 20, 299–314.
- FUSTER, J.M.; GASTESI, P.; SAGREDO, J. y FERMOSE, M.L. (1967b).— Las rocas lamproíticas del sureste de España. *Estudios geol.*, 22, 35–69.
- GARCIA-CERVIGON, A. (1973).— Estudio mineralógico y geoquímico de los productos de alteración de rocas ígneas del noroeste de la provincia de Murcia (España). *Tesis. Secr. Publ. Univ. Granada*. 2 vols., 686 p.
- GARCIA-CERVIGON, A.; ESTEVEZ, A. y FENOLL HACH-ALI, P. (1976).— Los yacimientos de magnetita del Coto Minero de Cehegín (Zona Subbética, provincia de Murcia). *Cuad. Geol. Univ. Granada*, 7, 123–140.
- IGME (1974).— Mapa Geológico de España E. 1:50.000, 2ª serie, hoja núm. 913 (Orihuela). *Serv. Publ. Min. Industria. Madrid*.
- IGME (1974).— Mapa Geológico de España E. 1:50.000, 2ª serie, hoja núm. 933 (Alcantarilla). *Serv. Publ. Min. Industria. Madrid*.
- IGME (1980).— Mapa Geológico de España E. 1:50.000, 2ª serie, hoja núm. 996 (Huércal-Overa). *Serv. Publ. Min. Industria. Madrid*.
- KAMPSCHUUR, W. (1972a).— Geology of the Sierra de Carrascoy (SE Spain) with emphasis on alpine polyphase. *Gua Papers*, vol. 1, núm. 4, 1–114.

- LAGO SAN JOSE, M. (1980).— Estudio geológico, petrológico, geoquímico y de aprovechamiento industrial de las rocas ofíticas del norte de España. Resumen tesis doct. *Secr. Publ. Univ. Zaragoza*, 13 p.
- LOPEZ RUIZ, J.; BADIOLA, E.R. y GARCIA-CACHO, L. (1977).— Origine des grenats des roches calco-alcalines du Sud-Est de l'Espagne. *Bull. volc.*, 40, 1–12.
- LOPEZ RUIZ, J. y RODRIGUEZ BADIOLA, E. (1980).— La región volcánica neógena del sureste de España. *Estudios geol.*, 36, 5–63.
- NAVARRO, L.F. (1973).— Enclaves metamórficos localizados en las rocas basálticas del noroeste de Cartagena (provincia de Murcia). *Estudios geol.*, 29, 77–81.
- PATIJN, R.J.H. (1937).— Geologische onderzoekingen in de oostelijke Betisch Cordilleren. *Proefschrift Amsterdam*, 130 p.
- PELLICER, M.J. (1973).— Estudio petrológico y geoquímico de un nuevo yacimiento de rocas lamproiticas situado en las proximidades de Aljorra (Murcia). *Estudios geol.*, 29, 99–106.
- RAMDHOR, P. (1980).— The Ore Minerals and their Intergrowths, 2nd edn., 2 vols., *Pergamon Press, Akademie-Verlag, Berlin*.
- RODRIGUEZ GALLEGU, M. y GARCIA-CERVIGON, A. (1970).— Estudio mineralógico de granates de Cehegín (Murcia). *Cuad. Geol. Univ. Granada*, 1, 31–33.
- SIMON, O.J. (1963).— Geological investigations in the Sierra de Almagro, South-eastern Spain. *Thesis Univ. Amsterdam*, 164 p.
- TORRES RUIZ, J. (1980).— Los yacimientos de hierro de la Comarca del Marquesado del Zenete: Alquife y Las Piletas (Granada, Cordilleras Béticas). *Tesis Univ. Granada*, 322 p.
- VELASCO, F.; AMIGO, J.M. y FONTAN, F. (1981).— Granates birrefringentes del skarn con magnetita de Cala, Huelva (España). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, 4, 3–14.

ESTUDIO GEOQUIMICO EN LA ZONA MINERA DE "EL ENTREDICHO", ALMADEN (CIUDAD REAL)

Por

E. de Bru de Sala, J. Genescá Llongueras, A. Alvarez Pérez

Dpto. Cristalografía y Mineralogía,
Universidad Autónoma de Barcelona

RESUMEN

En la zona minera de "El Entredicho", Almadén, Ciudad Real, se ha llevado a cabo un estudio geoquímico de los elementos siguientes: Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb y Hg. Los resultados cuantitativos obtenidos han sido procesados por ordenador para establecer su significación geológica y genética respecto a la presencia de cinabrio de dicha zona.

ABSTRACT

A geochemical study of the following element: Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb and Hg at "El Entredicho", Almadén, Ciudad Real, mining district, has been carried out. Quantitative results have been computerized in order to establish their geological and genetical significance related to cinnabar in that area.

INTRODUCCION

Las explotaciones de cinabrio de Almadén, Ciudad Real, presentan en la actualidad un descenso muy notable en la ley media del mineral. Las reservas descubiertas recientemente en El Entredicho permiten, sin embargo, mantener el conjunto de la zona en el primer lugar mundial de producción y reservas.

La finalidad del presente trabajo es un estudio geológico y geoquímico que proporcione criterios válidos para otros puntos de la zona y que permitan localizar y valorar nuevos yacimientos.

GEOLOGIA

Almadén está situado en la parte sur de la zona centro-ibérica. Sobre unos sedimentos precámbricos se asienta discordante (discordancia Sarda) un paleozoico de potencia variable que abarca desde el Arenigiense hasta el Viseiense, faltando de un modo generalizado el Devónico medio (SAUPE, 1973).

La serie sedimentaria es típica de plataforma detrítica en la que los materiales carbonatados tienen poca importancia. Las cuarcitas de criadero son las que contienen la mineralización de cinabrio y pertenecen al Llandovery. La paleogeografía indica que la mineralización se encuentra en las zonas más potentes.

Existe un importante vulcanismo producido durante los tres periodos siguientes: Llandoilo, Llandovery—Wenlock y Devónico medio. En cada uno de estos periodos los productos volcánicos han sido similares, con la particularidad de que existen rocas ácidas y básicas y en cambio no aparecen los términos intermedios. Explosiones volcánicas han dado lugar a rocas piroclásticas que constituyen interesantes indicadores batimétricos.

La tectónica ha originado plegamientos controlados estrechamente por un sistema de accidentes del zócalo y por la diferencia de comportamiento mecánico de los estratos, dando lugar a pliegues alargados de dirección este—oeste que terminan lateralmente en digitaciones periclinales, formadas por pliegues cónicos que aparecen como consecuencia de una inflexión axial que produce en esta zona una elevación del eje (MARTINEZ, 1980).

LA MINERALIZACION Y LA ROCA DE CAJA

Las especies minerales observadas mediante el microscopio de luz incidente son principalmente cinabrio y pirita. La disposición estructural concuerda perfectamente con las teorías genéticas que relacionan la presencia de cinabrio con un intenso vulcanismo explosivo que se introduce aprovechando las fallas y depositando una toba de matriz arcillosa, denominada localmente "roca frailesca".

Las facies que presentan el cinabrio y la pirita son muy variadas y obedecen a mineralizaciones independientes. El cinabrio aparece en las cuarcitas en masas casi puras, en las fisuras de las rocas y en las cavidades donde, a veces, ha recrystalizado, así como entre los granos de la cuarcita. Fuera de las cuarcitas aparece principalmente en fisuras. La pirita, por su parte, presenta capas discontinuas paralelas a la estratificación y no es difícil observar piritas framboidales. A todo ello debemos añadir la presencia de mercurio metálico y de metacínabrio.

Dentro de las cuarcitas las mineralizaciones de cinabrio aumenta de potencia, en las cuarcitas inferiores, de muro a techo. En las cuarcitas superiores parece que este fenómeno no existe. Debido a efectos tectónicos y de plegamiento, hay zonas donde el cinabrio y la pirita han entrado en contacto mecánico y presentan diversa morfología.

De todos modos el control de la mineralización es estrictamente litológico y parece no haber relación macroscópica entre cinabrio y pirita, la cual, cuando presenta estructuras bandeadas, puede darse como sinéctica con la roca de caja.

Los diversos niveles de cuarcitas no presentan gran diferencia en cuanto a su mineralogía y el tamaño de grano es muy homogéneo (0.05—0.15 mm.). Existen minerales secundarios de carácter marcadamente detrítico: zircón, rutilo, turmalina y apatito. Se observa la presencia de cuarzo secundario de origen volcánico con inclusiones de cristales aciculares de apatito. En las cuarcitas mineralizadas el cinabrio ocupa los poros y las cavidades primitivas de la roca y posteriormente, como ya hemos indicado, es removilizado hacia fracturas de distensión.

Las rocas volcánicas presentan en los fenocristales una alteración de antiguos anfíboles y piroxenos a carbonatos y además una cloritización y carbonatación más o menos intensa. En las rocas ácidas la matriz presenta cuarzo microcristalino procedente de la desvitrificación del vidrio. Existen enclaves máficos y ultramáficos bastante retrogradados a carbonatos y clorita.

GEOQUIMICA

El análisis cualitativo, realizado mediante Fluorescencia de Rayos-X, nos da una amplia gama de elementos diversos, todos ellos presentes en la extensa bibliografía consultada (RANKAMA y SAHAMA, 1962; DONALD, 1967; GRDENIC y TUNELL, 1969; GOLDSCHMIDT, 1970). Para proceder al análisis cuantitativo se seleccionaron, por criterios de tipo geológico y químico, los elementos: Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb y Hg.

El análisis cuantitativo se ha realizado, en todas las muestras, por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica. En este método es importante destacar, bajo el punto de vista analítico, la interferencia que sufre el Cr en presencia de grandes concentraciones de Fe, debida a la formación de enlaces Fe—Cr a temperaturas superiores a los 1.800°C. Esta interferencia fue calculada experimentalmente, por falta de referencias bibliográficas, preparando un patrón de 10 mgr/l de Cr^{+6} (único catión de Cr estable en el medio ácido empleado para disolver la muestra) al que se le fueron añadiendo cantidades conocidas de Fe. En la figura 1 se ha representado la interferencia en función de la absorbancia y del porcentaje de Cr^{+6} (parte B del diagrama) y la recta de calibrado (parte A del diagrama). Los resultados corregidos pueden variar entre un 89 a un 45 por ciento del valor medido, lo cual es suficientemente importante para tenerlo en cuenta.

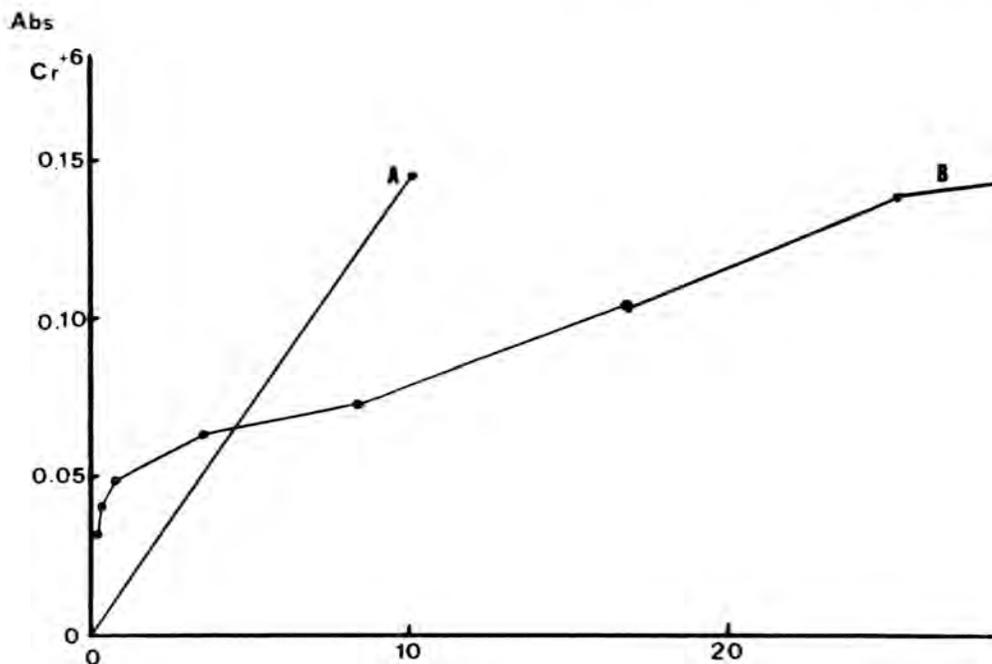


Fig. 1.— Interferencia entre Fe—Cr en el análisis por Absorción Atómica. A: Recta de calibrado. B: Relación $\text{Cr}^{+6} / \text{Cr}^{+6} + \text{Fe}$.

Los resultados obtenidos quedan expuestos en las gráficas de las figuras 2, en las que se ha utilizado una escala proporcional, y en las gráficas de la figura 3, donde se ha empleado una escala semilogarítmica, debido a la gran dispersión de valores. En algunos casos (Ti, Cr, Pb) quedan evidenciados dos grupos bien diferentes que corresponden, uno a las cuarcitas y el otro a las rocas volcánicas y pizarras.

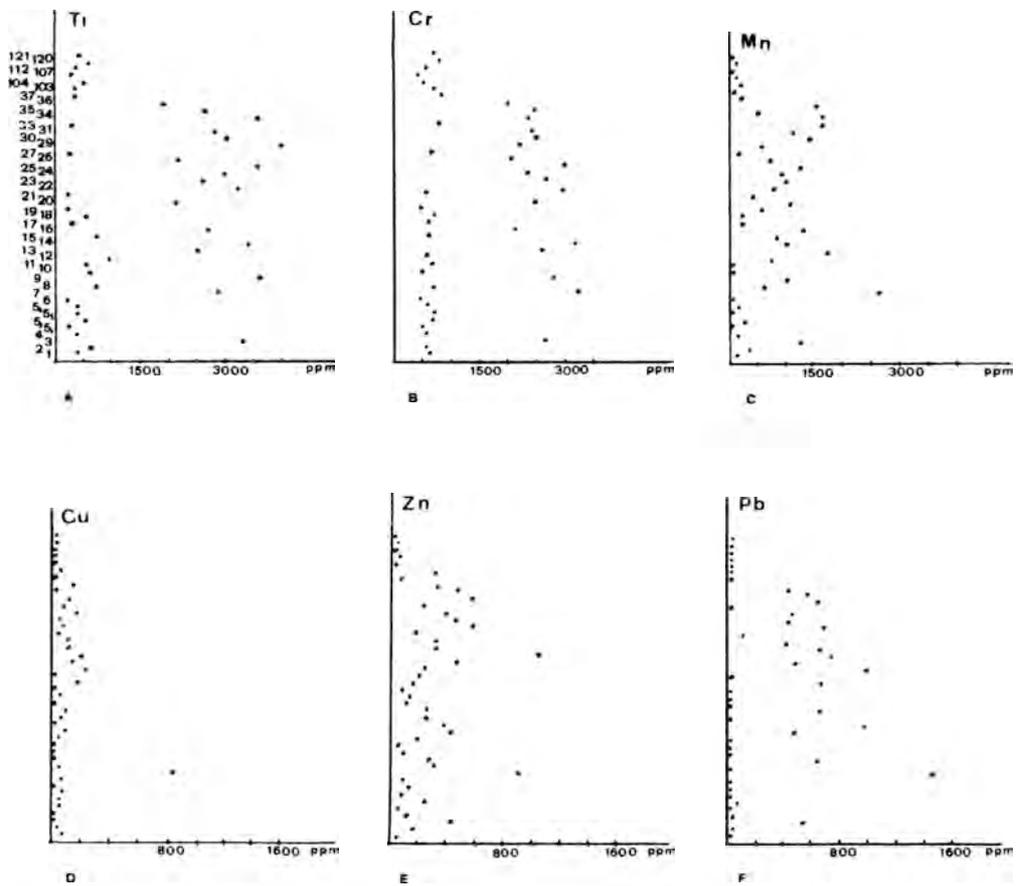


Fig. 2.— Gráficas que muestran las concentraciones en ppm de los elementos: A: titanio; B: cromo; C: manganeso; D: cobre; E: cinc y F: plomo. Los números de las muestras son para todas las gráficas los indicados en el caso del titanio.

La relación Mn/Fe presenta en la mayoría de rocas volcánicas el valor constante de 0,02, de acuerdo con los datos ofrecidos por la bibliografía. En algunos casos estos valores oscilan entre 0,016 y 0,023, pero se mantienen cercanos al valor típico. En las rocas detríticas, debido a contaminaciones y alteraciones muy intensas presentan valores más diversificados, aunque, por lo general, mucho más bajos que en el caso de las rocas volcánicas (desde 0 a 10^{-3}).

El Hg fue analizado por vía seca en los laboratorios de análisis de las minas de Almadén, utilizando en algunas muestras la amalgamación sobre placa de oro. Todas las muestras señalan una anomalía positiva lo que indica que el fondo regional es más alto de lo normal.

En la Tabla I se han expresado los resultados de todos los análisis en ppm (gr/Tm). Las concentraciones que aparecen igual a cero no quiere decir que sean nulas sino que se hallan por debajo de la sensibilidad del método utilizado. El arsénico y el antimonio, en cuanto elementos contaminantes del mercurio, fueron analizados siguiendo un muestreo aleatorio, obteniendo siempre resultados nulos. También los análisis sobre plata dieron resultados nulos.

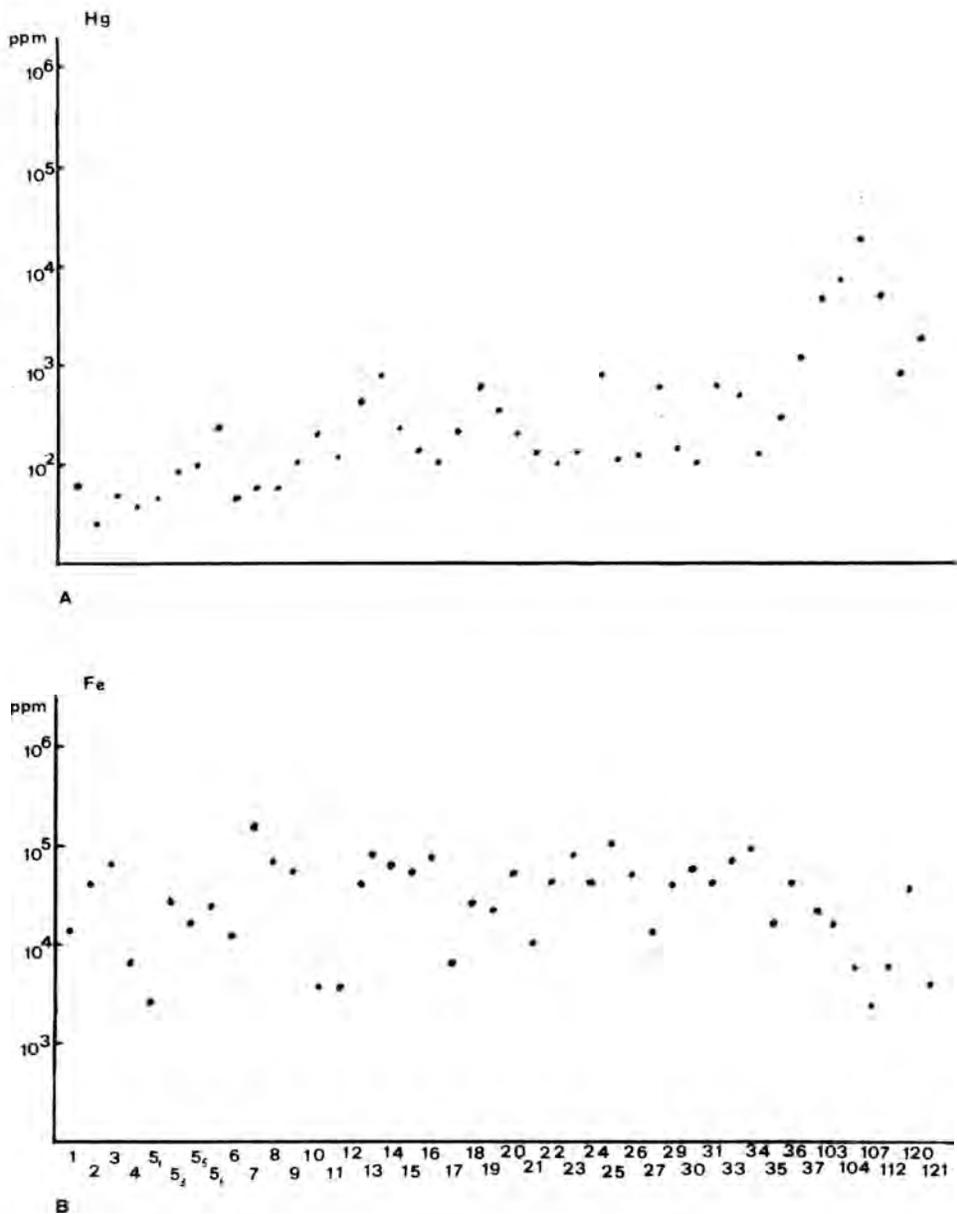


Fig. 3.— Gráficas que muestran las concentraciones de los elementos: A: mercurio, B: hierro. Se ha utilizado para representar el valor de las concentraciones una escala semi-logarítmica. Los números de muestras corresponden exactamente los mismos en ambas gráficas.

CALCULOS MATEMATICOS

A partir de los datos obtenidos se ha puesto en marcha un programa de análisis factorial de correlación entre variables, para lo cual no es necesario establecer ninguna hipótesis sobre las leyes de distribución de las variables (LAFFITTE, 1972; GUILLAUME, 1977).

TABLA I

Muestra	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Pb	Hg
1	472	627	105	12569	58	79	0	79
2	711	549	320	45082	38	210	26	28
3	3396	2389	1386	69298	0	443	554	60
4	459	520	93	7939	0	123	26	40
5 ₁	374	525	0	1853	21	49	0	46
5 ₃	550	649	171	27548	32	222	69	85
5 ₅	488	659	0	4192	39	59	0	102
5 ₆	492	629	73	5310	0	113	0	210
6 ₁	351	501	0	1476	37	77	0	34
7	2889	3048	2637	131868	820	938	1465	45
8	752	635	512	73385	29	258	0	43
9	3638	2716	988	49385	0	230	658	77
10	606	519	0	2496	0	58	0	195
11	520	660	0	2445	0	46	0	89
12	900	623	629	44931	37	181	0	373
13	2423	2447	1893	81114	68	433	541	833
14	3538	2946	987	65824	0	362	987	283
15	722	620	731	64370	42	263	0	96
16	2496	1867	1333	77786	73	267	667	76
17	298	617	159	6307	0	100	0	178
18	457	634	169	21777	33	116	0	716
19	286	554	480	19340	0	93	0	412
20	2122	2232	1127	56358	180	146	676	209
21	274	578	228	9318	0	207	0	113
22	3234	2558	653	49000	235	278	980	84
23	2460	2275	1046	65365	141	471	523	933
24	2910	2055	2009	50440	202	227	757	112
25	3471	2706	1307	98061	137	1406	654	22100
26	2053	1814	676	56342	140	225	451	93
27	276	653	69	11745	36	130	68	17300
29	3811	1847	468	46761	61	561	701	97
30	3013	2067	1162	58119	51	418	465	121
31	2882	2028	943	47170	146	307	472	90
33	223	767	104	65842	44	100	0	17600
34	3605	1967	1365	79605	91	478	682	11600
35	2271	2104	288	14388	0	388	575	186
36	1860	1954	1310	43671	118	240	437	760
37	186	785	77	19908	0	26	0	27100
103	186	681	0	15704	41	224	0	117000
104	235	560	62	5651	0	23	0	149600
107	149	494	55	1858	0	37	0	299500
112	177	573	0	5414	0	15	0	99000
120	310	751	28	40961	0	13	0	2500
121	260	593	0	3840	0	6	0	14000

El programa utilizado en primer lugar normaliza los datos y calcula la matriz de correlación entre las variables. Esta matriz es simétrica y viene expuesta en la Tabla II.

TABLA II

	<u>Ti</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Pb</u>	<u>Hg</u>
Ti	1	0,94	0,76	0,70	0,39	0,74	0,90	-0,28
Cr		1	0,84	0,74	0,53	0,75	0,95	-0,25
Mn			1	0,88	0,67	0,77	0,83	-0,25
Fe				1	0,62	0,79	0,74	-0,28
Cu					1	0,60	0,69	-0,14
Zn						1	0,74	-0,21
Pb							1	-0,23
Hg								1

A continuación el programa calcula los valores y los vectores propios de la matriz de correlación. Estos valores propios dan lugar a los ejes factoriales, que son los que mejor se adaptan a la nube de puntos y permiten, en cierto modo, describir su forma. Los valores propios, ordenados de mayor a menor, dan información sobre el número, reducidos al porcentaje acumulativo, de variables independientes en el sentido de que un número reducido de variables ofrece, en general, un tanto por cien muy elevado de información. En nuestro caso las cuatro primeras variables representan el 90,02 por ciento de información total. Ello quiere decir que conociendo solamente cuatro variables cualesquiera podemos, mediante fórmulas adecuadas, determinar el valor de las restantes con un error inferior al 10 por ciento.

El programa calcula finalmente el elipsoide de concentración, los ejes factoriales del elipsoide, las variables primitivas en función de los factores y la nube inicial de puntos expresada sobre los ejes factoriales.

La correlación entre variables y factores se realiza sobre un gráfico (Fig. 4) en el que se toman como ejes de coordenadas los factores más representativos y las variables vienen representadas por sus respectivas coordenadas factoriales. Las variables situadas cerca del origen no están correlacionadas de un modo significativo con los factores. La proximidad de los puntos representativos de las variables indica que éstas están bien correlacionadas (Ti, Pb y Cr; Mn, Fe y Zn). Las variables más alejadas del origen son las que experimentan una correlación mayor.

CONCLUSIONES

En este trabajo el muestreo ha quedado bastante limitado a una zona determinado y ello puede, en algunos casos, hacer que las afirmaciones que expresamos a continuación deban ser admitidas con cierta reserva o, cuanto menos, necesiten ser elaboradas con un acopio mayor de datos.

En las rocas volcánicas, la transformación de asociaciones de alta temperatura (olivinos, piroxenos y plagioclasas intermedias) a paragénesis de baja temperatura (clorita, carbonatos, talco y sericita) hacen pensar en la presencia de fenómenos de alteración hidrotermal, que hicieron cristalizar primero los minerales de alta temperatura, causando posteriormente la abundancia de fluidos residuales la transformación de paragéneiss de baja temperatura.

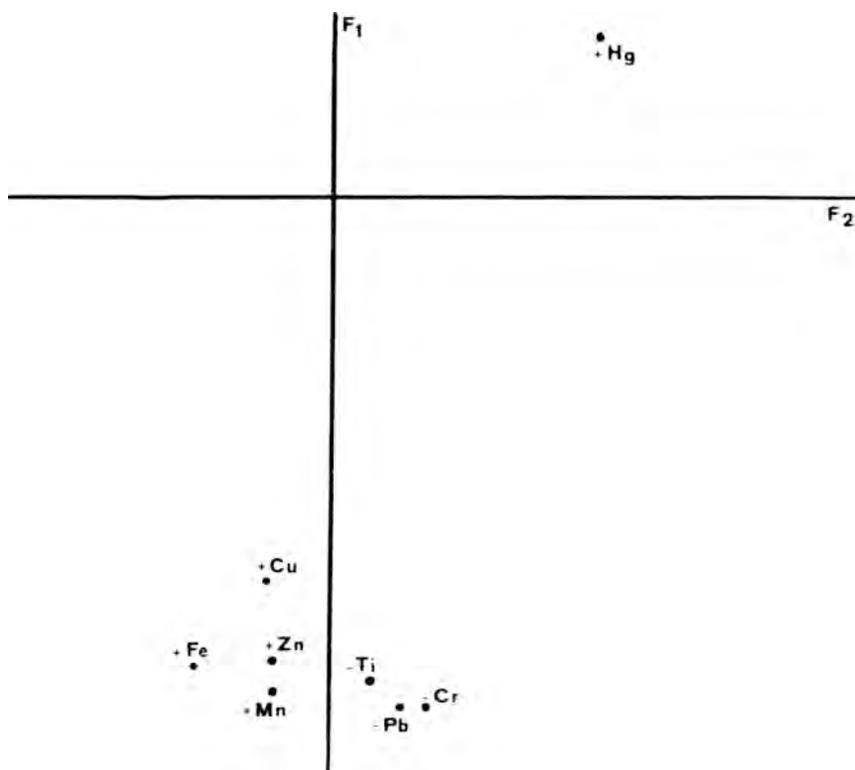


Fig. 4.— Diagrama que muestra la correlación de los elementos en los ejes factoriales.

La presencia de rocas ultrabásicas, englobadas en los "sills" basálticos y de acuerdo con los datos ofrecidos por CALVO y GUILLEMANY (1974), sobre la relación isotópica entre S^{32} y S^{34} presentes en el cinabrio, que indica un origen magmático del mismo, debemos pensar que las concentraciones anómalas de Hg son profundas incluso a nivel de manto.

De la matriz de correlación binaria (Tabla II) se puede deducir:

- el mercurio no está correlacionado con ningún elemento ya que presenta valores de correlación muy bajos (por debajo de 0,08);
- la mineralización de mercurio es independiente de la de plomo-zinc (correlaciones de 0,23 y 0,21);
- los elementos Ti, Cr y Pb están fuertemente correlacionados entre ellos (índice superior a 0,90);
- el hierro, si exceptuamos el mercurio, está correlacionado con los otros elementos, presentando una máxima correlación con el manganeso (0,88).

De los resultados del porcentaje acumulativo de los valores propios (62,54; 75,32; 85,26; 92,02; 95,58...) se deduce que cuatro factores cualesquiera determinan las propiedades de los restantes con un error del 7,98 por ciento. En muchos casos esto nos permitiría extrapolar los valores de algún elemento que por razones especiales, como podrían ser las dificultades analíticas, no hubiésemos calculado.

BIBLIOGRAFIA

- CALVO, F.A. y GUILLEMANY, J.M. (1974).— Mineralogénesis del mineral de mercurio de Almadén. I Congreso Internacional del Mercurio. T. I. pp. 189–200. Barcelona.
- DONALD, E. (1967).— Mercury and Base–Metal Deposits with Associated Thermal and Mineral Waters. *Geochemistry of Hydrothermal ore Deposits*. pp. 575–626. Holt, Rinehart and Winston, Inc. U.S.A.
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1970).— *Geochemistry*. Clarendon Press. Oxford.
- GRDENIC, D. y TUNELL, G. (1969).— Mercury. *Handbook of Geochemistry*. Vol. II/1. Board. New York.
- GUILLAUME, A. (1977).— *Introduction à la géologie quantitative*. Masson, Paris.
- MARTINEZ, A. (1980).— Estudio geométrico de pliegues cónicos y su aplicación a la terminación occidental del Sinclinal de Guadalmez. Tesina para el grado de licenciatura. Universidad Autónoma de Barcelona.
- LAFITTE, P. (1972).— *Traité d'informatique géologique*. Masson. Paris.
- RANKAMA, K. y SAHAMA, TH.G. (1962).— *Geoquímica*. Ed. Aguilar S.A. Madrid.
- SAUPE, F. (1973).— La géologie du gisement de mercure d'Almaden (province de Ciudad Real, Espagne). *Sciences de la Terre*. Mem N.º 29, Nancy.

EVOLUCION GEOQUIMICA DE LOS SEDIMENTOS CARBONATADOS DE PLAYA DEL PLEISTOCENO DE MALLORCA

Por

M^a Magdalena Deyà Serra y A. Alvarez Pérez

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de Barcelona

RESUMEN

Se estudia el comportamiento geoquímico de las calcarenitas recientes de Mallorca, formadas en condiciones submarinas (playa y "offshore"), y su posterior evolución en condiciones subaéreas. Los resultados obtenidos están en todo momento de acuerdo con la composición de los depósitos litorales, regida por el balance entre los restos orgánicos y el aporte detrítico continental. Los procesos diagenéticos que han actuado sobre estos sedimentos deben situarse en el Tirreniense I.

ABSTRACT

The geochemical behaviour of recent calcarenites from Mallorca, formed in submarine conditions (beach and offshore) as well as their evolution in subaerial conditions is studied. The obtained results agree with the composition of the neashae deposits, which is controlled by the balance between the organic material and the detrital contribution of continental origin. The diagenetic processes which have taken place on these sediments must be situated on the Tirrenian I.

1.— INTRODUCCION

Los sedimentos calcáreos del Cuaternario de Mallorca presentan una estratigrafía seriadada muy completa, permitiendo un análisis casi continuado de su proceso diagenético. Estas calcarenitas recientes fueron formadas en condiciones submarinas (playa y "offshore") y su evolución mineralógica tuvo lugar en condiciones subaéreas, ya sea en aguas badosas o en aguas freáticas.

El estudio petrológico de estos sedimentos ha sido realizado por CALVET (1974). A partir de sus datos y del análisis geoquímico de algunos elementos minoritarios, cuya presencia en la roca viene determinada por la composición original del sedimento, podemos reconstruir su historia diagenética (LAND, MACKENZIE y GOULD, 1967; GAVISH y FRIEDMAN, 1969; SELIM, 1974).

2.— EL CUATERNARIO DE MALLORCA

Ha sido fundamentalmente estudiado por CUERDA (1975) que ha dado una visión completa del mismo y ha establecido la secuencia de los diversos niveles marinos (BUTZER y

CUERDA, 1960; CUERDA y SACARES, 1966 y 1971). CALVET (1974) ha establecido las condiciones petrológicas y mineralógicas de cada uno de los niveles:

2.1.— Flandriense

Formado por arenas de playa y "offshore" no consolidadas. Compuestas de aragonito (moluscos), calcita magnesiana (algas rodofíceas, foraminíferos, equinodermos), calcita normal (litoclastos y algunos moluscos), dolomita (litoclastos) y dedolomita (litoclastos). Algunas algas rodofíceas han experimentado la transformación de calcita magnesiana a calcita normal. Se observan procesos muy iniciales de cementación.

2.2.— Tirreniense III

Formado por calcarenitas con un 27 por ciento de moluscos, 10 por ciento de algas rodofíceas, 2 por ciento de foraminíferos, 4 por ciento de equinodermos y 45 por ciento de litoclastos. Se observa un cemento tipo menisco propio de aguas badosas (MULLER, 1971), algo de cemento gravitacional y cemento tipo "drusy". La calcita magnesiana ha sido totalmente transformada en calcita normal. El 10 por ciento de los fragmentos de moluscos han experimentado un proceso de transformación paramórfica de aragonito en calcita.

2.3.— Tirreniense II

Calcarenitas formadas por una mezcla predominante de pelets fecales y de algas rodofíceas. Los fragmentos de moluscos están constituidos en su mayoría de aragonito. Existen algunos granos de cuarzo y algunos litoclastos. El cemento más abundante es el de tipo gravitacional (MULLER, 1971) formado por calcita. Existe un proceso de micritización de los fragmentos de moluscos, relacionada con la disolución en medio badoso del aragonito (ALEXANDERSSON, 1972).

2.4.— Tirreniense I

Calcarenitas formadas por una mezcla de peloides, que no sobrepasan el 10 por ciento, y litoclastos en proporciones que varían según los sedimentos. Las algas rodofíceas forman en 21 por ciento y el porcentaje de moluscos varía también según los afloramientos. Se encuentra calcita normal, dolomita y dedolomita, debida ésta a la calcitización paramórfica del aragonito, que afecta a un 60 por ciento de los fragmentos de moluscos. El cemento es de tipo esparítico formado por calcita normal y puede hallarse en los espacios intragranulares ("drusy") y en los espacios intergranulares ("blocky").

2.5.— Pliocuatenario

El aragonito ha sido totalmente disuelto y los fragmentos de moluscos presentan una calcitización paramórfica del aragonito. Las algas rodofíceas se hallan en un proceso avanzado de micritización. Los litoclastos son menos abundantes que en los sedimentos anteriores más recientes. La cementación tipo "blocky" ocupa la totalidad de la porosidad inicial de la roca.

3.— LOCALIZACION DE LAS MUESTRAS

Se han recogido muestras de diversos afloramientos, procurando cubrir no sólo los diversos niveles estratigráficos sino también repetir varias veces cada uno de ellos, para poder comparar los resultados obtenidos.

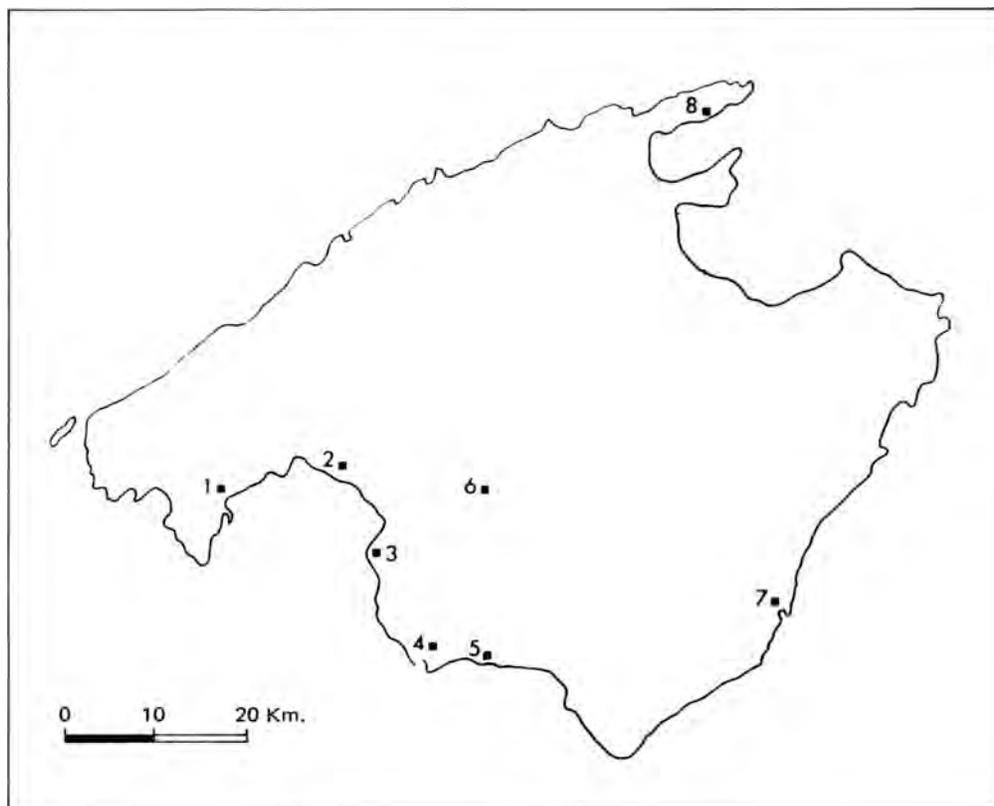


Fig. 1.— Mapa de situación de las muestras. 1: Palma Nova; 2: Camp de Tir; 3: Cala Blava; 4: Els Bancals; 5: Vallgornera; 6: So'n Mulet; 7: Porto Colom y 8: Formentor.

Los afloramientos, representados en la figura 1, son:

Camp de Tir:	Tirreniense II Tirreniense III
Cala Blava y Cap Arenal:	Tirreniense I Tirreniense II
Els Bancals:	Pliocuaternalio Tirreniense I Tirreniense II
Cala Pi:	Reciente

Vallgornera:	Mioceno Pliocuaternalio Tirreniense I
Porto Colom:	Mioceno Flandriense Reciente
So'n Mulet:	Plioceno
Formentor:	Reciente
Palma Nova:	Tirreniense III Flandriense Reciente

3.— GEOQUIMICA

Los principales componentes mineralógicos de las rocas estudiadas son carbonatos de las series isomorfas de la calcita y del aragonito, siendo estos dos minerales polimorfos del CaCO_3 . En los sedimentos de origen marino predominan la calcita magnesiana (HMC), la calcita normal (LMC) y el aragonito. En condiciones cercanas a la superficie la calcita magnesiana y el aragonito son metaestables.

En la calcita, que posee celda fundamentalmente romboédrica, el Ca presenta coordinación 6 y puede ser substituido por cationes pequeños entre los cuales es interesante el Mg (DEER, HOWIE y ZUSSMAN, 1962; MILLIMAN, 1967).

El aragonito posee una celda rómbica en la cual el Ca presenta coordinación 9 y puede ser substituido por cationes grandes como el Sr.

La diagénesis de las rocas carbonatadas va acompañada de un importante descenso de las concentraciones de Mg, Si, Ba y Mn (STEHLI y HOWER, 1961). En condiciones subaéreas la calcita magnesiana es menos estable que el resto de carbonatos (FRIEDMAN, 1964) y la calcita normal es el compuesto más estable (LAND, 1967). En condiciones marinas de profundidad el grado de estabilidad aumenta desde el aragonito y la calcita magnesiana a la calcita normal (FRIEDMAN, 1963). El paso de aragonito a calcita ocasiona un descenso en la concentración de Sr (SELIM, 1974). Es más difícil de establecer los cambios en la concentración de Mg cuando se pasa de calcita magnesiana a calcita normal (STEHLI y HOWER, 1961).

Los elementos analizados en este trabajo son: Mg, Sr, Mn, Zn, Fe, Ni, Co, Cu, Na y K, pues son los elementos que con mayor frecuencia suelen substituir el Ca en la red de los carbonatos y son los más significativos en los diversos cambios mineralógicos (FRIEDMAN, 1965; LAND y HOOPS, 1973; WIGLEY, 1973).

Los análisis se han realizado utilizando la complexometría con EDTA para el Ca y el Mg y la absorción atómica para los demás elementos. Las concentraciones se han calculado en base a la cantidad de carbonato presente en la muestra y no en relación a la totalidad de la muestra (carbonatos mas otros minerales).

4.— RESULTADOS

Los resultados obtenidos en el análisis de cada elemento han sido representados en dos gráficos distintos. En uno se han insertado los valores absolutos obtenidos y la tendencia mostrada por la variación de las concentraciones a través del tiempo. En otro se ha representado el tratamiento estadístico dado a los valores representados en el gráfico anterior, señalando el valor medio en cada nivel y el límite de confianza de este valor.

4.1.— Magnesio

El valor medio de la concentración de Mg es de 52.135 ppm, muy superior al dado por otros autores: 16.000 (GAVISH y FRIEDMAN, 1969), y 12.000 (STEHLI y HOWER, 1961). La dispersión de valores puede ser debida a la variable composición mineralógica que presentan los sedimentos en los cuales los litoclastos (dolomita) y los foraminíferos aumentan el valor del Mg.

En el Tirreniense III el aumento de litoclastos supone el aumento en el valor del Mg. En el Tirreniense II el paso de calcita magnesiana a calcita normal queda reflejado por un descenso en el valor del Mg. El brusco descenso observado entre el Tirreniense II y el Tirreniense I se debe a la disolución del aragonito (STEHLI y HOWER, 1961). El Mg se estabiliza entre el Tirreniense I y el Pliocuaternario (Fig. 2 A y B).

4.2.— Manganeso

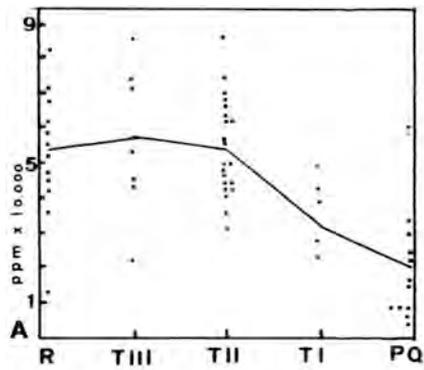
Los resultados obtenidos son semejantes a los dados por GAVISH y FRIEDMAN (1969) pero no coinciden con los datos dados por STEHLI y HOWER (1961) que son algo inferiores. El Mn va ligado a los componentes aragoníticos y éstos presentan un descenso en el Tirreniense III que se refleja también en el descenso en el valor del Mn. El descenso entre el Tirreniense II y el Tirreniense I se debe a la disolución del aragonito. A partir del Tirreniense I el Mn se estabiliza (Fig. 2 C y D).

4.3.— Estroncio

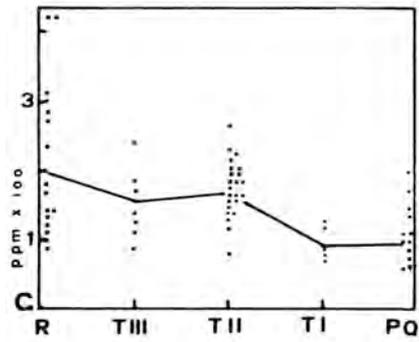
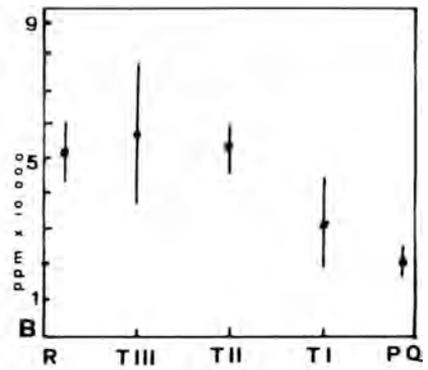
Los valores obtenidos son del mismo orden que los dados por GAVISH y FRIEDMAN (1969). Presenta una tendencia semejante a la del Mn pero más acusada. Ello concuerda con la relación directa que ambos elementos tienen con el aragonito. El brusco descenso entre el Reciente y el Tirreniense III se debe a la progresiva introducción de cemento calcáreo en los sedimentos y el reemplazamiento paramórfico del aragonito por la calcita. Los valores se estabilizan a partir del Pliocuaternario (Fig. 2 E y F).

4.4.— Hierro

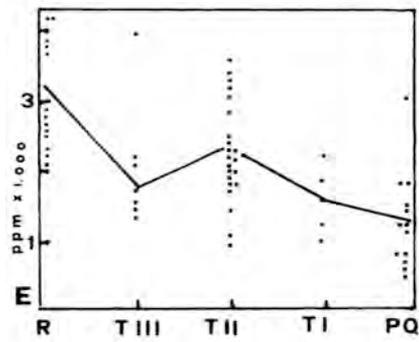
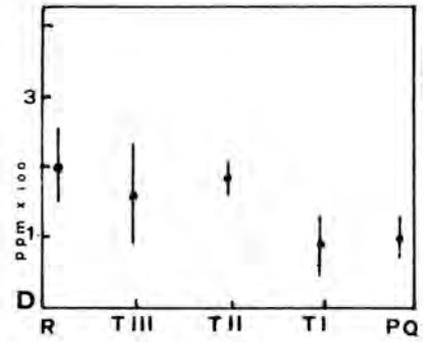
Su trayectoria está más relacionada con la del Mg que con la del Mn y Sr. La gran abundancia del Fe y su gran actividad en la naturaleza puede dificultar la historia diagenética de los sedimentos. El aumento experimentado durante el Tirreniense II se explica por el gran aporte que hubo de minerales arcillosos (Fig. 2 G y H).



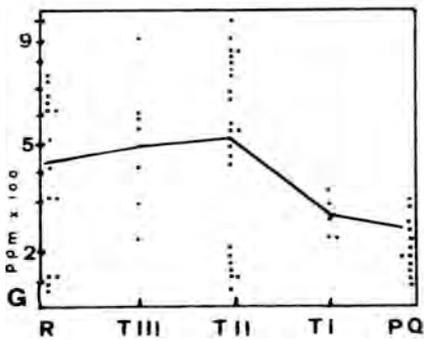
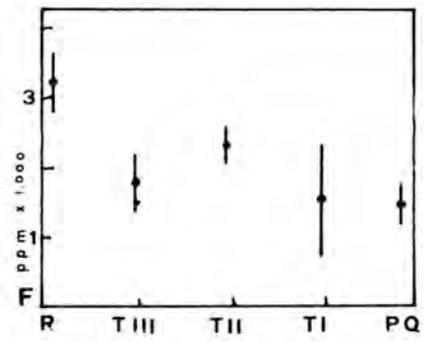
Mg



Mn



Sr



Fe

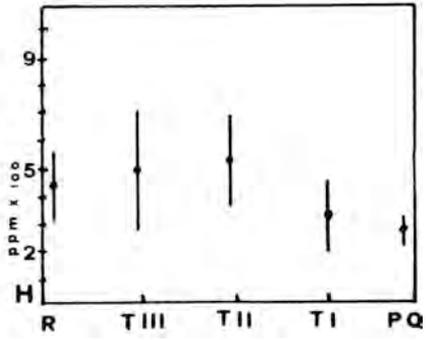


Fig. 2.— Gráficas de las tendencias y concentraciones de los elementos: Mg (A y B); Mn (C y D); Sr (E y F) y Fe (G y H).

4.5.— Zinc

Su concentración oscila entre los 200 y los 350 ppm. En general no sufre apenas variación a lo largo de los períodos considerados, por lo que podemos afirmar que no presenta trayectoria diagenética (Fig. 3 A y B).

4.6.— Cobre, Níquel y Cobalto

Su concentración es muy pequeña y, al hallarse muy cerca del límite de sensibilidad del aparato, hemos preferido no tenerlos en cuenta en este trabajo para evitar posibles errores de interpretación.

4.7.— Sodio

Da una trayectoria paralela a la del Sr y Mn de los que se separa, sin embargo, en el Pliocuatrnario donde da una anomalía positiva que puede ser debida a la formación de caliche o bien a una posible contaminación del agua de mar, pues casi todos los afloramientos están situados en la costa actual. Lo consideraremos solamente desde el reciente hasta el Tirreniense I (Fig. 3 C y D).

4.8.— Potasio

Presenta grandes variaciones que dan una trayectoria incongruente por lo que creemos que no es válido utilizarlo como indicador de evolución diagenética (Fig. 3 E y F).

5.— CONCLUSIONES

Antes de hacer afirmación alguna debemos señalar que, de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, no podemos asegurar la validez geoquímica del Fe, K y Na. El Zn se mantiene constante en todos los períodos y, por lo tanto, tampoco indica nada especial. Las concentraciones de Cu, Ni y Co son muy bajas y no pueden tenerse en cuenta si se quieren evitar posibles errores de interpretación.

Las principales conclusiones que podemos sacar son:

a) El Mg, Mn y Sr se pueden considerar como buenos indicadores en los materiales estudiados. Las variaciones relativas que presentan en los sedimentos del Reciente, parten de la diversa composición litológica que presentan dichos sedimentos. Con ello se pone de manifiesto la importancia de la diagénesis ya en el estadio predeposicional, sobre todo en lo que respecta al Mg por la transformación temprana de la calcita magnesiana a calcita normal.

La evolución geoquímica de estos elementos concuerda plenamente con las variaciones mineralógicas de los sedimentos: el Mg va relacionado con la presencia de dolomita y el Sr, Mn (y Na) están relacionados con el aragonito presente en la muestra. La composición de los depósitos está regida por un balance entre los componentes biogénicos y los componentes clásticos. De acuerdo con ello, la alta concentración de Mg, relacionado con los componentes clásticos (dolomita), indica un balance a favor de estos con un bajo porcentaje de fragmentos de moluscos (aragonito) (Fig. 4).

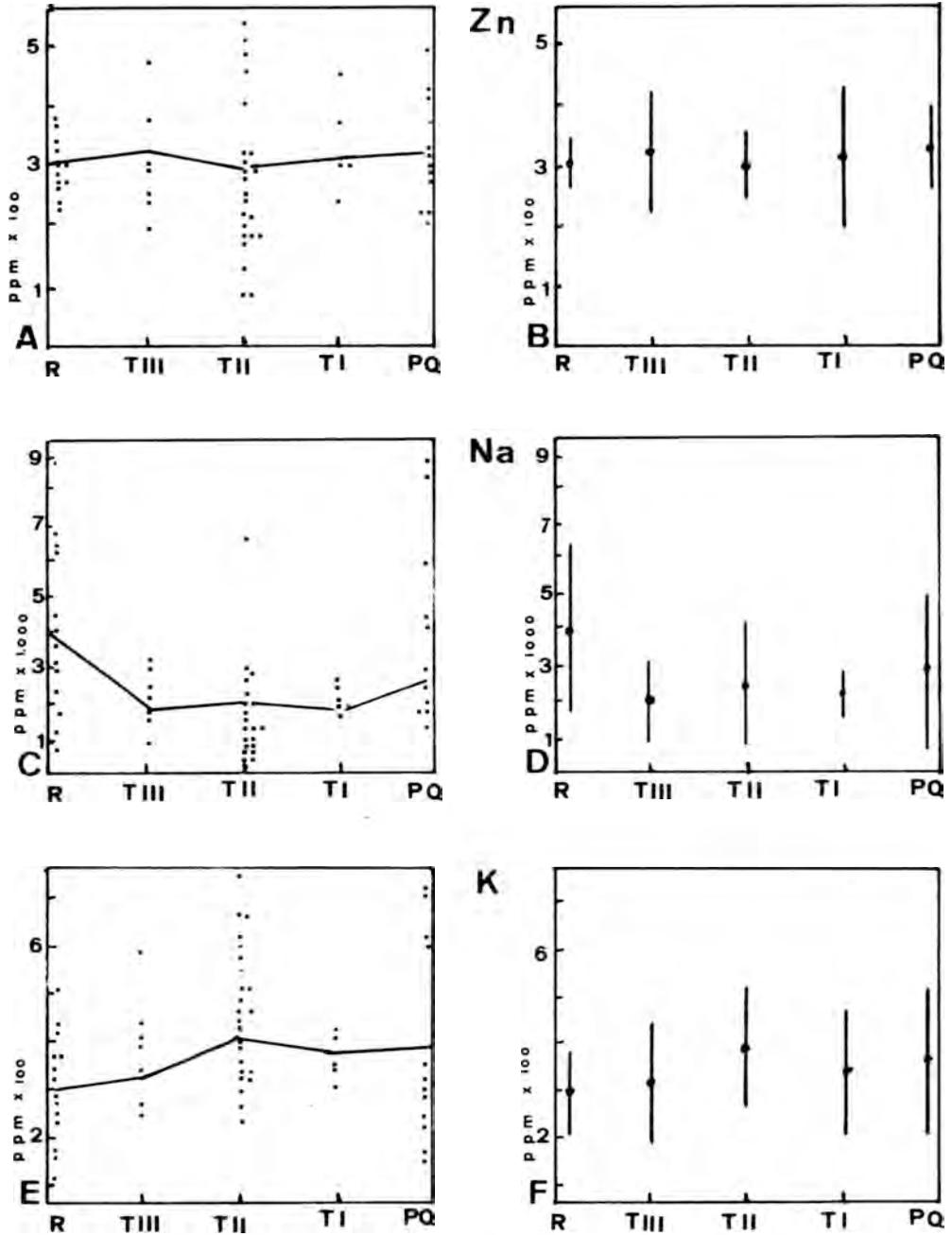


Fig. 3.— Gráficas de las tendencias y concentraciones de los elementos: Zn (A y B); Na (C y D) y K (E y F).

b) Partiendo de los datos petrológicos establecidos por CALVET (1974) para el Tirreniense II podemos establecer unas gráficas de correlación entre componentes clásticos y Mg por una parte y entre componentes bioclásticos y Sr, Mn y Na por otra. Los resultados se muestran en la figura 5.

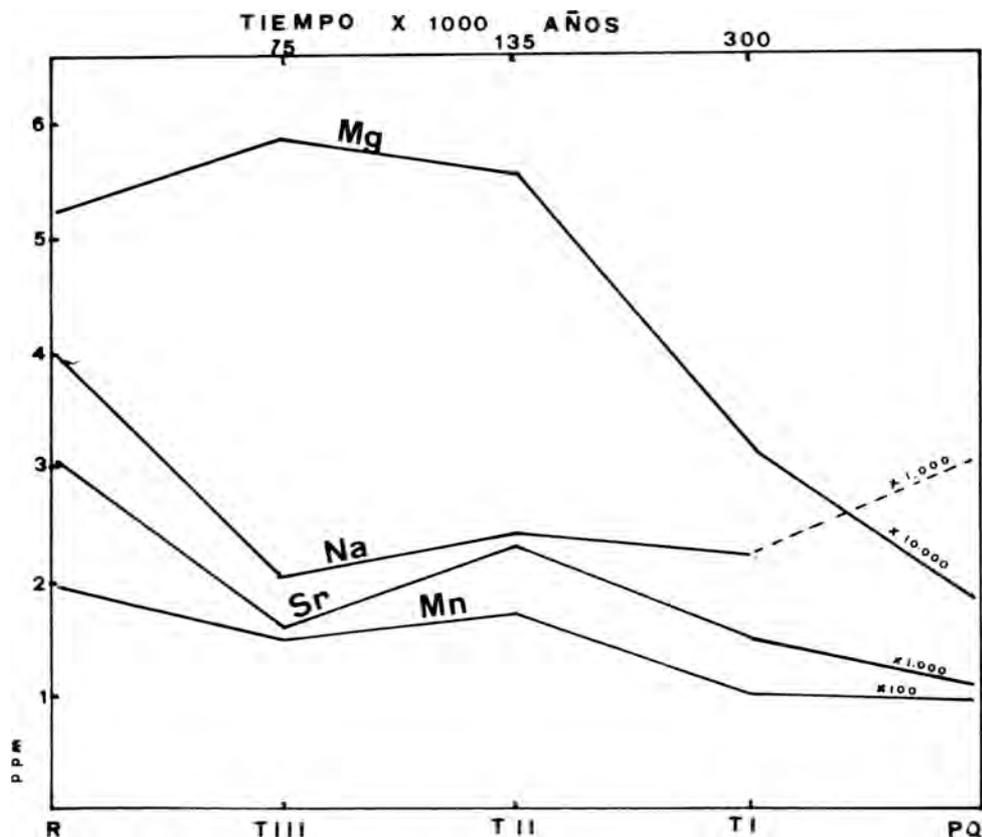


Fig. 4.— Evolución geoquímica del Mg, Na, Sr y Mn.

c) La evolución geoquímica del Sr en distintos medios sedimentarios es bastante coincidente (Fig. 6). Se observa en general un ligero descenso inicial, debido a la disolución del aragonito, seguido de un descenso más brusco que se explica por el reemplazamiento paramórfico del aragonito por calcita y la total disolución del aragonito.

d) Todos los autores coinciden en afirmar que la mayoría de los procesos diagenéticos que transforman un sedimento actual en una roca fósil tienen lugar en un período de tiempo equivalente al Pleistoceno. En los materiales estudiados esto nos llevaría, desde el Reciente, hasta el Tirreniense I (aproximadamente 300.000 años). Hemos visto, en efecto, que la mayoría de elementos se estabilizaban precisamente a partir del Tirreniense I, y aparecían sin variaciones apreciables a partir del Pliocuatrenario.

BIBLIOGRAFIA

- ALEXANDERSSON, T. (1972).— Micritization of carbonate particles: processes of precipitation and dissolution in moder shallow-marine sediments. *Bull. Geol. Inst. Univ. Uppsala*, N.S.V.3.
- BUTZER, K.W. y CUERDA, J. (1960).— Nota preliminar sobre la estratigrafía y

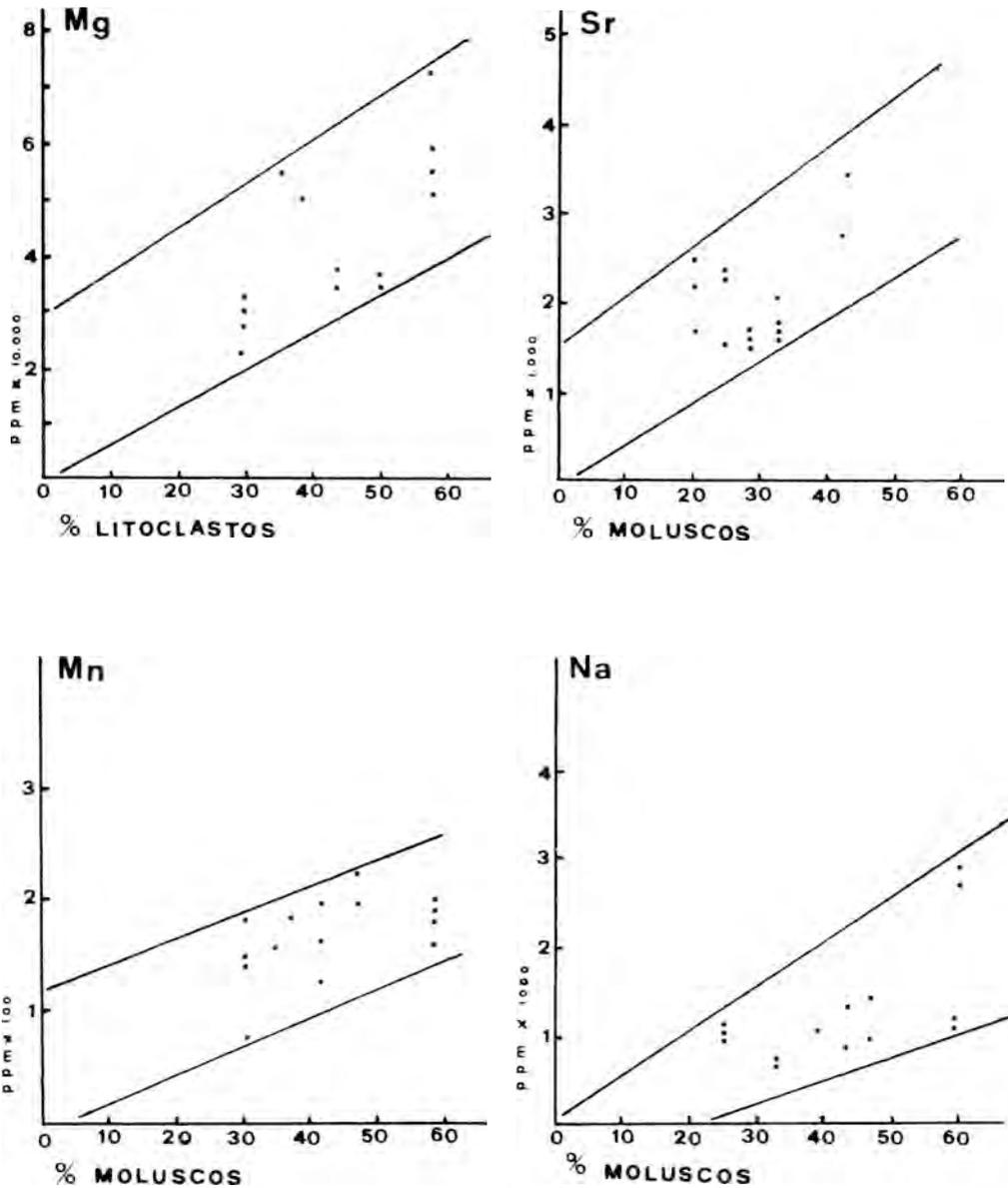


Fig. 5.— Relaciones en el Tirreniense II entre el porcentaje de litoclastos y la concentración de Mg; y entre el porcentaje de moluscos y las concentraciones de Sr, Mn y Na.

paleontología del Cuaternario marino del Sur y S.E. de la isla de Mallorca. *Bol. Soc. Hist. Nat. de Baleares*. T. VI.

- CALVET, F. (1974).— Evolución diagenética en los sedimentos carbonatados de playa del Pleistoceno de Mallorca. Tesis de Licenciatura. Universidad de Barcelona.
- CUERDA, J. (1975).— Los tiempos cuaternarios en Baleares. Instituto de Estudios Baleáricos. Diputación provincial de Baleares.

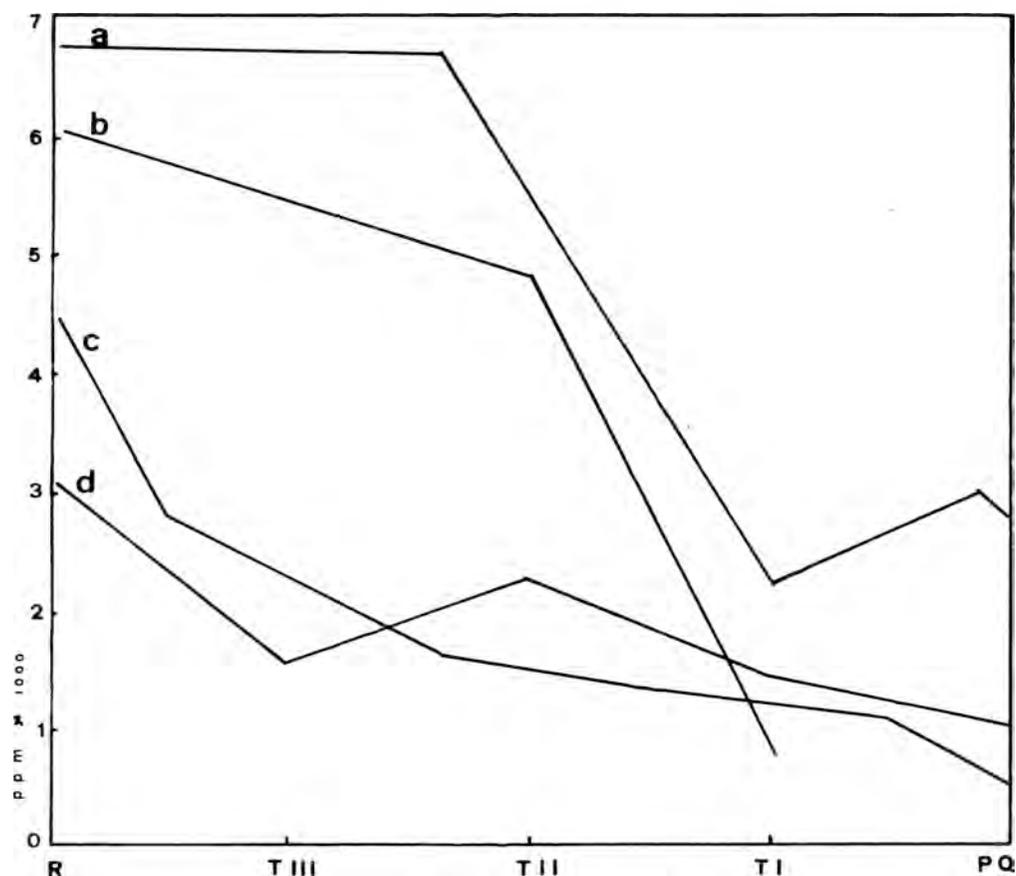


Fig. 6.— Evolución geoquímica del Sr en diversos medios deposicionales: a: eolianitas de Florida (GAVISH y FRIEDMAN, 1969); b: corales "reef" del golfo de Aqaba (FRIEDMAN y BRENNER, 1975); c: Playas pleistocénicas de Salum (SELIM, 1974); y d: playas pleistocénicas de Mallorca.

- CUERDA, J. y SACARES, J. (1966).— Nueva contribución al estudio del Pleistoceno marino del término de Lluçmajor (Mallorca). *Bol. Soc. Hist. Nat. T XIII*, p. 63–100.
- CUERDA, J. y SACARES, J. (1971).— Formaciones marinas correspondientes al límite plio-cuaternario y al Pleistoceno inferior de la costa de Lluçmajor (Mallorca). *Bol. Soc. Hist. Nat. de Baleares T XVI*, p. 105–142.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. y ZUSSMAN, J. (1962).— *Rock forming Minerals, 5 Non-silicates*. Longmans, London, 317 p.
- FRIEDMAN, G.M. (1964).— Early diagenesis and lithification in carbonate sediments. *Jour. Sed. Petrol. V. 34*, p. 777–813.
- FRIEDMAN, G.M. (1965).— Occurrence and stability relationships of aragonite, high-magnesian calcite and low-magnesian calcite under deep-sea conditions. *Geol. Soc. Am. Bull. V76*, p. 1191–1196.

- GAVISH, E. y FRIEDMAN, G.M. (1969).— Progressive diagenesis in Quaternary to Late Tertiary Carbonate sediments: Sequence and time scale. *Jour. Sed. Petrol.* V. 39, p. 980–1000.
- LAND, L. S.; MACKENCIE, F.T. y GOULD, S.J. (1967).— Pleistocene history of Bermuda. *Geol. Soc. Am. Bull.* V. 78, p. 993–1006.
- LAND, L.S. y HOOPS, G.K. (1973).— Sodium in carbonates. *Jour. Sed. Petrol.* V. 43.
- MILLIMAN, J.D. (1967).— Carbonate sedimentation on Hogty Reef, a Bahamian Atoll. *Jour. Sed. Petrol.* V. 37, p. 658–675.
- MULLER, G. (1971).— Gravitational cement: an indicator for the vadose zone of the subaerial diagenetic environment. Bricker, O.P. (editor). Carbonate cements. The Jones Hopkins Press Baltimore and London, P. 301–302.
- SELIM, A.A. (1974).— Origin and lithification of the Pleistocene carbonates of the Salum Area, Western Coastal Plain of Egypt. *Jour. Sed. Petrol.* V. 44, p. 70–78.
- STEHLI, F.G. y HOWER, J. (1961).— Mineralogy and early diagenesis of carbonate sediments. *Jour. Sed. Petrol.* V. 31, p. 358–371.
- WIGLEY, P. (1973).— The distribution of Strontium in limestones on Barbuda, West Indies. *Sedimentology*, V. 20, p. 295–304.

ESTUDIO DE LA DISTRIBUCION DE ELEMENTOS MENORES Y ESPECIES MINERALES EN YACIMIENTOS DE YESO DE LA PROVINCIA DE TARRAGONA

Por

E. Estop⁽¹⁾; E. Cardellach⁽²⁾

(1) Departament de Cristal·lografia i Mineralogía,
Universitat de Barcelona

(2) Departament de Cristal·lografia i Mineralogía,
Universitat Autònoma de Barcelona.

RESUMEN

El objeto de este trabajo es el estudio de los yacimientos de yeso de Cornudella y Ulldemolins, situados en la provincia de Tarragona a unos 12 km. al N de Reus. Los niveles yesíferos estudiados se hallan emplazados en materiales terciarios.

El estudio se ha dividido en tres partes: análisis cualitativo de las especies minerales presentes; análisis cuantitativo de los elementos minoritarios de dichas especies y tratamiento estadístico de los resultados. Un punto importante en este trabajo lo constituye la técnica de muestreo. Se ha adoptado el muestreo aleatorio-simple, a partir de una tabla de números aleatorios. Las muestras así tomadas, han sido las analizadas. En ambos yacimientos se han encontrado las mismas especies: yeso, bassanita, anhidrita, celestina, calcita, cuarzo, fluorita, fases intermedias de hidratación del yeso, y minerales del grupo de la arcilla. Mediante fluorescencia de rayos X se han cuantificado los siguientes elementos: Fe, Sr, K, S y Ca, cuyos resultados han sido objeto del tratamiento estadístico correspondiente. Se pueden destacar los siguientes puntos: a) la correlación entre Fe y K es muy alta en ambos yacimientos; b) las correlaciones de Fe y K con S y Ca son negativas. Ello indica que hay un factor común que une al Fe y al K: presencia en los minerales de la arcilla; c) las correlaciones del Sr con el Fe y K demuestran que el primer elemento no depende de los otros dos en Ulldemolins, pero en Cornudella las correlaciones son algo más significativas: ello estaría relacionado con la presencia de nódulos de alabastro (con menos impurezas). El test de χ^2 muestra una diferencia significativa en el grado de dispersión de los elipsoides de ambos yacimientos.

ABSTRACT

The present work deals with the study of the distribution of some minor elements and minerals in gypsum deposits from Cornudella and Ulldemolins (province of Tarragona). The following minerals have been detected: gypsum, bassanite, anhydrite, celestite, calcite, quartz, fluorite and clay minerals. Minor elements such as Fe, Sr, K, S and Ca have been quantitatively analyzed by means of XRF. The results obtained were statistically analyzed. It has been observed a correlation between Fe and K in both deposits; correlations of Fe and K with S and Ca are negative. This indicates a common factor that correlates Fe and K: presence of clay minerals. Correlation of Sr with Fe and K show that the first element do not depend on the others at Ulldemolins but at Cornudella correlation is more significative: this is because the presence of nodules of alabaster (which carry less impurities). The χ^2 test shows a significative difference in the degree of dispersion of the elipsoids of both deposits.

INTRODUCCION

El objeto del presente trabajo es el estudio de los yesos terciarios de dos yacimientos geográficamente próximos, enclavados en las localidades de Cornudella y Ulldemolins (provincia de Tarragona). Ambos se hallan en la base del macizo terciario del Montsant. Un trabajo sobre los yesos de una zona adyacente (Vilavert) ha sido realizado por CLEMENTE (1971).

El estudio comprende el análisis cualitativo por difracción de rayos X de las especies minerales presentes y el análisis cuantitativo de los elementos mayoritarios y minoritarios de dichas especies mediante fluorescencia de rayos X. A partir de los datos cuantitativos se ha procedido a un tratamiento estadístico que consiste, por una parte en la correlación de las variables de un mismo yacimiento entre sí y por otra, en la comparación de los dos yacimientos con el fin de establecer las relaciones y/o diferencias entre ambos. Se trata por lo tanto de una aplicación del cálculo estadístico al estudio de yacimientos minerales.

SITUACION GEOGRAFICA Y GEOLOGICA

Los yacimientos yesíferos mencionados se encuentran en la provincia de Tarragona, a unos 15 km. al NW de Reus, en las localidades de Cornudella y Ulldemolins. Pertenecientes a los materiales de la depresión del Ebro, se sitúan bordeando la Cordillera Prelitoral Catalana en la zona NW de la denominada Sierra de Prades y en la base de los relieves eoceno-oligocénicos del Montsant (fig. 1). Se trata de unos niveles de yeso y de lutitas y arcillas rojas y blancas, más o menos yesíferas, que descansan directamente sobre el Paleozoico.

Según COLOMBO (1980), dichos yacimientos se incluyen en lo que él denomina Complejo de Ulldemolins, el cual corresponde a un período de sedimentación continental, ("mud flats" encharcados y áreas palustre-lacustres) del Eoceno inferior y medio (Cuisiense-Luteciense).

DESCRIPCION DE LOS YACIMIENTOS

Yacimiento de Cornudella

Con una longitud de 2 Km, se puede diferenciar en esta zona tres niveles. El más característico de ellos y que sirve como referencia, es uno que contiene gran abundancia de nódulos de alabastro, con una potencia de 12 m y que se acuña hacia el N hasta desaparecer. En él se encuentran también nódulos de sílex de color blanco. Por debajo de este nivel existe otro, que denominamos "amarillo" por su color característico. Se trata de una masa de yeso muy alterada que forma una cierta trama en un cuerpo arcilloso. No contiene estructuras nodulares de ningún tipo.

Por encima de estos niveles hay otro que se caracteriza por su color más rojizo, debido a la presencia de arcillas predominantemente rojas y de yeso sacaroideo rojizo, junto con nódulos de sílex también rojos.

Yacimiento de Ulldemolins

Los yesos de este yacimiento afloran cerca y en el mismo pueblo de Ulldemolins. En él

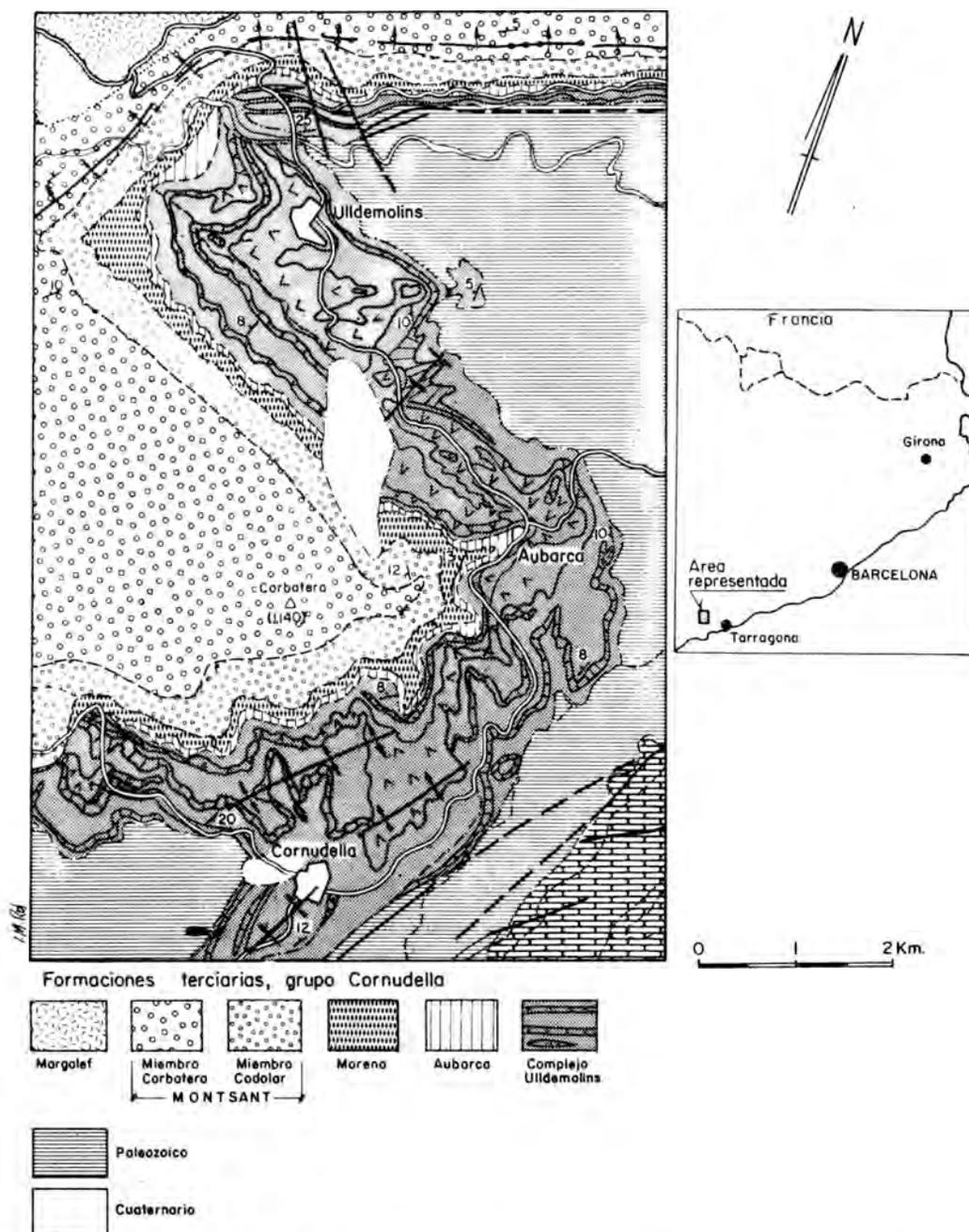


Fig. 1.— Situación geográfica y geológica de los afloramientos yesíferos estudiados (según F. COLOMBO, 1980)

han sido excavadas tres canteras. Estas se encuentran en un nivel de yeso sacaroideo masivo de color rojo, con nódulos de pedernal también muy rojos y con algunas intercalaciones arcillosas. Su potencia es variable, del orden de algunas decenas de metros. Es de destacar la gran abundancia de nódulos de sílex en este tramo

MUESTREO

Definiciones

En todo estudio estadístico se hace necesario establecer previamente una población conceptual, mediante: 1) la definición de sus individuos o *elementos individuales*; 2) la especificación de las medidas a tomar y como se toman operativamente y 3) la asignación de unos límites o de un contenido.

El contenido real de las poblaciones conceptuales (que probablemente eran la misma) correspondería a las masas yesíferas depositadas en la zona, la asignación de cuyos límites carece hoy en día de sentido alguno: la erosión posterior sufrida por tales rocas nos impide disponer de las poblaciones completas.

Así surge el concepto de *población objetiva*, o población real existente. En este caso corresponde al total de yesos de cada yacimiento.

Se define aún otra población, la *población muestral*, que es el conjunto de elementos individuales accesibles al muestreo y que se eligen de forma que todos tengan la misma probabilidad de ser elegidos.

Es frecuente la no coincidencia de población objetiva y población muestral por cuestiones del método concreto empleado en la obtención de las muestras. En nuestro caso, la extracción manual de las mismas hace que la extensión máxima de la población muestral sea la de los afloramientos de los yacimientos.

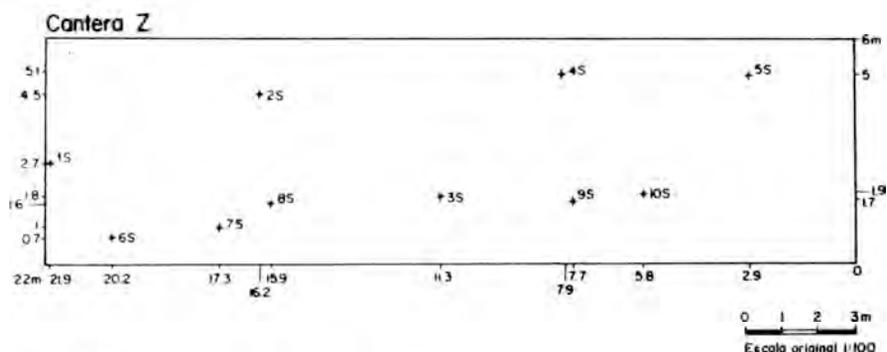
Las poblaciones muestral y sus elementos individuales serán pues definidos, para cada yacimiento, especificando las medidas efectuadas sobre las muestras.

Es importante hacer constar que las indiferencias estadísticas que puedan efectuarse valen únicamente para la población muestral y que toda extrapolación de éstas a las partes no accesibles al muestreo, debe basarse en juicios geológicos.

Técnica de muestreo

El tipo de muestreo utilizado para la elección de los elementos individuales dentro de la población muestral y que serán objeto de ciertas medidas, es el *aleatorio-simple*.

Dicho muestreo se basa en la elección aleatoria, para lo cual debe disponerse de una tabla de números aleatorios. El proceso ha sido el siguiente: definición de las dimensiones de los elementos individuales; medida de la longitud y altura de los afloramientos objeto del muestreo (la mayoría asimilables a superficies rectangulares) y cálculo del número de individuos o muestras que caben en cada una de las dimensiones, estableciéndose así un sistema bidimensional de coordenadas, donde la unidad es la dimensión de los individuos. Un par de números aleatorios tomados de las tablas, no superiores a los anteriormente calculados, son las coordenadas del individuo elegido o muestra. La figura 2 refleja un ejemplo de la distribución espacial de las muestras tomadas mediante esta técnica de muestreo, para la cantera Z (Ulldemolins).



Muestreo del yacimiento de Cornudella

La población objetiva es el propio yacimiento anteriormente descrito. La población muestral ha sido constituida por el afloramiento del mismo (Tabla I). Los elementos individuales se han definido como cubos de 10 cm. de arista.

TABLA I
MUESTREO DEL YACIMIENTO DE CORNUDELLA

Población muestral	Niveles muestreados	Dimensiones (metros)	Muestras	
AFLORAMIENTO (2 km. longitud) elección aleatoria	A	- A ₃	14 x 3	A-12s, A-13s, A-14s, A-17s
		- A ₂	8 x 5	A-4s, A-5a, A-6s, A-7s, A-8a, A-9a, A-10a, A-11a.
		- A ₁	irreg.	A-1s, A-2s, A-3s.
	B	- B ₂	irreg.	B-9s, B-10s, B-11s, B-12s, B-13s.
		- B ₁	12,5 x 11,5	B-1s, B-2s, B-3s, B-4s, B-5a, B-6a, B-7a, B-8a.
	C	- C ₂	18 x 2	C-11s, C-12s, C-13s, C-14s, C-15s, C-16s.
		- C ₁	25 x 2,5	C-1s, C-2s, C-3s, C-4s, C-5a, C-6s, C-7a, C-8a, C-9a, C-10a.
	D	- D ₂	32 x 15	D-7s, D-8s, D-9s, D-10s, D-11s, D-12s
		- D ₁	17 x 7	D-1s, D-2s, D-3s, D-4s, D-5s, D-6s.

Notación de las muestras "s": yeso sacaroideo masivo
"a": yeso nodular (alabastro)

	Yeso sacaroideo rojo
	Yeso con estructuras nodulares, blanco
	Yeso en cuerpo arcilloso, amarillo

Dada la longitud del afloramiento (2 km), se han escogido previamente 4 puntos aleatorios a lo largo del mismo, los cuales han servido de base para el muestreo. En la tabla I se esquematizan los niveles muestreados, las dimensiones y el número de muestras tomadas en cada punto.

Muestreo del yacimiento de Ulldemolins

En este caso, por partir de la población muestral de las canteras, la ejecución del muestreo ha sido más simple. Se han muestreado tres canteras denominadas respectivamente X, Y y Z (Tabla II), que son las únicas que existen en este afloramiento. En la tabla II se indican asimismo las dimensiones y número de muestras tomadas en cada una de las canteras.

TABLA II

MUESTREO DEL YACIMIENTO DE ULLDEMOLINS

	Población muestral	Dimensiones (en metros)	Muestras
Afloramiento	Cantera X 	50,5 x 3,5	x-1s hasta x-35s
	Cantera Y 	11,5 x 6	y-1s hasta y-10s
	Cantera Z 	22 x 6	z-1s hasta z-10s

 Yeso sacaroideo rojo con pequeñas intercalaciones arcillosas

ANÁLISIS CUALITATIVOS

El análisis cualitativo de las muestras recogidas se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Philips 1130/00. En los dos yacimientos estudiados, se han encontrado las mismas especies minerales, a saber: yeso, bassanita, anhidrita, celestina, calcita, cuarzo, fluorita, fases intermedias de hidratación del yeso y CaSO_4 y minerales del grupo de la arcilla. La distribución y abundancia relativa de estos minerales en los dos yacimientos queda reflejada en el siguiente cuadro:

	Ulldemolins	Cornudella
Yeso	xxx	xxx
Bassanita	x	xx
Anhidrita	x	x
Celestina	xx	xx
Calcita	xx	x
Cuarzo	xx	x
Fluorita	x	x
Fases intermedias de hidratación	xx	xx
Arcillas	xx	xx

x: poco abundante; xx: abundante; xxx: muy abundante

Es interesante hacer algunas precisiones sobre la mineralogía de estos yacimientos, en concreto acerca de la presencia de bassanita y celestina, en poca cantidad pero uniformemente distribuidas, porque parecen ser indicativas de la evolución de los mismos, aunque en sí no aporten información de su origen.

La presencia de bassanita en yesos, es interpretada en estudios especializados, como paso intermedio de la hidratación de una anhidrita preexistente (BUNDY, 1956; HOLLIDAY, 1970), la cual se hallaría en superficie en forma metaestable, ya que no aparece hasta los 2Kb de presión a una temperatura de 85°C (YAMAMOTO y KENNEDY, 1969).

La consideración compartida por muchos autores del carácter secundario de la anhidrita (BUNDY, 1956; DEER et al., 1962; MURRAY, 1964) daría el siguiente esquema de evolución para un yacimiento actual de yesos asociados a bassanita: 1) deposición primaria de yeso; 2) deshidratación en profundidad a anhidrita y 3) rehidratación a yeso en su elevación a superficie. La presencia de anhidrita en algunas muestras en los dos yacimientos, concuerda con tal hipótesis.

La celestina puede ser también indicadora del carácter secundario de los yesos a los que se halla asociada. La anhidrita puede contener Sr como impureza en mayor cantidad de la que puede aceptar la red del yeso. Así, en la hidratación de la anhidrita, se liberaría Sr y se separarían dos fases minerales: yeso y celestina (HOLLIDAY, 1970).

Por todo lo expuesto anteriormente, la presencia de los dos minerales, bassanita y celestina, indicaría que se trata de un yeso secundario proveniente de la hidratación de anhidrita preexistente. Podemos afirmar que en nuestro caso ha intervenido un mecanismo de hidratación de la fase anhidrítica (disolución) y precipitación de la fase yeso, (HARDIE, 1967).

ANÁLISIS CUANTITATIVOS

Los análisis cuantitativos de todas las muestras se han llevado a cabo mediante fluorescencia de rayos X, utilizando un aparato Philips 1410/00. Se han analizado además de los mayoritarios S y Ca, los elementos menores más comunes en estos yesos: Fe, Sr y K.

Las concentraciones de tales elementos para cada muestra, se han determinado a partir de la recta de regresión concentración-intensidad, construida mediante el análisis de una serie de 15 patrones de concentraciones conocidas. Los elementos menores han sido introducidos en los patrones de la siguiente manera: Fe, a partir de una disolución de 61.18 gr. de Fe/l. de SO₄H₂ 2N; una disolución 1.5N de SrCl₂ para el Sr y una disolución de KCl 0.25M para el K. Como base o matriz hemos utilizado yeso para análisis de la firma Merck. Con todo ello se han obtenido las rectas de regresión correspondientes, ajustadas por el método de mínimos cuadrados.

Las desviaciones estandar de las concentraciones (en tantos por ciento) en los patrones, respecto a las estimadas por la regresión son:

Fe	Sr	K	S	Ca
0.006	0.020	0.003	0.049	0.090

El error medio o desviación en la regresión no ha de ser superior a la desviación estandar de las muestras, para que los datos sean válidos (ver tabla III).

En general podemos afirmar (tabla III) que los yesos de Cornudella presentan concentraciones de Fe, Sr y K más bajas que los de Ulldemolins. En cuanto al Sr, observamos una

TABLA III

MATRICES DE LOS COEFICIENTES DE CORRELACION LINEAL ENTRE LAS 5 VARIABLES PARA TODAS LAS POBLACIONES

CORNUDELLA T- 58 muestras

\bar{X}	0,04	0,19	0,03	18,50	23,10
$\sigma(x)$	0,05	0,12	0,03	0,12	0,09

	Fe	Sr	K	S	Ca
Fe	1	0,25	0,93	-0,82	-0,63
Sr		1	0,20	-0,39	-0,41
K			1	-0,70	-0,63
S				1	0,34
Ca					1

$\chi^2 = 230$

ULLDEMOLINS - 54 muestras

\bar{X}	0,07	0,39	0,04	18,39	23,02
$\sigma(x)$	0,07	0,32	0,03	0,18	0,22

	Fe	Sr	K	S	Ca
Fe	1	-0,06	0,72	-0,39	-0,10
Sr		1	-0,11	-0,12	-0,18
K			1	-0,58	-0,17
S				1	-0,11
Ca					1

CORNUDELLA N- 26 muestras

\bar{X}	0,03	0,13	0,02	18,55	23,11
$\sigma(x)$	0,05	0,10	0,03	0,09	0,08

	Fe	Sr	K	S	Ca
Fe	1	0,49	0,99	-0,90	-0,84
Sr		1	0,36	-0,63	-0,68
K			1	-0,86	-0,79
S				1	0,74
Ca					1

$\chi^2 = 223$

CORNUDELLA V- 23 muestras

\bar{X}	0,05	0,25	0,03	18,45	23,08
$\sigma(x)$	0,06	0,11	0,02	0,12	0,11

	Fe	Sr	K	S	Ca
Fe	1	-0,003	0,95	-0,85	-0,54
Sr		1	-0,04	0,03	-0,17
K			1	-0,79	-0,50
S				1	0,20
Ca					1

$\chi^2 = 90$

\bar{X} : media aritmética (concentraciones expresadas en tantos por ciento en peso). $\sigma(x)$: desviación estandar.
 χ^2 : valor del test de ji-cuadrado para pares de poblaciones.

presencia netamente mayor en el yacimiento de Ulldemolins. El porcentaje del 0.4 es relativamente elevado y según MULLER (1960, 1961), es atribuible a aportes derivados de áreas continentales. Así pues, y de acuerdo con este autor, la zona de Ulldemolins presentaría una influencia continental mayor, o habría sufrido procesos diagenéticos diferentes que la de Cornudella, hipótesis que discutiremos a partir del análisis estadístico.

TRATAMIENTO ESTADÍSTICO

Introducción

La finalidad de los cálculos estadísticos aplicados a nuestro problema, es la de analizar el comportamiento de las variables en cada una de las poblaciones estudiadas, así como las diferencias entre ellas.

Lo primero se realiza mediante la caracterización de cada variable dentro de cada población, por sus parámetros básicos: media y varianza (desviación estandar) y mediante la correlación entre sus variables: matriz de correlación.

El método conocido para mostrar las diferencias entre poblaciones es el análisis canónico. Este se refiere a la comparación de poblaciones cuyas matrices de covarianza sean similares, lo cual a nivel estadístico se traduce en que las poblaciones se encuentren sobre unos mismos ejes. Existe un test estadístico para verificar o rechazar dicha hipótesis. En el caso de igualdad de las matrices de covarianza poblacional ($C_1 = \dots = C_k = C$), dicho test sigue una distribución ji-cuadrado. Cuando el valor obtenido no sigue tal distribución, implica la existencia de diferencias significativas entre dichas matrices y no es posible el análisis canónico.

Tal como veremos más adelante, la aplicación del test de ji-cuadrado a las poblaciones de Ulldemolins y Cornudella indica una desigualdad entre las matrices de varianza-covarianza. Por esta razón y por las características estratigráficas de las poblaciones (Ulldemolins, presencia de un sólo nivel yesífero, y Cornudella donde se presentan varios niveles de yesos (ver tabla II)), se han tomado dentro de la población de Cornudella (T) otras dos subpoblaciones que podrían presentar comportamiento de las variables más cercano al de Ulldemolins. Concretamente, se ha tomado una subpoblación definida por el nivel rojo sacaroideo (V), el cual, a nivel macroscópico es similar en las dos poblaciones y una segunda (N) definida por el nivel blanco nodular, dado que no se presenta en Ulldemolins y que probablemente significaría una evolución diagenética local diferenciada. De hecho veremos como los resultados estadísticos indican un comportamiento muy diferenciado a las dos subpoblaciones de Cornudella.

Resultados

Todas las muestras aportan a los cálculos estadísticos 5 variables que corresponden a los resultados cuantitativos de los 5 elementos analizados. Para cada población se presentan los valores de las medias aritméticas y desviación estandar de cada variable y las matrices de correlación entre ellas, (tabla III).

Asimismo se da también el valor del test de ji-cuadrado efectuado entre la población de Ulldemolins y cada una de las poblaciones de Cornudella. La expresión matemática utilizada es la de BOX (1949):

$$\chi^2 = \left\{ 1 - \left[\frac{2n^2 + 3n - 1}{6(n+1)(k-1)} \right] \left(\sum_{t=1}^k \frac{1}{N_t - 1} - \frac{1}{N - k} \right) \right\} \left[(N - k) \log |\hat{S}| - \sum_{t=1}^k (N_t - 1) \log |\hat{S}_t| \right]$$

con $\frac{(k-1)n(n+1)}{2}$ grados de libertad, donde,

n = número de variables

k = número de poblaciones

N_t = número de muestras de cada población

$$N = \sum_{t=1}^k N_t$$

\hat{S}, \hat{S}_t = estimación insesgada de la matriz C, C_t .

DISCUSION

Comparando las medidas aritméticas de cada una de las poblaciones, se observa en primer lugar una diferencia significativa del contenido en Fe, K, y Sr entre los dos yacimientos, globalmente considerados (Cornudella T-Ulldemolins). Sin embargo, también se aprecia que dichas diferencias varían al comparar los valores obtenidos en Ulldemolins con los de las subpoblaciones N y V de Cornudella. Ello es debido a que los contenidos en impurezas de los yesos de Ulldemolins es superior al de los yesos de Cornudella aún y cuando dentro de éstos últimos hay niveles comparables desde un punto de vista cuantitativo a los primeros. En Ulldemolins, la media de Sr es mucho más elevada que en el conjunto de Cornudella y es el elemento más diferenciado en cuanto a su abundancia relativa.

En cuanto a las desviaciones estandar, nos muestran unos valores muy similares en todas las poblaciones consideradas en Cornudella y estos valores son inferiores (sobre todo para el Sr y Ca) a los obtenidos en el yacimiento de Ulldemolins.

Con respecto a las correlaciones podemos destacar:

– Fe/K: son muy elevadas, sobre todo en Cornudella. Ello es debido a la presencia de arcillas, las cuales son el factor común que une a dichos elementos.

Fe-K/S-Ca: son negativas en los dos yacimientos. Las arcillas, que están como impurezas, disminuyen lógicamente la proporción de yeso, dando lugar a una dependencia negativa.

La presencia de otras fases minerales (cuarzo y calcita) hacen que éstas dependencias negativas no lleguen a la unidad. Por ello, en Ulldemolins, tales correlaciones son más bajas, donde los contenidos de aquellos minerales son superiores. La presencia de calcita afecta además de una forma específica las correlaciones con el Ca, al aportar una cantidad de éste elemento que compensa su dependencia negativa con el Fe y K. Notar que este fenómeno está más acentuado en Ulldemolins.

– Sr/Fe-K: correlaciones muy bajas de Ulldemolins y sobre todo en Cornudella V, lo

que indica la independencia del primer elemento con los otros dos y por lo tanto, la independencia del aporte de Sr con el de las arcillas. Sin embargo vemos que el comportamiento del Sr difiere en Cornudella, principalmente en su nivel nodular, donde su presencia debe tener alguna causa común con la de las arcillas.

— Sr/S-Ca: las correlaciones del Sr con el S y Ca, son inferiores a las que presentan el Fe y K. Sin embargo son también negativas. El Sr puede estar en forma de fase mineral separada (celestina, SO_4Sr) o bien sustituyendo al Ca. En los dos casos la presencia de éste elemento implica una disminución del Ca lo que explica sus correlaciones negativas, las cuales quedan enmascaradas por la presencia de calcita. La dependencia negativa del Sr con el S parece estar en contradicción en el caso de que el Sr estuviera presente en forma de SrSO_4 pero si tenemos en cuenta que el Sr tiene un peso atómico doble que del Ca, esta sustitución (ya sea iónica, ya sea de yeso por celestina) comporta una disminución relativa de S.

En Ulldemolins, y sobre todo en el nivel rojo de Cornudella, donde la presencia relativa de celestina es mayor, la correlación con el S es prácticamente nula. Sin embargo, en Cornudella y principalmente en su nivel nodular (de menor contenido relativo en celestina) las correlaciones absolutas del Sr y Ca son netamente más elevadas, tendiendo a un comportamiento más similar al del Fe y K.

— S/Ca: casi no existe correlación entre estos dos elementos en Ulldemolins. Sus concentraciones son muy iguales en todas las muestras por ser elementos mayoritarios. Sin embargo, las pequeñas variaciones de uno y otro alrededor de sus respectivas medias son debidas a las impurezas que como hemos visto, no influyen igual en los dos elementos; de ahí la independencia de S y Ca en sus variaciones. En Cornudella, principalmente en el nivel nodular, con menor cantidad de impurezas (calcita, arcillas y cuarzo) la correlación entre S y Ca es elevada.

Por el análisis de las matrices de correlación (Tabla III) podemos concluir:

a) Existe un diferente comportamiento de los dos yacimientos (Ulldemolins-Cornudella) por diferente contenido de impurezas: cuarzo, calcita, arcillas.

b) La causa común de la presencia de Fe y K son las arcillas.

c) El Sr se comporta de forma diferente en Cornudella y Ulldemolins y entre los dos niveles (nodular y rojo) de Cornudella. En Cornudella V y Ulldemolins el Sr (celestina) no tiene correlación significativa con el Fe y K (arcillas) y presenta diferente comportamiento que el Fe y K en relación a las correlaciones con los elementos mayoritarios S y Ca.

En Cornudella N el Sr (celestina) presenta un comportamiento similar al Fe y K y unas correlaciones positivas significativas con ellos, lo que hace pensar en un proceso común de aporte o en un comportamiento diagenético similar.

Los resultados del test de ji-cuadrado (ver tabla III) dan valores muy desviados, dado que el valor teórico de ji-cuadrado con 15 grados de libertad es de 25.0. Por lo tanto, entre las matrices de covarianza de los dos yacimientos existen diferencias significativas. El análisis realizado, subdividiendo el yacimiento de Cornudella en sus niveles estratigráficos diferenciados, ha dado asimismo un resultado negativo (valores ji-cuadrado desviados), aunque la diferencia de la subpoblación V con respecto a Ulldemolins sea menor. Con tales resultados carece de sentido el análisis canónico aplicado a estas poblaciones.

Dichas diferencias pueden ser debidas como se ha apuntado con anterioridad, bien a procesos diagenéticos diferentes en ambos yacimientos, bien por aportes continentales distintos en cuanto a su quimismo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a M. de Renzi y a G. Alonso por su orientación y ayuda en el tratamiento estadístico y a C. Ayora por la confección del programa BASIC para microordenador WANG 2200 de cálculo de las matrices de correlaciones y el test de ji-cuadrado.

BIBLIOGRAFIA

- BOX, G.E.P. (1949).— *Biometrika*, vol. 36, p. 317.
- BUNDY, W.M. (1956).— *Jour. Sedim Petrol.*, vol. 26, p. 240.
- MULLER, G. (1960).— *Fortschr. Mineral.*, vol. 38, p. 189.
- MULLER, G., PUCHELT, H. (1961).— *Naturwissenschaften*, vol. 48, p. 301.
- DEER, W.A., HOWIE, R.A., ZUSSMAN, J. (1962).— *Rock Forming Minerals* Longmans. London. Vol. 5.
- MURRAY, R.C. (1964).— *Jour. Sedim. Petrol.*, vol. 34, p. 512.
- HARDIE, L.A. (1967).— *Am. Min.*, vol. 52, p. 171.
- YAMAMOTO, H., KENNEDY, G.C. (1969).— *Am Jour. of Sci.*, vol. 267–A, p.550.
- HOLLIDAY, D.W. (1970).— *Jour. Sedim. Petrol.*, vol. 40 n° 2, p. 734.
- CLEMENTE, M.I. (1971).— Tesis de Licenciatura. Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Barcelona.
- COLOMBO, F. (1980).— Tesis Doctoral. Departamento de Estratigrafía y Geología Histórica. Universidad de Barcelona.

ESTUDIO PRELIMINAR SOBRE LAS MINERALIZACIONES DE HIERRO Y DE PLOMO-CINC-FLUOR EN AMBIENTE CARBONATADO DEL OESTE DE VIZCAYA

Por

J.M. Herrero⁽¹⁾; F. Velasco⁽¹⁾ y J.P. Fortuné⁽²⁾

(1) Dpto. de Cristalografía y Mineralogía,
Universidad del País Vasco. Apdo. 644. Bilbao.

(2) Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie,
Université "Paul-Sabatier", 31400 Toulouse (France).

RESUMEN

En el dominio pirenaico denominado "arco vasco" y más concretamente en los materiales del complejo biosedimentario urgoniano, se localizan numerosos indicios de Fe y de Pb-Zn-F. En este primer trabajo se intenta enmarcar las mineralizaciones del oeste de Vizcaya (Arcentales, Trucíos y Carranza) en un contexto sedimentológico (paleogeografía y diagénesis) y tectónico.

El primer dispositivo sedimentológico urgoniano (Bedouliense) acumula materiales muy ricos en hierro sobre una plataforma tranquila. El segundo período (Gargasien—Albiense inferior), caracterizado por una compartimentación del zócalo y el desarrollo de pequeñas plataformas y cuencas con taludes, es el responsable de la concentración de plomo, cinc y flúor. El Zn y el Pb pueden acumularse en la parte alta de las calizas de plataforma externa (calcarenitas concrinoides) o en las facies de "talud" (asociados a nódulos de chert y pirita). La fluorita se asocia a facies más profundas, donde aparece removilizada en filones con esfalerita y galena.

La diagénesis es responsable de la primera concentración de metales. A la mineralización acompaña una dolomitización primaria en las facies más someras (a veces aparecen dolomías con texturas bandeadas) y una silicificación en las de talud.

La tectónica alpina desarrolla fracturas distensivas NW-SE que producen las acumulaciones filonianas, más importantes en la zona oeste (Carranza, Lanestosa), tras removilizar los primeros depósitos o los metales contenidos en los sedimentos.

ABSTRACT

In the Pyrenean domain so-called "Basque Arc", particularly in the Urganian biosedimentary system materials, numerous Fe and Pb-Zn-F ore bodies are located. In this first study an attempt to set the West Biscay (Arcentales, Trucíos and Carranza) mineralizations on a sedimentological (paleogeography and diagenesis) and tectonic context is made.

The first Urganian sedimentary episode (Bedoulian) accumulates rich sediments in iron on a calm platform. The second periode (Gargasian—Lower Albian), related to a cutting up into blocks of the Hercynian bed rock with the developpment of small platforms and basins with slopes is the responsible for the lead, zinc and fluorine concentration. Zn and Pb can accumulate in the top of the external platform limestones (crinoidal calcarenites) or in the slope facies (with cherty limestone and pyrite). Fluorite is related to deeper facies, where is remobilized as veins with sphalerite and galena.

Diagenesis is the responsible for the first metal concentration. A primary dolomitization in the shallow facies (sometimes dolomites occurs with banded textures) and silicification at the talus are associated to ore bodies.

Alpine tectonics generates NW–SE tensional faulting that produce vein type deposits, more significant at the west area (Carranza, Lanestosa), after turning over the first deposits or the metal-bearing sediments.

1.— INTRODUCCION

En el oeste de la provincia de Vizcaya (municipios de Arcentales, Carranza y Trucíos) se presentan un grupo de depósitos de Fe y de Zn-Pb-F asociados a las rocas carbonatadas del complejo bio-sedimentario urganiano (Aptiense–Albiense inferior). Estos yacimientos han sido explotados esporádicamente desde muy antiguo (se han citado labores mineras en 1519, minas de "alcohol" de Carranza), aunque en la actualidad no hay ninguna labor en activo.

Este tipo de mineralizaciones, a niveles de Europa occidental estarían enclavadas en el cinturón plombo-cincífero "pirenaico-alpino" (ROUTHIER, 1976) y en el marco geológico de la región vasco-cantábrica, una región en la que FEUILLE y RAT (1971) han establecido tres dominios principales (Fig. 1):

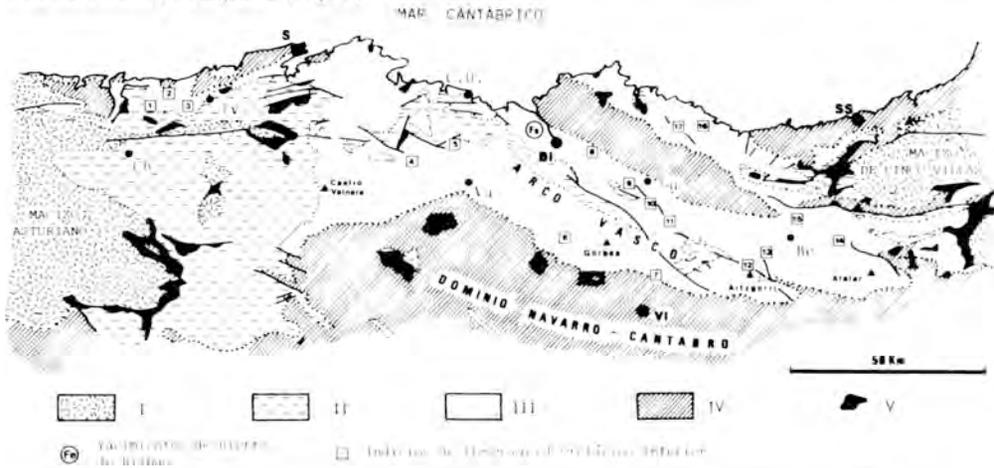


Fig. 1.— Distribución de algunas mineralizaciones de Pb–Zn–F en los materiales urganianos de la cuenca vasco-cantábrica. (Base cartográfica de RAT, 1959).

I. Paleozoico y Permo-Trías; II. Jurásico y Purbeck-Weald; III. Complejos Urganiano (Aptiense-Albiense inf.) y Supraurganiano (Albiense sup. - Cenomaniense inf.); IV. Cretácico superior y Terciario; V. Trías.

Indicios: 1. Udías; 2. Novalles; 3. Reocín; 4. Carranza; 5. Arcentales-Trucíos; 6. Barambio; 7. Villarreal; 8. Galdácano; 9. Belatxikita; 10. Mañaria; 11. Amboto; 12. Aitzgorri; 13. La Troya-Mutiloa; 14. Aralar; 15. Legorreta; 16. Berriatua; 17. Aulestia-Murélaga.

Localidades: S, Santander; BI, Bilbao; VI, Vitoria; SS, San Sebastián; Cb, Cabuérniga; Tv, Torrelavega; Va, Valmaseda; C.U., Castro Urdiales; Du, Durango; Be, Beasain.

— El *arco vasco*, prolongación occidental de los Pirineos, estructura plegada con una orientación NW–SE, constituida mayoritariamente por los macizos paleozoicos vascos (al este), la serie del Cretácico inferior y la del Cretácico superior–Eoceno (en el sinclinatorio de Vizcaya).

— El *dominio periasturiano* (provincia de Santander y norte de la de Burgos), donde

dominan el Jurásico y Cretácico inferior con fuertes influencias del zócalo paleozoico asturiano.

— El *dominio navarro-cántabro*, al sur, en la provincia de Alava, constituido por cuencas y mesetas del Cretácico Superior y Terciario, dando una gran estructura sinclinal.

Es en los sedimentos del Cretácico inferior del primer dominio citado, y especialmente en las series urgonianas, donde se concentran numerosos indicios minerales de interés. Para el hierro, los más importantes, se distribuyen en el Bedouliense del "criadero de Bilbao" (AROSTEGUI et al., 1979). Sin embargo, para el plomo y el cinc las mayores concentraciones se sitúan en los bordes de la cuenca, en las inmediaciones de los macizos paleozoicos asturiano (Reocín, Santander) y vasco (Legorreta y La Troya, Guipúzcoa), aunque aparecen indicios distribuidos a lo largo de todo el arco vasco (Lanestosa, Carranza, Trucíos, Amorebieta, Dima, Mañaria, Valle de Atxondo, Oñate, Aralar, Markina, Berriatua, etc.) asociados a los sedimentos del Gargasiense—Albiense inferior y considerados hasta ahora como de menor importancia.

El cobre y el flúor están generalmente ligados a removilizaciones, rellenando fracturas. Las mineralizaciones más importantes de cobre se localizan en Arrázola y en la sierra de Aralar y las de fluorita en Carranza y Aulestia (Vizcaya).

Un primer estudio, que ahora presentamos, sobre los yacimientos del oeste de Vizcaya nos permite enmarcar estos depósitos en el contexto sedimentológico urgoniano, destacando el papel de la paleogeografía, la diagénesis y la tectónica de fracturación como controles de los mismos.

2.— MINERALIZACIONES EN EL URGONIANO DEL OESTE DE VIZCAYA

2.1.— El contexto sedimentológico

El sistema biosedimentario urgoniano (RAT y PASCAL, 1979), representa unas condiciones de sedimentación carbonatada de plataforma durante el Cretácico inferior en la que no hay verdaderos arrecifes ni necesariamente barreras que la separen del mar abierto. Los medios más característicos son biotopos con Rudistas asociados a una sedimentación de fangos (calizas micríticas) con aportes periódicos de elementos terrígenos. Implica unas condiciones biológicas (desarrollo de Cnidarios y Rudistas no constructores y Orbitolínidos, que producen grandes bioacumulaciones), climáticas (clima cálido y lluvioso) y tectónicas (desarrollo y juego de grandes fracturas del zócalo, en relación con la apertura del golfo de Vizcaya, que producen fosas y altos fondos en la plataforma marginal urgoniana).

En la cuenca vasco-cantábrica, el período Aptiense—Albiense desarrolla dos tipos de dispositivos sedimentarios (PASCAL, 1979). El primero, característico del Bedouliense, representa un relleno de la plataforma por materiales cada vez de menor profundidad (de margas azules a formaciones con Orbitolinas y a calizas con Rudistas) en un medio tectónicamente tranquilo. El segundo (Gargasiense—Albiense inferior) desarrolla facies más variadas respondiendo a movimientos tectónicos del zócalo que crean un sistema de plataformas y cuencas con zonas de transición o taludes (a pequeña escala).

En este contexto las mineralizaciones del primer dispositivo son fundamentalmente de hierro, asociadas a las calizas con Rudistas de muy débil profundidad y en el segundo se concentran el Pb y el Zn en las zonas de transición (talud o borde de plataforma). Veamos con más detalle algunos de estos depósitos.

2.2.— Mineralizaciones de hierro. El ejemplo de Mina Federico

Al norte del municipio de Arcentales y en la cabecera del arroyo de Peñalba (entre los picos Betayo y Alén) se sitúan las antiguas labores de la mina Federico. El corte de la Fig. 2 permite visualizar las relaciones de la mineralización con los estratos y la fracturación. La serie inferior representa facies de plataforma abierta con aportes variables de terrígenos

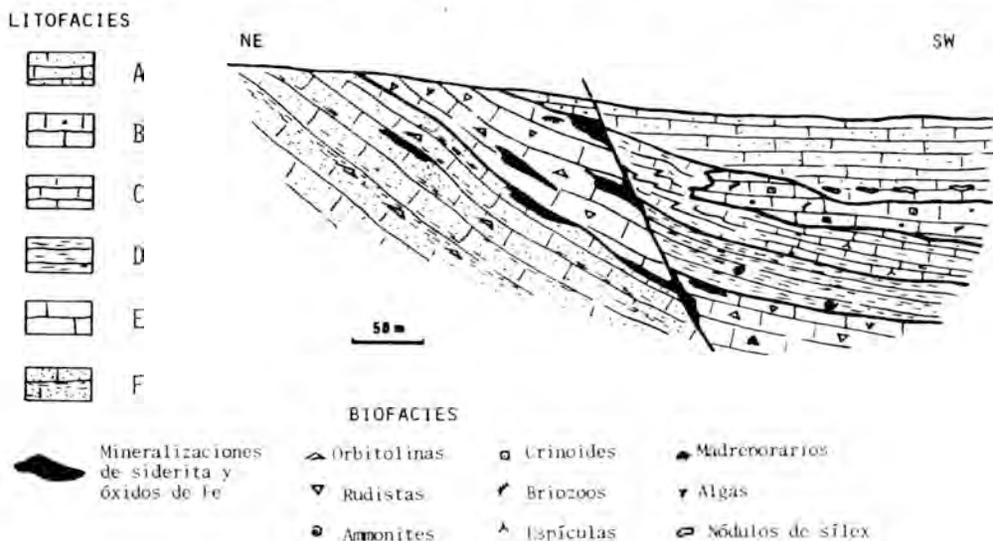


Fig. 2.— Mineralizaciones de Fe asociadas al primer dispositivo urgoniano. Corte de Mina Federico.

Litofacies: A, Margocalizas arenosas y areniscas calcáreas; B, Calcarenitas; C, Margocalizas (microbrechas y slumps); D, Margas; E, Calizas masivas; F, Areniscas calcáreas con micas y lutitas.

(cuarzoarenitas, areniscas con cemento calcáreo y micas, margas arenosas, con Orbitolinas, Miliólidos, a veces Crinoides y restos vegetales) y rica de hierro (0.7 a 5.0 por ciento de Fe). A estos niveles ricos en terrígenos les suceden facies de menor profundidad, calizas con Rudistas, que aparecen "mineralizadas".

Con posterioridad al depósito del paquete calizo (70 m. de potencia) se ha producido un fallamiento NW-SE que deja hundido el bloque SW sobre el que se depositan margas con Ammonites y una serie margocaliza con estructuras de slumps y brechas intraformacionales en el contacto con el plano de falla. Esta serie pasa lateralmente a calcarenitas con crinoides. Ambos bloques son cubiertos por calizas arenosas que pasan hacia el techo a areniscas con cemento calcáreo. Esta compartimentación en bloques probablemente corresponda al inicio del segundo dispositivo urgoniano.

La mineralización es de dos tipos: 1) carbonatos de hierro, bien en contacto con la serie detrítica inferior-calizas con Rudistas, en masas irregulares dentro de las calizas o bien removilizados en fracturas; 2) óxidos-hidróxidos de hierro, más abundantes en los niveles inferiores detríticos.

En relación con estos materiales encontramos, en las inmediaciones, pequeños filones de siderita, cuarzo y calcopirita con trazas de galena y esfalerita, como ocurre en Mina Balón. Las mineralizaciones de Alén (Sopuerta) pertenecen al tipo de Mina Federico.

2.3.— Mineralizaciones de Plomo y Cinc

Las mineralizaciones de Pb-Zn en ésta área vienen asociadas a materiales de borde de las distintas plataformas (o altos fondos) generadas en el segundo dispositivo urgoniano. En esta zona el plegamiento ha sido suave y la estratificación en general presenta buzamientos muy débiles, con un predominio de la inclinación hacia el SW. Podemos considerar tres tipos de mineralizaciones:

- 1) Mineralizaciones asociadas a calcarenitas con crinoides
- 2) Mineralizaciones en el tránsito calizas masivas-margocalizas con espículas (ausencia de crinoides).
- 3) Filones con fluorita en margocalizas con espículas.

2.3.1.— Tipo 1. Asociación con calcarenitas

En el sector Arcentales—Trucíos los yacimientos más explotados aparecen ligados a una extensa barra calcárea de borde de plataforma externa, con una potencia media de unos 40 m. localizada al este del río Agüera y que da los resaltes del barranco de Peñalba. Las calcarenitas que la forman son intrabiomicritas e intrabioparitas (packstone a grainstone) con placas de equinodermos, púas de equínidos, fragmentos de bivalvos y braquiópodos, briozoos, ostrácodos, algas coralinas, oncolitos, bi- y tri-seriados, miliólidos, Hedbergella, calcisferas y pellets. Suelen ir acompañados por esferulitos de pirita y escasos granos de cuarzo. Se reconocen bastantes texturas diagenéticas (estiliolitos, crecimiento de calcita sintaxial en los crinoides, desarrollo de microsparita y esparita, así como de chert, dolomita, etc.).

La mineralización es bastante sencilla; se trata de esfalerita (mayoritaria) y galena, con trazas de pirita y siempre acompañadas de cuarzo microcristalino (chert) y/o dolomita. Generalmente los sulfuros se presentan diseminados (cristales de menos de 1 cm.) y en masas irregulares rellenando fracturas. La galena masiva suele aparecer deformada y carece de inclusiones de sulfosales. La esfalerita tiene un contenido variable en hierro (entre 0.2 y 4.2 por ciento de Fe según análisis realizados con microsonda electrónica). La pirita puede presentarse idiomorfa (cubos, piritoedros) o de tipo framboidal asociada a microfósiles (sobre todo a briozoos y Orbitolinas) o a estiliolitos.

Podemos considerar cuatro tipos morfológicos de depósitos:

- a) En paleocanales, dentro de las calcarenitas; por ejemplo en las minas de Campo Fresco.
- b) Masivos, acompañando a la dolomitización de techo de la barra, posiblemente de origen paleocárstico (bajo disconformidad), como ocurre en las minas de La Rasa.
- c) Estratiformes, paralelos a los nódulos de sílex del techo de las calcarenitas y muro de unas calizas arenosas de talud. El ejemplo más representativo se da en la mina de Siete Puertas.
- d) Removilizados y rellenando fracturas de tensión, NW—SE, que han podido estar activas durante la sedimentación. A veces la mena acompaña a una brecha tectónica. Existen varias fallas mineralizadas como la de Campo Fresco—La Peñueca, la de Siete Puertas—La Rasa Oeste o la de Hilar.

La Fig. 3 presenta el esquema de un paleocanal en las minas de Campo Fresco. El

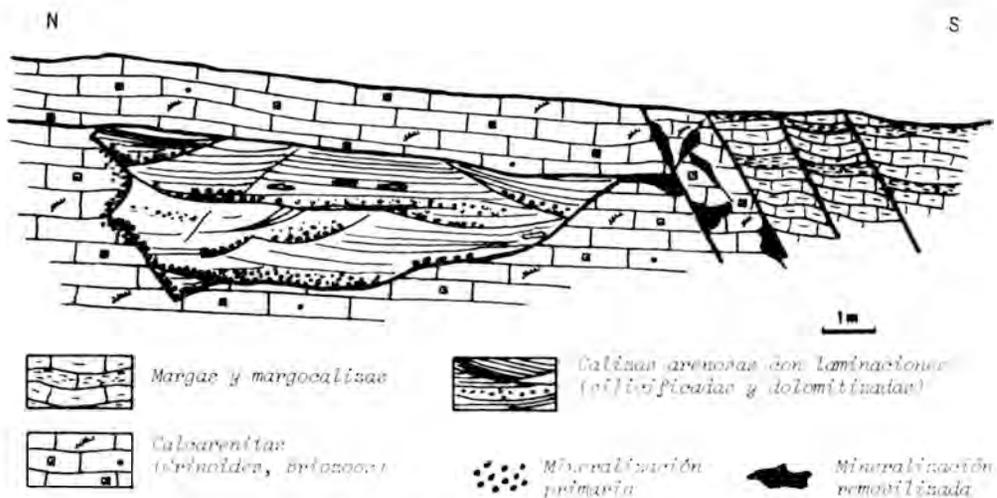


Fig. 3.— Mineralizaciones en Campo Fresco. Paleocanal en calcarenitas ocupado por mineralizaciones Pb—Zn.

material de relleno son calizas arenosas y margocalizas con laminaciones (paralelas y cruzadas) y a veces con niveles gradados por tamaños. La mineralización, principalmente de esfalerita se coloca en el contacto con la calcarenita (aprovechando la porosidad provocada por la dolomitización) y en los lechos detríticos más gruesos, en el fondo de los pequeños canales. Estos sedimentos de relleno también aparecen dolomitizados y con nódulos de sílex.

Sobre la barra calcarenítica parece existir una superficie de disconformidad, patente al norte del barranco de Peñalba. Esta zona pudo quedar emergida por algún movimiento tectónico resultando una cierta carstificación de las calcarenitas y en una posterior subsidencia, en ambiente restringido, fueron rellenados los canales por una salmuera dolomitizante que aportaba también cloruros complejos de iones metálicos que se combinarían con iones sulfuros generados por bacterias reductoras de sulfatos. Esto podría explicar la dolomitización y mineralización a techo de las calcarenitas de La Rasa.

2.3.2.— Tipo 2. Transición plataforma—cuenca sin crinoides

Junto al macizo de Jorrios (barrio de Cuetos, norte de Trucíos) y junto al de Peña El Moro—Copa Encinal (oeste de Carranza) los yacimientos de Pb—Zn se asocian al tránsito de unas calizas masivas de plataforma (a veces con Rudistas) a margocalizas de cuenca (con espículas). El paso viene marcado por unas indentaciones en las calizas (área de Cuetos) o por la presencia de facies con nódulos de sílex y/o calizas microbrechoides. Aquí las facies de calcarenitas con crinoides quedan relegadas a algunos niveles centimétricos.

En las minas de Cuetos los materiales de talud o pendiente externa tienen intercalados unos pequeños montículos arrecifales (con madreporarios y algas coralinas) a los que va adosada la mineralización primaria. Además de la esfalerita y la galena, es muy frecuente la pirita (con marcasita). La presencia de dolomía y sílex es constante. La mineralización remobilizada aparece en una complicada red de pequeñas fracturas.

En las minas del Coto Chomin (oeste de Carranza) hay un mayor predominio de la dolomitización. Aún se conservan dolomías bandeadas primarias paralelas a la estratificación, junto a calizas arenosas con sílex, con concentraciones de esfalerita oscura y galena (menos frecuente). Aquí la remobilización ha sido importante y se desarrollan filones de hasta 3 m.

de potencia y varios cientos de longitud (filón Santa Matilde), con dolomita (mayoritaria) y esfalerita-galena.

2.3.3.— Tipo 3. Filones con fluorita

La fluorita en esta área sólo aparece en filones y exclusivamente en las minas de Matienzo, en margocalizas con espículas. Estos medios sedimentarios representarían las cuencas que quedan entre las plataformas elevadas del dispositivo Gargasiense—Albiense inferior. Son medios ricos en cinc (las margas de cuenca de esta región, según PASCAL (1979), contienen hasta 115 ppm de Zn con una media de 34.8 ppm) y en algunos puntos se ha observado fluorita.

Se han llegado a explotar hasta 11 filones (orientados NW—SE) fundamentalmente de fluorita, con esfalerita y galena. La fluorita presenta numerosas inclusiones fluidas (las primarias tienen una temperatura de homogeneización de alrededor de 220°C) y es generalmente de color blanco, aunque hay variedades verdosas azuladas. La esfalerita es de tipo blenda acaramelada (0.5 por ciento en Fe, según VELASCO et al., en prensa) y la galena frecuentemente aparece deformada o con tendencia automorfa, careciendo de inclusiones de sulfosales (según ARRIBAS, 1981, tiene 100 ppm. de Sb y 80 ppm de Ag).

3.— CONCLUSION

Con los datos disponibles hasta el momento, y sin pretender dar una respuesta definitiva a los problemas metalogenéticos planteados, podemos adelantar una primera hipótesis basada en un modelo singenético familiar (endo) para los tipos de concentración primeramente citados y epigenético familiar para el último.

Las consideraciones que nos permiten evidenciar estos modelos son las siguientes:

1.— Hemos muestreado los indicios minerales existentes en el País Vasco, especialmente los de Pb-Zn-F, y a excepción de los del paleozoico, el resto aparecen asociados a los materiales sedimentarios del Urganiano, como se señala en la Fig. 1. Algunas de las rocas analizadas revelan contenidos altos en metales, e incluso se observan pequeños granos de esfalerita.

2.— La climatología atribuida al sistema urgoniano (RAT y PASCAL, 1979), caracterizada por una pluviosidad abundante, debió de producir un lavado del continente, quizás relativamente rico en mineralizaciones de Fe y Pb-Zn (Peñas de Haya, al este y Sierra de Cabuérniga al oeste) aportando a la cuenca estos metales.

3.— Las características geométricas de la cuenca, con formación de medios restringidos debido a fuerte compartimentación del zócalo, son propicias para originar condiciones euxínicas donde precipitarían los sulfuros (zonas de cuencas).

4.— Destaca enormemente un control paleogeográfico en el que los organismos pueden tomar un papel importante (en el urgoniano hay un clima cálido subtropical que favorece una vida béntica muy activa). Los carbonatos de hierro se encuentran mayoritariamente asociados a las calizas de Toucasia, de plataforma interna y débil profundidad, mientras que los sulfuros de Pb-Zn aparecen ligados a materiales de borde de plataforma (calcarenitas con crinoides-briozoos y margocalizas de talud-cuenca), más profundos.

5.— Los sedimentos calcáreos ricos en metales han sufrido una diagénesis rápida, evidenciada por ciertas texturas. La asociación de pirita + chert que se observa en algunas áreas mineralizadas implica unas condiciones reductoras y básicas adecuadas para la concentración diagenética de otros sulfuros. De hecho, pueden observarse al microscopio estiliolitos sedimentarios con pirita framboidal, escasos granos de esfalerita y más raramente galena más tardía. La existencia de dolomías diagenéticas en relación con los sulfuros aboga también por el origen diagenético de éstos.

6.— Finalmente hay que destacar el papel que ha jugado la tectónica. Por una parte los movimientos tensionales y verticales que conducen a la formación de cuencas y plataformas en el 2º episodio urgoniano y por otra la tectónica distensiva, post-plegamiento alpino, que permite la circulación de soluciones hidrotermales en las fracturas abiertas y el depósito de los metales contenidos en los sedimentos adyacentes.

4.— BIBLIOGRAFIA

- AROSTEGUI, J., FORTUNE, J.P. y VELASCO, F. (1979).— Mineralogía y diagénesis de los carbonatos zonados de los yacimientos de hierro de Bilbao. *Temas Geológico Mineros*, 3, 21–41. I.G.M.E.
- ARRIBAS, A. (1981).— Distribución geoquímica de los elementos en trazas de los yacimientos españoles del tipo B.P.G.C. *Fundación Juan March, Serie Universitaria*, 146. 54 p.
- FEUILLE, P. y RAT, P. (1971).— Structures et paléogéographies pyrénéo-cantabriques. En *Histoire Structurale du Golfe de Gascogne*, vol. 1, 1–48. I.F.P., Col. Colloques et Séminaires, 22.
- PASCAL, A. (1979).— Utilisation des éléments traces dans la caractérisation des paléomilieux sédimentaires urgoniens basco-cantabriques (Espagne). *Géobios, Mem. sp. 3*, 331–345.
- RAT, P. (1959).— Les Pays Crétacés basco-cantabriques (Espagne). *Thèse Fac. Sci. Univ. Dijon*, t. 18, 525 p.
- RAT, P. y PASCAL, A. (1979).— De l'étage aux systèmes bio-sédimentaires urgoniens. *Géobios, Mem. sp. 3*, 385–399.
- ROUTHIER, P. (1976).— A new approach to Metallogenic Provinces: the example of Europe. *Econ. Geol.*, 71, 4, 803–811.
- VELASCO, F., PESQUERA, A. y AUTEFAGE, F. (en prensa).— Relation entre la reflectivité et la teneur en fer dans les sphalérites. *Canad. Mineral.*

Agradecemos la ayuda del Patronato de la Universidad del País Vasco, al financiar parcialmente este trabajo mediante la concesión de una Beca de Formación en el Extranjero a uno de los firmantes (J.M. Herrero).

ESTUDIO MINERALOGICO DE LOS MATERIALES BASALES DE LAS UNIDADES ALPUJARRIDES INFERIORES DE LA SIERRA DE CARTAGENA

Por

C. de la Fuente Cullell; S. Martínez Manent y I. Queralt Mitjans

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía.
Facultad de Geología. Universidad de Barcelona.

INTRODUCCION

La Sierra de Cartagena pertenece al dominio bético interno, en el que es posible distinguir, de forma general para las Cordilleras Béticas en toda su extensión, tres grandes conjuntos tectónicos, denominados de inferior a superior nevado-filábride, alpujárride y maláguide. Solamente los dos primeros se hallan representados en la Sierra de Cartagena.

La estructura general de la Sierra ha sido objeto de discusión por parte de algunos autores. En el presente trabajo seguimos los criterios de OVEJERO, G.; JACQUIN, J.P. & SERVAJEAN, G. que consideran la presencia de tres unidades alpujárrides denominadas Unidad Gorguel, Unidad Portmán y Unidad San Ginés, de superior a inferior, encima de un conjunto basal nevado-filábride. Hay que tener en cuenta que el número de unidades alpujárrides es variable a lo largo de las Cordilleras Béticas y ello obliga al estudio por transversales de las mismas, siendo difícil, hasta el presente momento, el establecimiento de correlaciones geológicas de cualquier tipo entre zonas relativamente distantes.

Las unidades alpujárrides se hallan constituidas por un tramo inferior de filitas, que los autores citados consideran de edad permo-triásica y un tramo superior carbonatado, con frecuentes mineralizaciones, atribuible al triás.

Los materiales estudiados en el presente trabajo son las filitas de las unidades San Ginés y Portmán. Se describe la mineralogía de once muestras escogidas al azar entre un total de 52, procedentes de un muestreo de la zona central de la Sierra. De dichas once muestras seis pertenecen a la unidad alpujárride inferior y cinco a la unidad Portmán.

Pocos son los trabajos de identificación mineralógica de dichos materiales en el ámbito bético y todos ellos están alejados de la presente zona de estudio.

Podemos destacar los trabajos de ALDAYA, F.; KAMPSCHUUR, W.; GALAN, E. y el de GONZALEZ, J.: FENOLL, P. & MARTIN VIVALDI, J.L., todos ellos en zonas alejadas de las del presente trabajo.

ANALISIS QUIMICO

Se ha realizado análisis químico cuantitativo de la totalidad de las muestras por métodos de espectrofotometría de absorción atómica. Los resultados se exponen en la Tabla 1.

TABLA 1
ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS

<u>MUESTRA</u>	<u>SiO₂</u>	<u>Al₂O₃</u>	<u>TiO₂</u>	<u>Fe₂O₃</u>	<u>MnO</u>	<u>MgO</u>	<u>CaO</u>	<u>Na₂O</u>	<u>K₂O</u>	<u>CO₂</u>	<u>P.F.</u>
Unidad San Ginés											
SV-2	57,80	16,75	0,56	8,75	0,15	5,60	0,22	0,13	4,17	0,02	5,50
SV-4	50,70	16,20	0,46	5,50	0,10	10,54	5,48	0,11	4,25	1,71	9,75
SV-7	51,72	19,26	0,51	8,13	0,09	8,01	0,97	0,08	6,03	1,71	6,06
SV-9	62,08	14,77	0,27	6,09	0,13	5,48	2,86	0,05	4,99	1,38	6,46
SV-14	57,90	19,16	0,53	7,80	0,25	1,32	0,09	1,20	3,83	2,33	5,89
SV-15	51,96	19,22	0,53	11,16	0,26	3,71	0,53	0,59	3,55	0,41	5,69
Unidad Portmán											
PG-1	56,08	22,21	0,63	8,22	0,01	1,03	—	1,81	3,82	0,18	3,98
PG-2	50,67	15,44	0,59	6,44	0,09	4,05	6,30	0,67	3,98	7,51	
PG-7	67,95	10,02	0,35	4,57	0,07	2,78	3,07	0,70	1,41	3,95	6,30
PG-8	63,15	14,87	0,38	5,37	0,03	2,07	2,82	0,29	4,27	3,63	4,82
PG-9	67,95	11,58	0,42	5,87	0,07	1,22	3,98	0,17	4,12	2,87	3,78

El resultado del análisis químico concuerda, de forma general con los obtenidos por otros autores y que se hallan reflejados en la bibliografía petrológica tradicional. Hay que destacar la presencia de Fe₂O₃ en cantidades siempre superiores al 5 por ciento, un mayor contenido de MnO y MgO en las muestras de la Unidad San Ginés que en la de la Unidad Portmán y, de forma inversa, una mayor abundancia de CaO en la Unidad Portmán, punto que concuerda con la determinación de CO₂ y una muy pobre distribución de Na₂O en todas las muestras de ambas unidades.

ANÁLISIS MINERALÓGICO

El análisis mineralógico se ha realizado por métodos de difracción de Rayos X, siguiendo criterio y metodología de difracción de Rayos X, siguiendo criterios y metodología análoga a la del trabajo de GONZALEZ, J.; FENOLL, P. y MARTIN VIVALDI, J.L. Los resultados están reflejados en la Tabla 2.

TABLA 2
DETERMINACION MINERALOGICA (Diagramas en polvo y A.O.)

<u>Muestra</u>	<u>Cuarzo</u>	<u>Mosc.</u>	<u>Clor.</u>	<u>Hemat.</u>	<u>Calc.</u>	<u>Dolom.</u>
Unidad San Ginés						
SV-2	x	x	x	x		
SV-4	x	x	x		x	
SV-7	x	x	x	x		
SV-9	x	x	x	x	x	
SV-14	x	x	x	x		
SV-15	x	x	x	x		
Unidad Portmán						
PG-1	x	x	x	x		
PG-2	x	x		x	x	x
PG-7	x	x	x			x
PG-8	x	x	x	x		x
PG-9	x	x		x	x	

Destaca en los resultados obtenidos, la presencia constante de cuarzo y moscovita en todas las muestras. La presencia de clorita es constante en todas las muestras de la Unidad San Ginés pero puede faltar en muestras de la Unidad Portmán.

Asimismo se detecta en diversas muestras de ambas unidades la presencia de hematites y de carbonatos.

A partir de los diagramas de agregados orientados realizados se ha efectuado una valoración semicuantitativa de las proporciones en que aparecen los filosilicatos presentes para una posible caracterización de las unidades alpujárrides.

En dicha estimación se constata una preponderancia de moscovita frente a clorita en ambas unidades, pero mientras en la Unidad San Ginés la proporción de clorita oscila entre un quince a un cuarenta por ciento (con excepción de la muestra SV-14 con porcentaje inferior), en la Unidad Portmán los valores de clorita son inferiores oscilando siempre por debajo del diez por ciento, excepción hecha de la muestra PG-7.

DISCUSION Y CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en el presente estudio y de aquellos logrados por otros autores, en el estudio de filitas de las unidades alpujárrides de diversas zonas del dominio bético, podemos establecer las conclusiones siguientes:

1.— Las filitas de la Sierra de Cartagena poseen una mineralogía relativamente sencilla, constituida por cuarzo y moscovita de forma constante, presencia abundante de clorita y hematites, que raramente se hallan ausentes, y frecuente de carbonatos, especialmente calcita y dolomita.

2.— Diversos autores, citan la presencia de paragonita en estas formaciones basales de las unidades alpujárrides, (GONZALEZ et al., PUGA, KAMPSCHUUR, NIJHUIS,...) incluso como mineral de presencia constante. En todas las muestras estudiadas, pertenecientes a la Sierra de Cartagena, no se ha detectado la presencia de dicho mineral, punto concordante con la relativa ausencia de sodio, revelada por el análisis químico.

3.— Ante la posible presencia de caolinita, enmascarada por las reflexiones de clorita, se siguió análoga metodología a la empleada por GONZALEZ et al., no confirmándose su existencia en ninguna muestra.

4.— La moscovita se halla mejor cristalizada, y siempre en mayor proporción que la clorita. Con excepción de las muestras SV-14 en la Unidad San Ginés y PG-7 en la Unidad Portmán, la relación moscovita/clorita es siempre mayor en la segunda de ambas unidades.

5.— Mientras que la presencia de clorita en la Unidad San Ginés es constante, esto no ocurre con las filitas de la Unidad Portmán donde se detecta su ausencia en diversas muestras.

Este hecho concuerda igualmente con el mayor porcentaje de magnesio existente en las muestras de la Unidad San Ginés con respecto a las de la Unidad Portmán.

6.— Es remarcable también una notoria diferencia del contenido en carbonatos de ambas unidades, siempre mayor en la Unidad Portmán.

BIBLIOGRAFIA

- ALDAYA, F. (1969).— Los mantos alpujárrides al Sur de Sierra Nevada. Tesis doctoral. Univ. de Granada.
- ALDAYA, F.; GARCIA DUEÑAS, V. (1976).— Les séquences lithologiques des nappes alpujarrides au Sud et au Sud-ouest de la Sierra Nevada, Cord. Bétiques, Andalousie. Bull. Soc. Geol. France, t. XVIII, nº 3, pp. 635–639.
- GALAN, E. (1973).— Las Konglomeratische Mergel al W de Sierra Nevada (Cord. Béticas). II. Mineralogía y Petrología. Est. Geológicos. vol. XXIX. C.S.I.C.
- GONZALEZ, J.; FENOLL, P.; MARTIN, J.L. (1970).— Estudio mineralógico de niveles arcillosos del triás alpujárride. Bol. Geológico y Minero. T. LXXXI. pp. 620–629.
- KAMPSCHUUR, W (1972).— "Geology of the Sierra de Carrascoy (SE Spain) with emphasis on alpine poliphase deformation". Gua. Papers Geol., series 1, núm. 4. Amsterdam.
- OVEJERO, G.; JAQUIN, J.P.; SERVAJEAN, G. (1976).— Les mineralisations et leur contexte géologique dans la Sierra de Cartagena (Sud-est de l'Espagne). Bull. Soc. Geol. France, t. XVIII. nº, pp. 619–633.

MINERALOGIA DE ARCILLAS CERAMICAS DEL LLANDEILO DE LUCIANA (CIUDAD REAL, ESPAÑA)

Por

J.E. Enrique⁽¹⁾; J. Bastida⁽¹⁾ y F. Nozal⁽²⁾

(1) Instituto de química Técnica, Facultad de Químicas,
Universidad de Valencia.

(2) Ibergesa

RESUMEN

Se caracterizan mineralógica y tecnológicamente unas arcillitas rojas situadas en la base del Llanvirn–Llandeilian. Mineralógicamente se trata de arcillas complejas con sericita-caolinita-clorita, y hematites-goethita (en la fracción arcilla, y en la escasa fracción gruesa). Las características del material, lo hacen adecuado para formulaciones de gres.

ABSTRACT

The mineralogical and technological characteristics of some red shales from the base of Llanvirn–Llandeilian from Luciana, are given. They are polimineralic clays with sericite-kaolinite-chlorite, and hematite-goethite (in the clay size, and also in the poor coarse size fraction). The technical characteristics of this raw material does it as able to introduce in compositions for stoneware.

1.— LOCALIZACION GEOGRAFICA

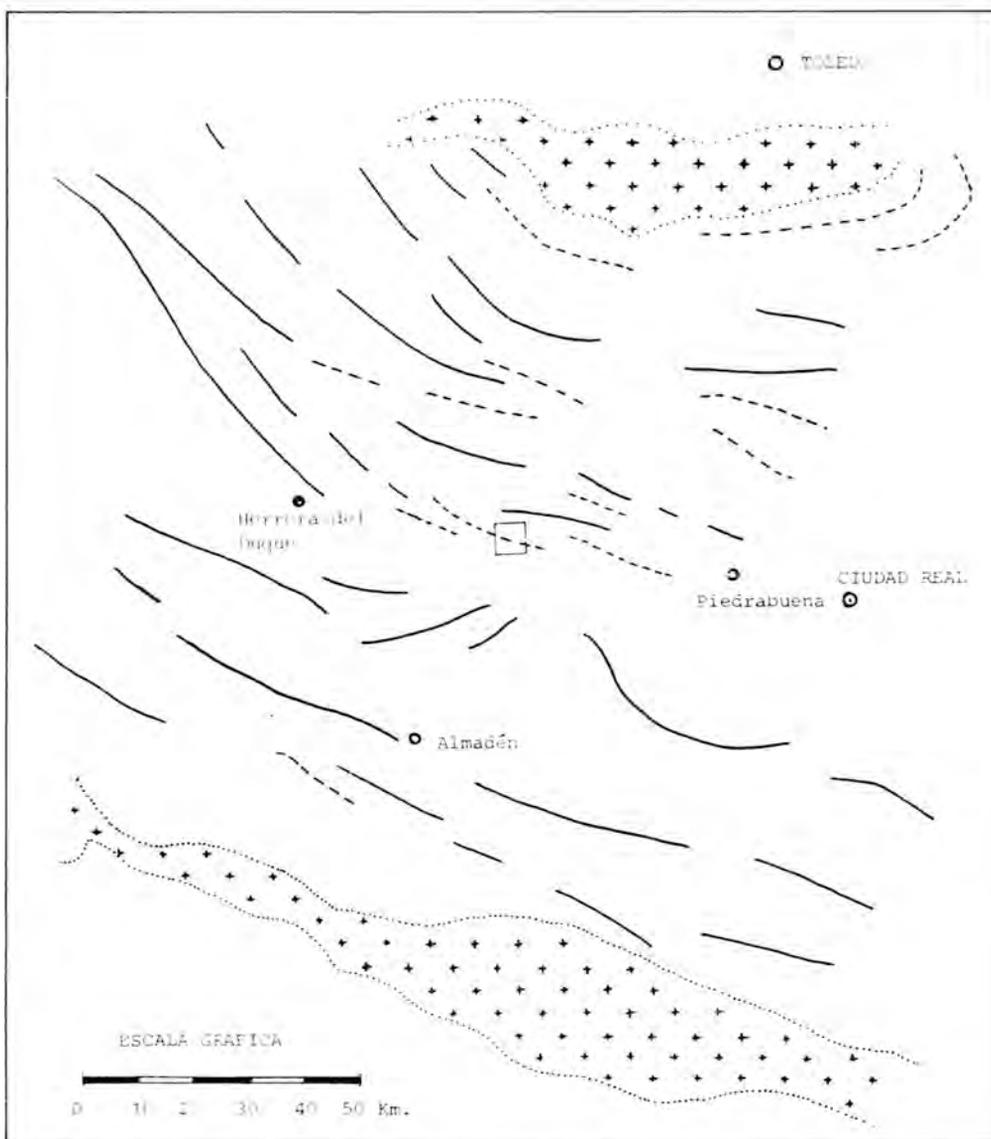
La toma de muestras se efectuó junto al Km. 195 de la CN-430 (de Almansa a Badajoz) a 6 kilómetros de Luciana (Ciudad Real), en una cantera situada en la concesión de explotación denominada "Los Gavilanes I".

2.— SITUACION GEOLOGICA

El área considerada se halla al sur de la sierra de las Canalizas, en el borde sudoriental de los Montes de Toledo, y en extremo sudoriental del sinclinatorio de Puebla de don Rodrigo. La estructura viene impuesta fundamentalmente por la tectónica hercínica. Véase la fig. 1.

3.— ESTRATIGRAFIA

Los afloramientos existentes en la zona, presentan dos grupos de materiales: los paleozóicos y los cenozoicos (véase fig. 2). Los primeros se sitúan en el Ordovícico, entre el Arenig y el Llandeilo; los segundos, son depósitos pliocuaternarios de tipo "raña" y sedimentos de terrazas y de piedemonte cuaternarios. En el área existen asimismo materiales volcánicos terciarios.



- Sinclinal
- Anticlinal
- + + Granitoides posttectónicos del plegamiento hercínico
- Localización de la zona considerada

Fig. 1.— Mapa tectónico y de situación (Extraído de JULIVERT y otros, 1972).

La serie ordovícica aflorante en la zona, consta de tres conjuntos litológicos de base a techo:

a) Barras de cuarcitas armóricas, masivamente estratificadas. Son cuarcitas blanco-grisáceas en estratos de 0,5 a 4m, ferruginosas y con estratificación cruzada en la base de la formación; el conjunto es estratodecreciente hacia el techo.

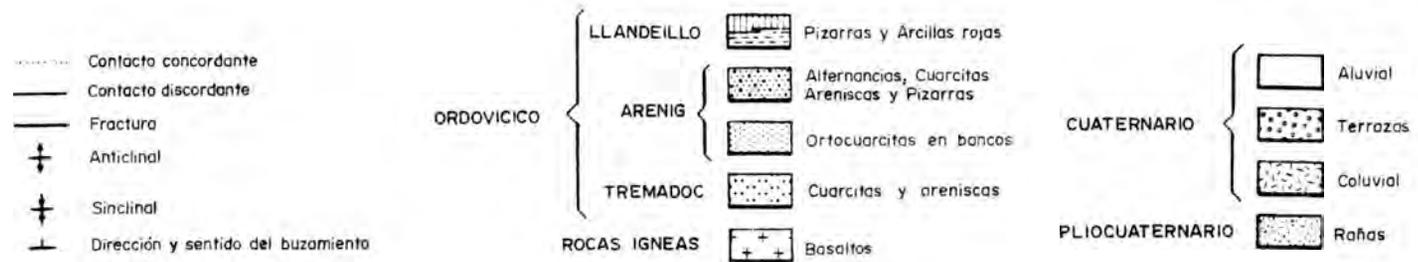
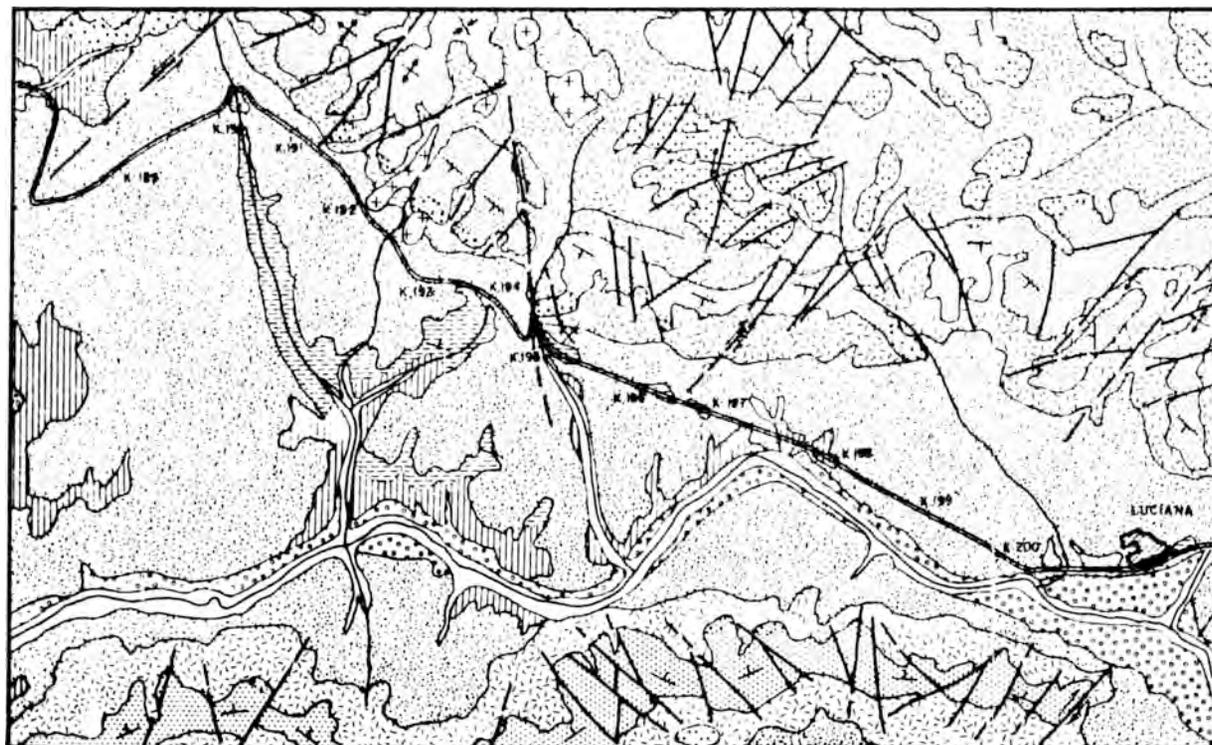


Fig. 2

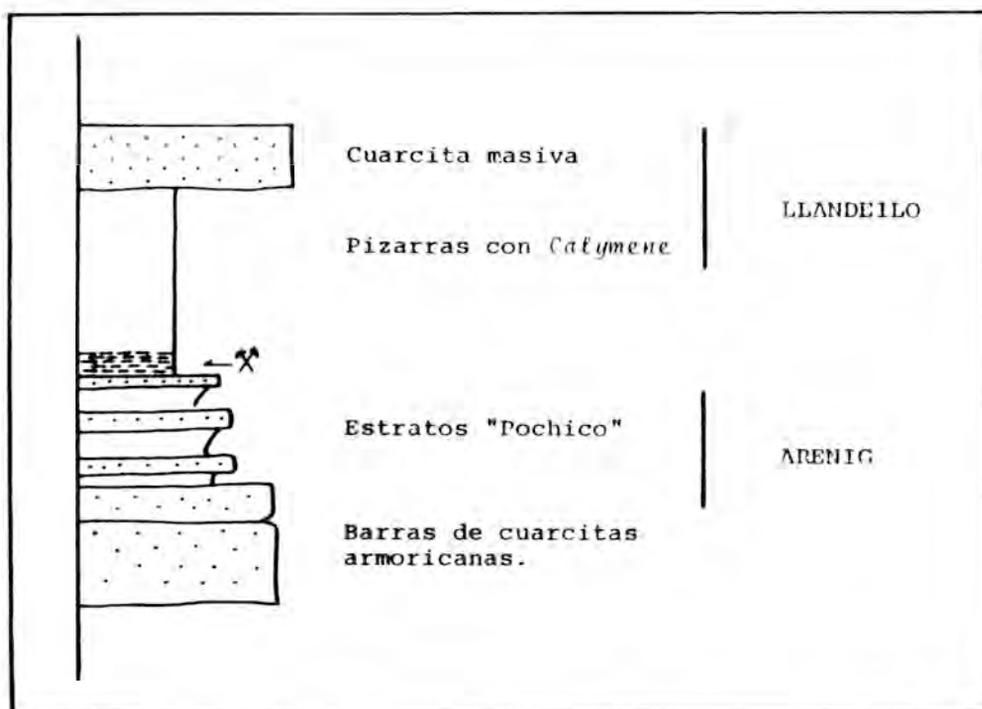


Fig. 3.— Ubicación estratigráfica de los materiales estudiados.

b) Alternancia de cuarcitas pardas, areniscas lajadas con pistas (particularmente de *Cruciana*) y pizarras limosas, cada vez más abundantes; forman un conjunto conocido como "estratos Pochico".

c) Pizarras negras con *Calymene*, conjunto compuesto principalmente por pizarras arcillosas negras, existiendo también pardas, rojizas y verde-amarillas, con fauna de trilobites (principalmente *Calymene*), braquiópodos y gasterópodos.

En la cantera muestreada y aledaños, puede observarse la base de la formación c), apareciendo de muro a techo:

- 1.— Arenas arcillosas blancas; 2.— Arcillas blancas y rosas; 3.— Arcillas rojizas ferruginizadas (parece existir una importante ferruginización, relacionada con el diaclasado); 4.— Limoarcillas amarillo-verdosas, con nódulos ferruginosos y presentando braquiópodos.

4.— MINERALOGIA DE ARCILLAS

En la cantera muestreada, se han distinguido dos niveles. El de la base está constituido por arcillitas gris-blanco-rosadas, arcillas rosadas y arcillitas verdes-rosadas hacia el techo. En el nivel superior, se presentan arcillas algo arenosas de color verdoso con grandes cristales de biotita, lutitas arenosas verde-amarillentas y lutitas arenosas rosa-amarillentas.

En la tabla 1, se recogen las características petrográficas más destacadas de muestras procedentes de dichos niveles.

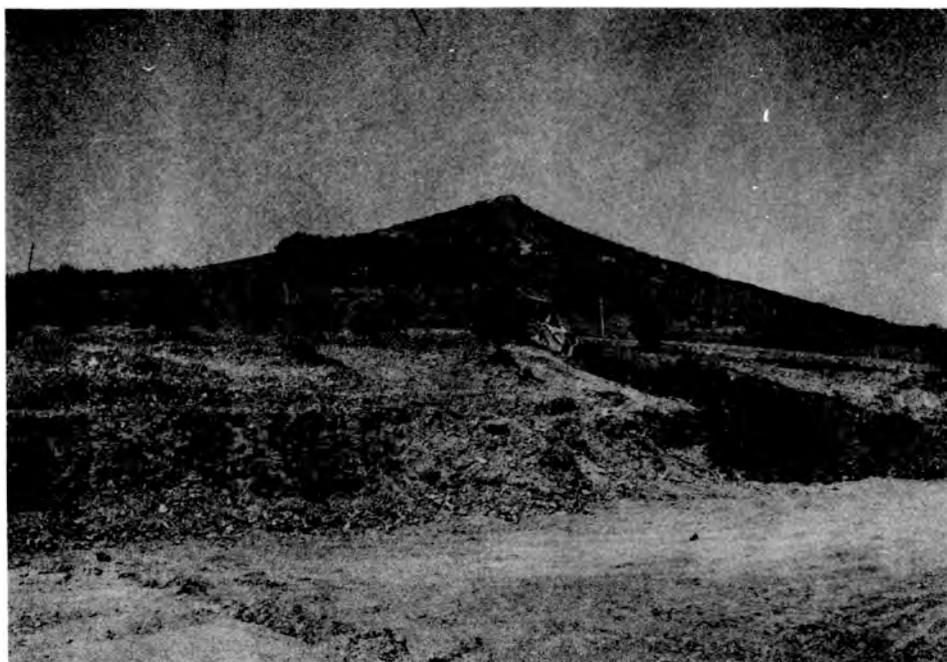


Fig. 4.— Fotografía de una cantera situada en la concesión de explotación "Los Gavilanes I". Nótese el recubrimiento por sedimentos de tipo "raña".

TABLA 1

Muestra	Nivel	Color	% < 2 μ	Min ^s de la fracción < 2 μ	Min ^s de la fracción > 2 μ
a'	2	amarillo	< 70	K, I, C, Q	Q, H, G, M, Y, B, T, R
b'	2	verde	< 70	K, I, C	C, Q, G
a	1	rosa-rojo	> 70	K, I	G (mameliforme)
b	1	rosa-verde	> 70	K, I, (C), (i)	G (mameliforme)

LEYENDA: K: canditas; I: illita, C: clorita; i: interestratificado sin determinar, (): mineral accesorio; Q: cuarzo; H: hematites; G: gethita; M: moscovita; Y: yeso; B: biotita; T: turmalina; R: rutilo.

La fracción arcilla está constituida en el nivel 1), por illitas y canditas; en algún caso, existen trazas de cloritas.

La relación illitas/canditas, considerando los poderes reflectantes en agregados orientados como 0.5 y 1.0, respectivamente (CABALLERO, 1971), oscila entre 3/1 y 4/1.

En la figura 5, se tienen los diagramas de agregados orientados y de polvo desorientado, correspondientes a la muestra b.

En este último puede apreciarse la presencia de clorita, así como cuarzo y feldespatos. Nótese asimismo que cuarzo y feldespatos, están también presentes en la fracción arcilla.

Diagramas de agregados orientado
y de polvo desorientado.

Muestra : b
Radiación: Cu, K α Filtro: Ni

Q = Cuarzo
K = Cauditas
I = Illitas
Cl = Cloritas
F = Feldespatos

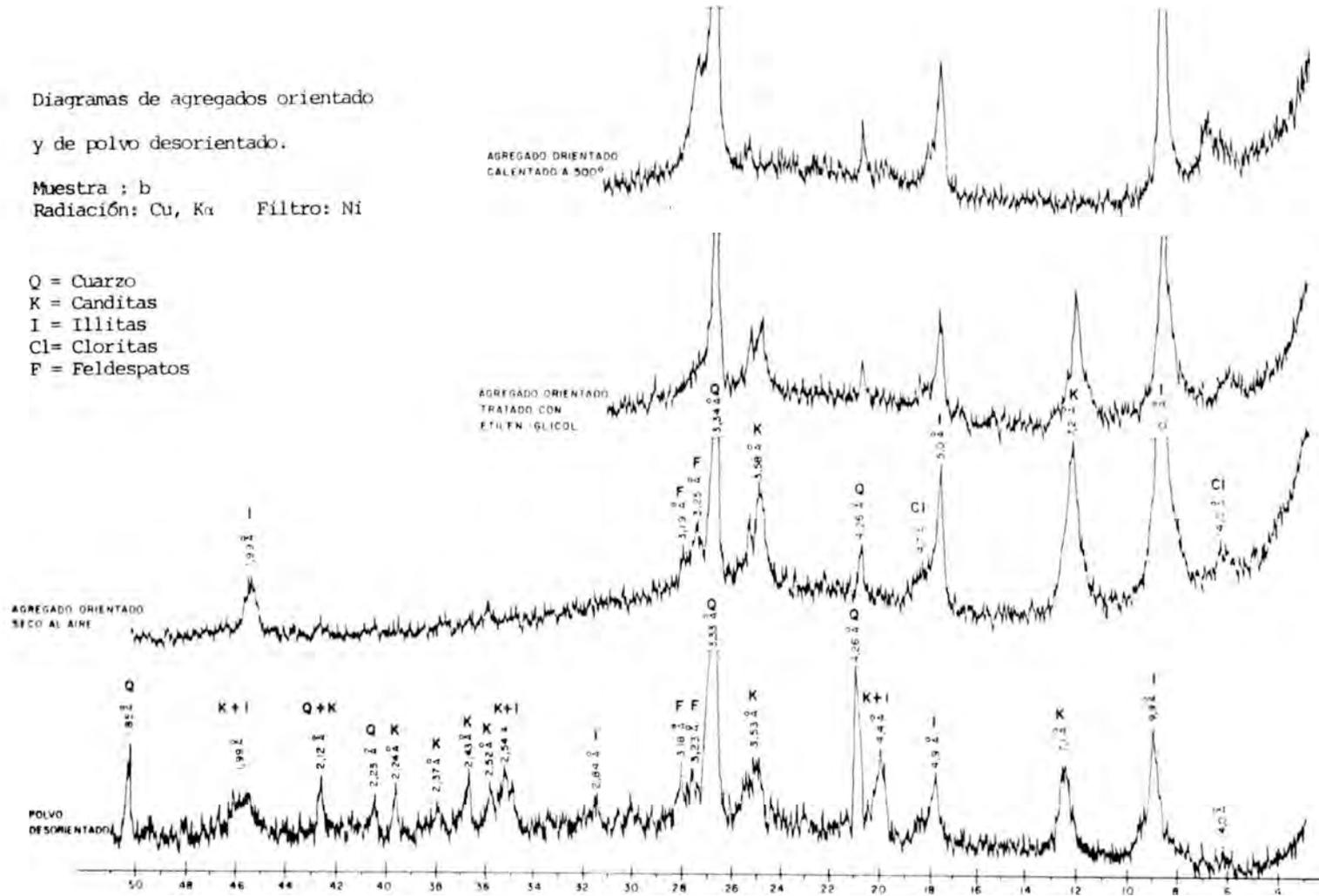


Fig. 5.— Diagramas de agregados orientado y de polvo desorientado.
Muestra: b; Radiación: Cu, K α ; Filtro: Ni.
Q: Cuarzo; K: Cauditas; I: Illitas; Cl: Cloritas; F: Feldespatos.

En la figura 6, se tienen diagramas correspondientes a la muestra a' del nivel 2. Puede apreciarse claramente la presencia de cloritas. En la fracción arcilla, la estimación de la relación entre filosilicatos es cánditas/illitas/cloritas = 1/1/3, considerando igual que anteriormente, los poderes reflectantes recogidos por CABALLERO (1971).

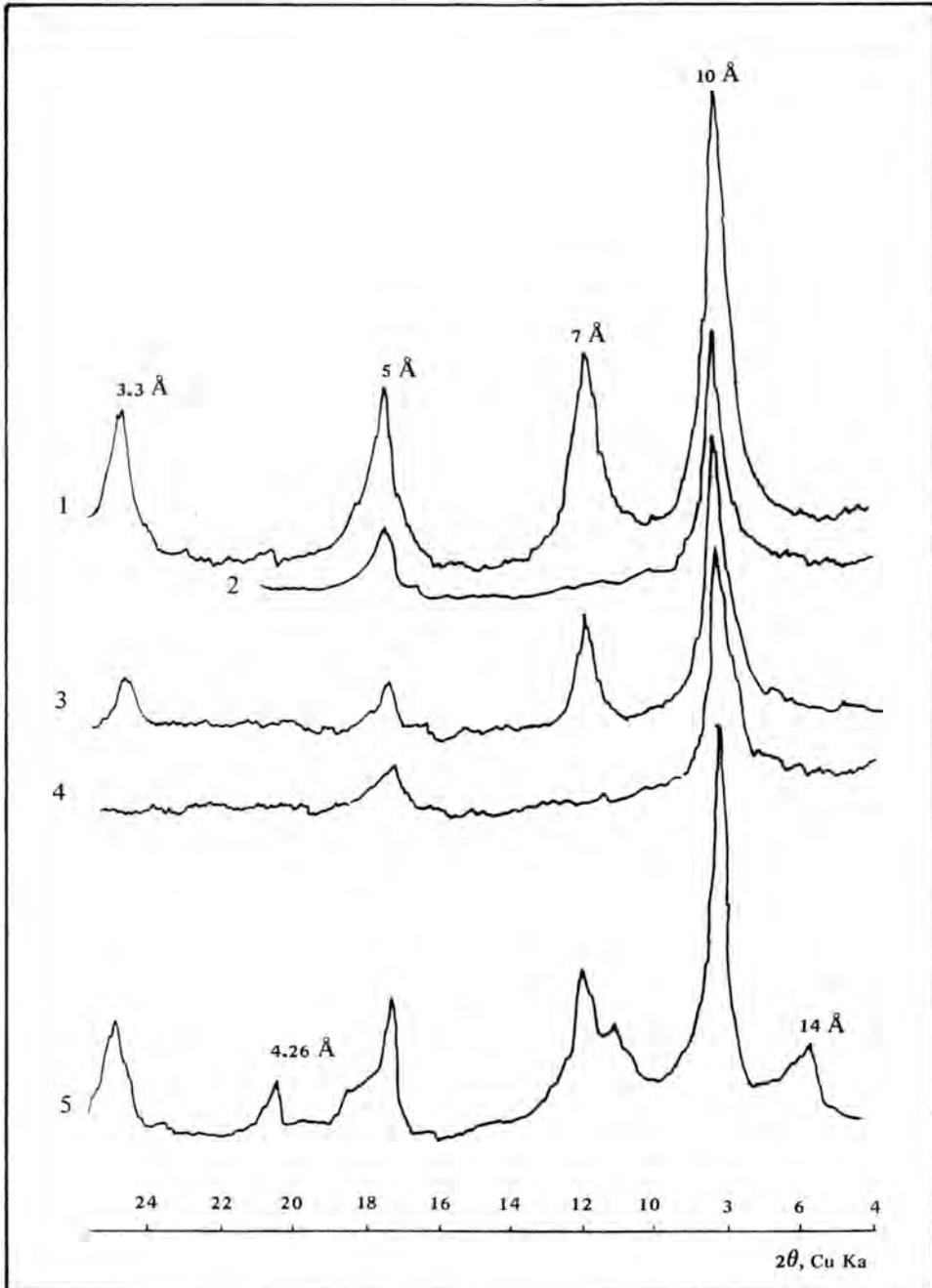


Fig. 6.— Diagramas de agregados orientados: 1) Muestra a; 2) a, 2 h. a 550°C; 3) b, normal; 4) b, 2 h. a 550°C; 5) a', normal.

Las cloritas existentes en a' deben ser ricas en Fe, si se atiende al elevado valor de Fe₂O₃ observable en el análisis químico de la tabla 2.

TABLA 2

Ref.	PPC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	BaO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
a'	7.16	50.54	25.59	0.86	11.31	0.22	—	0.6	.73	.92	2.49
a	6.28	5.77	22.66	1.08	13.10	0.06	.26	0.84	.25	1.52	3.01
	Total	CO ₃	Análisis racional								
a'	100.42	< 0.5									
a	100.90	< 0.5	I: 25 %; K: 32 %; Q: 30 %; G < 13 %								

Las illitas son de elevada cristalinidad, particularmente en el nivel 2. Debe tratarse de sericitas.

En la figura 7, se tienen los ATD—ATG simultáneos de las muestras a y b sin secado previo. Es patente el abombamiento exotérmico sobre 400°C (relacionado con óxidos de hierro). No se tiene el exotérmico de alta temperatura de las canditas, de donde que sean desordenadas y/o de muy pequeño tamaño de partícula.

La fracción arena está constituida en el nivel 1, fundamentalmente por goethita mame-liforme. En el nivel 2 es relativamente abundante la calcita (fragmentos de equínidos) además de cuarzo y goethita, en otras muestras de este nivel existe cuarzo, hematites, goethita, moscovita, biotita, turmalina y rutilo, predominando los cinco primeros.

5.— CARACTERISTICAS TECNOLOGICAS

Daremos a continuación los resultados de diferentes ensayos.

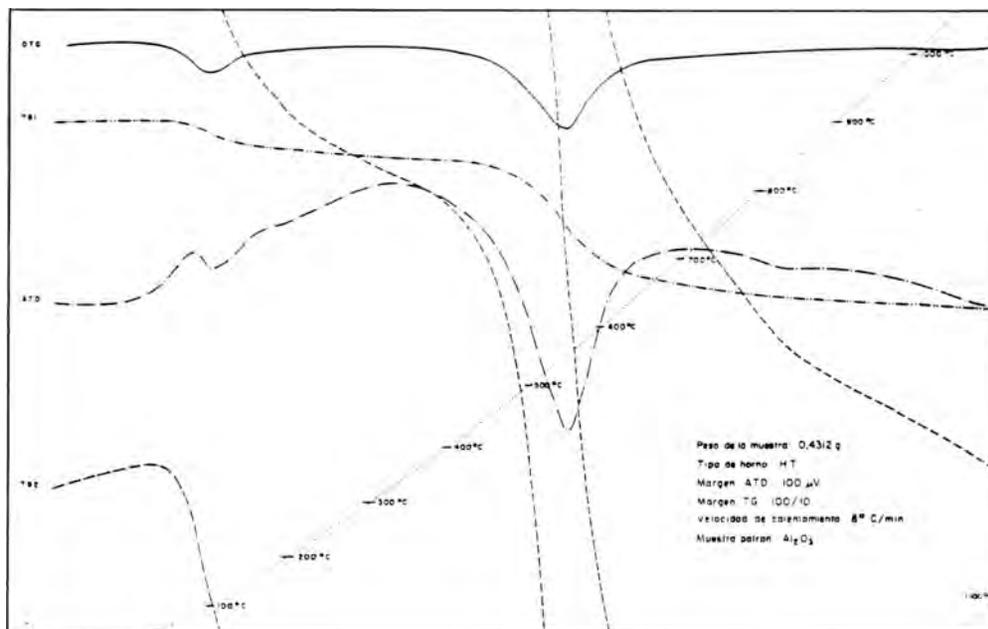
a) Plasticidad por los límites de Atterberg. Límite líquido = 35, límite plástico = 13, índice de plasticidad = 22.

b) Humedad de equilibrio. En la figura 8, se representa humedad de equilibrio frente a humedad relativa. En B), con dos prensados diferentes; en A), comparada con otras arcillas utilizadas en la industria azulejera. Según GALLEGO M.A. (1980).

c) Comportamiento reológico. En la figura 9, se recoge la variación de la viscosidad frente al contenido en sólidos, sin adición de defloculantes, para la muestra a. La arcilla es fácilmente dispersable en agua, y no se produce floculación espontánea.

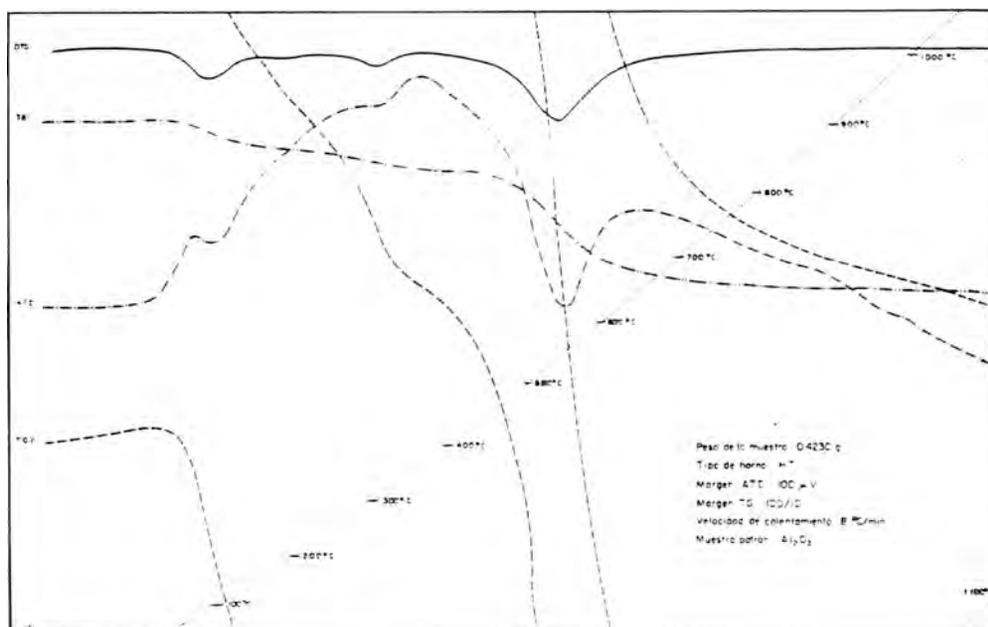
d) Dilatometría. En la figura 10, se pueden observar dos dilatometrías correspondientes a muestras del nivel 1; el comportamiento es el propio de arcillas caolinítico-micáceas.

e) Diagramas de gresificación. En la figura 11, se representan diagramas de contracción lineal (C) —capacidad de absorción de agua (CAA)— temperatura (T). En la muestra a, el color es marrón claro hasta 1130°C, a partir de esta temperatura, marrón oscuro, y marrón negruzco desde 1200°C. En la arcilla a', la anulación de la CAA sobreviene con anterioridad, y a temperaturas por debajo de 1100°C presenta una tonalidad diferente (teja claro).



↑ Fig. 7A. ATD – ATG, muestra a.

↓ Fig. 7B. ATD – ATC, muestra a'.



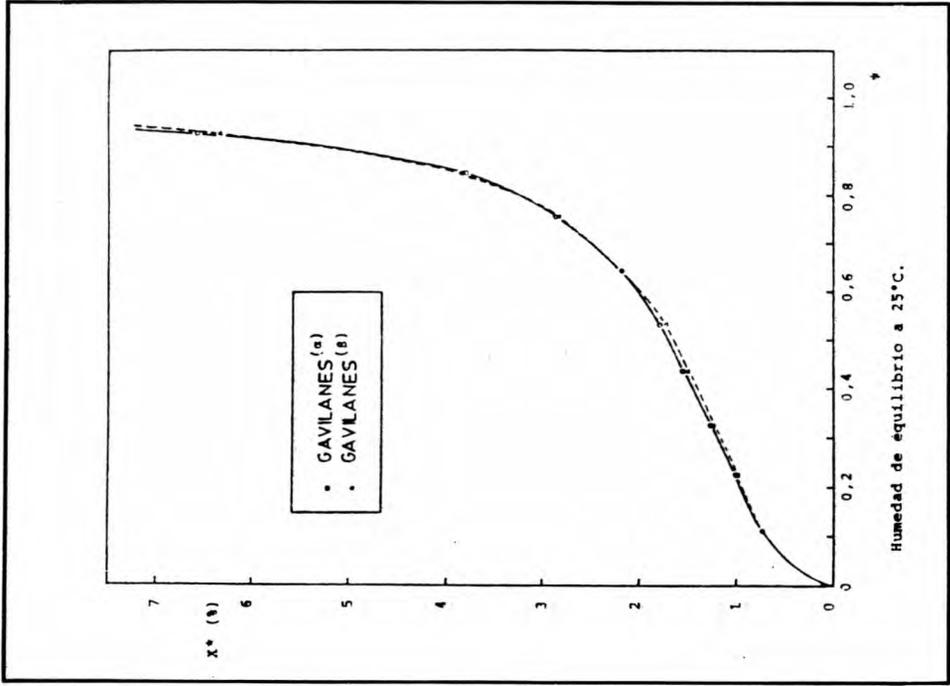


Fig. 8B

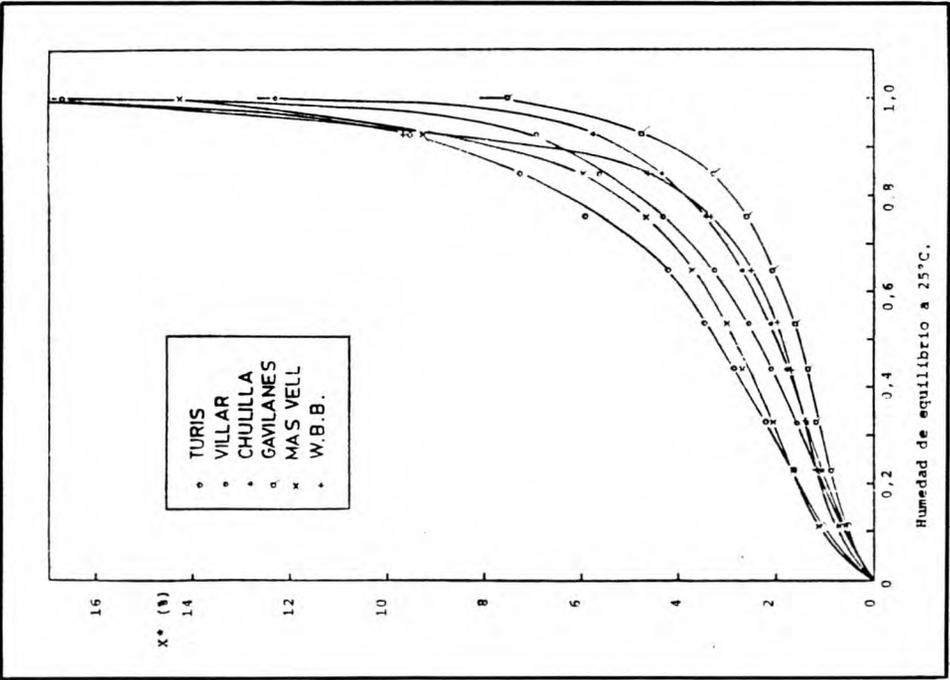


Fig. 8A

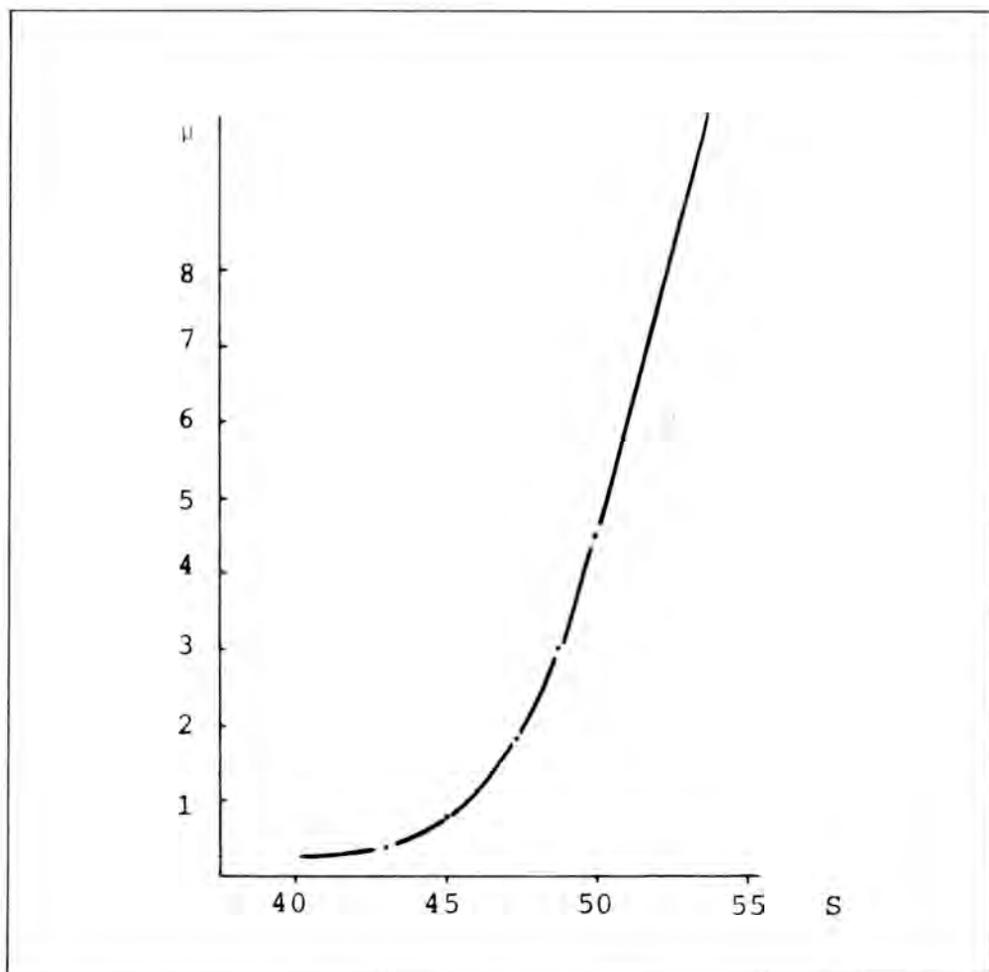


Fig. 9.— Viscosidad (en centipoises) = μ frente a tanto por ciento de sólidos en peso (S). Medidas en viscosímetro de Gallenkamp.

6.— GENESIS

El estudio de la génesis de estos materiales no es objeto de este trabajo, dado el carácter puntual de la observación.

Según la clasificación de GALAN (1973), relativa a los caolines de España, estos materiales pueden darse como del grupo A (sedimentarios) tipo II —Asturias—, subtipo Sierra Morena, en el que dicho autor agrupa las formaciones pizarrosas paleozóicas, bien aparezcan en niveles definidos o en masas enriquecidas en caolinita por meteorización. Es decir, que, en relación con las canditas, parece que a una fracción de origen sedimentario, se ha añadido otra de origen residual meteórico. Las observaciones estratigráficas apuntaban en ese sentido cuando referíamos que la cobertura de estos materiales estaba constituida por depósitos de tipo "raña" de considerable permeabilidad, por otra parte la fracturación citada en los materiales de la serie paleozoica facilitaría el tránsito de las soluciones agresivas.

ANALISIS DILATOMETRICO

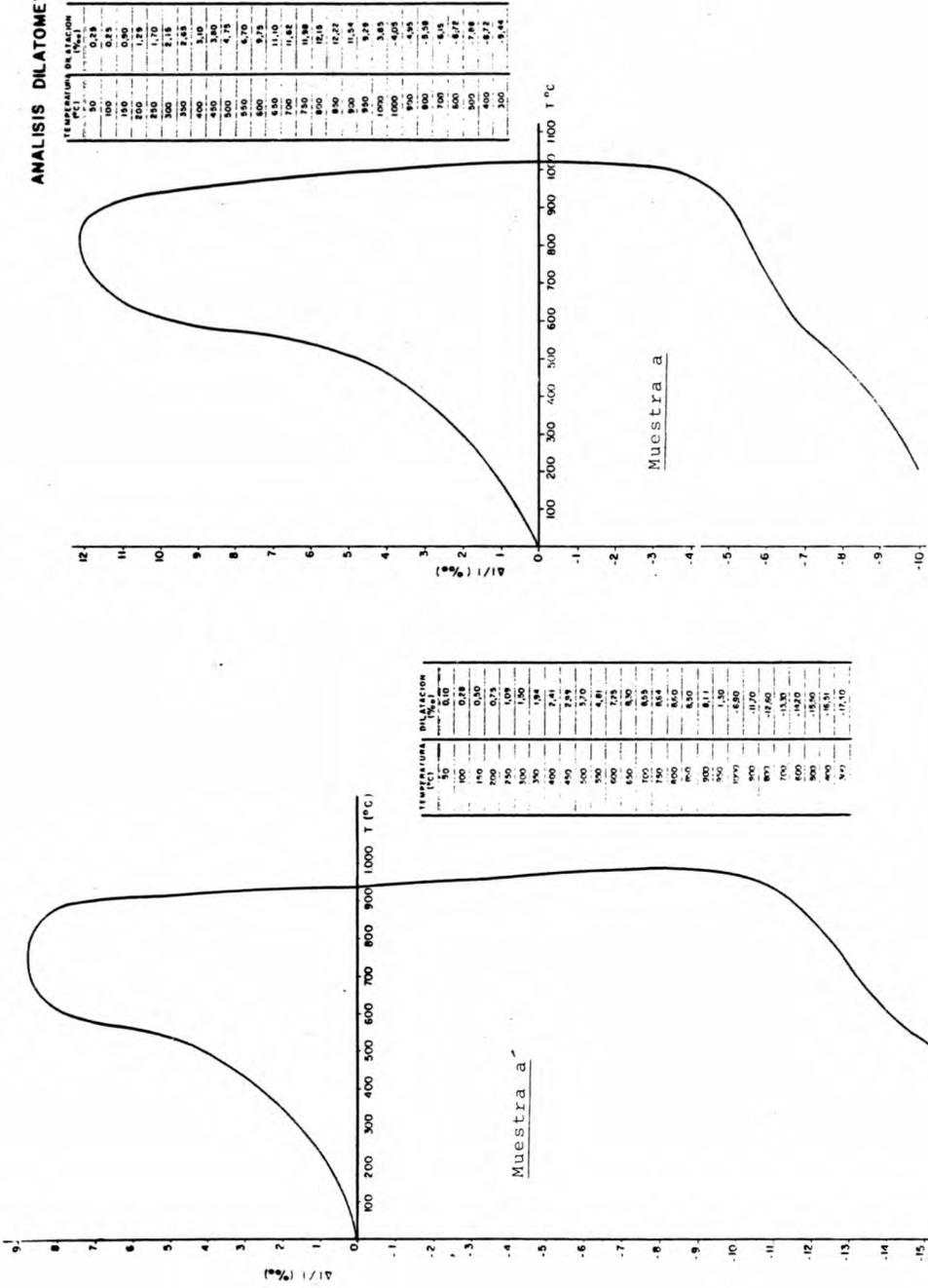


Fig. 10

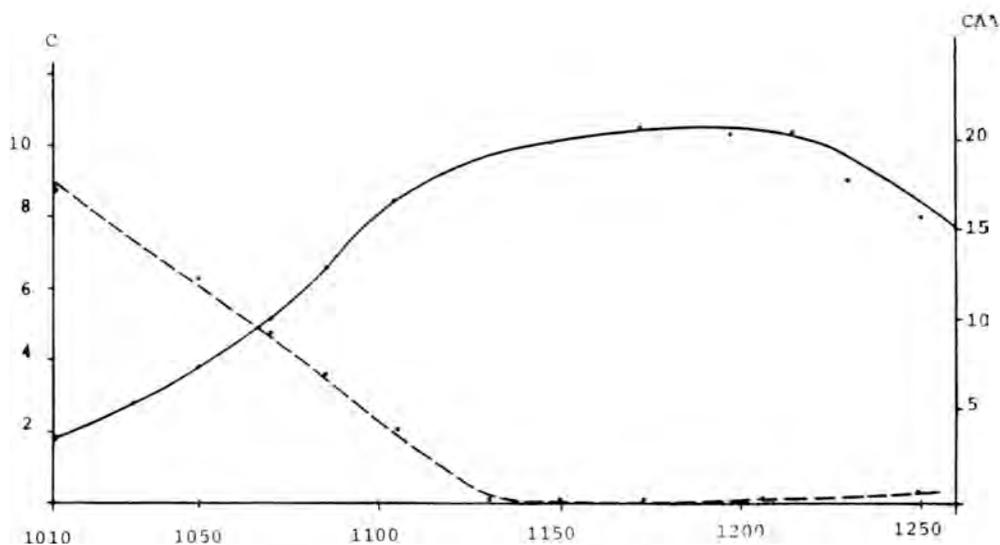


Fig. 11A.— Diagrama de gresificación de la muestra a'.

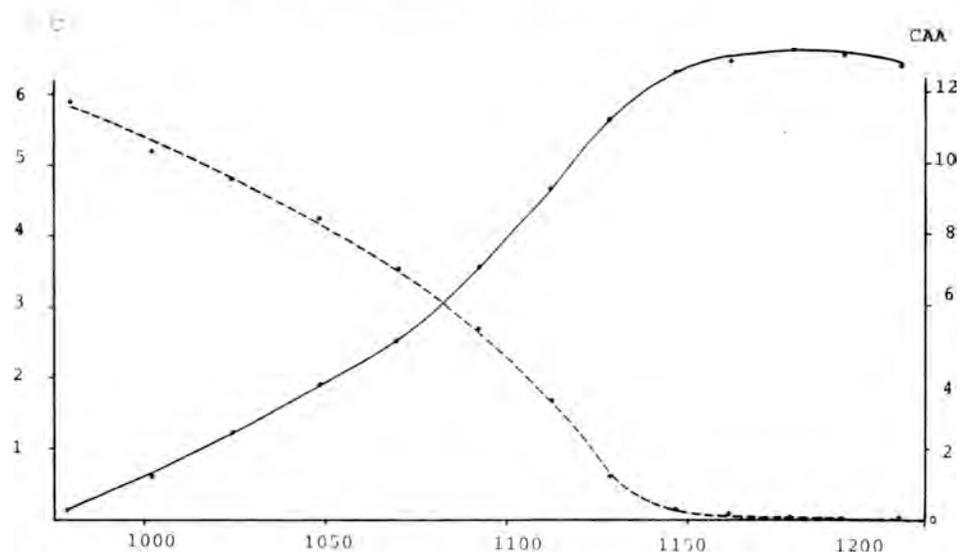


Fig. 11B.— Diagrama de gresificación de la muestra a.

Ello es coherente con las observaciones efectuadas por SAUPE y otros (1977), en áreas próximas (zona de Almadén), estudiando muestras de testigos de sondeo, libres de alteración meteórica.

En la base de las cuarcitas armoricanas, hallan argilitas que contienen pirofilita; a partir de los esquistos con *Calymene* encuentran abundantes cloritas (de las cuales nosotros hallamos residuos).

Para los últimos autores citados, las ilitas presentes son más bien moscovitas que fengitas.

7.— BIBLIOGRAFIA

- BROWN, G.W. (1961).— The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals. Mineralogical Society, London.
- CABALLERO, M.A. (1975).— Estudio mineralógico y genético de la fracción fina del Trías español. Memorias del I.G.M.E., t. 87. Madrid.
- ESCARDINO A.; AMOROS, J.L. y ENRIQUE, J.E. (1980).— Estudio de pastas de gres para pavimentos y revestimientos cerámicos. VIª Reunión de la Sección de Pasta Blanca y Revestimientos cerámicos.
- GALAN, E. y ESPINOSA, J. (1974).— Los caolines de España. Ed. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Madrid.
- GALLEGO, M.A. (1980).— Humedad de equilibrio de pastas utilizadas para la fabricación de azulejos en el País Valenciano. Tesis de Grado de Licenciatura, Facultad de Químicas, Universidad de Valencia.
- GRIM, R.F. (1968).— Clay Mineralogy, Mc Graw Hill. Nueva York.
- HEINRICH, E.W. (1970).— Identificación microscópica de los minerales. Ed. Urmo. Bilbao.
- I.G.M.E. (1971).— Mapa Geológico de España E.1:200.000. Síntesis de la cartografía existente. Hoja núm. 53.
- JOUENNE, C. (1975).— Traité de Céramiques et matériaux Minéraux. Ed. Septima. París.
- JULIVERT y otros (1972).— Mapa Tectónico de la Península Ibérica e islas Baleares. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid.
- PECO, G. (1972).— Analisi dillatometrica delle sostanze argillose. Ceramica Informazione, 5 (7), pp. 287–300.
- SAUPE, F., DUNOYER DE SEGONZAC, G., y TEICHMULLER M. (1977).— Etude du metamorphisme dans la zone d'Almaden. Sciences de la Terre, XXI (1977), nº 3, pp. 251–269.

SIGNIFICACION GEOLOGICA DE LA MINERALOGIA DE LAS ROCAS ARCILLOSAS DE LA PROVINCIA DE CASTELLON

Por

J. Bastida

Instituto de Química Técnica. Facultad de Ciencias Químicas.
Universidad de Valencia.

RESUMEN

Dentro de un trabajo más general sobre Mineralogía de arcillas cerámicas, se estudió la composición mineralógica de un conjunto de materiales arcillosos. En la presente comunicación, se analizan los resultados obtenidos, pudiéndose diferenciar las siguientes asociaciones de minerales de la arcilla: a) De diagénesis profunda; b) Correspondientes a perfiles lateríticos; c) De minerales de la arcilla transformados y d) Fundamentalmente heredadas o detríticas.

ABSTRACT

The mineralogical composition of several shales was studied in a general work on ceramic shales. The geological significance of results is discussed in this paper. The following four associations of clay's minerals can be recognized: a) Deep burial's diagenetic associations; b) Related to lateritic soil's profiles; c) Of transformed clay's minerals; d) Basically detrital or inherited.

1.- INTRODUCCION. SITUACION GENERAL

El objeto de la presente comunicación es efectuar una comparación petrográfica, dentro de un contexto geológico, de un conjunto de rocas arcillosas, localizadas en diferentes niveles del registro estratigráfico en un área situada alrededor de la provincia de Castellón. En la Figura 1, pueden apreciarse las unidades estructurales existentes en el área.

2.- METODOLOGIA

En un trabajo más amplio (BASTIDA, 1980), efectuado sobre arcillas cerámicas de la zona, los materiales cuyas características voy a considerar, se han tomado como representativos de tipos diferentes existentes en las distintas unidades litológicas. El estudio mineralógico y petrográfico se efectuó en dos fases: a) Caracterización primaria, con datos de agregados orientados de fracción arcilla y calcimetría, más los existentes en la documentación bibliográfica y Archivo de Rocas Industriales. b) Caracterización rigurosa de los tipos, haciendo uso de un conjunto de análisis complementarios: difracción de rayos X en fracción arcilla (polvo y agregados), difracción, ATD y ATG simultáneos (total y fracciones), difracción a alta temperatura, microscopía electrónica de transmisión, límites de Attenberg y otros ensayos de tipo tecnológico.

3.— DESCRIPCIÓN DE LOS YACIMIENTOS. LOCALIDADES TIPO

Queda recogida en la Tabla 1, en la cual se indican para cada caso: (1) localidad de la cantera, y unidad estructural en que se sitúa (2) unidad litológica, con breve descripción aclarativa.

TABLA 1

Denominación	(1) Localidad (2) Unidad litológica	Unidad estructural
1) PT	(1) Pobla Tornesa (X = 913,20; Y = 616,50) (2) Paleozoico (Devónico?)	Macizo de Vilafamés (S. Costero) Serie pizarreña de caracteres semejantes a la Sierra de Espadán
2) SJ	(1) San Juan de Moró (X = 906,00; Y = 615,50) (2) Tramo basal, del Butsands- tein	Macizo de Vilafamés (S. Costero)
3) VI	(1) Villamalur (X = 882,60; Y = 600,950) (2) Tramo evaporítico intercala- do en el Muschelkalk	Estribaciones septentrio- nales de la Sierra de Espa- dán
4) CO	(1) Cortes de Arenoso (X = 864,270; Y = 644,747) (2) Neocomiense—Barremiense en facies Weald	Sistema Ibérico (rama aragonense)
5) V	(1) Higuieruelas (Valencia) (X = 842,82; Y = 578,20) (2) Cretácico inferior en facies Weald	Sistema ibérico (rama levantina)
6) CP	(1) Fredes. Bco de Cantaperdices (X = 925,50; Y = 684,50) (2) Arcillas lateríticas intercala- das en la serie de calizas conti- nentalas del Barremiense	Maestrazgo septentrional
7) T	(1) Traiguera (X = 916,02; Y = 665,31) (2) Formación areniscas del Maes- trazgo (equivalente lateral de la Formación Utrillas)	Maestrazgo
8) CA	(1) La Cañada de Verich (Teruel) (X = 903,20; Y = 701,00) (2) Parte superior de la Formación Utrillas	Maestrazgo

TABLA 1 (Continuación)

Denominación	(1) Localidad (2) Unidad litológica	Unidad estructural
9) M	(1) Morella (X = 896,20; Y = 671,00) (2) Margas del Bedouliense marino, por debajo de la barra de Morella	Maestrazgo
10) SE ₁	(1) Segorbe. Cantera Buitrero (X = 875,40; Y = 582,30) (2) Serie de abanicos aluviales posttectónicos (Mio-plioceno)	Sinclinorio de Segorbe, rama levantina del Sistema Ibérico
11) SE ₂	(1) Segorbe, Masía de la Virgen (X = 875,30; Y = 582,30) (2) Serie fluvio-lacustre miocénica. Tramo lutítico gris	Idem 10
12) SE ₃	(1) Idem 11 (X = 875,30; Y = 582,30) (2) Serie fluvio lacustre miocénica. Tramo arcilloso marrón-verdoso basal.	Idem 10
13) A	(1) Araya (X = 890,40; Y = 613,80) (2) Serie lacustre del Mioceno, de las depresiones costeras	Parte N de la fosa Alcora-Ribesalbes, en el borde Sur del Maestrazgo

Con estos datos consideramos reconocible el ámbito geológico de ubicación de los materiales. En otro lugar (1) se han analizado las columnas estratigráficas y características de afloramiento.

4.— PETROGRAFIA Y MINERALOGIA DE LAS ARCILLAS

En la tabla 2 se recogen unas cuantas características de las arcillas estudiadas. Obsérvense los bajos índices de plasticidad relacionados con bajos valores TP (alta compactación).

En la tabla 3 se recoge la composición de la fracción arena, en los distintos tipos. La determinación se efectuó al microscopio óptico, efectuándose comprobaciones mediante difracción de rayos X en los casos en que se precisó. Nótese la presencia de dolomita en SJ y VI, en el 2º caso, de tamaño relativamente grande, siendo euhédrica. Es significativa, asimismo la presencia de feldespatos en PT y VI, tratándose de microclina y plagioclasas, en ambos casos. El cuarzo está presente en la mayoría de las muestras.

En la tabla 4, se recogen los análisis químicos de las muestras, y de fracciones. El subíndice 1 se refiere a fracciones arcillas; el subíndice 2 se refiere a fracciones limos; si no subíndice o figura la T, se refiere a la totalidad de la roca; n, como subíndice, se refiere a

TABLA 2

	tc	a + L	a	C	R ₅₀	TP	LL	LP	IP
PT	aG	30-32	10-12	0	47	3	24	16,5	7,5
SJ	a'R	42-50	12-14	0,5-1,5	33	2	20,5	5,5	5
VI	a'R	90	52	5	—	25	34,5	22	12,5
CO	a'V'	45	15	4,8	4,2	4-6	25,9	19,5	6,5
V	aR	75	35	0,5	25	45-65	45	25	20
T	aG	60	34	1	1,3	40	93	28	15
CD	a'R	m.d.	n.d.	0	32	14	25	18	7
CA	aG	99	95	0	1	35	64	32	32
M	mA	n.d.	15	45	14	40	46	28	18
SE1	aM	50	30	7,5	5	28	34	21	13
SE2	1G	n.d.	10	10	3,2	15	53	35	18
SE3	mV	n.d.	35	38	1	15	34	22,5	11,5
A	mA	85	40	35	1	10	42	23	19

SIMBOLOGIA: a + L = Porcentaje de fracción arcilla + limo; a: Porcentaje de fracción arcilla; C: calcimetría; R₅₀: Rechazo sobre tamiz de 50 μ lavado con agua; TP: Respuesta al test del penetrómetro estático; con aguja cilíndrica de acero de 0,25 mm² de sección. Límites de Atterber: LL: Límite líquido; LP: Límite plástico; P: índice de plasticidad; tc: tipo de roca y color; P: pizarra, a': argilita; a: arcilla; l: lutita; m: marga o arcilla margosa; G: gris; R: rojo; V: verde; V': versicolor; M: marrón.

nódulos. Nótese como en la mayoría de los casos, en la fracción limo se tiene un descenso de la pérdida por calcinación, relacionado con un aumento de cuarzo, y disminución de filosilicatos; cuando dicho descenso no tiene lugar, se da la presencia de carbonatos en las fracciones gruesas (ej. SE2, A). Los contenidos en MgO veremos que están relacionados con la presencia de dolomita, y cloritas (en el caso de VI). En la fracción arcilla de PT se tiene un importante contenido en Na₂O, relacionado con la presencia de albita.

Los escasos contenidos en K₂O observables en CP y CA, se relacionan con la escasez de minerales micáceos, en dichas arcillas.

En la tabla 5 puede observarse la composición mineralógica de la fracción arcilla. Efectuaremos un repaso.

En PT, destacan los siguientes hechos: la illita presente es de elevada cristalinidad en la fracción inferior a 0,2 μ y de baja en la fracción arcilla total. Se han detectado trazas de clorita, y algo de halosita (observable al microscopio electrónico). Existe asimismo feldespato (albita, en concreto).

En SJ, la illita es de baja cristalinidad, existen interestratificados (illita-clorita) y algo de siderita, así como lepidocrita.

En VI, la illita es de elevada cristalinidad y predominante, existiendo también clorita. La clorita es magnesiana, dada la elevada relación I₀₀₁/I₀₀₂ (BRINDLEY et al., 1963), siendo por otra parte escasa la sustitución de Si por Al, en la capa tetraédrica (d₀₀₁ = 14,55 Å). El microscopio electrónico revela partículas tubulares atribuibles a haolilita. Es destacada la inexistencia de cuarzo.

En CO, V y T se tiene la misma asociación de filosilicatos, siendo la CO más illítica que

las otras dos. La cristalinidad de la illita es baja, en CO, y todavía menor en las otras dos. La caolinita de V, la hemos hallado intermedia entre T y pM, de conformidad con los resultados de GALAN (G.5).

En CP y CA predominan las canditas. Existiendo además, en el primer caso hematites y gibbsita. En arcilla de tipo CP se han reconocido también lepidocrocita y diasporo. Analizada la fracción arcilla fina ($< 0,2 \mu$) de CP existente caolinita T parcialmente desordenada, de conformación euhédrica hexagonal; existiendo también en la fracción arcilla, caolinita desordenada.

Las muestras SE, se caracterizan por ser fundamentalmente illíticas. Existe asimismo calcita y/o dolomita, salvo en SE2. En la SE3 se tienen también interstratificados illita-clorita, sulfatos (jarosita, principalmente) y escaso cuarzo.

Finalmente A, es también fundamentalmente illítica. Existe también caolinita y clorita. La clorita no es magnesiánica. Las illitas (igual que en las muestras SE) son de baja cristalinidad. Están también presentes cuarzo y calcita.

TABLA 4

Muestra	I	K	c	Int	H-G	Q	F	CD	Otros
PT	xx	—	x			x	xx		
SJ	xx	x		x	xx	x	—		L-, S-
VI	xx	x	x	—	x		—	x	S-
CO	xx	x			xx	x	—		S-
V	xx	xx		—	xx	x			
T	xx	xx			x	x			
CP	—	xx			xx				g-
CA	—	xx				—			
M	xx		x	x				x	
SE1	xx				x	x		x	
SE2	xx				x	x			
SE3	xx							x	sX
A	xx	x		—		x		x	

COMPOSICION MINERALOGICA DE LA FRACCION ARCILLA

I: Illitas; K: Canditas; c: Cloritas; Int: Interstratificados; H-G: Hematites y/o goethita; Q: Cuarzo; F: feldspatos; CD: calcita y/o dolomita; L: lepidocrocita; S: Sideria; s: sulfatos; g: gibbsita.

5.— INTERPRETACION DE LAS ASOCIACIONES MINERALOGICAS

Habida cuenta de los resultados anteriormente expuestos, hemos reunido en la tabla 5, los constituyentes más significativos, de las distintas fracciones, de los diferentes tipos estudiados.

En la misma tabla, en la columna de la derecha se ha indicado por una parte, lo que representa la asociación petrográfico, y por otra el mecanismo o mecanismos reconocibles como formadores de minerales de la arcilla.

TABLA 5

Tipo	Min ^s de la fracción < 2 μ	La asociación mineral refleja
	Min ^s de la fracción > 50 μ	Mecanismo genético de los filosilicatos de la arcilla
A	I ^o , K, Cl, C, Int, Q C,...	SED (H)
SE1	I ^o , Q, H, F C, D,...	SED (H)
SE2	I ^o , Q, K, Cl, In, S' s,...	SED (H)
SE3	I ^o , (K), Cl, In ...	SED (H)
T	K, I ^o , (H, G, Q) Q, A,...	SED H + NF
CA	K, (Q), (I ^o) Q, A, T,...	SED H
CO	I, Q, M, K, S Q, H, C, Cl,...	SED. LIT. H + (AG)
V	I ^o , K, Q, H H, G, gl, C,...	SED H
M	I, Cl C,...	SED H + ?
CP	K, H, (g,d) + (Q, A, I, Cl) Q, A, Cl,...	SED (SUELO) H + NF
VI	I*, Cl* D (dolomita euhédrica)	SED + DT NF + AG
SJ	I ^o (K), S, Int + (H, Q, F, D) (C), (D), (H), Q, F, Cl	(SED) + LIT H + (?)
PT	I(I ^o + I*), (Cl), (K), F F, M, Q,...	(SED) + LIT H + AG + ...

I^o: illita de baja cristalinidad; I*: illita de elevada cristalinidad; Cl⁻: cloritas; S': sulfatos; SED: sedimento; LIT: litificación; DT: diagénesis temprana; M: herencia; NF: neformación; AG: agradación

En la columna se han representado los tipos, de abajo a arriba por orden de antigüedad de la unidad litológica en que se sitúan.

La composición de las pizarras PT refleja algo la naturaleza del sedimento original, pero principalmente los procesos de litificación. Se tiene una asociación illita-clorita, existiendo cantidades importantes de albita, en fracción arcilla, lo cual puede interpretarse como estadios poco desarrollados dylas facies illita-clorita propias de la anchizona (epizona superior). Ocurre además, que existe haloisita, y ello nos lleva a justificar que el escaso desarrollo observado en la facies mineralógica es debido a una evolución regresiva de la misma, epidíagénesis en el sentido de FAIRBRIDGE, similar a las descritas por DUNOYER DE SEGONZAC (1969), como consecuencia de la acción de aguas vadosas ácidas, en el curso del desenterramiento de los materiales. Efectivamente el basamento del Macizo de Villafamés, ha sufrido una elevación continua que se remonta, por lo menos (CANEROT, 1974) al Cretácico Inferior. En la tabla se dibujan dos flechas con sentidos diferentes en el símbolo de la litificación, indicándose que durante dicho proceso no ha habido un sentido único de evolución.

En el caso de la base del Buntsandstein (SJ), la asociación de filosilicatos es genéticamente poco significativa, en fracciones intermedias se tiene abundancia de cuarzo y hematites que actúan como cementos. La asociación mineral en lo referente a los filosilicatos puede admitirse que sea básicamente heredada, como propone CABALLERO (1975) para la base del Trías; los no filosilicatos (hematites, cuarzo, albita, dolomita, por otra parte, puede indicar procesos diagenéticos tales como los descritos por DE LA PEÑA y MARFIL (1975) en otros puntos de la Ibérica, considerando también argilitas. Téngase en cuenta que dado que se analizan materiales del mismo macizo que en el caso anterior, ha funcionado el mismo mecanismo de diagénesis regresiva.

Las características observables en el tipo VI son reflejo de la naturaleza del sedimento, y de fenómenos de diagénesis temprana (presencia de dolomita euhédrica), que según ORTI (1973) caracterizan el tipo de cuenca de sedimentación de estos materiales. Las illitas, de elevada cristalinidad, y las cloritas magnesianas, de buena conformación cristalina, son minerales transformados dentro de la cuenca de sedimentación, tal como señala CABALLERO, 1975. La asociación observada (illita, clorita, trazas de interestratificadas, calcita, dolomita) es asimilable a las observadas en bordes de cuenca (GARCIA PALACIOS y LUCAS, 1977).

En el caso de la arcilla laterítica CP, puede reconocerse una evolución laterítica (traducida en la asociación caolinita-hematites-gibbsita-diasporo) a partir de un sedimento del que quedan trazas (la asociación de los otros, minoritarios illita, clorita, cuarzo, anatasa); lo cual corresponde perfectamente con la génesis atribuida por COMBES (1969) a este tipo de materiales: evolución laterítica de sedimentos margosos y margoarenosos incluidos en la serie del Barreniense continental.

En las margas bedouliense (M) se da una asociación de filosilicatos heredada de áreas continentales con una meteorización poco avanzada, comprendida en un sedimento marino de plataforma, tal como indican las facies litológicas y faunísticas asociadas.

En CO, se tiene una asociación de filosilicatos poco significativa. Se trata, sin embargo de una argilita, relativamente arenosa, con abundante cuarzo y hematites, en la fracción 20–50 μ . La illita es de mediana cristalinidad.

En la composición de materiales arcillosos de series de tránsito de Purbeck a Weald cita LOPEZ AGUAYO (1973) la presencia de la asociación illita-montmorillonita. En la muestra

estudiada por nosotros, como tipo representativo de las facies Weald, en la rama aragonesa de la Ibérica, dentro de la provincia de Castellón, no se ha caracterizado dicha asociación; ello no quiere decir, que en áreas septentrionales, en la sierra de Gudar, donde se tiene una serie potentísima, no puede darse tal caso.

En V se tiene una asociación similar a la de CO, pero con más abundancia de canditas. La compactación observada en CO, relacionada con cuarzo y hematites en la fracción 20–50 μ no se observa aquí. Las illitas son de menor cristalinidad. Estos materiales forman parte de unidades litológicas en "facies Utrillas" de características idénticas a las descritas entre otros por GARCIA QUINTANA (1977) en áreas próximas, los materiales arcillosos se hallan formando parte de secuencias positivas, en las cuales se localizan asimismo las capas de arenas caoliníferas del tipo Wealdiense, subtipo Villar de GALAN (1974).

LOPEZ AGUAYO (1973) analiza las características cristalquímicas de las canditas existentes en niveles de arenas y limoarcillas, de estas series; observa dicho autor, mayor ordenamiento estructural hacia los techos de las series, correlacionada con mayor desarrollo de los procesos lateritizantes en las áreas fuentes, analizando materiales de facies Utrillas, PARDO (1973) no confirma este particular en el área tipo de estas facies. Atendiendo a consideraciones sobre la cristalinidad de la caolinita LOPEZ AGUAYO (1973) minimiza la influencia de la diagénesis en la naturaleza de estos sedimentos. Esto parece razonable, si se consideran las asociaciones minerales observadas por dicho autor; particularmente en niveles limoarcillosos, se señalan frecuentemente interstratificados y esmectitas, que son minerales inestables en los procesos diagenéticos (MILLOT, 1964). Pero parece excesivo, si se aplica a los niveles arenosos, en los cuales, las evidencias de campo no son tan claras en ese sentido; nosotros, aquí, no trataremos de niveles arenosos.

Estimo oportuno señalar aquí, cómo el umbral de Espadán determina la separación entre ambos tipos de materiales, que desde el punto de vista petrográfico hemos considerado como facies característica de la rama aragonesa y de la rama levantina de la Ibérica en el área considerada. Amparándonos en las consideraciones generales efectuadas en el caso precedente, podemos considerar la composición de los tipos AC y T, como reflejo de la naturaleza de los correspondientes sedimentos, teniendo en cuenta que son materiales fundamentalmente arcillosos.

El tipo T corresponde a sedimentos dy parte basal de la formación "Areniscas del Maestrazgo" (CANEROT, 1980), bien del techo de las Capas de Benasal (equivalente de la formación Escucha). En este tipo de niveles y en esta localidad se encuentran suelos fósiles atestiguados indudablemente por raíces limonitizadas englobadas en una matriz enriquecida en canditas, en tales casos se tendrá no sólo herencia de fracción arcilla procedente de áreas que sufren una evolución laterilizante, sino desarrollo adicional de este tipo de procesos.

En los demás tipos, localizados en unidades litológicas del Neógeno, las composiciones petrográficas reflejan la naturaleza del sedimento y pueden correlacionarse con la naturaleza de las rocas madres. Las composiciones de las fracciones arcillas son poco significativas, y no traslucen claramente fenómenos adicionales a los de herencia.

En la serie fluviolacustre de Segorbe se localizan los tipos SE2 y SE3. En el caso de la arcilla verde margosa SE3, además de illitas de baja cristalinidad, se tienen trazas de cloritas, de interstratificados y algo de caolinita intermedia entre T y PM; se encuentra asimismo jarosita.

Se trata de una asociación originada por herencia en una cuenca de deposición con

características reductoras, y a la que se ha sobrepuesto una oxidación hipergénica.

Las arcillas de los depósitos de "debris flow" (tipo SE1) presentan escasa fracción arena, son poco compactas y presentan una textura porosa en relación con fragmentos de materia orgánica oxidada. En la fracción arcilla hemos observado illitas de baja cristalinidad, además de cuarzo hematites y feldespatos, todo ello parece indicar que las rocas de origen habría que buscarlas en las series del Buntsandstein, próximas. Ello se ve confirmado por la naturaleza de los cantos existentes en el paraconglomerado.

En cuanto al tipo A, su composición petrográfica refleja las características de un depósito lacustre (de acuerdo con las observaciones estratigráficas y faunísticas) cuya asociación de filosilicatos en la fracción arcilla es heredada y cuyas rocas de origen hay que buscarlas en las series margosas y calcáreas del Cretácico Superior del Maestrazgo meridional y medio.

6.— RESUMEN

De las observaciones efectuadas se deduce una considerable homogeneidad en las asociaciones de filosilicatos. Únicamente se han diferenciado de modo sensible.

- 1.— La asociación de diagénesis profunda observada en la muestra PT.
- 2.— La asociación de arcillas transformadas observada en VI.
- 3.— Las asociaciones correspondientes a perfiles lateríticos (corresponderían a perfiles lateríticos "in situ", CP y en parte T, serían heredadas de perfiles lateríticos.
- 4.— Las asociaciones básicamente heredadas (el resto).

Estas consideraciones, entiendo que pueden ser útiles para centrar los objetivos al estudiar la petrografía y mineralogía de rocas arcillosas en columnas estratigráficas más restringidas.

BIBLIOGRAFIA

- BAILEY, S.W. (1975) (Editor).— Proceedings of the International Clay Conference.
- BAILEY, S.W. (1972).— Determinations of Chlorite Compositions by X-Ray Spacings and Intensities. *Clays & Clay Minerals* v. 20, nº 6. pp. 381—389.
- BASTIDA, J. (1980).— Mineralogía aplicada de las arcillas cerámicas de la provincia de Castellón. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Barcelona. Fac. Ciencias.
- BRINDLEY, G.W. (1963).— Mineralogical studies of kaolinite-halloysite clays. *The American Mineralogist*, 1963, 48, p. 810—817.
- BROWN, G. (1961).— The X-Ray identification and Crystal Structures of Clay Minerals. The Mineralogical Society. Londres, 1961.
- CABALLERO, M.A. (1975).— Estudio genético de la fracción fina del Triás español. *Memorias del I.G.M.E.* (Núm. 87). Madrid.
- CANEROT, J. (1974).— Recherches géologiques aux confins des Chaînes Iberique et Catalane (Espagne). ENADIMSA, Trabajos de Tesis.

- COMBES, P. (1969).— Recherches sur la genèse du Bauxites dans le Nord de l'Espagne, la Languedoc et l'Ariege (France). *Mem. Centre. Et. Rech. Geol. Univ. Montpellier*. t. III-IV, 1969.
- DUNOYER DE SEGONZAC, G. (1969).— Les mineraux argileux dans la diagenèse et le metamorphisme. *Mem. Service de la Carte Geol. d'Alsace et de Lorraine*.
- FAIRBRIDGE, R.W. (1967).— Syudiagenesis-anadiagenesis-epidiagenesis. Revival and Feedback. Reading—Edinbourg.
- FAIRBRIDGE, R.W. (1967).— Phases of anthigenesis and diagenesis in LARSEN, G. & CHILINGARIAN, G.V. Diagenesis of Sediments, Elsevier. Amsterdam.
- GALAN, E. & ESPINOSA DE LOS MONTEROS, J. (1974).— Los caolines de España. Soc. Española de Cerámica y Vidrio. Madrid.
- GALAN, E.; MARTIN VIVALDI, J.L. y LOPEZ AGUAYO, F. (1975).— Mineralogy and genesis of the Wealdian sediments in the Southern Cordillera Ibérica (Spain). *Clays & Clay minerals* v. 23 pp. 323—330.
- GARCIA QUINTANA, A. (1977).— Jurásico terminal y Cretácico inferior en la región central de la provincia de Valencia y NW de la provincia de Albacete. *Seminarios de Estratigrafía*, Monografías, Núm. 1. Madrid.
- GARCIA PALAMOS, M.C. y LUCAS, G. (1977).— Le bassin triasique de la branche castellane de la Chaîne Iberique. II. Geochemie. *Cuadernos de Geología Ibérica*, 4, p. 355—368. Madrid.
- GRIM, R.F. (1968).— Clay Mineralogy. McGraw—Hill. New York.
- I.G.M.E.— Mapa Geológico de España. E. 1:50.000 2ª Serie. Diversas hojas.
- I.G.M.E.— Mapa Geológico de España. E. 1:200.000. Hojas 41, 47, 48, 55 y 56.
- KELLER (1970).— Environmental aspects of clay minerals. *Journ of Sed. Petrology* (40). pp. 788—813.
- KUBLER (1968).— Evaluation quantitative du metamorphisme et de la diagenese par la cristalinité de l'illite. *Bull. Centre. Rech. Pa.*, SNPA, 1968, pp. 385—397.
- KELLER (1970).— Environmental aspects of clay minerlas. *Journ. of Sed. Petrology* (40), pp. 788—813.
- MACKENZIE (1973) (Editor).— Differential Thermal Analysis. Academic Press.
- MILLOT, G. (1964).— Geologie des argiles. Masson et Cie. Paris.
- PETRUK (1964).— Determination of the heavy atoms conctect in chlorite minerals by means of the X-Ray diffractometer. *The American Mineralogist*. N^o 49, p - 61—67.
- PETTIJHON, F.J. (1975).— Sedimentary rockes (3 ed.) Harper & Row. Nueva York.
- POTTER, R.E.; MAYNARD, J.B. & PRYOR, W.A. (1980).— Sedimentology of Shale. Springer Verlag.
- VELDE, B. (1977).— Clays and Clay Minerals in natural and synthetic systems. Develpment in Sedimentology 21, Elsevier, Amsterdam.

JULIO GARRIDO MARECA

Ha muerto Julio Garrido Mareca, doctor en Ciencias Naturales, cristalógrafo, mineralogista, profesor en la Universidad Autónoma de Madrid, Académico de número de la Real Academia de Ciencias de Madrid, conocido en los medios científicos nacionales y extranjeros.

Hombre de dilatada cultura y de múltiples actividades intelectuales, se especializó en el estudio de las estructuras de los cristales, de lo que fue un notable investigador. Garrido, con Martín Cardoso, fue de los primeros españoles, que estudiaron las especies mineralógicas con los rayos X. Publicó numerosas monografías y tratados importantes sobre esta materia, cuya alusión sería larga de exponer.

Cultivó la Geología de campo, en particular al lado de los ingenieros Antonio Almela y José M.^a Ríos, en investigaciones y publicaciones sobre estratigrafía, paleontología y tectónica de varios sectores de la península, en especial, de los terrenos mesozoicos del Maestrazgo de Castellón.

Garrido fue matemático, físico,... y frecuentó el ámbito de la filosofía social y la dogmática, donde demostró su grandes inquietudes y su gran saber sobre estos problemas mentales. Publicó varios trabajos.

Garrido estudió en la Sorbona, París; en la Politécnica Federal de Zurich; etc. Dio cursos en Lisboa, Coimbra, París, El Cairo, Santiago de Chile, Montevideo, Buenos Aires, San Pablo,...

La muerte de este profesor supone una gran pérdida para la ciencia mineralógica española. La Sociedad Española de Mineralogía siente profundamente esta desaparición por cuando Garrido formó parte del primer pequeño grupo de impulsores y creadores de esta Sociedad.



MINERAMA

**TODOS EN MINERALES DIDACTICOS
COLECCIONES DE SISTEMATICA**

C/ Salamanca, n.º 27 - 4.º Izq.
Madrid-20

Tel. 270 35 88

**1.^{er} CERTAMEN DE MINERALES
Y FOSILES DE LEON
9 y 10 DE OCTUBRE
1982**

CON MOTIVO DEL XXV ANIVERSARIO DE LA FUNDACION DEL COLEGIO
DE INGENIEROS TECNICOS DE MINAS DE
LEON – PALENCIA – BURGOS Y SANTANDER

SALON DE EXPOSICIONES DE LA CAJA DE AHORROS
Y MONTE DE PIEDAD DE LEON

C/ SANTA NONIA, 4

HORAS DE VISITA DE 10 A 20 HORAS.

ENTRADA LIBRE.

SE REALIZARAN ACTIVIDADES COMO:
PROYECCION DE PELICULAS Y
EXPOSICION DE MINERALES, ROCAS Y FOSILES DE LA REGION.

ORGANIZA:
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA
EN COLABORACION CON EL INSTITUTO GEOLOGICO Y MINERO
DE ESPAÑA
E INSTITUTO GEMOLOGICO ESPAÑOL

