



Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

V REUNION CIENTIFICA
de la Sociedad Española de Mineralogía
Murcia, 11-13 Abril 1985

Editor: R. Arana Castillo



Volumen 8, 1985

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía
y con el patrocinio de la Universidad de Murcia

Alenza-1 - MADRID - 28003



Boletín de la
Sociedad Española de Mineralogía

V REUNION CIENTIFICA
de la Sociedad Española de Mineralogía
Murcia, 11-13 Abril 1985

Editor: R. Arana Castillo

Volumen 8, 1985

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía
y con el patrocinio de la Universidad de Murcia

Alenza-1 - MADRID - 28003

Sociedad Española de Mineralogía

Junta Directiva para el bienio 1984-85

<i>Presidente:</i>	EMILIO DEL VALLE MENENDEZ
<i>Vicepresidente:</i>	PURIFICACION FENOLL HACH-ALI
<i>Tesorero:</i>	GONZALO CORTIÑAS BRAVO
<i>Vicesecretario:</i>	A. JESUS TALABAN GARCIA
<i>Secretario:</i>	JAVIER GARCIA GUINEA
<i>Vocales:</i>	RAFAEL ARANA CASTILLO
	MANUEL CARAMES LORITE
	FRANCISCO HERRERA ORTIZ
	FRANCISCO LOPEZ AGUAYO
	NICOLAS MACIAS FARACO
	JESUS MIÑANA SAINZ
	JOSE ORTIZ CORRIPIO
	FRANCISCO VELASCO ROLDAN
	FERNANDO VILLEGAS HERRERO

Han colaborado en la edición de este volumen:

- Universidad de Murcia
- Consejería de Industria, Comercio y Turismo de la Comunidad Autónoma de la Región de Murcia.
- Sociedad Española de Mineralogía.
- Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (C.A.I.C.Y.T.)

De acuerdo con la norma establecida en la edición anterior, todos los trabajos publicados en el presente volumen han sido revisados y corregidos para su aceptación. La Dirección del Boletín agradece la inestimable ayuda de los supervisores.

Directora responsable del Boletín

PURIFICACION FENOLL HACH-ALI

Depósito Legal: MU-78-1986 / I.S.B.N. 84-86031-87-7

Imprime: Gráficas Benigraph, S.A.

ÍNDICE

	Pág.
CABALLERO, M.A., GONZÁLEZ MAÑAS, M. Y DOMÍNGUEZ-BELLA, S. Defectos de crecimiento en cristales de cuarzo. Estudio por topografía de rayos X	9
DOMÍNGUEZ-BELLA, S., GARCÍA RUIZ, J.M. Y CABALLERO, M.A. Crecimiento de monocristales de calcita (Ca CO ₃) en gel de TMS a pH = 7 en condiciones ambientales de presión y temperatura	23
ALVAREZ, M.A., DOMÍNGUEZ-BELLA, S. Y CABALLERO, M.A. Efecto de irradiación X en corindones sintéticos y naturales. Influencia sobre la dinámica de la red	29
CALDERON, T. y COY-YLL, R. Fotoluminiscencia del Mn ²⁺ en Rodocrosita	37
VIGIL, R., MEDINA, J.A. y MORANTE, M. Relaciones estructurales entre figuras de corrosión y composición en micas	43
SORIANO, J., BARBA, C., Y DEL CAMPO, M. Estudio morfológico de minerales de la arcilla mediante tratamiento de imagen en microscopía electrónica de barrio	49
AMIGÓ, J.M., BASTIDA J., BESTEIRO, J. y LAGO, M. Asbestos anfibólicos asociados a doleritas triásicas del área de Luquiáno (Álava)	57
GARCÍA GIMÉNEZ, R., MORANTE, M., MEDINA, S.A., Y LEGUEY, S. Posibilidades gemológicas de los ópalos y materiales silíceos de la zona de Esquivias Valdemoro en la cuenca de Madrid	65
ELORZA, J., Y ARRIORTÚA, M.I. Silicificación de fragmentos de coníferas en las arenas de la "Formación Utrilla", (Norte de Burgos)	73
SEBASTIÁN PARDO, E., RODRÍGUEZ GORDILLO, J. Y RODRÍGUEZ GALLEGU, M., Presencia de nordstrandita, Al(OH) ₃ en las bauxitas de Haro (La Rioja)	83
ALIAS, L.J., ARANA, R., Y LINARES, P. Jarosita y natrojarosita asociadas al afloramiento de rocas lamproíticas de Cabezo María (Antas, Almería)	91

CUEVAS, J., MEDINA, J.A., LEGUEY, S. Mineralogénesis y geoquímica de la formación de jarositas y alunitas en la zona de Rodalquilar (Almería)	103
ARANA, R., GÁLVEZ, J., LÓPEZ ROCA, M.F. Y PALAZÓN, J. Estudios térmicos sobre minerales de interés metalúrgico. VI. Determinación de parámetros cinéticos de la descomposición térmica de jarosita, natrojarosita, amoniojarosita y argentojarosita	117
JAEN, M., FERNÁNDEZ TAPIA, M.T., Y ARANA, R. Estudio mineralógico de epidotas asociadas a metabasitas del Sureste de España	125
PÉREZ SIRVENT, C., ARANA, R., Y GÁLVEZ, J. Estudio mineralógico de la prehnita de Cehegín (Murcia)	137
URQUIZA, A., GARCÍA, R., POZO, M., Y LEGUEY, S. Estudio mineralógico y textural de las mineralizaciones de hierro en la zona "Tío Elías" del yacimiento de Ojos Negros (Teruel)	145
RUIZ DE ALMODÓVAR, G., TORRES RUIZ, J., Y VELILLA, N. Cuarcitas espesartíticas ("cotículas") asociadas a las mineralizaciones de Mn-Fe en el Suroeste de Badajoz	157
MORENO GUTIÉRREZ, A., Y ALVAREZ MARTÍN, J.B. Estudio de la relación Co/Ni en diferentes facies de pirita de la concesión de Almadén (Ciudad Real)	167
GONZÁLEZ CASTRO, G., LAREDO PÉREZ, J., Y GARCÍA-IGLESIAS, J. Estudio de las mineralizaciones de manganeso de Asturias	173
ALARCÓN, M., FENOLL HACH-ALÍ, P., PASCUAL, E., Y RODRÍGUEZ GORDILLE, J. El "stock" granadorítico de Garlitos (Badajoz) y las mineralizaciones filonianas asociadas	181
GUIJARRO GALIANO, J., MONSEUR LESPAGNARD, J., Y GUTIÉRREZ MAROTO, A., Estudio del stockwork asociado a la apófisis adamellítica de Logrosán (Cáceres, España)	197
GONZÁLEZ DEL TANAGO, J. Las pegmatitas graníticas del macizo de San Pedro (Sistema Central Español)	207
GERVILLE, F., TORRES RUIZ, J., MARTÍN, J.M., y FENOLL HACH-ALÍ, P., Los depósitos de F-(Pb-Zn) del coto minero de Turón (Granada)	219
LUQUE DEL VAILLAR, F.J., RODAS, M., Y DOVAL, M. Mineralogía y génesis de los yacimientos de vermiculita del Macizo de Ojén (Serranía de Ronda, Málaga)	229
LÓPEZ MUNGUIRA, A., GARCÍA-CERVIGÓN BELLÓN, A., Y CHACÓN MONTERO, J., Mineralogía de filosilicatos de las metapelitas de la Formación Azuaga (SE de Badajoz)	239
POZO, M., CARAMÉS, M., DOVAL, M., Y RODAS, M. Distribución y evolución de los minerales de la arcilla en ambientes sedimentarios de la Facies Cuesta (Sector centro-meridional de la Cuenca del Duero)	247
DOVAL, M., DOMÍNGUEZ DÍAZ, M.C., BRELL, J.M., Y GARCÍA ROMERO, E. Mineralogía y sedimentología de las facies distales del borde norte de la cuenta del Tajo	257
POZO, M., MEDINA, J.A., Y LEGUEY, S. Mineralogénesis de paligorskita en la zona central de la Cuenca de Madrid	271
GONZÁLEZ, J.M., GONZÁLEZ MARTÍNEZ, J. FDEZ. NIETO, C., Y LÓPEZ-AGUAYO, F., Mineralogía del Paleógeno de la cuenca de Montalbán (Teruel). Relación con su evolución paleogeográfica	285

LÓPEZ GALINDO, A., Caracterización mineralógica del cretácico medio en series subbéticas del Sureste de Caravaca (Provincia de Murcia)	295
ORTEGA HUERTAS, M., NIETO GARCIA, F., RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, J., Y LÓPEZ GARRIDO, A.C. Mineralogía y estratigrafía de sedimentos neógenos del corredor de la Alpujarra (Cordillera Bética, España)	307
AGUILAR, J., MARAÑES, A., ORTEGA HUERTAS, M., Y SIMÓN, M. Mineralogía de suelos en sedimentos neógenos y cuaternarios en el sector de Berja (Provincia de Almería)	319
BASTIDA, J., AMIGÓ, J.M., REVENTÓS, M.M. Cloritas magnesianas en lutitas del Trías Medio de la Sierra de Espadán (Cordillera Ibérica, Castellón)	335
FERNÁNDEZ-NIETO, C., GONZÁLEZ LÓPEZ, J.M., GONZÁLEZ MARTÍNEZ, J., El grado de metamorfismo de los materiales pelíticos de la zona de Santed (Zaragoza)	347
TARTERA, J., CHINCHÓN, J.S., LÓPEZ SOLER, A, PLANA, F. Cuantificación de la degradación de bentonitas aglomerantes de arenas de moldeo al ser sometidas a procesos reiterados de colada.	359
GALÁN, E., LISO, M.J., FORTEZA, M. Minerales utilizados en la industria farmacéutica	369
MEDINA GARCÍA, F., LÓPEZ GÓMEZ, F.A., GARCÍA SIERRA, J.C. GARCÍA CARCEDO, F. Y LÓPEZ AGUAYO, F. Caracterización mineralógica de unos carbonatos de hierro: aplicación a su concentración y depuración	379
ARANA, R., Y RAMALLO, S. Los mármoles del Cabezo Gordo (Torre Pacheco, Murcia), y su empleo en la antigüedad	391
ALVAREZ PÉREZ, A., BRU, E., Y PLANA, F. Identificación de materiales lapídeos arqueológicos mediante difracción y fluorescencia de rayos X	399
GARCÍA GUINEA, J., SÁNCHEZ PÉREZ, B., Y GUTIÉRREZ BLANCO, E. Exposición de minerales del Museo Nacional de Ciencias Naturales	407
BESTEIRO, J., Y OSÁCAR, M. Simetría en el arte y su aplicación a la enseñanza en la cristalografía	421
ARANA, R., RODRÍGUEZ, J.V., REQUENA, A., Y FERNÁNDEZ, M.T. Uso del ordenador en la enseñanza de las clases de simetría cristalográfica	435
ARANA, R. Enseñanza práctica de la mineralogía descriptiva: uso del ordenador	439
ARANA, R., MENÉNDEZ-BARZANALLANA, R., Y SALINAS, A. Programa de cálculo para la asignación de índices a un diagrama de polvo	441
ARANA, R., MENÉNDEZ-BARZALLANA, R., Y SALINAS, A. Cálculo de parámetros reticulares en diagramas de polvo: uso del ordenador	443
Cálculo de ángulos interfaciales en cristales	445
ROMERO GARZÓN, J., MARTÍN RAMOS, J.D., Y SEBASTIÁN, E. Programa para la ordenación y actualización de la información relativa a las muestras de los museos de minerales y rocas.	447



IN MEMORIAN

Alfonso García-Cervigón Bellón (1940-1985).

El pasado 9 de Junio falleció en Badajoz, Alfonso García-Cervigón Bellón, Catedrático de Cristalografía, Mineralogía y Mineralotecnica y Director del Departamento de Geología de la Universidad de Extremadura.

Había nacido el 6 de Marzo de 1940 en La Solana (Ciudad Real) en una familia de modestos agricultores. A los ocho años quedó huérfano, y la terrible dureza de aquellos años de postguerra en un ambiente campesino, su orfandad, compartida con otros siete hermanos, no venía precisamente a facilitar su futura vida dedicada a la investigación y a la docencia.

Quizás de estos duros comienzos se desarrollaron en él, junto con un apasionado interés por la naturaleza, una austeridad y cierto desprecio a la vida fácil muy castellana. Por el contrario, esa recidumbre del campesino que había en él, nunca se tradujo ni en tosquedad ni en marrullería. Difícilmente podía encontrarse una persona más delicadamente sensible, en su trato y sentimientos, al mismo tiempo que ignorante voluntario de todo lo que pudiera parecer astucia de "gramática parda".

Recién terminados sus estudios de Licenciatura (1964), en la Sección de Geología de Granada, se incorpora a ella como Profesor Ayudante de clases prácticas en la Cátedra de Cristalografía y Mineralogía de esta Sección.

En Septiembre de 1965 obtiene el n.º 2 en las Oposiciones a Profesor Agregado de Ciencias Naturales de Institutos de Bachillerato. Solicita y consigue una plaza en Murcia, y justamente en ese año yo comenzaba mi actividad en la Cátedra de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Murcia.

Allí pues, comenzó una colaboración científica al ser nombrado Prof. Adjunto Interino de la Cátedra. Esta colaboración pronto se transformó en una amistad que conservo como uno de los más preciados recuerdos de mi vida.

Su vocación investigadora le hizo abandonar una situación segura como Agregado, para ya en Granada dedicarse totalmente a la Universidad, aceptando el riesgo de una situación tan inestable como la interinidad de su nueva Adjuntía en Granada.

Realiza brillantemente su Tesis Doctoral (1973), y en las inmediatas oposiciones a Profesores Adjuntos de Universidad, obtiene su plaza, en propiedad.

Años más tarde (1980) obtendría mediante Concurso-Oposición la Agregaduría de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Extremadura. Desgraciadamente los síntomas de su enfermedad ya se habían manifestado. No obstante siguió su trabajo con la minuciosidad y atención de siempre. En sus vacaciones marchaba al extranjero para trabajar "sin trabas burocráticas" como él decía.

Con su excelente dominio del castellano, sus frases a veces llenas de finísima ironía, requerían un tiempo de reflexión para el oyente que le permitiera extraer todo su sentido. Sus descripciones en los trabajos científicos son minuciosas, precisas y con todo el sabor de los escritos de naturalistas clásicos.

Tremendamente escrupuloso en su trabajo, le obsesionaba la exactitud de sus determinaciones. Todos los esfuerzos iban encaminados a la precisión de una medida y a la veracidad de unas conclusiones.

La relación con sus alumnos dentro de su carácter serio, eran siempre cordiales, sin tener jamás empacho en decir paladinamente "no lo sé" sin que ese reconocimiento, le hiciera sentirse disminuido. Tenía la satisfacción del trabajo bien hecho, sin cuidarse jamás de la cantidad. Todo ello le hacía inmune a la fiebre tan extendida de publicar mucho descuidando la calidad.

Modesto, demasiado modesto, para un mundo que tanto favorece el relumbrón, le repugnaba todo fingimiento. Como no quería herir jamás, callaba, y guardaba para sí lo que pudiera ofender siquiera mínimamente a otro.

Los que tuvimos la suerte de conocerle y disfrutar de su amistad limpia y leal hasta el extremo, compartimos el dolor de su pérdida con su familia, pero al mismo tiempo sabemos que su recuerdo y la estela del bien que siempre hizo, es la mejor herencia que pudo dejar a sus hijos. El rigor, veracidad y precisión de sus trabajos científicos ponen de manifiesto la legítima esperanza, de los que la Cristalografía y la Mineralogía española podía esperar de él, y que se frustró en su temprana muerte.

Descanse en paz.

Manuel Rodríguez Gallego

“DEFECTOS DE CRECIMIENTO EN CRISTALES DE CUARZO ESTUDIO POR TOPOGRAFIA DE RAYOS-X”

M.A. Caballero (*), M. González Mañas (*), S. Domínguez (*)

(*) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz.

ABSTRACT.— This paper a study by X-Ray topography, using Lang's method, of various cuts (slices) from both natural and synthetic quartz. The plates, 1 mm thick, were cut parallel to (0110) and (0001). The topographs show the following as being the most important growth defects: the presence of growth sector and growth bands, edge dislocations with \vec{b} parallel to $\langle 1120 \rangle$, screw dislocation with \vec{b} parallel to $\langle 0001 \rangle$ and mixed dislocations with $(\vec{a} + \vec{b})$ parallel to $\langle 1123 \rangle$, in the case of synthetic quartz, the grouping of dislocations at the boundaries results in its characteristic cellular growth. The presence of both Dauphiné and Brazil twins have been found equally in synthetic and natural crystals.

Key Words: Growth Defects in Quartz. X-Ray topography study of crystal defects in natural and synthetic Quartz.

RESUMEN.— En el presente trabajo se estudian por topografías de Rayos-X, mediante el método de Lang, diferentes secciones pertenecientes a cristales de cuarzo naturales y sintéticos. Las láminas, de 1 mm de espesor, han sido cortadas paralelamente a (0110) y (0001). Los topogramas muestran como defectos de crecimiento más importantes, la presencia de sectores y bandas de crecimiento, dislocaciones de filo con \vec{b} paralelo a $\langle 1120 \rangle$ helicoidales con \vec{b} paralelo a $\langle 0001 \rangle$ y mixtas con $(\vec{a} + \vec{b})$ paralelo a $\langle 1123 \rangle$; la agrupación de dislocaciones en fronteras da lugar, en el caso de los cuarzos sintéticos al característico crecimiento celular. Igualmente se ha encontrado la existencia de maclas del Delfinado y del Brasil tanto en cristales sintéticos como en naturales.

Palabras clave: Defectos crecimiento cuarzo. Topografía Rayos-X.

1. Introducción

La importancia tecnológica y geológica del

cuarzo ha determinado en los últimos veinticinco años una gran proliferación de los estudios sobre la perfección de los cristales, así como de los mecanismos de crecimiento tanto en cristales naturales como sintéticos. La clásica imagen de que el cuarzo posee una red perfecta y que sus cristales se encuentran muy cercanos al concepto de “cristal perfecto” ha sido abandonada, tras los ya clásicos estudios de Kato y Lang (1958), Schlossin y Lang (1965), Spencer y Haruta (1966), Chang Yuan-Lung y Chang Kuei-Fen (1968), Tsinober et al. (1968), Lang y Miuscov (1969), McLaren et al. (1971), y los más recientes de Yoshimura y Kohra (1976), Yoshimura et al. (1979), Zarka et al. (1981), Zarka y Liu Lin (1983) y Tsinober et al. (1984). En todos ellos se pone de manifiesto la existencia de defectos lineales y planares, representados fundamentalmente por dislocaciones, bandas y sectores de crecimiento y maclas del Delfinado y del Brasil. Todas estas imperfecciones son en general más abundantes en los cristales de cuarzo naturales que en los sintéticos ya que estos últimos se hacen crecer bajo unas condiciones rigurosamente controladas con el fin de obtener unos ejemplares en los que la presencia de imperfecciones sea mínima. Igualmente y dado que estos cristales son usados para la obtención de placas para osciladores, su morfología es inducida mediante la forma y dimensiones de los gérmenes cristalinosa a partir de los cuales crece el cristal.

El estudio de las imperfecciones del cristal no sólo ofrece información sobre la calidad del cristal sino que muestra la historia del creci-

miento del mismo. La génesis de estos defectos es la que aún no está claramente dilucidada. En el caso de las dislocaciones estas pueden tener su origen bien como continuación de las ya existentes en los gérmenes cristalinos, en impurezas que generan tensiones dentro de la red, - apareciendo las dislocaciones como un mecanismo que libera dicha tensión-, a partir de bandas de crecimiento o cualquier otro defecto plano.

La macla del Delfinado es muy frecuente dado que la energía de formación de esta macla es muy baja y desarrolla un papel muy importante en la transición polimórfica $\alpha - \beta$. Estas maclas tienen la propiedad de cambiar la polaridad de los ejes binarios del cuarzo. La macla del Brasil, también llamada macla óptica, tiene la propiedad de girar el plano de polarización de la luz: el poder rotatorio del cuarzo cambia de dextrogiro a levogiro, su origen genético aún no está bien determinado pero puede ser atribuido a un proceso de liberación de tensiones generadas en la red cristalina durante el proceso de crecimiento.

2. Materiales y métodos

Los cristales naturales de cuarzo empleados en este estudio proceden de rocas pegmatíticas, eligiéndose aquellos que mostraban tanto al examen de visu como al microscopio óptico un menor número de imperfecciones. Sus dimensiones son de unos 4-5 cms. a lo largo del eje c por 2-3 cms. a lo largo de los ejes perpendiculars al anterior.

La morfología más frecuente que presentan estos cristales se muestra en la Fig. 1, en ella puede verse que las caras fundamentales corresponden a: R (1011) romboedro mayor, r (1101) romboedro menor, m (1010) prisma, s (1121) bipirámide trigonal y X (5161) trapezodro trigonal. Las caras con mayor desarrollo corresponden al prisma m y al romboedro mayor R.

Los cristales sintéticos, cuando el germen de crecimiento es paralelo a la dirección Y, tal como se muestra en la Fig. 1, se diferencian morfológicamente de un cristal natural, en el desarrollo relativo de unas caras con respecto a otras y en la aparición de algunas de ellas como la Z perpendicular a la dirección [0001]. Cuando estos cristales sintéticos aparecen maclados con la ley del Brasil, muestran además de las caras características unas pequeñas

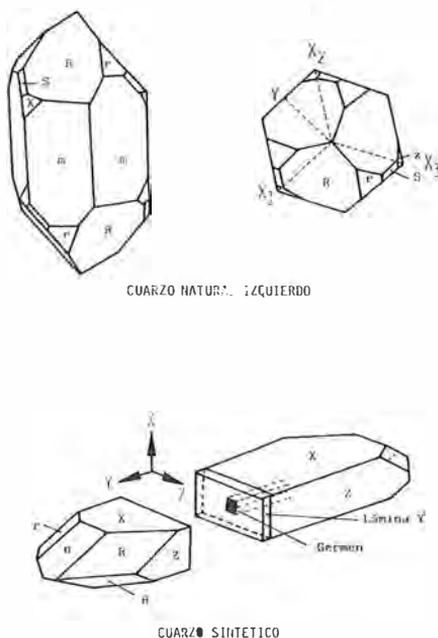


Fig. 1.- Morfología más frecuente de los cristales naturales y sintéticos de cuarzo.

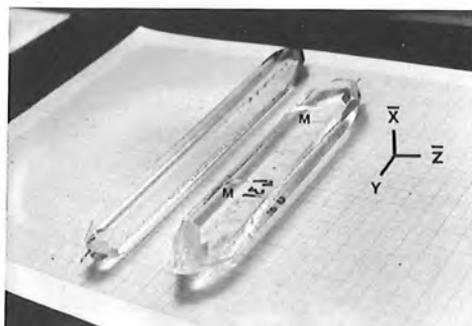


Fig. 2.- Cristales sintéticos de cuarzo en los que puede observarse su morfología. Uno de ellos presenta sobre una cara \bar{X} las formas pediales M. que caracterizan la existencia de regiones macladas según la ley del Brasil.

formas pediales M sobre la cara \bar{X} , que se señalan en la Fig. 2 con la letra M. Estas maclas se extienden también en las zonas Z con una forma de "bota" que aparece muy bien definida sobre los topogramas.

Los cristales sintéticos se han hecho crecer por el método hidrotermal a partir de gérmenes (naturales y sintéticos) colocados en la zona superior del autoclave y por encima de los cristales nutrientes, siendo el gradiente térmico entre ambos de 12,8° C. La temperatura de crecimiento es de 354,2° C, presión de 1.585 bar y

su velocidad de crecimiento a lo largo del eje Z de 0.3 mm por día. El germen consiste en una barrita alargada tallada paralelamente a la dirección Y, de manera que el crecimiento se efectúa en la dirección de Z y X, alcanzándose tamaños de 4-5 cms., como puede verse en la Fig. 2. La longitud del cristal a lo largo de Y dependerá fundamentalmente de la longitud del germen, siendo las longitudes medias obtenidas de 15-20 cms.

Las láminas de 1 mm. de espesor, empleadas para el estudio se han cortado paralelas a (0110) y (0001), llamadas Y y Z respectivamente, y posteriormente se sometieron a un proceso de pulido mecánico con carburo de silicio y óxido de cerio. Una vez finalizado el pulido mecánico las láminas fueron atacadas con FH al 40 % durante treinta minutos, este ataque pone de manifiesto las zonas macladas del cristal.

Las topografías se han obtenido con una cámara de Lang de la casa Rigaku, usando radiación de $Mo K_{\alpha 1} = 0.709 \text{ \AA}$ y $Ag K_{\alpha 1} = 0.599 \text{ \AA}$. Las topografías de alta resolución se han obtenido sobre placas nucleares Ilford L-4 de 100 μ m de espesor de emulsión y aquellas topografías en las que la alta resolución no era necesaria se han empleado películas Kodak del tipo Defenix M y A. Los tiempos de exposición

han sido variables, dependiendo lógicamente del tipo de radiación empleada, intensidad del haz incidente, traslación de la muestra, etc.

3. Defectos de crecimiento

3.1. Sectores y Bandas de Crecimiento

Las láminas Y, talladas perpendicularmente a la dirección [0110], presentan sobre las topografías, una serie de sectores de crecimiento que se muestran esquematizados en la Fig. 3. Los límites de estos sectores de crecimiento son las caras externas del cristal.

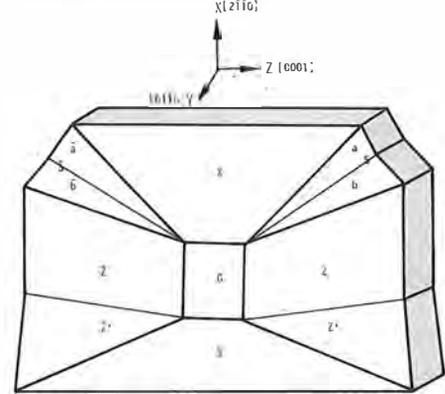


Fig. 3.- Representación esquemática de los sectores de crecimiento presentes en un cristal sintético de cuarzo. El rectángulo G corresponde al germen de crecimiento.

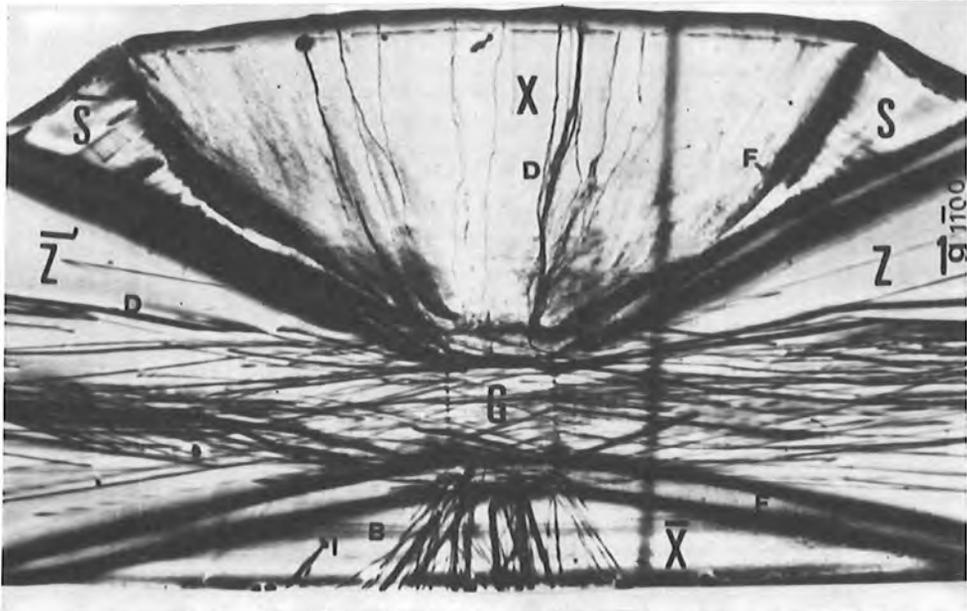


Fig. 4.- Topografía sobre una lámina Y de cuarzo sintético. Reflexión 1100. En ella se puede observar: a) La disposición de los distintos sectores de crecimiento alrededor del germen. G. b) Las fronteras F que los separan. c) La programación de las dislocaciones D a partir del germen G o de las impurezas I. d) Las bandas de crecimiento B en los sectores X, S y S'.

La historia del crecimiento del cristal puede ser parcialmente descrita gracias a las bandas de crecimiento en los distintos sectores y de las fronteras existentes entre los mismos. En la Fig. 4 se muestra la topografía de una lámina Y, en la que es fácilmente identificable la disposición de los distintos sectores entorno al germen G, así como sus fronteras (F) y bandas de crecimiento (B) dentro de algunos sectores.

Las bandas de crecimiento corresponden al avance de las distintas caras durante el crecimiento. Su presencia está asociada a fluctuaciones de las condiciones de crecimiento y a la incorporación de impurezas, como Al, Na, Fe, etc. Su contraste sobre las topografías es debido a las deformaciones locales engendradas. La deformación asociada a la presencia de bandas está orientada siguiendo la dirección del crecimiento, que es normal al plano de las bandas. Su visibilidad en una topografía varía en función del plano reflector utilizado, de tal manera que cuando $\vec{g} \cdot \vec{d} = 0$, las bandas serán invisibles, siendo \vec{g} el vector difracción de la reflexión utilizada, es decir el vector recíproco y \vec{d} el vector deformación asociado a las bandas y perpendicular a ellas. Cuando ambos vectores son perpendiculares, sobre la topografía no se aprecia diferencia de contraste y las bandas no son visibles, tal como ocurre en el sector Z ya que estas bandas son paralelas a (0001).

En los sectores S las bandas son paralelas a (1121), en los X a (5161), este último sector presenta una estructura bastante complicada y frecuentemente es difícil observar en él la presencia de dichas bandas. Ambos sectores S y X parece que están constituidos por un conjunto de caras vecinales a (1121) y (5161) respectivamente, pero la complejidad de los contrastes presentados por estas regiones dificultan su determinación precisa.

Las fronteras que separan los distintos sectores, presentan un contraste típico de los defectos planos, consistiendo en una franja más o menos ancha de fuerte ennegrecimiento o bien en dos líneas de fuerte contraste entre los que puede observarse un patrón de difracción característico, consistente en franjas de contraste alternativo. (F sobre la topografía de la Fig. 4).

Las fronteras pueden ser rectas, curvas o incluso con entrantes y salientes tal como aparece entre los sectores X y S de la topografía que se muestra en la Fig. 5. Esta geometría zigzagante ha de ser atribuida al hecho de que las velocidades relativas de crecimiento de los

dos sectores que separa la frontera, han fluctuado durante el crecimiento. Este tipo de frontera fue observado por Scandale et al. (1979) en cristales de berilo y eran debidas a diferencias en las velocidades de crecimiento entre las caras (1121) y (0001) de dichos cristales.

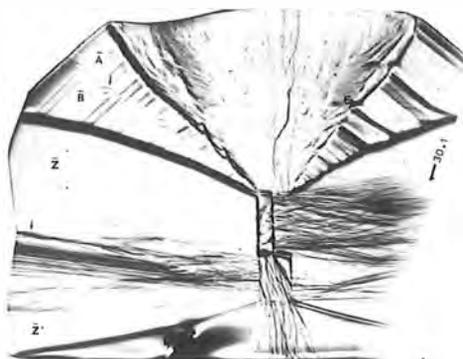


Fig. 5.- Topografía sobre una lámina Y de cuarzo sintético maclado con la ley del Brasil. Reflexión 3031. En ella se observan: a) Una región de fuerte deformación en el sector X. b) Los subsectores de S (A y B) y los Z (Z' y Z''), c) Las subfronteras que los separan, algunas de ellas zigzagante como la del sector S.

El contraste en franjas característico de los defectos planos se produce cuando la periodicidad de la red es abruptamente interrumpida en una superficie interna, menor que la distancia de extinción de la reflexión utilizada (57 μm , aproximadamente para los Rayos-X), de tal manera que se introduce una diferencia de fase entre los rayos difractados por las dos regiones a ambos lados del defecto plano. Este desfase entre ambos factores de estructura puede ser expresado como $\alpha = 2 \pi \vec{g} \cdot \vec{f}$, siendo \vec{g} el vector difracción y \vec{f} el vector desplazamiento asociado al defecto plano y mide el desplazamiento del retículo a ambos lados del defecto, por tanto cuando $\vec{g} \cdot \vec{f}$ sea igual a cero el contraste introducido por el defecto será nulo. Por tanto la visualización de las franjas de difracción de un defecto plano depende de la orientación del mismo con respecto al plano de difracción utilizado.

Las fronteras entre sectores se originan a partir de las impurezas incorporadas preferentemente en los extremos de las caras del cristal que está creciendo, posiblemente en capas monoatómicas.

Las cantidades de impurezas incorporadas durante el crecimiento es diferente en cada sector; estas diferencias determinan la aparición de subsectores dentro de un sector, tal como se

muestra en la Fig. 3 y en la topografía de la Fig. 5.

3.2. Dislocaciones y Crecimiento Celular

Las dislocaciones aparecen sobre una topografía como una línea de fuerte contraste sobre un fondo más o menos grisáceo (D sobre la topografía de la Fig. 4). Las dislocaciones crecen dentro de un cristal siguiendo aproximadamente la dirección del frente de crecimiento, puesto que en esta dirección la energía elástica del medio es mínima. En cada uno de los sectores de crecimiento las dislocaciones tienen una orientación que corresponde a un mínimo energético, que depende del frente de crecimiento, de las constantes elásticas del cristal y del vector de Burgers de la dislocación. Estas orientaciones son generalmente vecinas a la normal de crecimiento (por ejemplo, vecinas al eje OZ en los sectores Z y \bar{Z}) y fueron calculadas por

Epelboin et al. (1973), mostrándose en la Tabla I (Zarka y Liu Lin, 1981).

En el cuarzo y en especial en los sintéticos la orientación de las dislocaciones es bastante similar en todos los especímenes. Estas se desarrollan sobre todo en los sectores Z siguiendo la dirección de crecimiento [0001] con una desviación que oscila entorno a los $\pm 11^\circ$. Esta desviación puede apreciarse sobre topografías de láminas Z, tales como las que se muestran en las Figs. 6, 7 y 8, en las que las dislocaciones no se visualizan como un sólo punto sino que se observan como líneas de corta longitud.

En los sectores X y \bar{X} también aparecen dislocaciones, aunque su aspecto es diferente, ya que no suelen ser rectilíneas, lo que confirma la posibilidad de que estos sectores están constituidos realmente por un conjunto de caras vecinales. Al igual que las dislocaciones de los sectores Z, éstas siguen más o menos la dirección de crecimiento en estos sectores aunque de acuerdo con los datos de la Tabla 1, la máxima

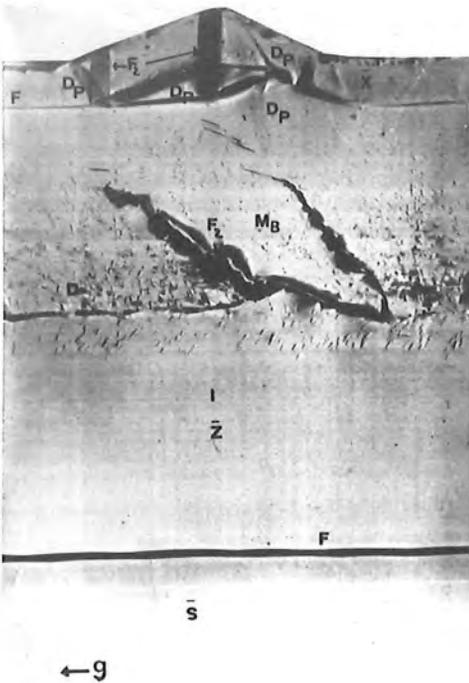


Fig. 6.- Topografías sobre una lámina Z. Reflexión 0331. En ella se observan: a) Los sectores \bar{X} , \bar{Z} con sus subsectores (\bar{Z} y \bar{Z}'), y S con los subsectores (A y B). b) La densidad de dislocaciones en el subsector \bar{Z}' es más elevada que en el \bar{Z} . c) La región M_B maclada con la ley del Brasil. d) Su frontera F_2 de dos tipos: la irregular y la paralela al plano (0111). e) Los defectos planos D_p asociados a ella.



Fig. 7.- Topografía sobre la misma lámina de la Fig. 6. Reflexión 0110. Se puede observar como el contraste de algunas dislocaciones se anula debido a que el vector de Burgers es perpendicular al vector de difracción g de la reflexión utilizada. Estas dislocaciones son helicoidales y un vector b será paralelo a la dirección de la dislocación [0001] y su valor será el de la traslación reticular $c = 5.394 \text{ \AA}$.

TABLA I

SECTORES DE CRECIMIENTO	VECTORES DE BURGERS									
	$[2\bar{1}\bar{1}0]$	$[\bar{1}2\bar{1}0]$	$[\bar{1}\bar{1}20]$	$[2\bar{1}\bar{1}1]$	$[2\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}2\bar{1}\bar{1}]$	$[\bar{1}\bar{1}2\bar{1}]$	$[\bar{1}2\bar{1}1]$	$[\bar{1}\bar{1}21]$	$[0001]$
$(2\bar{1}\bar{1}0)$, x	0	18	-18	6	-6	14	-14	5	-5	0
$(4\bar{2}\bar{2}5)$, a	-13	3	23	4	7	-4	1	24	29	13
$(4\bar{2}\bar{2}3)$, b	-18	9	-8	-3	5	3	1	25	33	10
(0001) , z	0	-9	9	-1	1	-11	11	-2	2	0

Los valores están en grados y representan el valor angular entre la dirección de energía mínima de la dislocación y la normal a los planos de crecimiento observados en los distintos sectores. El plano de estudio (o plano de observación) es el plano de una lámina Y, es decir $(01\bar{1}0)$. (Zarka y Liu Liu, 1981).



Fig. 8.- Topografía sobre una lámina Z. Reflexión 0331. En ella se observa: a) Una zona M_B maclada con la ley del Brasil, sus fronteras y sus defectos asociados. b) La distribución de las dislocaciones dentro del sector Z en células c, así como el contraste producido por las paredes F_1 de dichas células.

desviación que cabe esperar es de $\pm 18^\circ$ con respecto al eje OX.

El origen de las dislocaciones es muy variado ya que éstas pueden producirse por diversos factores tales como:

- a) Continuación de dislocaciones preexistentes en los gérmenes de crecimiento (en el caso de cuarzos sintéticos. Topografías de las Figs. 4 y 5).
- b) Por la existencia de impurezas en los bordes de los gérmenes. Las impurezas generan

tensiones en los retículos cristalinos y las dislocaciones actúan como mecanismos que relajan dichas tensiones. (Topografías de las Figs. 4 y 5).

c) La incorporación de impurezas puede ocurrir también a lo largo del proceso de crecimiento y pueden ser también la causa de la generación de dislocaciones. Tal como se muestra en la Fig. 4, en la que a partir de una impureza I situada en el sector \bar{X} se ha generado una dislocación.

En las Figs. 4 y 5, puede observarse como existen dislocaciones dentro de los gérmenes que se propagan en los sectores de crecimiento del cristal sin variar su dirección y por el contrario existen otras que cambian de dirección cuando penetran en los sectores de crecimiento. Esto es debido, a que aquellas dislocaciones del germen cristalino que poseen una orientación paralela o cercana a la dirección de mínima energía elástica en el sector de crecimiento, se propagan dentro de él sin variar su dirección, por el contrario cuando la orientación de las dislocaciones en el germen es muy diferente a la del sector de crecimiento, éstas cambian de dirección para adaptarse a la dirección de mínima energía elástica.

El análisis de los vectores de Burgers se realiza teniendo en cuenta que el producto escalar de $g \cdot b = 0$, es decir una dislocación no será visible cuando su vector de Burgers y el vector de difracción utilizado sean perpendiculares. Las Figs. 6 y 7 muestran topografías realizadas sobre la misma lámina con reflexiones 0331 y 0110 respectivamente. En la Fig. 7 se puede observar como algunas dislocaciones son invisibles.

bles, lo que confirma que se trata de dislocaciones helicoidales con vector de Burgers $c^{\sim} <0001>$. Otras, casi invisibles, son dislocaciones mixtas con vectores de Burgers $(a^{\sim}+b^{\sim}) <1123>$. El resto probablemente son dislocaciones de filo con un vector b^{\sim} paralelo a $<1120>$.

Lang y Miuscov (1967), encontraron que el desarrollo de las dislocaciones es homogéneo en las zonas próximas al germen, pero a medida que éstas se propagan en los sectores Z se agrupan en paredes o fronteras, tal como se muestra en la topografía representada en la Fig. 8, en la que aparecen señaladas por F_1 , dando lugar a una textura sobre las caras Z, que es incluso visible de visu, caracterizada por la presencia de unas celdillas pseudopoligonales y que se conocen con el nombre de "crecimiento celular". La génesis de este crecimiento celular no está aún bien determinada, ya que puede ser producido por las dislocaciones o bien son estas las que son empujadas a agruparse por fuerzas de tensión superficial.

Las superficies externas de estas celdillas están curvadas ("cobles") y tienen su origen en el hecho de que la velocidad de crecimiento en las paredes de las células es inferior a la existente en el centro de las mismas, debido a la

elevada concentración de dislocaciones y de impurezas asociadas a ellas que existen en las paredes o fronteras.

En general las dislocaciones presentes en los cristales de cuarzo sintético suelen ser rectilíneas y con un contraste nítido y en topografía de Rayos-X pueden ser definidas como aquellas dislocaciones en las que su visibilidad no se ve modificada por la presencia de tensiones introducidas por precipitados, a este tipo de dislocaciones se les denomina como "dislocaciones limpias". Por el contrario aquellas dislocaciones que son decoradas por precipitados son llamadas "dislocaciones sucias". En la Fig. 9 se muestra la topografía de una lámina Z de un cuarzo natural para la reflexión $10\bar{1}0$, en ella las dislocaciones sucias D_s aparecen con mayor contraste que las dislocaciones limpias D_l . Igualmente los cristales naturales de cuarzo presentan también dislocaciones que no son rectilíneas; algunas se enrollan en forma de hélice (D_h sobre la topografía de la Fig. 10) o irregularmente (D_c sobre topografía de la Fig. 10). Los vectores de Burgers de estas dislocaciones son difíciles de determinar, pero en el caso de las dislocaciones rectas y/o limpias son idénticos a los determinados en los cuarzos sintéticos.

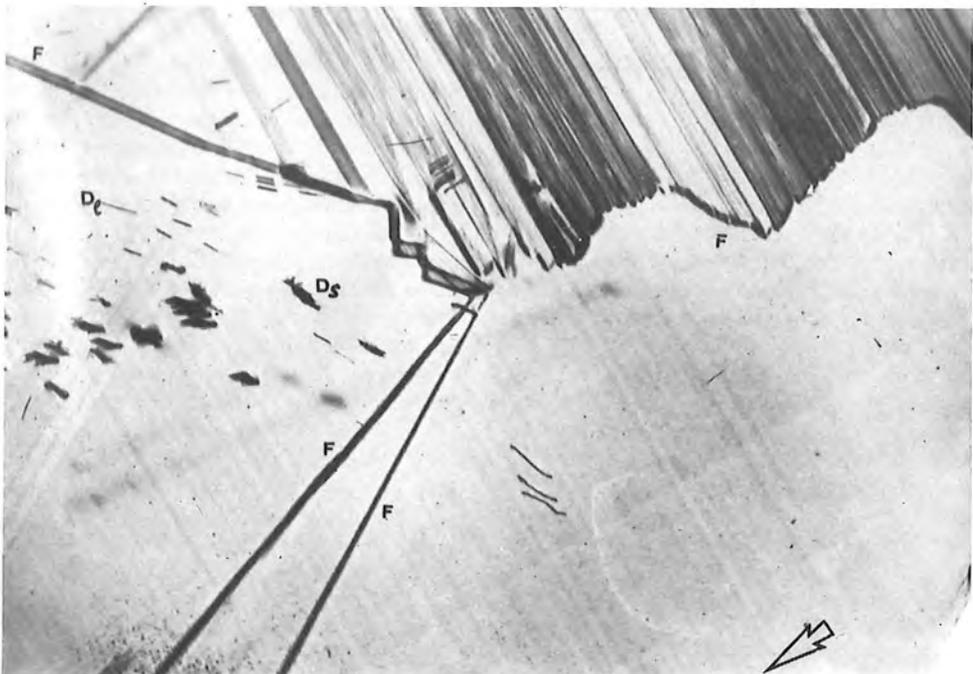


Fig. 9.— Topografía sobre una lámina Z de un cuarzo natural. Reflexión $10\bar{1}0$. En ella se observa: d) Distintos sectores de crecimiento con sus fronteras F, tanto rectilíneas como zigzagueantes e irregulares. b) Bandas de crecimiento. c) Defectos de apilamiento. d) Dislocaciones "limpias" D_l y dislocaciones "sucias" D_s .

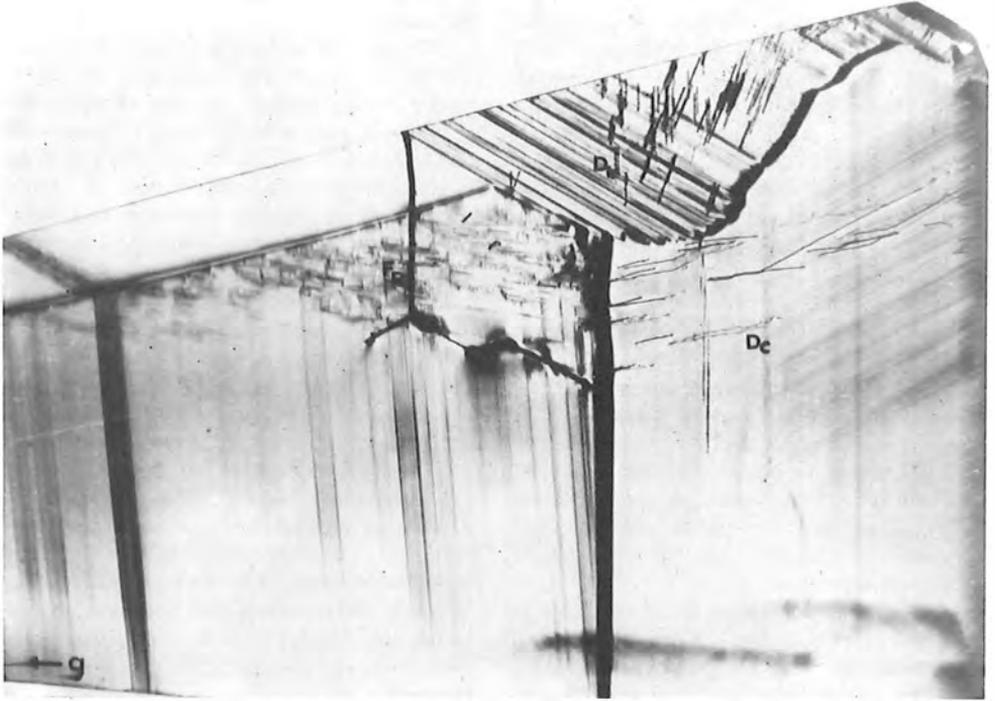


Fig. 10.— Topografía sobre una lámina Z de un cristal de cuarzo natural. Reflexión 1100. En ella pueden observarse dislocaciones enrolladas en hélice D_h y en formas irregulares D_c . El fuerte contraste F_r es debido a una fractura mecánica producida durante el tratamiento de la muestra.

3.3. Maclas del Delfinado y del Brasil

3.3.1. Macla del Delfinado

La ley de macla del Delfinado relaciona los retículos de las zonas macladas de un cristal por un giro de 180° alrededor del eje Z [0001]. Ambos retículos permanecen paralelos, pero los planos (hkil) de un individuo coinciden con los (hkil) del otro. Sólomente los planos del tipo (0001) y $\{1010\}$ mantienen su equivalencia estructural al pasar de un individuo a otro, no varía ni el módulo ni la fase de su factor de estructura. En el cuarzo muchos de los pares de reflexiones (hkil) y (hkil) poseen grandes diferencias en los valores de sus factores de estructura y por tanto de la intensidad difractada, estas reflexiones son las utilizadas para poner de manifiesto la existencia de una macla del Delfinado por medios topográficos.

En la Fig. 11 se muestra la topografía perteneciente a una lámina perpendicular a [0001] de un cuarzo natural, se puede observar como la región maclada M_p con la ley del Delfinado, presenta el mismo contraste que la no maclada

(la reflexión utilizada ha sido la 1010. En esta misma topografía puede observarse la frontera F_2 que separa ambas regiones. Este tipo de frontera es otro tipo de defecto de superficie, cuya geometría puede ser plana, curva e incluso a veces presenta pequeños escalones (Véase F_2 en la zona izquierda de la topografía).

A todo defecto de superficie hay asociado un vector desplazamiento f^* , que mide el desplazamiento de los átomos a ambos lados del defecto. En el caso de una frontera, que separa dos regiones de un cristal maclado con la ley del Delfinado, el valor de f^* varía con la orientación de la frontera (Lang, 1965), por esta razón el contraste también lo hace. Obsérvese como el contraste de la frontera F_2 varía progresivamente de izquierda a derecha. La variabilidad del vector f^* con la orientación, la complejidad de la frontera y el hecho de que sólo pueda usarse reflexiones en las que no exista variación del factor de estructura en los individuos maclados, hace que la determinación de vector desplazamiento sea complicada e incluso imposible en muchos casos.

En la Fig. 12 se muestra dos topografías rea-

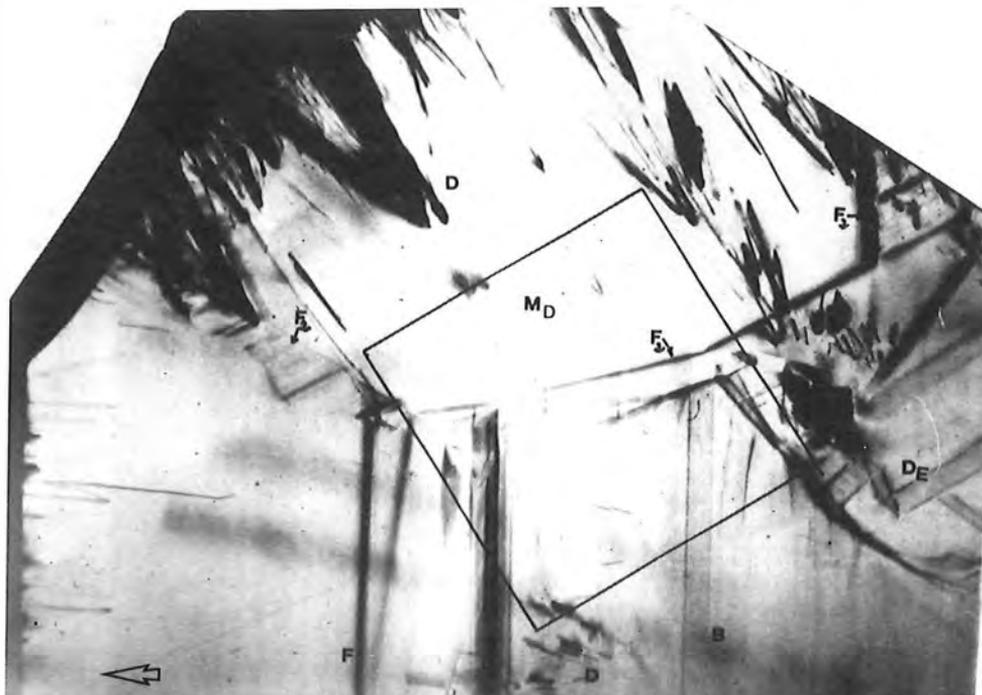


Fig. 11.— Topografía sobre una lámina Z de un cristal de cuarzo natural maclado según la ley del Delfinado. Reflexión 1010. En ella puede observarse: a) La región maclada M_D , sobre la que se concentran la mayor parte de las dislocaciones D formando hace. b) Su frontera $F_{3,2}$, en la que en algunas zonas pueden apreciarse los pequeños escalones que caracterizan a una frontera de este tipo. c) Los diferentes sectores de crecimiento. d) Defectos de apilamiento D_E .

lizadas sobre una lámina, de aproximadamente $0.9 \times 0.9 \text{ cm}^2$, del cristal anterior y cuya localización está esquematizada sobre la topografía de la Fig. 11 por el cuadro en ella dibujado. Se puede observar como en cada una de ellas, una parte de la macla es invisible. Cuando uno de los individuos de la macla se coloca en posición de Bragg para difractar según la reflexión 0331 (fuerte) el otro lo hará según la 0331 (débil), apareciendo su imagen débilmente sobre la placa nuclear y desaparece sobre la fotografía del papel. Inversamente se detecta el individuo no visible, si se coloca para difractar la reflexión fuerte 0331, que estará girada 180° con respecto a la anterior al otro lado de la frontera.

3.3.2. Macla del Brasil

La ley de macla del Brasil relaciona los retículos de las partes macladas mediante un plano de reflexión, perpendicular a uno de los ejes binarios paralelo a la dirección $X [2\bar{1}10]$. Estos dos volúmenes cristalinos relacionados por esta operación de simetría forman un par enantio-

mórfico, el grupo espacial cambia de $P_{3,2}$ a $P_{3,2}$ (cuarzo izquierdo o derecho): variando el sentido de giro helicoidal de los tetraedros alrededor del eje helicoidal paralelo a $[0001]$, de este hecho se deduce la propiedad que tiene esta macla de variar el sentido de giro del plano de polarización de la luz en el cuarzo, por ello esta macla es también conocida con el nombre de macla óptica.

La determinación de la existencia de la macla del Brasil por medios topográficos no es tan fácil como en el caso de la macla del Delfinado, dado que dos volúmenes cristalinos relacionados por la ley del Brasil, difractan los Rayos-X con igual intensidad, ya que no existe variación en los factores de estructura de los planos homólogos de ambos individuos. Solo en muy estrictas condiciones y utilizando radiación de longitud de onda grande, pueden existir diferencias significativas de la ley de Friedel, pudiéndose visualizar la macla por diferencias de contraste sobre las topografías (Lang, 1965).

La existencia de maclas del Brasil por medios topográficos ha sido determinada en cuarzos

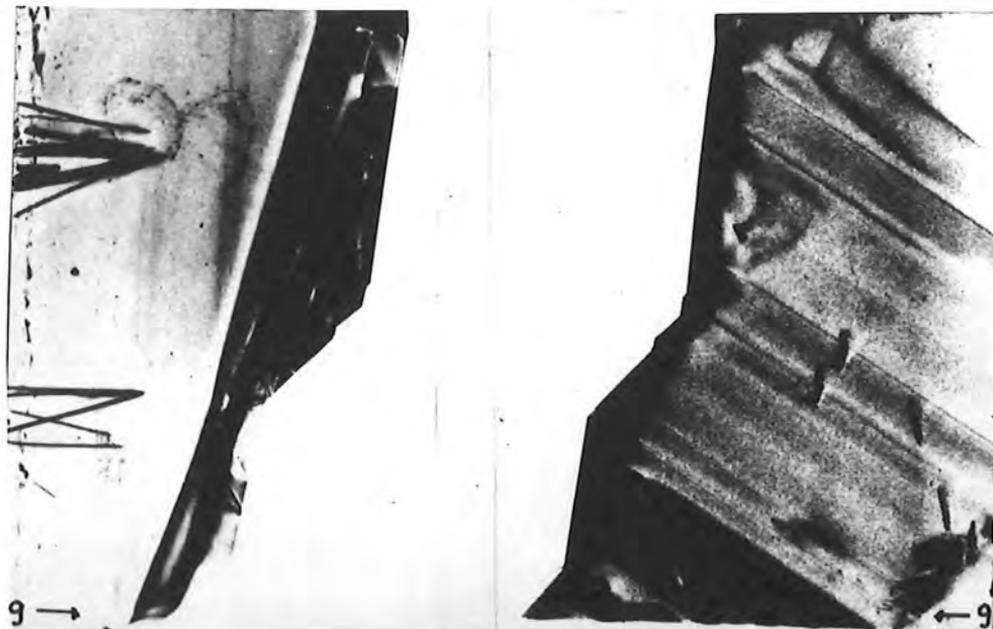


Fig. 12.— Topografías efectuadas sobre la región enmarcada por un cuadrado en la lámina de la Figura anterior. La reflexión utilizada ha sido la 0331 que es la reflexión fuerte para el individuo de la izquierda, por el contrario el individuo que difracta fuertemente con la reflexión 0331 es el de la derecha. Este par estereoscópico pone de manifiesto la existencia de una macla del Delfinado.

naturales por Lang (1965), Schlösin y Lang (1965), Lang y Miuscov (1969). En las amatistas, cristales en los cuales esta macla es característica, está constituida por zonas laminares en el sector de crecimiento del romboedro mayor R todas ellas ligadas a la zona [0001]. En cristales sintéticos la macla del Brasil hasta el momento no había sido descrita y aún menos visualizada por métodos topográficos, solamente Tsinober et al. (1968) mediante ataque con ácido fluorhídrico, sobre las caras del romboedro mayor y del prisma trigonal izquierdo pone de manifiesto unos relieves positivos y negativos que atribuye a maclas del Brasil.

En nuestro caso la macla del Brasil en cristales sintéticos se ha determinado:

a) Morfológicamente por la aparición de unas formas pediales M (Véase Fig. 2) semejantes a las que aparecen en cristales naturales maclados con la ley del Brasil.

b) Por ataque químico, el cual pone de manifiesto primero la aparición de la zona maclada y posteriormente figuras de corrosión consistentes en triángulos equiláteros (cuando la corrosión se efectúa sobre la cara (0001)) con unas prolongaciones que muestran los sentidos derechos e izquierdo.

c) Topográficamente se ha verificado que

estos cristales no poseían la macla del Delfinado, utilizando para ello reflexiones del tipo 0331 y láminas perpendiculares a $[01\bar{1}0]$ y a $[0001]$, láminas Y y Z respectivamente.

En las topografías de las láminas Z, la morfología de la zona maclada es bastante similar (M_b en Figs. 6, 7, 8, 13, 14, 15 y 16). En ellas puede apreciarse la existencia de dos tipos de frontera F_2 entre las regiones macladas.

1) Una de aspecto irregular, de orientación variable que se extiende desde la subfrontera que separa los subsectores Z y Z' hasta zonas internas de Z' y que presenta un fuerte contraste (Véanse topografías de las Figs. 14 y 16).

2) Otra parte de la frontera F_2 es, sin embargo, rectilínea y aparece sobre las topografías el patrón de difracción formado por franjas, asociado a un defecto planar. Las franjas son paralelas a los contornos de profundidad medidos desde la superficie del defecto plano a las superficies del espécimen. En nuestro caso estas partes de la frontera son claramente paralelas a la dirección X $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Midiendo la anchura de las mismas en reflexiones simétricas como la $2\bar{1}10$ (topografía de la Fig. 15) y conociendo el espesor de las láminas se puede calcular el ángulo formado por esa superficie y la dirección Z $[0001]$. Estas partes de la frontera



Fig. 13.- Topografía realizada sobre una lámina Y de un cristal de cuarzo sintético. Reflexión 3031. En ella se puede observar: a) La región maclada con la ley del Brasil M_B . b) Su frontera de dos tipos irregular y rectilínea, esta última paralela a (0111) . c) Defectos planos D_2 asociados a la macla. d) Dislocaciones D dentro del sector X, que indican claramente una variación de la dirección de crecimiento. Es una perturbación del mismo ligada al desarrollo de la macla. e) Una fractura mecánica F_R originada durante la preparación de la lámina.

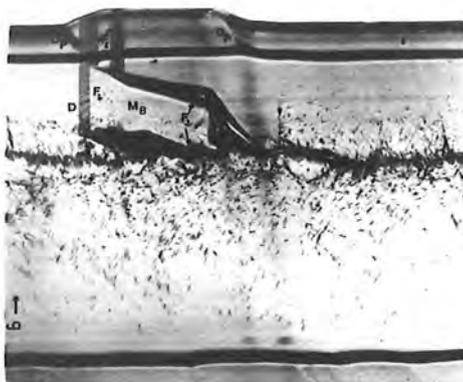


Fig. 15.- Topografía realizada sobre la misma lámina de la Fig. 14. Reflexión 2110. A diferencia de la topografía anterior en esta puede observarse en contraste en franjas producido por la parte rectilínea de la frontera F_2 dentro del sector Z' y X. Asimismo se observan dislocaciones D en la frontera rectilínea que interfieren con las franjas de difracción desdoblándolas.

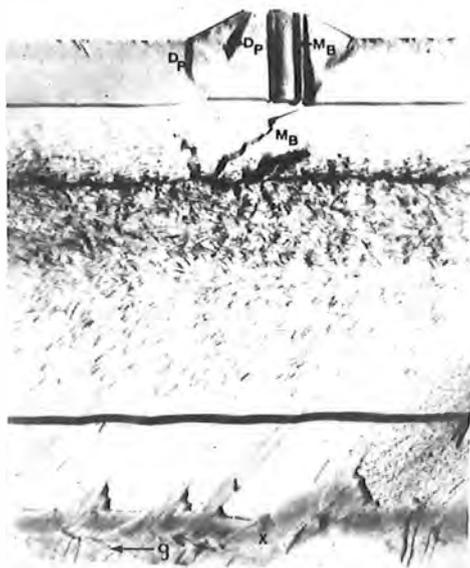


Fig. 14.- Topografía sobre una lámina Z de un cristal sintético maclado con la ley de Brasil. Reflexión 0331. En ella se observan: a) La región M_B maclada con la ley del Brasil en el sector Z' y como esta se prolonga en dos estrechas franjas por el sector X. b) Sus dos tipos de fronteras irregular y recta. c) Los defectos planos asociados. d) El complejo contraste presentado por el sector X.

F_2 son paralelas al plano $(01\bar{1}1)$, lo que se confirma al realizar la medida de estas fronteras sobre una topografía de una lámina Y. Estas

fronteras paralelas a $(01\bar{1}1)$ que delimitan láminas de espesor variable de zona maclada aparecen en número de 2 y 4 en los diversos cristales estudiados.

En las topografías de las Figs. 6 y 7 se puede observar una zona maclada asociada a una de las formas pediales M y en las que puede determinarse fácilmente dos fronteras F_2 rectilíneas que delimitan la zona maclada. No obstante en otra macla existente en el mismo cristal y cuyas topografías se muestran en la Fig. 16, las dos fronteras F_2 paralelas a (0111) , son tan próximas que no se resuelven en el topograma, pero un análisis detallado de las franjas de difracción revela la existencia de dos fronteras que delimitan entre ellas una estrecha lámina de cristal maclado. En las Figs. 14 y 15 se observa claramente la existencia de cuatro fronteras de este tipo, enmarcando entre cada dos una estrecha región de zona maclada. Se puede ver al comparar ambas topografías como la proyección del plano reflector utilizado con respecto al defecto, apareciendo en la Fig. 14 perfectamente diferenciadas las dos estrechas regiones de macla paralelas a (0111) . Estas se extienden en todos los casos por el sector X y parte de Z' hasta unirse a la frontera irregular.

Las topografías realizadas sobre láminas Y, muestran también los dos tipos de fronteras que se observaban en las topografías de las láminas Z. La extensión y desarrollo de la zona maclada en este tipo de láminas dependerá de la geome-



Fig. 16.— Topografía sobre una pequeña parte de una lámina Z de un cristal sintético maclado con la ley de Brasil. Reflexión 0110. En ella se observa como la región M_B maclada con la ley del Brasil se prolonga en el sector X en una estrecha lámina.

tría que posea la macla de un cristal determinado y del lugar exacto por donde se haya efectuado el corte. Puede observarse que en un cristal al que corresponden las topografías de las Figs. 17 y 18 la zona maclada se extiende por todo el extremo inferior derecho ocupando parte de los sectores \bar{X} y Z' , mientras que en otro cristal cuya topografía se muestra en la Fig. 13 la zona maclada es diferente, teniendo una forma compuesta de dos regiones perpendiculares entre sí que se prolongan por Z' y \bar{X} .

A veces el desarrollo de la macla puede ser tan grande que puede llegar a crearse un nuevo sector S' , dentro de las zonas macladas (Figs. 17 y 18), simétrico del S mediante la operación de simetría propia de la ley del Brasil, consistente en una reflexión en un plano perpendicular a uno de los ejes binarios, en este caso el eje es la dirección $X[2\bar{1}10]$ y el plano es el $(2\bar{1}10)$. La nueva frontera generada entre S' y X es un defecto planar curvo, como lo demuestra su contraste sobre las dos topografías anteriores, que han sido realizadas con un par estereográfico de reflexiones, es decir $hk\bar{i}l$ y $\bar{h}k\bar{i}l$. Obsérvese como el contraste en franjas con el que aparece una parte de F en una de las topografías desaparece en la otra y a la inversa.

Asociado a la formación de la macla aparece toda una serie de nuevos defectos en los cristales, como son:

1) Nuevas dislocaciones en el sector \bar{X} , de orientaciones impropias en un cristal no maclado, que indican un cambio en la dirección de



Fig. 17.— Topografía sobre una lámina Y de un cristal sintético maclado con la ley del Brasil. Reflexión 1100. En ella puede observarse a) La extensión de la zona maclada. b) La aparición de un nuevo sector S' dentro de la zona maclada. c) La nueva frontera F entre este sector S' y \bar{X} . d) Los cambios de dirección de las dislocaciones en el sector X al interferir con los defectos planos D_p . e) Las interferencias que se producen entre el contraste en franjas de la frontera rectilínea de la macla y el producido por los defectos planos.



Fig. 18.— Topografía obtenida sobre la lámina de la Fig. 17. Reflexión 1100. Esta topografía forma un par estereoscópico con la anterior. En ella pueden observarse los mismos defectos con las variaciones en los contrastes debidos a la reflexión utilizada.

crecimiento en este sector (Véase D sobre topografías de las Figs. 8 y 13). A veces aparecen dislocaciones en la frontera F_1 rectilínea en el sector Z' (Véase D sobre topografía de la Fig. 15) y que interfieren con el contraste en franjas, propio del defecto plano, desdoblándose.

2) Defectos planares rectilíneos y curvos (Véase D_p sobre topografías de las Figs. 7, 8,

13, 14, 15, 16, 17 y 18). Estos defectos presentan un contraste sobre las topografías que depende de la orientación de los mismos con respecto a la reflexión utilizada, pudiendo observarse, en ciertas condiciones, su contraste en franjas típico. Cuando las fronteras de la macla se intersectan con uno o varios defectos de este tipo se producen interferencias en las franjas de difracción de ambas (obsérvese por ejemplo en la Figs. 17 y 18 los producidos en F_2 paralelo a (0111)).

Defectos planares curvos pueden observarse en las topografías de las Figs. 17 y 18 en el sector \bar{X} , a partir de los cuales la dirección de crecimiento varía como lo indica el brusco cambio que sufren las dislocaciones del sector \bar{X} al atravesar estos defectos. Un defecto similar puede apreciarse también en la Fig. 13, pero en este caso las dislocaciones presentes en el sector \bar{X} se generan después de la aparición del defecto.

El análisis del vector desplazamiento f^* de la frontera F_2 de la macla del Brasil es, en principio, más fácil de estudiar que en el caso de una macla del Delfinado, pues se pueden utilizar mayor número de reflexiones, dado que la macla del Brasil no produce variación en los factores de estructura de ambos individuos. En los cuarzos naturales este vector f^* depende de la orientación de la frontera (Lang y Miuscov 1967 y McLaren et al. 1976). En nuestro caso parece ser que el f^* asociado a las fronteras rectilíneas F_2 paralelas a (0111) depende del sector de crecimiento. Véase como en las Figs. 6, 7, 8, 14 y 16 realizadas con reflexiones paralelas a la dirección \bar{X} , el contraste de estas fronteras es nulo dentro del sector Z' , lo que prueba que f^* varía al atravesar la frontera entre \bar{X} y Z' . Parece ser que f^* dentro del sector Z' , correspondiente a F_2 rectilínea, tendrá una componente mayoritaria paralela a la dirección \bar{X} , puesto que su contraste se anula para reflexiones paralelas a ella, verificándose que $g^* \cdot f^* = 0$. Esta componente f^* podría ser, de acuerdo con Lang y Miuscov (1967), $\frac{1}{2} a^*$, siendo a^* el parámetro reticular en la dirección de X , es decir 4.903 Å.

El origen genético de estas maclas puede ser asimilado a un mecanismo de liberación de tensiones creadas durante el proceso de crecimiento. Estas tensiones se pueden generar a partir de una región de deformación muy intensa tal como la señalizada por una flecha en el sector \bar{X} de la topografía que se muestra en la Fig. 5.

Esta deformación podría estar ligada a la incorporación de algún cuerpo extraño el cual

no sólo determina la aparición de un tupido haz de dislocaciones sino que también induce a la formación de la macla.

4. Conclusiones

El estudio realizado en cuarzos naturales y sintéticos muestra que las imperfecciones cristalinarias monodimensionales y bidimensionales asociadas al proceso de crecimiento del cristal son:

A) Sectores y Bandas de Crecimiento: Los sectores de crecimiento observados son los denominados $X, \bar{X}; Z, \bar{Z}$ con los subsectores Z' y \bar{Z}' ; S y \bar{S} con los subsectores a, b y \bar{a}, \bar{b} ; siendo los bordes externos, las caras que presenta el cristal. Las bandas de crecimiento de los diferentes sectores corresponden al avance de las distintas caras presentes durante el crecimiento. En los sectores S las bandas son paralelas a (11 $\bar{2}$ 1) en X son paralelas a (51 $\bar{6}$ 1). Ambos sectores están constituidos en conjunto de caras vecinales a (11 $\bar{2}$ 1) y (51 $\bar{6}$ 1).

B) Dislocaciones y Crecimiento Celular: Las dislocaciones se desarrollan fundamentalmente en los sectores Z siguiendo la dirección de crecimiento [0001] con una desviación de 10° a 12°. Igualmente los sectores X y \bar{X} también presentan dislocaciones que siguen al frente de crecimiento, aunque en este caso no suelen ser rectilíneas. La alta densidad de dislocaciones ha impedido un estudio detallado y determinación de los vectores de Burgers, no obstante es previsible que se trate de dislocaciones de filo con b^* paralelo a $\langle 1120 \rangle$ helicoidales con b^* paralelo a $\langle 0001 \rangle$ y otro grupo mixto con vector paralelo a $(a+b) \langle 1123 \rangle$. Las dislocaciones a medida que se propagan a lo largo del sector Z se agrupan en fronteras dando lugar a una textura muy característica de los cuarzos sintéticos llamada crecimiento celular.

C) Maclas del Delfinado y del Brasil: La presencia de regiones macladas según la ley del Delfinado ha sido puesta de manifiesto usando reflexiones (hkil) y (\bar{h} kil) que poseen grandes diferencias entre los valores de sus factores de estructura; las reflexiones usadas han sido concretamente la (0331) (fuerte) y la (0 $\bar{3}$ 31) (débil). Esta macla cambia la polaridad de los ejes binarios del cuarzo, impidiendo la aparición de propiedades tales como la piezoelectricidad.

La macla del Brasil, más difícil de determinar dado que los volúmenes cristalinarios relacionados con la ley del Brasil difractan los Rayos-X con

igual intensidad, ha sido determinada morfológicamente por la aparición de formas pediales M; mediante ataque químico y aparición de figuras de corrosión "derechas" e "izquierdas"

y topográficamente mediante el estudio de secciones perpendiculares a [0110] y [0001] en los que aparecen dos tipos de fronteras entre las regiones macladas.

BIBLIOGRAFIA

- Chang Yuan-Lung y Chang Kuei-Fen. (1968). "The solution and Growth of Quartz Crystal under hydrothermal conditions". Growth of Crystal, 6A, 37-52.
- Epelboin, Y.; Zarka, A. y Klaper, H. (1973). "Etude theorique et experimental d'energie des dislocations". Journal Crystal Growth, 20, 103-118.
- Kato, N. y Lang, A.S. (1958). "A Study of Pendellösung Fringes in X-Ray Diffraction". Acta Cryst. 12, 787-794.
- Lang, A.R. (1965). Mapping Duaphiné and Brazil twins in quartz by X-Ray Topography. Appl. Phys. Lett., 7, 168-170.
- Lang, A.R. y Miuscov, V.F. (1967). "Dislocations and Fault surfaces in Synthetic Quartz. J. Appl. Phys., 38, 2477-2483.
- Lang, A.R. y Miuscov, V.F. (1969). "Defects in natural and synthetic Quartz". Growth of Crystals, 7, 112-123.
- McLaren, A.C.; Osborne, C.F. y Sanders, L.A. (1971). X-Ray Topographic study of dislocations in Synthetic Quartz. Phys. Stat. Sol. (a), 4, 235-247.
- McLaren, A.C.; Retchford, A.J., Griggs, D.T. y Christie, J.M. (1976). Transmission Electron Microscope study of Brazil twins and dislocation experimentally produced in Natural Quartz. Phys. Stat. Sol., 19, 631-644.
- Phakkey, P.P. (1969). X-Ray topographic study of Defects in Quartz. Phys. Stat. Sol., 34, 105-119.
- Scandale, E.; Scordari, F. y Zarka, A. (1979). Etude des Défauts dans des monocristaux naturels de Béryl. II Etude de Croissance. J. Appl. Cryst., 12, 78-83.
- Scholossin, H.H. y Lang, A.R. (1965). A study of Repeated Twinning, Lattice imperfections and impurity distribution in Amethyst. Phil. Magazine, K, 283-296.
- Spencer, W.I. y Haruta, K. (1966). Defects in Synthetic Quartz. J. Appl. Phys., 37-549-553.
- Tsinober, L.I.; Khadzhi, V.E.; Gordienko, L.A. y Samoilovich, M.I. (1968). The nature of defects in synthetic & Quartz. Growth of Crystals, 6A, 25-36.
- Tsinober, L.T.; Khadzhi, V.E.; Gordienko, L.A. y Litbin, L.T. (1984). The growth mechanism of Synthetic Quartz. Growth of Crystals, 12, 73-84.
- Yoshimura, J. y Kohra, K. (1976). Studies on growth defects in synthetic Quartz by X-Ray topography. J. Cryst. Growth, 33, 311-323.
- Yoshimura, J., Miyazaki, T.; Wada, T.; Kohra, K.; Hosaka, M.; Ogawa, T. y Taki, S. (1979). Measurement of local variations in spacing and orientation of lattice plane of Synthetic Quartz. J. Cryst. Growth, 46, 691-700.
- Zarka, A.; Liu-Lin y Buisson, M. (1981). Influence de la localisation sectorielle du germe sur la qualité cristalline de quartz de synthèse. J. Cryst. Growth, 54, 394-398.
- Zarka, A. y Liu-Lin (1983). Study of local variations in spacing and orientation in a z-cut plate of a Synthetic Quartz Crystal by X-Ray Topography. J. Cryst. Growth, 61, 397-405.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985"

“CRECIMIENTO DE MONOCRISTALES DE CALCITA EN GELES DE T.M.S. A PH 7 BAJO CONDICIONES AMBIENTALES DE PRESION Y TEMPERATURA

S. Domínguez Bella, J.M. García Ruiz, M.A. Caballero López-Lendinez

Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz.
Apartado 40. Puerto Real. Cádiz

ABSTRACT.— Calcite (CaCO_3) single crystals are obtained by means of gel growth technique at room temperature.

Distribution and space-temporal evolution of first precipitation zones, under different experimental conditions are examined as well as the principal morphologies of the precipitates obtained. The average growth rate values for the 1011 and 0001 faces and their temporal evolution are determined experimentally.

Key words: Gel growth, Calcite, T.M.S.

RESUMEN.— Se realiza la síntesis de monocristales de CaCO_3 (Calcita) mediante la técnica de crecimiento en geles, a P y T ambientales.

Son estudiadas, asimismo, las diferentes distribuciones y evolución espacio-temporal de las zonas de primera precipitación producidas bajo diferentes condiciones experimentales, así como las principales morfologías de los precipitados obtenidos.

Se determina experimentalmente la velocidad de crecimiento media de las caras (1011) y la dirección [0001] de los monocristales de Calcita así como la evolución temporal de éstos.

Palabras clave: Crecimiento en geles, Calcita, T.M.S.

Introducción

El Carbonato Cálcico, en su variedad polimórfica Calcita es una de las sustancias minerales de mayor abundancia y diversidad. Aparece como principal constituyente de muchas

rocas sedimentarias, formando endo y exoesqueletos animales y vegetales, en ciertas biomineralizaciones de carácter patológico, etc. Las aplicaciones industriales y técnicas de este compuesto mineral, son muy extensas y variadas, siendo de destacar las derivadas de las propiedades ópticas que presenta.

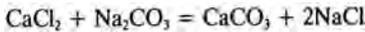
De ahí que sea necesaria, para determinados fines, la obtención de cristales de buena calidad y perfección. En esta línea de trabajo, se han sintetizado, mediante el uso de la T.C.C.G. monocristales de Calcita, bajo la morfología de romboedros (0111), en condiciones ambientales de P y T utilizando como medio de crecimiento geles de Tetrametoxisilano. Asimismo, se describen las principales morfologías de los precipitados obtenidos en experiencias con geles de pH 7 y la evolución espacio-temporal de las zonas de precipitación que aparecen en ellos. Son determinadas experimentalmente las velocidades de crecimiento de las caras (0111) y (0001) de monocristales de Calcita, en geles de este tipo a $\text{pH} = 7$.

Experimental

El dispositivo experimental empleado fue el tubo en “U”, de 10 mm de diámetro interior y 110 mm de longitud de la columna de difusión. Las soluciones reactantes han sido CaCl_2 (0.1-0.5-

1M) con 1% mol de Pb^{2+} y CO_3Na_2 (0.1-0.5-1M). Se han añadido iones Pb^{2+} a la solución de $CaCl_2$ con objeto de evitar una excesiva formación de núcleos cristalinos (Barta et al., 1971). El gel se preparó mediante mezcla bajo continua agitación, de Tetrametoxisilano (T.M.S.), Fluka grado reactivo, con H_2O bidestilada, en una proporción de 10% y el 20%. El pH de la mezcla se ajustó a 7 mediante adición de $NaOH$ (1N), tras lo cual el sol es depositado en el tubo en "U" hasta que se produzca la gelificación. Los tiempos de gelificación varían según la concentración del gel, siendo de 12 horas para los geles al 10% y de 4 horas para los geles al 20%. Una vez producida la gelificación, se depositan en las ramas laterales del tubo, 3 c.c. de cada una de las soluciones reactantes ($CaCl_2 + 0.1\% Pb^{2+}$ y Na_2CO_3).

La precipitación del $CaCO_3$ se produce a partir de una reacción de doble descomposición, según la fórmula siguiente:



precipitando el $CaCO_3$ y permaneciendo disuelto el $NaCl$. Las diferentes experiencias realizadas a $pH = 7$ con gel al 10%, así como las concentraciones de las soluciones reactantes, vienen reflejadas en la tabla de la Figura 1.

Na_2CO_3 / $CaCl_2 + 0.01\% Pb^{2+}$	0.1	0.5	1	
0.1	-	-	A	
0.5	-	B	C	
1	D	E	F	

Fig. 1. Tabla de experiencias realizadas. Las concentraciones de ambas soluciones son molares (M).

Para estos casos, el seguimiento a lo largo del tiempo de experiencia, de la evolución de la zona de precipitación y de las diferentes morfologías de los precipitados se realizó mediante microscopía óptica, con un microscopio provisto de sistema fotográfico. En los geles al 20%, $pH = 7$ y concentraciones de $CaCl_2 + Pb^{2+}$ (0.5M) y Na_2CO_3 (0.5M), se realizaron con el mismo equipo, secuencias fotográficas sobre

los monocristales en crecimiento, consistentes en fotos cada 24 horas durante un tiempo de 25 días. Sobre estas fotos, se realizaron medidas de crecimiento en las perpendiculares a dos caras opuestas (1011) y entre los polos (0001).

En todos los casos, en tiempo de experiencia fue de 35 días, transcurridos los cuales se procedió a la separación de los precipitados del gel por métodos mecánicos y limpieza de éstos mediante lavado con H_2O bidestilada y Etanol. La caracterización de los precipitados se realizó mediante difracción de R-X (Método de Polvo), usando radiación de $Cu K_\alpha$ filtrada con Ni.

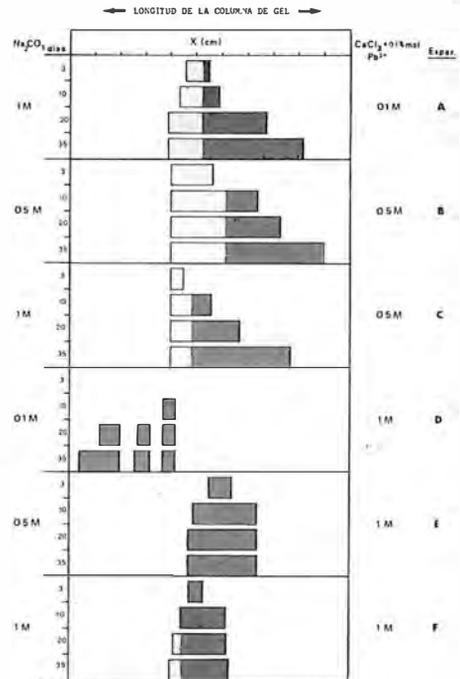


Fig. 2. Distribución espacial de los precipitados a lo largo de la columna de gel en las experiencias realizadas, en función del tiempo. Punteado grueso = tamaño de cristal ≥ 0.2 mm. Punteado fino = tamaño de cristal ≤ 0.2 mm.

Resultados

La evolución espacial de la zona del primer precipitado en las seis experiencias descritas en la tabla de la Figura 1, se puede observar en la Figura 2, donde aparecen las zonas correspondientes a cada caso a lo largo del tiempo de experiencia en períodos de observación de 3, 10, 20 y 35 días.

En esta figura se puede observar que, en general, la evolución de la zona de precipitados con el tiempo se realiza hacia la rama de menor concentración (García-Ruiz y Míguez, 1982) y

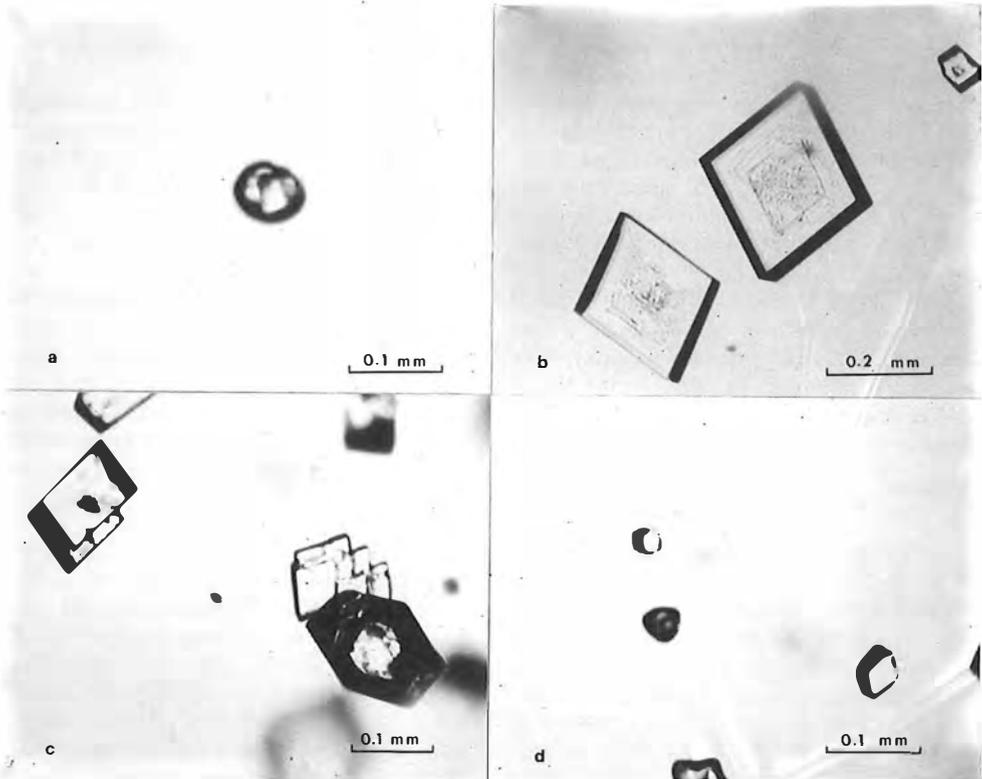


Fig. 3.- Microfotografías ópticas de las morfologías que presentan los precipitados obtenidos. a) Esferulito; b) Romboedros (1011); c) Apilamiento y maclas de romboedros; d) Cristales de caras curvas.

en caso de que las concentraciones de las soluciones de ambas ramas sean iguales, el desplazamiento se produce hacia la rama del Ca. En la experiencia D, se produjo una precipitación periódica, dando 3 bandas de precipitados cristalinos que evolucionan con el tiempo hacia la rama del Na_2CO_3 , de menor concentración.

Los precipitados se presentan bajo la morfología de romboedros (1011) que en alguna de las experiencias llegan a tener un tamaño de 0.8 mm. en la diagonal mayor de la cara del romboedro; pequeños agregados de morfología esferulítica y cristales de caras curvas, semejantes a los descritos por Prieto, et al., 1981. Estas morfologías se pueden observar en las microfotografías de la Figura 3, correspondientes a la experiencia E; con unas concentraciones de las soluciones reactantes de $\text{CaCl}_2 + \text{Pb}^{2+}$ (1M) y Na_2CO_3 (0.5M), donde se ha seguido la secuencia morfológica espacial a lo largo de la columna de gel, desde la rama del CO_3Na_2 hasta la del CaCl_2 . Mediante difracción de R-X, se ha determinado que la composición de todos

los precipitados obtenidos, incluyendo los esferulitos, es CaCO_3 (Calcita), como único constituyente.

De las experiencias realizadas con geles al 20%, y $\text{pH} = 7$ e igual dispositivo experimental que las anteriores se han obtenido diferentes medidas de las velocidades de crecimiento de las caras (1011) y la dirección [0001]. Las medidas comenzaron en $t = 20$ días ya que no se observaron los primeros precipitados hasta transcurridos 10 días desde el comienzo de la experiencia y éstos no alcanzaron un tamaño apreciable hasta pasado este tiempo.

Con objeto de comprobar que el transporte por difusión controla la cinética de crecimiento, se representaron los cuadrados de l (el doble de la velocidad de avance de la cara), frente al tiempo t (Fig. 4). Los datos obtenidos presentan una correlación aproximadamente lineal, con unos coeficientes de 0.988 para las medidas de la dirección [0001] y de 0.958 para las caras (1011). Se observa al principio un relativamente fuerte incremento en la velocidad de cre-

cimiento de las caras, pasando luego a presentar una tendencia hacia la estabilización; esto puede ser explicado por un progresivo agotamiento del aporte de reactivos, lo que condicionará un descenso en las velocidades de crecimiento. Como en el caso previamente descrito del Fosfato Monopotásico (García-Ruiz et al., 1985) aunque existe un buen ajuste lineal de l versus t , se observa un cierto comportamiento ondulatorio que actualmente es objeto de estudio en nuestro laboratorio.

Se ha deducido que la velocidad media de crecimiento (usando la medida inicial y final con respecto al tiempo de cristalización), es de $V_{1011} = 3.12 \mu/\text{día}$ para las caras $(10\bar{1}1)$ y $V_{0001} = 4.46 \mu/\text{día}$ para la dirección $[0001]$ del eje c del cristal.

Discusión

De los resultados experimentales obtenidos en las distintas experiencias con geles al 10%, se puede deducir lo siguiente:

— La disposición espacial de las zonas del primer precipitado a lo largo de la columna de gel, en las experiencias realizadas se ajusta bastante a los resultados obtenidos en multitud de trabajos anteriores con la T.C.C.G. (López-Valero, 1979; García-Ruiz y Míguez, 1982; Srzic et al. 1976, etc.) a partir de las cuales está bien comprobado que estas zonas se desplazan por lo general, hacia la rama lateral que pre-

senta menor concentración de reactivo (Fig. 2).

— Las características morfológicas de los precipitados obtenidos se ajustan a los tipos siguientes:

- Agregados microcristalinos o esferulíticos (Fig. 3.a), que aparecen normalmente en la zona de la columna de difusión más próxima a la rama del CO_3 , presentan una estructura esferulítica con superficie irregular, estando formados por microcristales de Calcita, dispuestos radialmente.

- Romboedros (Fig. 3.b.c.), formados básicamente por caras del romboedro de exfoliación $(10\bar{1}1)$, presentándose sobre ellos escalones y peldaños de crecimiento de diferentes tipos y que serán estudiados en detalle con posterioridad a este trabajo. Se presentan muchas veces como apilamientos de varios monocristales, (Fig. 3.c.).

- Cristales de caras curvas (Fig. 3.d.e.), constituidos por caras de romboedro de exfoliación $(10\bar{1}1)$, normalmente planas y bien desarrolladas y por una banda lateral curvada o formada por escalones de muy pequeño tamaño que corresponderían con caras prismáticas $(10\bar{1}0)$ o de escalenoedro $(11\bar{2}3)$. De acuerdo con el trabajo de Prieto et al., (1981), la formación de estas morfologías no debe estar condicionada por el efecto de las impurezas sino más bien por la cinética de los procesos de crecimiento que tienen lugar, ajustándose su crecimiento a la Teoría de Valetton-Friedel. Este

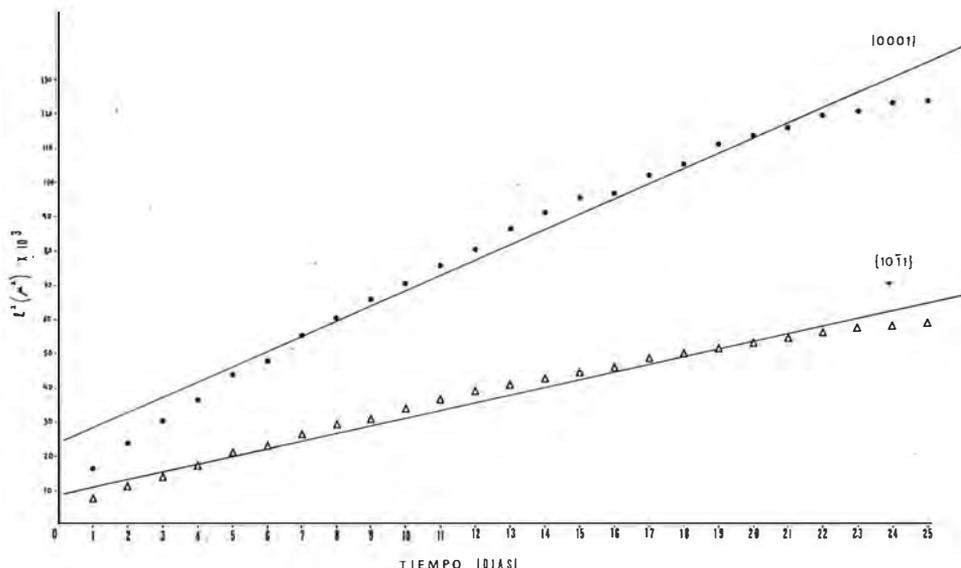


Fig. 4.— Velocidades de crecimiento para las caras $(10\bar{1}1)$ y los polos $[0001]$ en los monocristales de Calcita crecidos en geles de TMS al 20%.

tipo de cristales presenta diferentes variantes morfológicas dependientes del emplazamiento en la columna de gel, de las condiciones físico-químicas existentes en éste y del estadio de crecimiento en que se encuentran.

En general, se observa, que las experiencias A, B y C, donde la concentración en CaCl_2 es más alta, presentan unos precipitados de mayor tamaño y mejor cristalinidad que los producidos en D, E y F. Asimismo, se observa que el tamaño de los monocristales es mayor en las experiencias realizadas con geles al 20%, debido a la disminución del flujo de difusión

por la utilización de geles de mayor densidad y menor tamaño de poro.

El uso de geles de TMS, proporciona una mayor calidad en los monocristales de Calcita obtenidos, a diferencia de los crecidos en geles de Sílice donde se ha comprobado una importante contaminación de dichos cristales, debido a la inclusión de partículas de gel durante el proceso de crecimiento (Henisch, 1970).

Finalmente, se vuelve a comprobar que el transporte por difusión es el proceso que determina la velocidad de crecimiento de cristales en medios gelificados.

BIBLIOGRAFIA

- Arend, H. y Connelly, J.J. "Tetramethoxysilane as gel forming agent in Crystal Growth". Journal Crystal Growth 56, 642-644 (1982).
- Barta, C.; Zemlicka, J. y Rene, V. "Growth of CaCO_3 and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals in gels". Journal Crystal Growth 10, 158-162 (1971).
- García-Ruiz, J.M. "Teoría del Crecimiento de Cristales en Geles. Precipitación polimórfica y agregados cristalinos de morfología inducida". Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 226 pp. (1980).
- García-Ruiz, J.M.; Diéguez, E. and Cintas, A. "On the growth of KDP: Ni single crystals by the gel technique". Mat. Res. Bull. (en prensa).
- García-Ruiz, J.M. y Miguez, F. "Condiciones de formación del primer precipitado en la técnica del gel de Sílice". Estudios Geológicos 38, 3-14 (1982).
- García-Ruiz, J.M.; Prieto, M. y Amorós, J.L. "Sobre la influencia del transporte en la formación de caras curvas en cristales II. Contrastación experimental". Estudios Geológicos 35, 449-457 (1979).
- Henisch, H.K. "Crystal growth in gels". Pennsylvania University Press (1970).
- Kirov, G.K.; Vesselinov, I. and Cherneva, Z. "Conditions of formation of Calcite Crystals of Tabular and Acute Rhomboedral Habits". Kristall und Technik, 7, 497-509 (1972).
- López-Valero, I. "Cristalización del Oxalato Cálcico por la técnica del gel de sílice". Tesis de Licenciatura. Universidad Complutense. Facultad de Ciencias. Madrid (1979).
- Prieto, M.; García-Ruiz, J.M. y Amorós, J.L. "Sobre la influencia del transporte en la formación de caras curvas en cristales. I. Parte teórica". Estudios Geológicos 35, 319-323 (1979).
- Prieto, M.; García-Ruiz, J.M. and Amorós, J.L. "Growth of Calcite Crystals with non-singular faces". Journal Crystal Growth 52, 864-867 (1981).
- Schwartz, A.; Eckart, D.; O'Connell, J. and Francis, K. "Growth of Vaterite and Calcite Crystals in Gels". Mat. Res. Bull. 6, 1.341-1.344 (1971).
- Srzic, D.; Pokric, B. and Pucar, Z. "Precipitations in gels under conditions of double diffusion: Critical concentrations and solubility products of salts". Z. Phys. Chem. Neue Folge, 103, 157-169 (1976).
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985"

“EFECTO DE LA RADIACION X EN CORINDONES SINTETICOS Y NATURALES. INFLUENCIA SOBRE LA DINAMICA DE LA RED”

M.A. Alvarez (*), S. Domínguez (*), M.A. Caballero (*)

(*) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Cádiz. Apartado 40. Puerto Real. Cádiz.

ABSTRACT.— A systematic study by X-Ray diffraction and infrared spectroscopy of the corundum, both natural and synthetic, doped with Cr^{3+} and Ti^{3+} is presented, and the assignment of their principal I.R. bands realized. The structural deformations observed in the corundum from samples irradiated by X-Ray are discussed as a function of impurity content of corundum samples.

Key Words: Infrared spectroscopy. Natural, synthetic corundum.

RESUMEN.— Se presenta un estudio sistemático por difracción de R-X y espectroscopía I.R. de corindones naturales y sintéticos dopados con cromo y titanio (rubí y zafiro), asignando las principales bandas de absorción obtenidas en los espectros I.R. de las muestras. Se discuten las deformaciones estructurales observadas en el corindón como consecuencia de la irradiación-X de las muestras (a tiempos diferentes) en función del tipo y contenido de impureza presente en las mismas.

Palabras clave: Espectroscopia infrarrojo. Corindón natural y sintético.

1. Introducción

Son numerosos los estudios recientes dirigidos hacia un mejor conocimiento de la dinámica de red del corindón (Shimanouchi, 1963; Gieske and Barsch, 1968; Bramley and MacCool, 1976, Iishi, 1978). Desde un punto de vista geofísico el estudio de las constantes elásticas del corindón, naturaleza de las interacciones short-range y Coulomb, es interesante no sólo por ser el Al_2O_3 un importante constituyente de la corteza terrestre, sino porque ade-

más, los resultados deducidos son aplicables para los aluminosilicatos.

Por otra parte, la importancia tecnológica de las variedades de corindón (zafiro, rubí) ha condicionado líneas de investigación dirigidas hacia el mejor conocimiento de sus propiedades ópticas. A este respecto Lehmann and Harder (1970), interpretan el espectro de absorción de zafiros naturales (azul, verde y amarillo) en términos de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , considerando la mayor parte de este catión en estado férrico y explicando en consecuencia las bandas de absorción en la zona ultravioleta y azul del espectro como el resultado de transiciones electrónicas en iones Fe^{3+} . Faye (1971) interpreta las propiedades ópticas del corindón en base a procesos de transferencia de carga entre cationes adyacentes Fe^{2+} — Fe^{3+} . Otros autores (Ferguson and Fielding, 1971; 1972) intentan explicar este espectro de absorción por procesos de transferencia: Fe^{2+} - O - Ti^{4+} ; o teniendo en cuenta la teoría de pares acoplados Fe^{3+} , Cr^{3+} (Krebs and Maisch, 1971). Nikolskaya et al. (1978), proponen una interpretación del color del zafiro en función de la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y de la concentración de pares: Fe^{3+} — Fe^{3+} , Fe^{2+} — Fe^{2+} . Bajo ciertas condiciones de concentración son posibles intercambios de pares acoplados entre iones de la misma valencia (Fe^{3+} — Fe^{3+} , Fe^{2+} — Fe^{2+}) y probablemente entre pares de diferentes valencias (Fe^{2+} — Fe^{3+}).

Finalmente Nassau (1978), si bien explica el color del zafiro azul en base a procesos de transferencia de carga como los anteriormente señalados (teoría de orbitales moleculares), jus-

tifica el color así como la fluorescencia del rubí según argumentos de la teoría de campo cristalino, aplicable a cristales iónicos que contienen metales de transición con orbitales "d" parcialmente ocupados (aproximadamente un 1% de Cr³⁺ substituyendo a Al³⁺ en huecos octaédricos distorsionados).

Por otra parte, el estudio de los efectos de radiación en Al₂O₃ parece confinado a la utilización de radiaciones de alta energía tales como electrones, neutrones, e incluso son pocos los trabajos que se dirigen hacia el comportamiento de cristales dopados. En este orden de ideas, con el presente trabajo se pretende el estudio del efecto de irradiación X sobre muestras naturales y dopadas de corindón, recurriendo para ello a la interpretación de sus espectros I.R. El estudio de estos resultados es interesante en orden a un mejor entendimiento del mecanismo de incorporación de impurezas en la red de un cristal de Al₂O₃.

Estructura del corindón

La estructura del corindón fue inicialmente resuelta por Pauling and Henricks (1925) y posteriormente refinada por Newham and Haan (1962). El corindón es un cristal perteneciente al grupo espacial D⁶_{3d}(R3c) con dos moléculas Al₂O₃ por celda unidad. En la Figura 1 se presentan proyecciones planas (0001) y (0110) así como el modelo estructural del corindón, indicando las posiciones atómicas y notación de los átomos según Wykoff (1964).

La disposición de los átomos de oxígeno en la estructura del corindón se aproxima a un empaquetamiento hexagonal compacto. Entre estas capas de oxígeno los cationes Al³⁺ ocupan los dos tercios de los huecos octaédricos disponibles en cada capa. Tanto las capas de iones oxígeno como las capas de iones metálicos son perpendiculares al eje ternario.

Los iones metálicos se sitúan en posiciones especiales a lo largo del eje ternario, teniendo así simetría C₃, coordinados por seis oxígenos que determinan un octaedro aproximadamente regular. Grupos de tres oxígenos constituyen una cara común a dos octaedros vecinos, de tal manera que cada oxígeno está unido a dos iones aluminio. Existen dos distancias Al-O diferentes: 1.86(3) y 1.97(3) Å (Povarennikh, 1966).

Pequeñas distancias entre cationes, como en el caso particular del corindón, donde los octae-

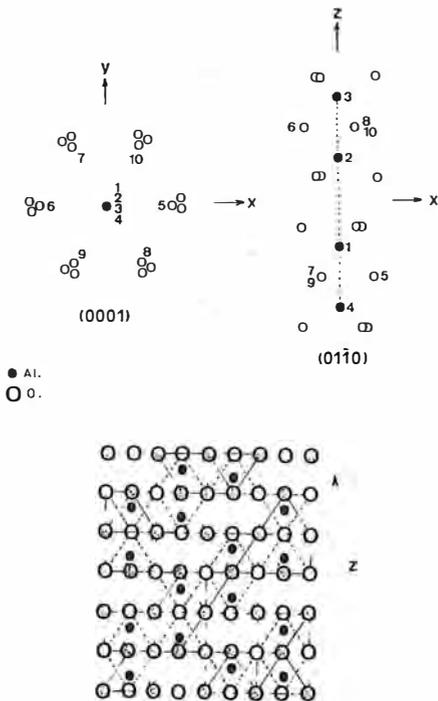


Fig. 1.- Proyecciones (0001) y (0110) de la estructura del corindón y modelo estructural. Posiciones atómicas: 1 Al: 0, 0, u; 2 Al: 0, 0, -u; 3 Al: 0, 0, u+1/2; 4 Al: 0, 0 -u+1/2; 5, O: v, 0, 1/4; 6 O: -v, 0, 1/4 -1/4; 7 O: 0, v, 1/4; 8 O: 0, -v, -1/4; 9 O: -v, -v, 1/4; 10 O: v, v, -1/4. Donde: u = 0.352, v = 0.306, a = 4.762 Å, c = 13.0032 Å.

drod comparten una cara (según el eje c) favorecen el solapamiento de las funciones de onda de los estados iónicos, provocando interacciones de intercambio entre estos iones.

Modos vibracionales en corindón

La representación irreducible para los-modos normales ópticos de vibración, después de eliminar los modos acústicos (Bhagavantán and Venkatarayudu, 1939), viene dada por:

$$\Gamma = 2 A_{1g} + 2 A_{1u} + 3 A_{2g} + 2 A_{2u} + 5 E_g + 4 E_u$$

De esta representación solo los dos modos A_{2u} con polarización paralela al eje c del cristal (E_c) y los cuatro modos E_u con polarización perpendicular al eje c (E_c) son activos en infrarrojo.

Tabla 1
 Descripción de las muestras de corindón en estudio. Análisis químico parcial (porcentual)

MUESTRA Nº	CARACTERISTICAS DE LA MUESTRA	ANALISIS PORCENTUAL			
	NATURALES	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	FeO
C-1	Monocristal, rojo, transparente. Calidad gema.(rubí)	98.4	0.81	---	0.02
C-2	Monocristal, rojo, transparente. Calidad gema.(rubí)	98.1	1.10	---	0.04
C-3	Monocristal, verde claro, transparente. Calidad gema(zafiro verde)	96.8	---	tr.	0.78
C-4	Monocristal, gris verdoso, no transparente	97.6	tr.	0.04	0.20
	SINTETICOS				
S-1	Monocristal, rojo oscuro, transparente.	Dopado con Cromo (2%)			
S-2	Monocristal, azul intenso, transparente.	Dopado con Hierro (2%) y Titanio (1%)			

2. Material y métodos experimentales

Se ha dispuesto para el presente estudio de cuatro muestras naturales de corindón, tres de ellas de calidad gema, cedidas por el museo del Departamento de Geología de la Universidad de Cádiz (se desconoce origen); cuyas características se incluyen en la tabla 1 así como los resultados obtenidos en el análisis químico parcial de las mismas. Al mismo tiempo, se han investigado dos corindones sintéticos crecidos por el método de Verneuil (cedidos por el Dpto. de Cristalografía, Facultad de Geológicas, Madrid). El primero de ellos, muestra S-1 (RUBI) dopado con cromo (2%) es un monocristal rojo-oscuro transparente; y el segundo, muestra S-2 (ZAFIRO) dopado con hierro (2%) y titanio (1%) presenta una coloración azul intensa. Teniendo en cuenta que los cristales crecidos por el método de Verneuil se obtienen en condiciones reductoras, el titanio está presente en estado trivalente.

Se han realizado estudios de caracterización de todas las muestras por difracción de R-X (equipo: KRISTALLOFLEX-500, Siemens) que han demostrado su alto grado de pureza ajustándose perfectamente al modelo ASTM de α -Al₂O₃.

Los espectros I.R. de las muestras han sido registrados con un espectrofotómetro DIGILAB FTS-IHX, utilizando la técnica convencional de molturado de la muestra en BrK; (3

mgr. de muestra de tamaño menor de 2 μ en 300 mgr. de BrK). Se han registrado los espectros en el rango de frecuencias entre 400-3.800 cm⁻¹. En algunos casos, los espectros han sido registrados sobre muestras sometidas a vacío (10⁻⁵ torr) y tras un calentamiento de las mismas a 350° C durante dos horas.

3. Resultados

Inicialmente se ha realizado un estudio comparativo de los espectros de difracción de las muestras tras ser sometidas a diferentes tiempos de exposición a la radiación X (1, 2 y 4 horas), observándose únicamente modificaciones en las intensidades de las principales reflexiones registradas. Sin embargo, teniendo en cuenta que estas intensidades que se registran experimentalmente no dependen únicamente de la posición de los átomos en la estructura cristalina (teoría cinética de la difracción de R-X), sino que además intervienen factores experimentales, se ha intentado eliminar en lo posible estos factores. Para ello, se han seleccionado las tres reflexiones más intensas 012 (2 θ = 25.7°), 113 (2 θ = 43.4°) y 024 (2 θ = 52.6°) y sobre ellas se ha realizado un estudio sistemático de variación de la intensidad en función de la exposición a R-X para 2 θ constante.

Únicamente en la muestra S-2 (zafiro sin-

tético) se ha observado una modificación importante en la intensidad de la reflexión 113, alcanzando un valor máximo (aumento del 30%) al cabo de los 80 minutos de exposición a la radiación X; después disminuye lentamente de tal manera que al cabo de 10 horas aún existe una diferencia entre la intensidad observada y la inicial de un 20%. Para las otras dos reflexiones 012 y 024, los perfiles encontrados son totalmente comparables, si bien la diferencia entre el valor máximo de intensidad y el inicial no sobrepasa el 20%.

Para las muestras naturales C-3 y C-4 (zafiro verde claro y gris verdoso, respectivamente) la modificación de intensidad no es tan acusada como en el caso del zafiro sintético y se ha observado tan sólo para la reflexión 113: aumento de un 10% en C-3 y aumento máximo de un 6% para C-4, en ambos casos la estabilización se produce aproximadamente a los 60 minutos de exposición a la radiación X. Para las muestras S-1, C-1 y C-2 (rubí sintético y natura-

les respectivamente) los perfiles obtenidos son siempre horizontales.

En base a los resultados se han realizado estudios por espectroscopía infrarrojo de las muestras de corindón, en un intento de precisar por un lado las modificaciones que el tipo y grado de concentración de impureza provoca sobre los modos vibracionales activos en infrarrojo; y por otra parte, el efecto que sobre estos modos normales de vibración provoca la expansión de las muestras a diferentes tiempos de radiación-X.

En las figuras 2, 3 y 4 se presentan los espectros vibracionales I.R. obtenidos para las muestras en estudio; en todos los casos se ha utilizado la misma cantidad de muestra (3 mgr. en matriz de BrK) y homologado el tamaño de partícula. Las frecuencias vibracionales (cm⁻¹) a las que aparecen las principales bandas de absorción en estos espectros concuerdan con los datos ya publicados por diferentes autores para la estructura del corindón, datos reflejados en la Tabla 2.

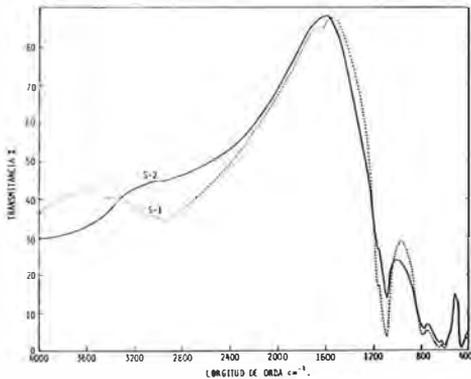


Fig. 2.- Espectro infrarrojo de rubí sintético (muestra S-1) y zafiro sintético (muestra S-2).

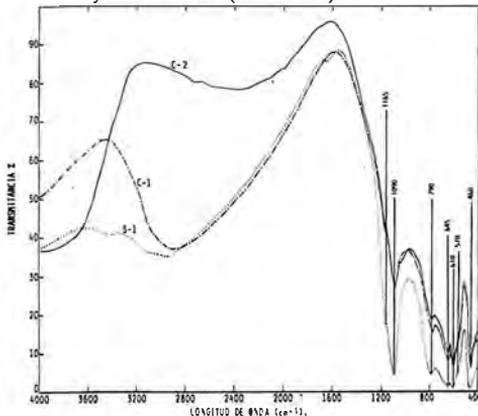


Fig. 3.- Espectros infrarrojos de rubíes sintéticos (muestra S-1) y naturales (muestras C-1 y C-2).

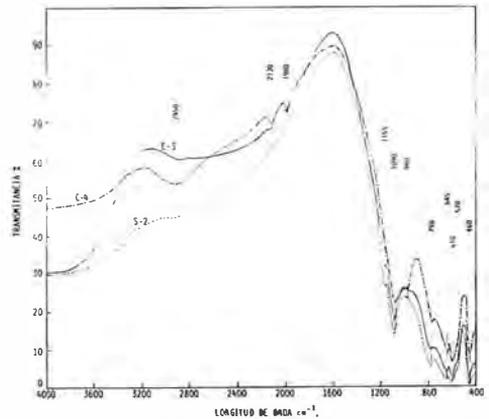


Fig. 4.- Espectros infrarrojos de corindones. Zafiro sintético (muestra S-2) y corindones naturales (muestras C-3 y C-4).

Tabla 2
Frecuencias vibracionales I.R. experimentales (cm⁻¹) para corindón

a).	ω_1	ω_2	b). $\omega_1 + \omega_2$
E_u	635	630.5	640
$(E c)$	569.5	908	602
	439.3	482	452
	364.6	387.7	385
A_{2u}	584	886.5	836
$(E c)$	399.5	514	458

a). Según GERVAIS and PIRIOU (1974) y GERVAIS et al. (1975).
b). Según SERHA et al. (1962).

Para mayor claridad en la comparación de estos resultados, se han considerado estos espectros subdivididos en tres regiones:

a) Zona de bajas longitudes de onda entre 400 y 800 cm^{-1} . En esta región espectral las bandas de absorción son comunes para todas las muestras en estudio, tan sólo se observan ligeras modificaciones en su intensidad relativa derivadas del tipo y grado de concentración de impureza (siempre superior en sintéticos) en la muestra, no se observa modificación de frecuencias vibracionales. De la comparación de estas frecuencias con los datos incluidos en la Tabla 2 es posible asignar las bandas de absorción a 790 cm^{-1} como modos vibracionales de simetría A_u , mientras que las bandas a 645 y 610 cm^{-1} como modos vibracionales de simetría E_u . Las bandas a 460 y 570 cm^{-1} serían el resultado del solapamiento de modos vibracionales $A_u + E_u$.

b) Zona intermedia entre 900 y 1.200 cm^{-1} . Las bandas observadas en esta región, parecen indicar diferencias estructurales dependientes del tipo de impureza introducida en la red cristalina del corindón. A este respecto, los zafiros naturales (muestras C-3 y C-4) presentan una banda de 980 cm^{-1} , de baja definición, no observada en el caso del rubí; parece razonable aceptar entonces que la presencia de esta banda depende de la sustitución de Al^{3+} por Fe^{2+} y/o Fe^{3+} , Ti^{3+} y/o Ti^{4+} .

Por otra parte, es notorio destacar la influencia que la entrada de Cr^{3+} substituyendo a Al^{3+} en huecos octaédricos, produce sobre la banda de 1090 cm^{-1} . En la figura 2 se comparan los espectros I.R. correspondientes al zafiro sintético (muestra S-2, dopado con Fe y Ti) y el rubí sintético (muestra S-1, dopado con Cr). De su estudio, es posible deducir la perfecta concordancia tanto en cuanto a intensidad relativa como en frecuencias de los modos vibracionales en la zona de bajas longitudes de onda; mientras que a diferencia de ellos, se observa en el caso del rubí una fuerte absorción a 1090 cm^{-1} . Debe tenerse en cuenta que es precisamente la incorporación de Cr^{3+} como dopante en un caso y de Fe^{3+} / Ti^{3+} en otro, la principal diferencia entre rubí y zafiro sintéticos, y que en consecuencia, este aumento de intensidad debe estar condicionado por la modificación que sobre los modos vibracionales provoca la entrada de Cr^{3+} como dopante en la red.

c) Zona de altas frecuencias por encima de 1200 cm^{-1} . Zona de baja resolución y en la que tan sólo en el caso de zafiros naturales (mues-

tras C-3 y C-4) se observa la aparición de modos vibracionales a 1980 y 2130 cm^{-1} (Fig. 4) que pueden asignarse a bandas de absorción de grupos OH (δ -OH bending). Las frecuencias vibracionales correspondientes a bandas de oscilación de grupos OH (ν -OH stretching) aparecen en el espectro de las muestras en estudio en la región comprendida entre 2800 y 3200 cm^{-1} , como una banda ancha de baja resolución en la mayor parte de los casos y no-simétrica; a excepción de la muestra C-2 (rubí natural) caracterizada por la no presencia de bandas en esta zona (Fig. 3) indicando con ello que no existen grupos OH alojados en el interior de su red; sólo es posible detectar grupos OH en superficie caracterizados por la presencia de bandas por encima de 3600 cm^{-1} .

4. Discusión de resultados y conclusiones

El diferente comportamiento frente a la irradiación-X de las muestras en estudio: aumento de intensidad de reflexiones utilizadas con el tiempo de exposición en los zafiros (S-2, C-2 y C-4) y no modificación en el caso del rubí (S-1, C-1 y C-2) puede correlacionarse empíricamente con el diferente contenido de impureza de las muestras: hierro y/o titanio. A este respecto, el aumento o disminución del contenido en hierro y/o titanio podría llevar implícito frente al proceso de irradiación un mayor o menor grado de distorsión de la simetría de los poliedros octaédricos en los que el hierro se coordina.

En base a estos resultados y de acuerdo con los objetivos planteados en la realización de este trabajo, se han registrado los espectros I.R. para cada una de las muestras de corindón en estudio después de haber sido sometidas durante tiempos diferentes a irradiación-X. Los espectros obtenidos para muestras naturales y sintéticas se resumen en las figuras 5 y 6. La primera de ellas incluye los resultados para las variedades caracterizadas como rubí (muestras S-1 sintético y C-1 natural); los espectros obtenidos para C-2 (4h) y C-2 (10h) son totalmente coincidentes con C-1(4h) y C-1(10h) respectivamente, de ahí que no se incluyan en la figura. Los espectros I.R. correspondientes a las restantes muestras de corindón en estudio, se resumen en la figura 6 (muestras S-2 zafiro sintético y C-4 zafiro natural); como en el caso anterior C-3(4h) y C-3(10h) coincide exactamente con los resultados de C-4(4h) y C-4(10h).

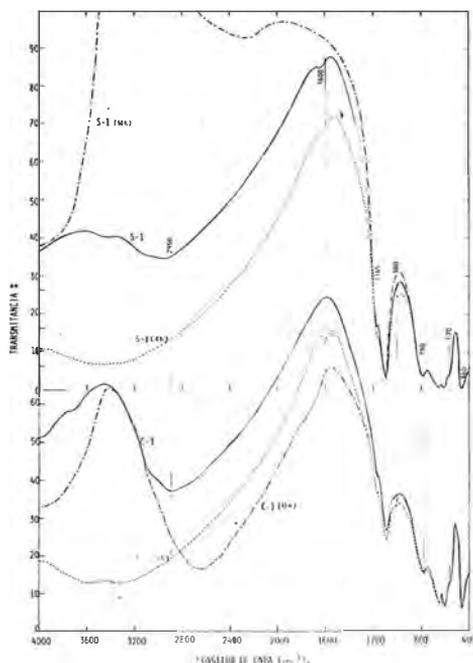


Fig. 5.— Espectros I.R. de rubí natural C-1 y sintético S-1 irradiados. Curvas S-1 y C-1; muestras no irradiadas; S-1 (4h) y C-1 (4h); muestras con 4 horas de irradiación; S-1 (10h) y C-1 (10h); muestras con 10 horas de irradiación.

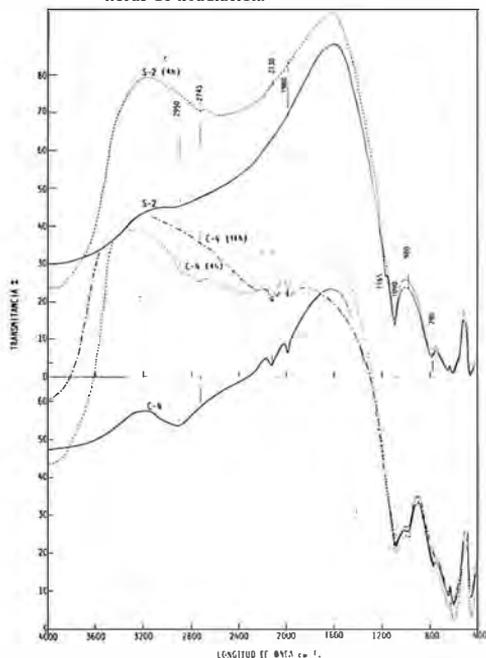


Fig. 6.— Espectros I.R. de zafiro natural C-4 y sintético S-2 irradiados. Curvas S-2 y C-4; muestras no irradiadas. C-4 (4h) y S-2 (4h) después de 4 horas de irradiación; C-4 (10h) después de 10 horas de irradiación.

Del estudio y comparación de estos espectros I.R. puede deducirse en función de la no-modificación (ni en frecuencias vibracionales ni en intensidad) de las bandas de absorción comprendidas entre 400 y 1200 cm^{-1} que no tienen lugar procesos de relajación en la red del corindón con la irradiación-X, que impliquen variación de las componentes vibracionales de traslación de la red; resultado que concuerda con el tratamiento teórico realizado IISHI (1978) sobre la dinámica de red de corindón. En este sentido, IISHI señala que solamente las vibraciones rotacionales de la red del corindón han de reflejar la inestabilidad de su estructura; y de tal manera, que todas las coordenadas internas del corindón sean insensibles a la aplicación de un stress.

En este orden de ideas y teniendo en cuenta los resultados obtenidos por difracción de R-X para el zafiro sintético, si bien podría aceptarse en este caso una modificación del hueco octaédrico ocupado por el $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ y/o $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ en función de la exposición a la radiación, ésta no parece afectar en ningún caso a la simetría real del mismo, manteniendo en consecuencia a pesar de la posible deformación las mismas frecuencias vibracionales deducibles en base a criterios de simetría de hueco (site position - factor group).

Por otra parte, son los modos vibracionales asignados como $(\text{Al}^{3+}-\text{X})-\text{OH}$ (donde $\text{X}=\text{Cr}^{3+}$, Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ti^{3+} y/o Ti^{4+}) bandas de oscilación (stretching mode) los únicos que resultan afectados por el proceso de exposición a la radiación X. Finalmente, y en base a la observación de las bandas en la zona de 3000 cm^{-1} (Figs. 5 y 6) es posible correlacionar la modificación de los modos vibracionales $(\text{Al}^{3+}-\text{X})-\text{OH}$ con el contenido en Cr^{3+} de la muestra irradiada. Si las muestras no contienen Cr^{3+} (caso de S-2, C-3 y C-4) estas bandas de absorción desaparecen rápidamente con la irradiación-X. Por el contrario, a medida que aumenta el contenido en Cr^{3+} de las mismas (caso de C-1, C-2 y sobre todo S-1) estas bandas no solamente aumentan en intensidad con la irradiación sino que además se producen desplazamientos hacia frecuencias menores. Los espectros correspondientes a muestras de rubí natural no presentan bandas de oscilación OH al cabo de 10 horas de irradiación, mientras que en el caso de la muestra sintética esta pérdida de grupos OH no se produce hasta que no se han superado las 15 horas de exposición a la radiación-X. Esta disminución de frecuencias de la banda de absor-

ción a 3000 cm^{-1} como consecuencia de la irradiación en el caso del rubí sintético, podría ser el resultado de la relajación de interacciones por puentes de hidrógeno y de la coordinación de moléculas de agua por el catión (Cr^{3+}).

Finalmente, y de acuerdo con los resultados obtenidos para muestras sin irradiar (figuras 3 y 4) la banda de 980 cm^{-1} encontrada en muestras

naturales caracterizadas como zafiros depende de la presencia de Fe^{2+} y/o Fe^{3+} y Ti^{3+} y/o Ti^{4+} substituyendo al Al^{3+} en huecos aproximadamente octaédricos; mientras que por el contrario, el aumento de intensidad relativa de la banda de absorción a 1090 cm^{-1} puede correlacionarse empíricamente con el contenido en Cr^{3+} de las muestras.

BIBLIOGRAFIA

- Bhagavantam, S. and Venkatarayudu, T. (1939); *Raman effect in relation to crystal structure*. Proc. Indian Acad. Sci., 9, 224-258.
- Bramley, R. and McCool, M.B. (1976). *EPR of Fe^{3+} pairs in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$* . J. Phys. C: Solid State Phys., 9, 1793-1807.
- Faye, G.H. (1971), *On the optical spectra of di- a trivalent iron in corundum: a discussion*. Am. Mineral. 56, 344-348.
- Ferguson, J. and Fielding, P.E. (1971). *Origin of the colours of yellow, green and blue sapphires*. Chem. Phys. Lett., 10, 262-265.
- Ferguson, J. and Fielding, P.E. (1972). *The origins of the colours of natural yellow, blue and green sapphires*. Aust. J. Chem., 25, 1371-1385.
- Gervais, F. and Piriou, B. (1974). *Unharmonicity in several-polar-mode crystals: adjusting phonon self-energy of L_o and TO modes in Al_2O_3 , TiO_2 to fit infrared reflectivity*. J. Phys. C7, 2374-2385.
- Gervais, F.; Billard, D. and Piriou, B. (1975). *High temperature phonon self-energy: an application to infrared spectra of corundum Al_2O_3* . Rev. Hautes Temp. Refract., 12, 58-62.
- Gieske, J.H. and Barsch, G.R. (1968). *Pressure dependence of the elastic constants of single crystalline aluminium oxide*. Phys. Status Solid. 29, 121-131.
- Iishi, K. (1978). *Lattice dynamics of corundum*. Phys. Chem. Minerals., 3, 1-10.
- Krebs, J.J. and Maisch, W.G. (1971). *Exchange effects in the optical absorption spectrum of Fe^{3+} in Al_2O_3* . Phys. Rev., B., Solid State 4(3), 757-769.
- Lehmann, G. and Harder, H. (1970). *Optical spectra of di- and trivalent iron in corundum*. Amer. Mineral., 55, 98-105.
- Nassau, K. (1978). *The origin of color in minerals*. American Mineralogist, 63, 219-229.
- Newnham, R.E. and De Haan, Y.M. (1962). *Refinement of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 structures*. Z. Kristallogr., 117, 235-237.
- Nikolskaya, L.V.; Terekhova, V.M. and Samoilovich, M.I. (1978), *On the origin of natural sapphire colour*. Phys. Chem. Minerals., 3, 213-224.
- Pauling, L. and Hendricks, S.D. (1925). *The crystal structure of hematite and corundum*. J. Am. Chem. Soc., 47, 781-790.
- Povarennikh, A.S. (1966). *Crystal classification of mineral species*. Ed. Naukova dumka: Kiev, 72-80.
- Serna, C.J.; Rendon, J.L. and Iglesias, J.E. (1982). *Infrared surface modes in corundum-type microcrystalline oxides*. Spectrochim. Acta, 38 A, 797-802.
- Shimanouchi, T. (1963). *Force constants of small molecule*. Pure Appl. Chem., 7, 131-145.
- Wyckoff, R.W.G. (1964). *Crystal structure*. Ed. John Wiley and Sons: New York, Vol. 2, 6-8.

LUMINISCENCIA FOTOESTIMULADA DEL Mn^{2+} EN RODOCROSITA

T. Calderón (1), R. Coy-Yll (2)

(1) Sección de Geología de la Rábida. Universidad de Sevilla.

(2) Departamento Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040 Madrid.

ABSTRACT.— Luminescence spectrum (excitation and emission), at LNT, of rhodochrosite ($MnCO_3$) are investigated in this study. It is suggested that band structures observed at (21507, 22027, 22322 cm^{-1}) and (25447, 25842 cm^{-1}) can be related with splitting of Mn^{2+} levels in a trigonal crystal field.

Key Words: luminescence, carbonate minerals.

RESUMEN.— En este trabajo se estudia el espectro de luminiscencia (excitación y emisión), a temperatura del Nitrógeno Líquido, de la rodocrosita ($MnCO_3$). Se sugiere que la estructura de bandas observada a 21507, 22027, 22322 cm^{-1} y 25447, 25842 cm^{-1} , pueda estar relacionada con desdoblamientos de niveles debidos a la influencia de un campo cristalino de simetría trigonal.

Palabras clave: luminiscencia, carbonatos.

Introducción

La rodocrosita es el carbonato rico en manganeso cuyo G.E.S. viene dado por $R \bar{3}2/c$ (Ehenberger y col., 1983). En su estructura los iones Mn^{2+} y CO_3^{2-} están contenidos en planos alternativos y perpendiculares al eje cristalográfico c , de tal forma que si designamos por A y B, los planos conteniendo iones CO_3^{2-} , y por X e Y, los planos que contienen iones Mn^{2+} , la estructura de la rodocrosita puede ser definida como el resultado de una secuencia AXBY (Kikuchi y col., 1963; Reeder, 1983), en la que el manganeso ocuparía huecos X_1 e Y_1 , no equi-

valentes, en coordinación octaédrica distorsionada.

Estudios previos sobre la luminiscencia del manganeso han permitido caracterizar la emisión de este ion y asignarla a la transición que tiene lugar entre niveles ${}^4G(T_g) \rightarrow {}^6S$. Esta observación, a su vez, ha conducido al establecimiento del parámetro Dq (Fuerza de Campo Cristalino) para el nivel fundamental en la emisión mencionada. En cualquier caso y en función de la variación de Dq , la emisión del Mn^{2+} en carbonatos se presenta en un amplio intervalo desde 580 a 700 nm (Aguilar y col., 1983). Medlin (1963) estudia el espectro de absorción de la rodocrosita y asigna las transiciones observadas a tránsitos de niveles del ión Mn^{2+} supuesta una simetría de campo cúbico. No obstante sugiere que un campo de simetría trigonal podría producir efectos significativos en un desdoblamiento de niveles ${}^4G(T_g)$ y ${}^4G(E_g)$, degenerados en un campo cúbico. Consta asimismo evidencias de alguna estructura de banda para las transiciones ${}^6S \rightarrow {}^4D(T_g)$ y ${}^6S \rightarrow {}^4D(E_g)$ que no puede situar en el espectro obtenido por su complejidad y baja intensidad, aunque las mismas ya habían sido obtenidas por Pappalardo (1959) para el $MnCl_2$ y $MnBr$.

Gies (1975) detecta emisiones a 325, 420 y 620 nm para muestras de calcita ricas en Mn^{2+} y Pb^{2+} , para longitudes de onda de excitación de 253 nm. Estudios posteriores de Lapraz y col. (1976), permiten asignar la emisión de 325 nm a

transiciones $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ del Pb^{2+} y la emisión a 620 nm se atribuye a excitación indirecta del Pb^{2+} al Mn^{2+} por un proceso de transferencia. Los estudios de Gies (1975) en rodocrosita son un tanto confusos toda vez que excita todos los carbonatos con la misma longitud de onda (253 nm) con lo cual el espectro de excitación no puede ser característico de ninguna impureza y menos del Mn^{2+} que no presenta ninguna banda de absorción en esa zona.

Goroberts y col. (1979), estudian la luminiscencia fotoestimulada del ion Mn^{2+} en rodocrosita suponiendo, por los resultados obtenidos, que el mismo se encuentra en un campo de simetría cúbico para el cual se supone que los niveles $^4G(A_{1g})$ y $^4G(E_g)$ se encuentran degenerados. Este planteamiento supone, al menos, una contradicción con los resultados experimentales de Medlin (1963) para rodocrosita y Aguilar y col. (1982) en calcitas con gran contenido en impurezas de manganeso. Este último autor observa niveles energéticos perfectamente desdoblados correspondientes a transiciones $^4G(A_{1g}) \rightarrow ^6S$ y $^4G(E_g) \rightarrow ^6S$, así como bandas de excitación a 245, 285 y 313 nm, que corresponden a transiciones $4f \rightarrow 5d$, del Ce^{3+} , el cual por un proceso de transferencia puede emitir en la zona naranja del espectro.

El objetivo del presente trabajo se centra en el estudio y caracterización del espectro de excitación y emisión del manganeso en rodocrosita, a temperatura del Nitrógeno Líquido (NL), para el cual se supone que la presencia de un campo de simetría trigonal debe traducirse en diferencias notables, al menos en excitación, no necesariamente idénticas al efecto producido por un campo de simetría cúbico.

Experimental

Las muestras de rodocrosita objeto de estudio fueron caracterizadas por A. A. (Tabla I) y difracción de rayos X (método de polvo).

Los espectros de luminiscencia fotoestimulada (excitación y emisión), a temperatura de Nitrógeno Líquido (NL), se llevaron a cabo en un espectrofluorímetro Jobin Yvon, JY 305, conectado a un computador. Para las medidas a NL, se acopló un criostato con sistema de vacío incorporado.

Resultados y discusión

Los resultados se muestran en la Tabla II. El

TABLA I Análisis porcentual de la rodocrosita

MnO	57,20	
CaO	4,1	
MgO	0,1	
PbO	0,21	
FeO	Trz.	
CO ₂	39,38	
Nº. de iones en base a 6 Oxígenos.		
Mn	1,84	
Ca	0,16	
Mg	0,005	2,00
Pb	0,002	
C	1,99	

espectro de excitación obtenido coincide, en gran parte, con aquéllos de Medlin (1963) y Goroberts y col. (1978), lo que permite asignar algunas transiciones observadas (Fig. 1). Sin embargo, un estudio más detallado del mismo nos descubre, por ejemplo, que las transiciones asignadas a $^6S \rightarrow ^4G(A_{1g}, E_g)$, no se encuentran degeneradas, tal y como sugería Goroberts y col. (1978), para este compuesto. Se han detectado bandas a 24512, 25447 y 25842 cm^{-1} ; la primera de ellas próxima a valores asignados a tránsitos $^6S \rightarrow ^4G(A_{1g})$, siendo la más intensa e independiente de la temperatura, y las dos restantes cercanas a niveles $^4G(E_g)$, que pudieran estar relacionados con la existencia de sitios no equivalentes (X_i, Y_i) en la estructura, para el ion manganeso o bien con un desdoblamiento de niveles $^4G(E_g)$ producido por un campo cristalino de simetría trigonal. Cualquiera de las posibilidades, o ambas a la vez, merecen tomarse en consideración. Este parece ser el caso de los niveles T_{2g} , donde sobre la banda de absorción única citada en la bibliografía, se ha detectado un triplete a 21507, 22027 y 22323 cm^{-1} . Este resultado obtenido vendría a confirmar la hipótesis de Medlin (1963) y Pappalardo

TABLA II. Posición de las bandas de excitación y emisión para distintos carbonatos ricos en manganeso.

Niveles de Energía		Mn CO ₃ Absorción (Medlin)		Ca CO ₃ Excitación (Aguilar y Col.)	Mn CO ₃ Excitación (Goroberts y Col)	Mn CO ₃ Excitación (Presente trabajo)	Emisión λ(nm)
ión Libre	Simetría Cúbica	λ, nm	(cm ⁻¹)	∇ (cm ⁻¹)	∇ (cm ⁻¹)	∇ (cm ⁻¹)	
4G	T _{1g}	549,5	18200	19013	17540	17858	680
	T _{2g}	444,5	22500	23421	21000	21507 22027 22323	680 680 680
	A _{1g}	406,5	24600	24512	23500	24512	680
	E _g	403,2	24800	24878		25447 25842	680 u
4D	T _{2g}	362	27600	27858	27020	27400	680
	E _g	342	29200		28570	28988	680
4P	T _{1g}	316	31900	31952	-	31749	680
		-	-	35091	-	35717	
4F	A _{2g}	-	-	40820	-	-	
DQ(cm-1) 1100				1000-1100	880	862	

(1959) acerca de la influencia de un campo de simetría trigonal sobre los niveles de excitación ⁴G(T_{2g}) y ⁴G(A_{1g},E_g) del ion Mn²⁺.

Otro punto sugerido por Medlin (1963) en

relación con posibles desdoblamientos de niveles T_{1g}, no observada por nosotros en este trabajo, implicaría según este autor sensibles variaciones en la emisión característica del

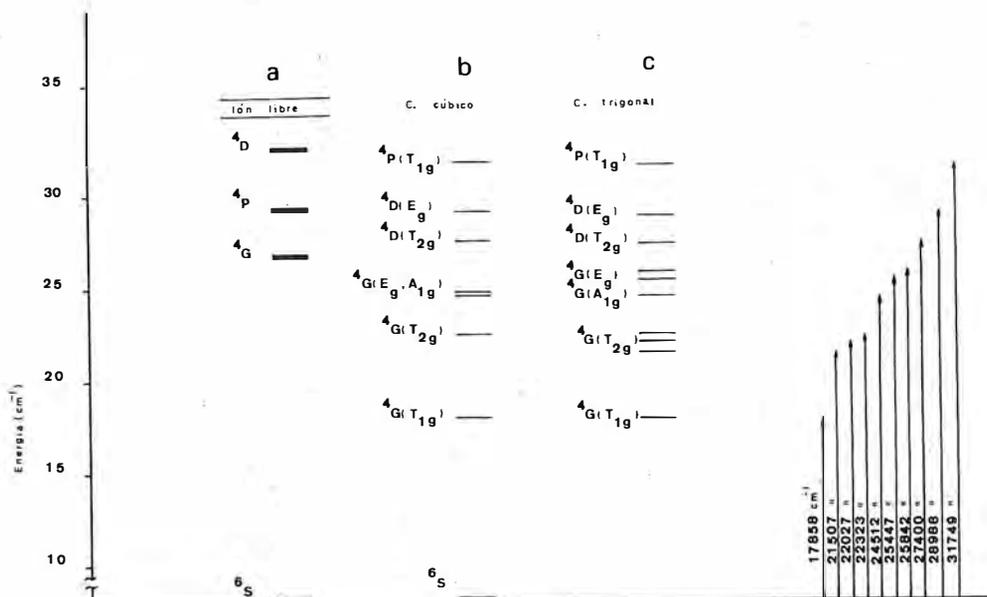


Fig. 1. Distribución de niveles para el Mn²⁺: a) Ion libre b) en campo cristalino de simetría cúbica. c) datos experimentales del presente trabajo, según un campo de simetría trigonal

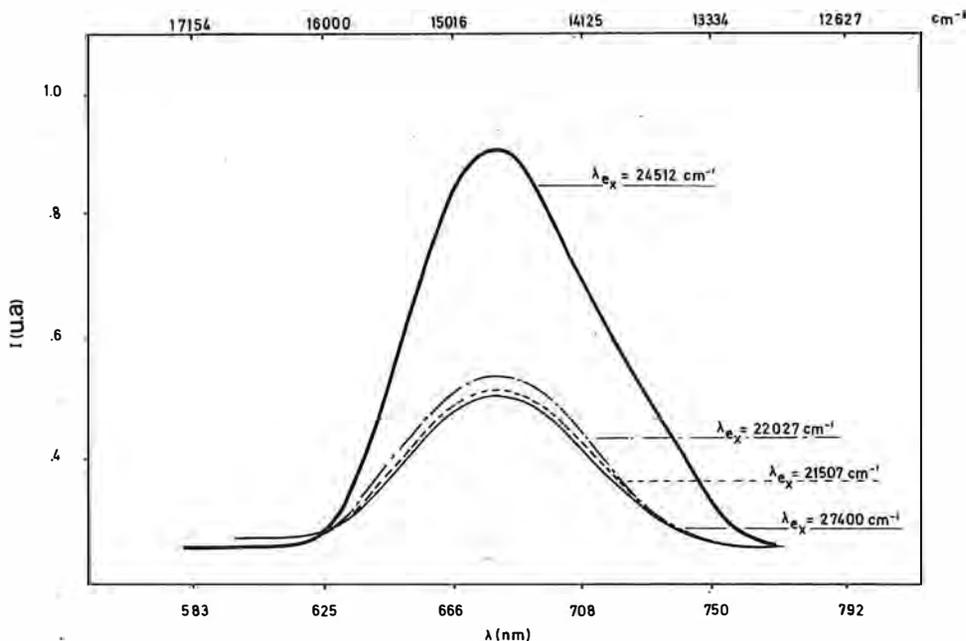


FIG. 2.-

Fig. 2. Espectro de emisión para alguna de las X_{ex} obtenidas

manganeso. En este punto conviene recordar que esto no tiene por que ocurrir forzosamente ya que no todos los niveles producidos por desdoblamiento tienen que dar lugar a procesos radiativos en su relajación. En relación con la banda de excitación a 17858 cm^{-1} , asignada a transiciones ${}^6S \rightarrow {}^4G(T_{1g})$, sobre la cual venimos discutiendo, hay que tener en cuenta que la misma coincide con un "armónico" de la correspondiente a 35717 cm^{-1} , asignada por Blasse y col. (1983) a transiciones $4f \rightarrow 5d$ de Ce^{3+} en calcitas ricas en Mn^{2+} . Esto haría que el solapamiento de ambas bandas, excitación de Mn^{2+} y Ce^{3+} , en la misma zona del espectro, diese como resultado una composición, sin estructura, de ambas. No obstante la comprobación de este punto, pasaría, a nuestro modo de ver, por el estudio de la luminiscencia a más baja temperatura (He), con objeto de eliminar, en lo posible, las vibraciones térmicas.

En relación con las bandas de excitación a 27400 , 28988 y 31749 cm^{-1} , no se observa, de acuerdo con las hipótesis de Sherman (1984), ningún desdoblamiento a NL; de acuerdo con esto, las mismas pueden asignarse a transiciones ${}^6S \rightarrow {}^4D(T_{2g})$, ${}^6S \rightarrow {}^4D(E_g)$ y ${}^6S \rightarrow {}^4P(T_{1g})$, respectivamente.

Para comprobar que cada una de las bandas

de excitación corresponden a transitos del ion Mn^{2+} , se ha excitado el CO_3Mn con cada una de las longitudes de onda del espectro de excitación (Fig. 1) y se detecta la emisión correspondiente (Fig. 2). En todos los casos aparece una banda a 680 nm , característica del tránsito ${}^4G(T_{1g}) \rightarrow {}^6S$, algunas de las cuales se presentan en la Fig. 2, excepto para $X_{ex} = 280\text{ nm}$ y $X_{ex} = 315\text{ nm}$. En este caso y como han puesto de manifiesto Blasse y col. (1983), dichas bandas excitarían al Ce^{3+} causando su relajación en la zona U. V. del espectro.

Conclusiones

1) El espectro de excitación obtenido para $X_{ex} = 680\text{ nm}$, a temperatura de Nitrógeno Líquido, muestra gran similitud con el correspondiente del Medlin (1963), lo que permite asignar la mayoría de las transiciones ópticas observadas entre el nivel fundamental 6S y los correspondientes excitados.

2) La estructura de bandas observada a 21507 , 22027 , 22323 cm^{-1} y a 25447 , 25842 cm^{-1} , no detectada anteriormente, sugiere la posibilidad de desdoblamiento de niveles ${}^4G(T_{2g})$ y ${}^4G(E_g)$, respectivamente, producido por un campo de simetría trigonal.

3) No se han obtenido evidencias de estructura de bandas, correspondiente a desdoblamientos de niveles T_{1g} , probablemente por la existencia de un armónico, unido a efectos vibracionales de temperatura.

4) La emisión observada para cada una de las longitudes de onda de excitación obtenida, característica del Mn^{2+} , es siempre de 680 nm, asignada a transiciones ${}^4G(T_{1g}) \rightarrow {}^6S$.

5) Las excitaciones a 35717 y 31749 cm^{-1} , pueden estar relacionadas con transiciones $4f \rightarrow 5d$ de Ce^{3+} , ya que no presentan emisión característica del Mn^{2+} .

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado gracias a una subvención de la C.A.I.C.Y.T. n° 1808/83.

BIBLIOGRAFIA

- Aguilar, M.; Osendi, M. I. (1982). *Fluorescence of Mn^{2+} in $CaCO_3$* . J. Luminescence., 27, 365-377.
- Blasse, G.; Aguilar, M. (1983). *Luminescence of natural calcites*. J. Luminescence., 30, 184-188.
- Effenberger, H.; Mereiter, K.; Zeeman, J. (1981). *Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithsonite and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates*. Zeits. Kristallographie., 156, 233-243.
- Gies, H. (1976). *On the relationship between photoluminescence and chemical composition of natural carbonates*. N. Jb. Miner. Abh., 127, 1-46.
- Goroberts, E. S.; Gaft, M. I.; Laverova, V. L. (1978). *Photoluminescence of manganese minerals*. Zh. Prikl. Spektrosk. (USSR)., 28, 1100-1102.
- Kikuchi, Ch.; Matarrese, L. M. (1960). *Paramagnetic -Resonance Absorption of ions with Spin 5/2: Mn^{2+} in calcite*. Journ. Chem. Phys., 33, 2, 601-606.
- Lapraz, D.; Iacconi, P. (1976). *On some luminescent and optical properties of synthetic calcite-single crystals*. Phys. Stat. Sol. (a)., 36, 603-616.
- Medlin, W. L. (1963). *Emission centers in thermoluminescent calcite, dolomite, magnesite, aragonite and anhydrite*. Journ. Opt. Soc. america., 53, 1276-1285.
- Medlin, W.L. (1968). *The nature of traps and emission centers in thermoluminescent rock materials, in Thermoluminescence of Geological Materials*. pg. 193-233. Ed. by McDougall, D. J.
- Pappalardo, R. (1959). *Emissions centers in halide crystals*. J. Chem. Phys., 31, 1050-1059.
- Reeder, R. J. (1983). *Structure refinements of some thermally disordered dolomite*. Amer. Mineral., 68, 769-776.
- Sherman, D. M. (1984). *The electronic structures of manganese oxide minerals*. Amer. Mineral., 69, 788-799.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985"

RELACIONES ESTRUCTURALES ENTRE FIGURAS DE CORROSION Y COMPOSICION EN MICAS

R. Vigil, J. A. Medina y M. Morante

Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias.
Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid

ABSTRACT.— The etch pits that appear by hydrofluoric acid treatment in different dioctahedral and trioctahedral micas are studied in this work.

The morphology of the etch pits is related to the elemental occupation of the octahedral sheet and to the deformation of the SiO_4 rings in the tetrahedral sheet.

In trioctahedral micas it is possible to find a relation between the high Fe^{2+} content and the hexagonal morphology of the etch pits. On the other hand, the greater Mg content (as in phlogopites) is related to a ditrigonal morphology of the pits, that arrive to triangular forms.

In dioctahedral micas the existence of vacant positions in the octahedral sheet and the greater electric charge of the cations make their bonds with the oxygens and the OH ions are stronger, bringing in a bigger deformation of the coordination polyhedra of the octahedral cations, and consequently a strong deformation of the tetrahedral sheet. The morphology of the etch pit changes drastically, related to the trioctahedral ones, they present rhombic or rhomboidal forms, apparently distant of the sheet symmetry but that are related with the distribution of vacants in the octahedral sheet.

Key words: micas, structure, etch pits, composition.

RESUMEN.— Se estudian en este trabajo las figuras de corrosión que aparecen, como consecuencia del tratamiento con ácido fluorhídrico, sobre distintas micas dioctaédricas y trioctaédricas.

Se relaciona la morfología de las huellas de corrosión con la ocupación elemental de la capa octaédrica y con la deformación de los anillos de tetraedros SiO_4 en la capa tetraédrica.

En las micas trioctaédricas se puede establecer que un alto contenido en Fe^{2+} está relacionado con una morfología exagonal de las huellas de corrosión. Por el contrario, el alto contenido en Mg^{2+} (como es el caso de las Flogopitas) se traduce en una morfología ditrigonal de las huellas, que llega a ser triangular.

En las micas dioctaédricas la existencia de vacantes en la capa octaédrica y la mayor carga de los cationes hace que los enlaces de éstos con los oxígenos y los iones OH sean más fuertes, produciéndose una mayor deformación de los poliedros de coordinación de los cationes octaédricos que lleva consigo una fuerte deformación de la capa tetraédrica. La morfología de las huellas de corrosión cambia drásticamente en relación con las trioctaédricas, presentan formas rómbicas o romboidales, aparentemente alejadas de la simetría de la capa, pero que tienen su relación con la distribución de vacantes en la capa octaédrica.

Palabras clave: micas, estructura, figuras de corrosión, composición.

Introducción

Se estudian en este trabajo las figuras de corrosión que aparecen, como consecuencia del tratamiento con fluorhídrico, sobre distintas micas dioctaédricas y trioctaédricas de origen diverso.

Se relaciona la morfología de las huellas de corrosión con la estructura, con la deformación de los anillos de tetraedros de SiO_4 en las capas tetraédricas y con la ocupación elemental de la

capa octaédrica.

Análisis Químico.— Se han analizado las diferentes muestras por el sistema EDAX y por medio de espectroscopía de absorción atómica.

Se utilizó en los análisis EDAX una aceleración del cañón electrónico de 25 Kv; y un spot de 1250 Å. El número de cuentas por segundo se ajustó a 7.000 de máximo y el tiempo de grabación del espectro fue de 100 segundos para cada muestra.

Se realizaron entre 5 y 10 análisis de diversas zonas de cada muestra y los resultados que se dan son los valores medios.

El error relativo de esta técnica (Desprairies, 1983) es del 5% para los elementos cuyo contenido en peso sea mayor del 10%; para aquellos elementos cuyo contenido se encuentra entre el 10% y el 5% el error es del 10%. Finalmente el error es del 20% para aquellos elementos presentes en cantidades inferiores al 5%. Los resultados del análisis químico se dan en la Tabla I.

A partir de estos datos del análisis químico se han calculado las fórmulas estructurales según el método de M. D. Foster (1960) y se han recopilado en la misma tabla.

Es necesario hacer notar que tanto los análisis químicos como los difractogramas y las figuras de corrosión de la Biotita 3 corresponden a una Flogopita, sin embargo la designamos como Biotita respetando la denominación con que nos llegó dicha muestra.

Medida de ángulo α de rotación tetraédrica

Una porción de cada una de las muestras se pulverizó y se sometió a difracción de rayos-X, para identificarlas estructuralmente, y determinar el parámetro b .

Los valores del ángulo α de rotación tetraédrica se han obtenido aplicando la fórmula de Radoslovitch y Norrish, (1962). Esta fórmula da el valor del $\cos \alpha$ en función del parámetro "b" calculado y de la sustitución de Al/Si en la capa tetraédrica.

$$\cos \alpha = b/(9.051 + 0.254 N)$$

"N" es el número de átomos de aluminio en cuatro posiciones tetraédricas.

El parámetro "b" se ha calculado por lectura del máximo de intensidad de la línea de reflexión 060 en los diagramas de polvo introduciendo el cuarzo como patrón interno.

Los difractogramas se realizaron con radia-

ción K α del cobre, con filtro de Níquel, intensidad de 20 miliamperios y 40 Kv. de aceleración.

Los resultados obtenidos para las muestras estudiadas se dan en la tabla I. En ella se incluye la relación Fe/Mg para las micas trioctaédricas.

Corrosión.— Las figuras de corrosión sobre las diferentes muestras se obtuvieron sumergiendo laminillas recién exfoliadas de alrededor 2,5 cm² en una disolución acuosa de ácido fluorhídrico al 40% durante tiempos variables.

Se controlaron los tiempos de aparición y desarrollo de las figuras para que se pudieran observar en el SEM (Microscopio Electrónico de Barrido). El tiempo de tratamiento necesario es mucho más alto para las micas dioctaédricas que para las trioctaédricas, oscilando entre 8 y 24 horas para las primeras y entre 5 y 40 minutos para las segundas.

Después del tratamiento químico las muestras se lavaron con agua en ultrasonidos para eliminar los residuos de la corrosión.

Una vez limpias y secas se colocan sobre portamuestras de MEB y se metalizaron con oro para su estudio, lo que nos permite comparar la morfología y las diferencias entre las figuras de las distintas muestras.

Resultados y discusión

Los datos del Análisis Químico, relación Fe/Mg, parámetro b , ángulo de rotación tetraédrica y fórmulas estructurales se dan en la tabla I.

Wooster (1976) observa la influencia de la disposición atómica sobre la superficie corroída, la cual determina la morfología de las figuras de corrosión, y establece que las aristas de la huella son paralelas a cadenas atómicas de la estructura del cristal.

En la figura 1-a se muestra parcialmente la estructura de las micas proyectada sobre el plano (001) formado por los oxígenos basales de la capa tetraédrica superior. Sobre este plano se indican las posiciones de los iones octaédricos, de los oxígenos apicales de las capas tetraédricas superior e inferior y de los iones OH por encima y por debajo de la capa octaédrica. Cada catión octaédrico colocado en las posiciones M_1 y M_2 está enlazado con las capas inmediata superior e inferior por dos oxígenos de los tetraedros SiO₄ y un ion OH

TABLA I

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	Li ₂ O	F ⁻	Fe/Mg	b(Å)	α(°)
Moscovita 1	49,08	36,57	1,54	0,13	0,44	10,01	0,76	0,00	0,00	1,25	0,06	0,16	-	9,1326	10,29
Moscovita 2	46,27	35,32	0,85	0,00	0,87	10,50	1,80	3,60	0,00	0,78	0,01	0,00	-	9,1356	11,18
Moscovita 3	49,62	34,67	0,74	0,10	0,66	10,35	0,68	2,12	0,00	1,06	0,00	0,00	-	9,1248	10,13
Biotita 1	38,39	19,89	0,47	0,17	0,15	7,84	0,04	0,02	0,30	27,98	0,87	3,88	30,60	9,2232	9,77
Biotita 2	39,44	16,23	10,19	0,16	0,14	7,66	0,00	0,03	0,27	25,70	0,18	0,00	1,26	9,2208	10,20
Biotita 3	43,11	17,56	24,86	1,12	0,60	7,89	2,24	0,05	0,01	2,46	0,03	0,07	0,05	9,2124	9,76
Flogopita 1	43,65	20,16	23,55	0,00	0,17	6,36	0,62	0,00	0,00	4,24	0,00	1,25	0,09	9,2316	8,88
Flogopita 2	44,21	19,88	23,68	0,00	0,22	7,14	0,33	0,00	0,00	3,44	0,00	1,10	0,07	9,2316	8,46

FORMULAS ESTRUCTURALES

Moscovita 1	$(K_{0,80}Na_{0,05}Ca_{0,01})(Al_{1,80}Mg_{0,14}Ti_{0,04}Fe_{0,06}Li_{0,02})(Si_{3,09}Al_{0,91})O_{10}(OH,F)_2$
Moscovita 2	$(K_{0,86}Na_{0,11})(Al_{1,63}Mg_{0,08}Ti_{0,09}Cr_{0,18}Fe_{0,04})(Si_{2,97}Al_{1,03})O_{10}(OH,F)_2$
Moscovita 3	$(K_{0,84}Na_{0,08}Ca_{0,01})(Al_{1,72}Mg_{0,07}Ti_{0,03}Cr_{0,11}Fe_{0,05})(Si_{3,14}Al_{0,86})O_{10}(OH,F)_2$
Biotita 1	$(K_{0,73}Na_{0,02}Ca_{0,01})(Al_{1,09}Mg_{0,05}Mn_{0,02}Fe_{1,53}Li_{0,25})(Si_{2,79}Al_{1,21})O_{10}(OH,F)_2$
Biotita 2	$(K_{0,68}Na_{0,02}Ca_{0,01})(Al_{1,08}Mg_{1,07}Mn_{0,02}Fe_{1,35}Li_{0,05})(Si_{2,75}Al_{1,25})O_{10}(OH,F)_2$
Biotita 3	$(K_{0,66}Na_{0,08}Ca_{0,08})(Al_{1,19}Mg_{2,45}Ti_{0,11}Fe_{0,12}Li_{0,01})(Si_{2,83}Al_{1,17})O_{10}(OH,F)_2$
Flogopita 1	$(K_{0,53}Na_{0,02})(Al_{1,40}Mg_{2,31}Ti_{0,03}Fe_{0,21})(Si_{2,85}Al_{1,15})O_{10}(OH,F)_2$
Flogopita 2	$(K_{0,60}Na_{0,03})(Al_{1,04}Mg_{2,32}Ti_{0,02}Fe_{0,17})(Si_{2,89}Al_{1,11})O_{10}(OH,F)_2$

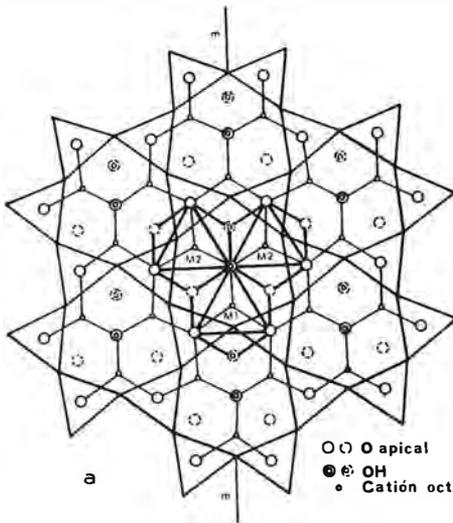
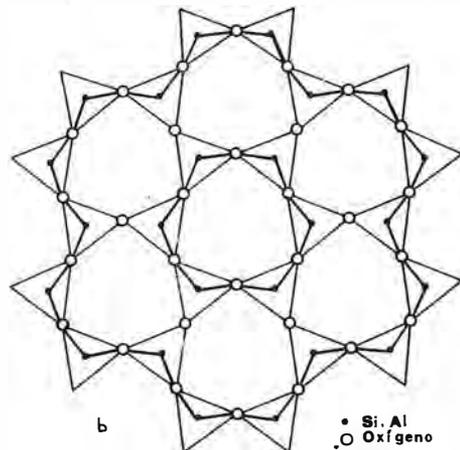


Fig. 1-a. Proyección sobre el plano (001) de la estructura de las micas trioctaédricas.

localizado en el centro del anillo exagonal de los oxígenos apicales. No obstante, hay que destacar que tanto los iones OH como los oxígenos por encima y por debajo del plano de iones octaédricos no están superpuestos, lo que origina como consecuencia, que el poliedro de coordinación sea un octaedro deformado.

Debido al necesario ajuste de las capas tetraédricas sobre la octaédrica se produce un



1-b. Desarrollo sobre la estructura de una huella de corrosión ditrigonal.

desplazamiento de 3 de los oxígenos basales de los tetraedros SiO₄ hacia las posiciones de los cationes octaédricos cambiando la simetría de la capa de exagonal a ditrigonal, como resultado de la rotación tetraédrica, medida por el ángulo α que depende de la ocupación de la capa octaédrica y de la sustitución de Si por Al en las tetraédricas.

Teóricamente las posiciones M₁ y M₂ en las

micas trioctaédricas están ocupadas por tres cationes divalentes, mientras que en las dioctaédricas las dos posiciones M_2 (Fig. 2-a) están ocupadas por cationes trivalentes, quedando un hueco octaédrico o una posición vacante.

Tanto en unas como en otras, cuando se someten a la acción del ácido fluorhídrico, la corrosión se manifiesta por la ruptura de enlaces de los distintos cationes con el oxígeno y con los iones OH.

Lógicamente la corrosión comienza rompiendo los enlaces más débiles en la estructura.

Se deduce de la Cristalografía y según Thompson (1981) que el orden de energías de enlace con el oxígeno de los principales elementos en la estructura de la mica es:



Por esta razón, los primeros enlaces que se rompen por el ataque químico son los que unen a los cationes octaédricos Fe^{2+} y Mg^{2+} a los oxígenos y a los iones OH en las micas trioctaédricas, mientras en las dioctaédricas es el Al octaédrico el que es atacado en primer lugar.

Desarrollo de las figuras de corrosión

Micas Trioctaédricas.— La desaparición de los cationes octaédricos Fe y Mg (en forma de fluoruros) en estas micas crea una huella marcadamente ditrigonal, bordeada por las cadenas Si-O-Si-O cuyos enlaces son las más fuertes de la estructura (Fig. 1b)

Posteriormente, el ácido fluorhídrico ataca al

Si de los tetraédros SiO_4 ya descompensados, así como a los cationes octaédricos que rodean a la primera huella. La eliminación de estos cationes octaédricos se producen de la misma forma en que se describió anteriormente, creándose de nuevo una huella ditrigonal bordeada por las cadenas Si-O-Si-O.

En este tipo de micas la forma de la huella de corrosión está ligada a la relación Fe/Mg en la capa octaédrica según se demostró en un trabajo anterior que actualmente está en prensa. (Medina et al, 1985).

Teniendo en cuenta la Tabla I la relación Fe/Mg, en estas micas, se constata que la Biotita 1 con alto contenido en Fe y muy bajo en Mg, presenta figuras de corrosión prácticamente exagonales (Fig. 3-a). A medida que la citada relación Fe/Mg disminuye, como ocurre en las Biotitas 2 y 3, la forma de las figuras de corrosión se va haciendo cada vez más trigonal (Fig. 3-b y 3-c), hasta llegar al límite de las flogopitas en las que la ocupación octaédrica es fundamentalmente Mg; la relación Fe/Mg es muy baja, 0.09 y 0.07, para las flogopitas 1 y 2 respectivamente, y la forma de la figura es totalmente triangular. (Fig. 3-d).

En las micas trioctaédricas el ángulo α de rotación tetraédrica influye o modifica los ángulos internos que forman las aristas que bordean las huellas de corrosión.

En las diferentes muestras de biotitas estudiadas, se observan junto con las formas exagonales o ditrigonales predominantes otras hue-

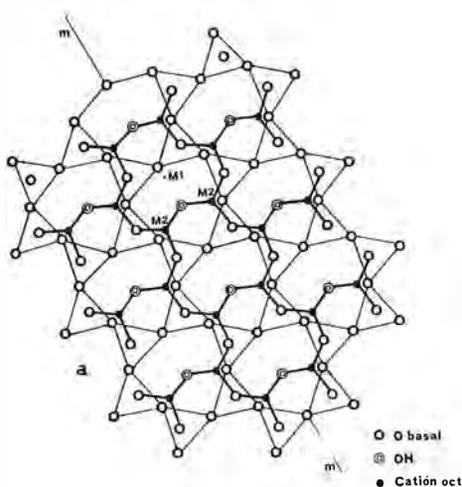
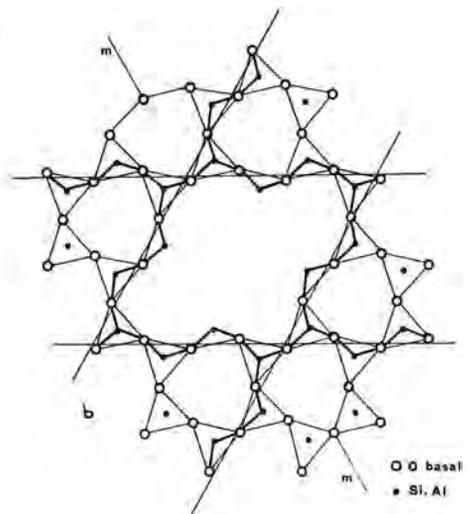


Fig. 2-a. Proyección sobre el plano (001) de la estructura de las micas dioctaédricas.



2-b. Desarrollo sobre la estructura de una huella de corrosión rómbica.

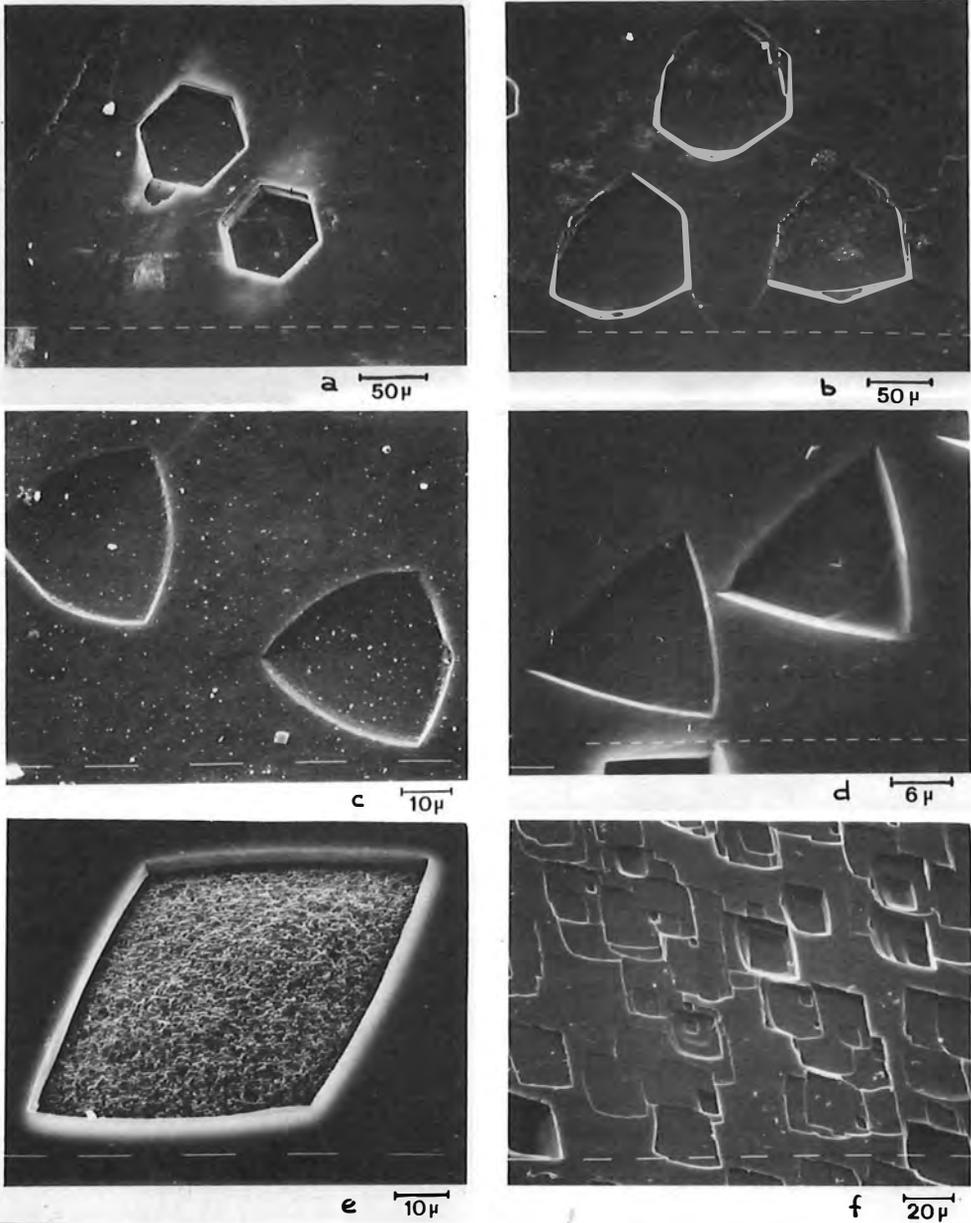


Fig. 3.a Huellas de corrosión de forma exagonal en Biotita 1.2500 x. 3.b— Huellas de corrosión ditrigonal en Biotita 2.500. 3.c— Huellas de corrosión trigonales en la Biotita 3.320 x. 3.d— Huellas de corrosión de forma triangular en Flogopita 1.2500 x. 3.e— Huellas de corrosión rómbica en Moscovita 1. 1.250. x. 3.f— Huellas de corrosión rómbica en Moscovita 2. (Fuchsite). 640 x.

llas con morfología diferente. También en las flogopitas aparece este fenómeno; junto a las formas triangulares dominantes aparecen figuras exagonales con relativa abundancia.

Este fenómeno nos lleva a pensar que está relacionado con la distribución del Fe y del Mg en microdominios, relacionados respectivamente con iones OH y con iones F. (Sanz y Stone, 10979, 1983a y 1983b).

Micas dioctaédricas.— En estas micas la ocupación ideal de la capa octaédrica se realiza por medio de dos iones Al^{3+} quedando una posición vacante, la M_1 , (Fig. 2-a) lo que produce una mayor deformación en la estructura. Los enlaces del Al^{3+} con los oxígenos y los iones OH tienen una mayor energía y hacen que la superficie de oxígenos basales no sea totalmente plana sino que presenta una cierta ondulación;

además los iones OH se desvían de la posición central del anillo de tetraedros SiO_4 hacia los cationes octaédricos.

Cuando se produce el ataque del ácido fluorhídrico los enlaces del Al octaédrico con los oxígenos y los iones OH son los que primero se rompen, eliminándose el Aluminio en forma de fluoruro.

Esta corrosión descompensa a los tetraedros de SiO_4 a los que estaba enlazado el aluminio produciéndose entonces el ataque del Si por el ácido fluorhídrico.

La progresión de la corrosión en las sucesivas celdillas que rodean a la primitiva hace que la huella que se forma esté bordeada por cadenas Si-O-Si-O que siguen las direcciones señaladas en la figura 2-b. Ambas direcciones discurren paralelas a la alineación de posiciones octaédricas vacantes en la estructura y bordean un hueco con marcado carácter rómbico o romboidal, situándose la traza del plano de simetría según la diagonal menor del rombo.

En este tipo de micas la ocupación de la capa octaédrica se realiza fundamentalmente por Al^{3+} , el contenido en Fe y Mg es muy bajo por lo que su importancia en la forma de la figura de corrosión es relativamente pequeña.

Las figuras que se obtienen son de tipo rómbico o romboidal (Figs. 3-e y 3-f) que corresponden con el hueco que se había señalado anteriormente en la proyección de la estructu-

ra. (Fig. 2-b).

El ángulo α de rotación tetraédrica está entre 10° y 11° y su influencia en la figura de corrosión consiste en la modificación de los valores de los ángulos internos que forman las aristas del rombo, que se apartan de los valores de 60° y 120° que tendrían si no hubiese distorsión. Los valores medios en las figuras oscilan alrededor de los 69° y 111° para los ángulos agudo y obtuso respectivamente.

Conclusiones

– La forma de las figuras de corrosión en las micas revela la simetría del plano de exfoliación (001) y en parte la simetría total del cristal.

– En las micas trioctaédricas las figuras de corrosión presentan formas cuya simetría varía desde exagonal hasta trigonal y depende del contenido en Fe y Mg en la capa octaédrica, siendo tanto más exagonal cuanto mayor es la relación Fe/Mg y más trigonales cuanto menor es esta relación.

– En las micas dioctaédricas la forma de la figura de corrosión es rómbica, revelando así mismo la simetría del plano de exfoliación y la distorsión de los ángulos internos, relacionados con el ángulo α de rotación tetraédrica; la traza del plano de simetría del cristal sigue la dirección de la diagonal menor del rombo.

BIBLIOGRAFIA

- Desprairies A. (1983). Relation entre le parametre b des smectites et leur conteneue en fer et magnesium. Application a l'etude des sediments. *Clay Miner.* 18, 165-175.
- Foster, M. D. (1960). *Interpretation of the composition of trioctahedral micas*. Prof. Pap. U. S. Geol. Surv. 354B, 11-48.
- Medina, J. A., Morante, M., Leguey, S. and Tornero, J. (1985). *Some observations on the relationship between etch-pit form and structure in Biotite*. *Clay Min.* 20, 263-271.
- Radoslovitch, E. W. and Norrish, K. (1962). *The cell dimensions and symmetry of Layer lattice silicates. I. Some structural considerations*. *Am. Miner.* 47, 599-616.
- Sanz, J. and Stone, W. E. E. (1979). *NMR study of micas: II. Distribution of Fe^{2+} , F and OH^- in the octahedral sheet of phlogopites*. *Am. Miner.* 64, 119-126.
- Sanz, J. and Stone, W. E. E. (1983a). *NMR study of minerals: III. The distribution of Mg^{2+} and Fe^{2+} around the OH groups in micas*. *J. Phys. C: Solid-State Phys.* 16, 1271-1281.
- Sanz, J. and Stone, W. E. E. (1983b). *NMR applied to minerals: IV. Local order in the octahedral sheet of micas: Fe-avoidance*. *Clay Miner.* 18, 177-186.
- Thompson, J. B. (1981). *Polytypism in complex crystals. Pp. 195-196 in: Structure and Bonding in Crystals. II (M.O. Keeffe and A. Navrotsky, editors)*. Academic Press, N. Y.
- Woster, W. A. (1976). *Etch figures and Crystal structures*. *Kristall und Technik* 11, 6, 615-623.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

ESTUDIO MORFOLOGICO DE MINERALES DE ARCILLA MEDIANTE TRATAMIENTO DE IMAGEN EN MICROSCOPIA DE BARRIDO

J. Soriano, C. Barba, M. del Campo

Laboratorio Central de Estructuras y Materiales MOPU
Alfonso XII, 3, 28014 Madrid.

ABSTRACT.— Over the past few years the scanning electron microscope has proved to be very useful in the study of clay minerals. Very often, it is not possible to extract all the information observed in the signal and present it on a single micrograph.

A derivate processing unit permits to overcome many of these difficulties and to extract additional information from the signal.

A series of micrographs show the original micrograph and the derivated micrograph respectively of some clay minerals.

Key words: scanning electron microscope, signal processing, clay minerals.

RESUMEN.— La microscopía electrónica de barrido es, en la actualidad, uno de los métodos más utilizados en el estudio de los minerales de arcilla. Sin embargo, el uso convencional de esta técnica oculta parte de la información que se encuentra en la señal procedente de la muestra.

El empleo de unidades que permiten derivar la señal obtenida así como mezclarla con la señal original, es, sin duda, y gracias a la información complementaria suministrada, de gran utilidad en el estudio de los minerales de arcilla y sus transformaciones.

El presente trabajo compara los resultados obtenidos por las imágenes normal y derivada de diferentes minerales de arcilla, procedentes de diversos tipos de rocas y ambientes de sedimentación.

Palabras clave: microscopía electrónica de barrido, análisis de imagen, minerales de arcilla.

1. Introducción

La actual crisis energética ha obligado a

incrementar notablemente los trabajos de investigación sobre materiales que, directa o indirectamente, pueden ser utilizados como materias primas.

En este sentido, los estudios sobre rocas detríticas han experimentado, en los últimos años, un gran avance debido a su incidencia en aspectos de geología aplicada, ya que estas rocas, debido a sus propiedades texturales, son susceptibles de encerrar yacimientos de gran interés económico (gas, petróleo, uranio, etc.). Por esta razón el estudio de la matriz arcillosa de este tipo de rocas ha cobrado una gran importancia ya que dicha matriz nos va a indicar cual ha sido la evolución de la roca a lo largo de su historia en relación con su comportamiento como roca almacén de fluidos.

Como es lógico, este tipo de investigación ha necesitado del empleo de nuevas técnicas de investigación, complementarias de las habituales en el estudio de las arcillas (difracción rayos X, A.T.D., etc.), siendo la microscopía electrónica de barrido la técnica que mejores resultados ha proporcionado.

Ahora bien, el uso convencional de la microscopía electrónica de barrido (M.E.B.) oculta parte de la información presente en la señal procedente de la muestra por lo que el uso de unidades que permitan derivar la señal obtenida, es sin duda, un gran avance en la investigación de los minerales de arcilla y de sus transformaciones.

El presente trabajo trata de comparar los

resultados obtenidos por las imágenes normal y derivada, en diferentes tipos de minerales de arcilla procedentes de diversos tipos de rocas y ambientes de sedimentación.

II. Fundamento teórico

Como es sabido, en ciertos casos, el tratamiento de la señal mediante procesadores, mejora notablemente, la información de las imágenes obtenidas mediante el empleo de la señal original.

Los procesadores de señal más utilizados en microscopía electrónica de barrido son los siguientes:

- 1) Inversión de contraste
- 2) Amplificación diferencial
- 3) Amplificación no lineal
- 4) Derivación de la señal
- 5) Mezcla de señales
- 6) Modulación en Y
- 7) Intensificación de contornos.

A continuación, y de manera sucinta, pasaremos a comentar las características de cada uno de estos tratamientos.

2.1. Inversión de contraste

En este caso el microprocesador resta la señal original del valor máximo del nivel de grises, siendo la función matemática del tratamiento que realiza la siguiente

$$I_T = I_{\max} - I_0$$

donde:

- I_T = intensidad de la señal tratada
- I_{\max} = valor máximo de la intensidad
- I_0 = intensidad de la señal original

Este tratamiento permite, en ciertos casos, aclarar los problemas topográficos que presenten algunas muestras.

2.2. Amplificación diferencial

La señal original consta de dos sumandos, uno aleatorio y de alta frecuencia, que depende de la topografía y de la composición de la muestra, y otro de la corriente continua que corresponde al valor medio de la señal, lo que matemáticamente puede expresarse como

sigue:

$$I = I_c + I_{hf}$$

siendo I la señal original, I_c la componente de corriente continua y I_{hf} la componente de alta frecuencia.

En este caso, el microprocesador modifica la señal original, eliminando una parte de la componente continua y ampliando la señal resultante de forma que no se llegue a la saturación por lo que la función primitiva quedaría como sigue:

$$I_T = A (I_c - I_c + I_{hf})$$

siendo I_T la intensidad de la señal tratada, A el factor de amplificación e I_c la parte de señal continua que se elimina.

Por otra parte, hay que indicar que la señal I_{hf} contiene, además de la información que se desea obtener de la superficie de la muestra, un ruido de fondo que, a su vez, queda también ampliado, lo que se traduce en un punteado de la imagen que le da una textura granular característica.

2.3. Amplificación no lineal o amplificación gamma

En ciertos casos, la información que contiene la imagen no es uniforme por lo que la gama de "niveles de grises" puede estar desplazada bien hacia el extremo claro o hacia el extremo oscuro. En este caso resulta interesante aplicar un procesador que, por una parte, comprima el nivel de grises en el extremo en que hay menos información, y por otra lo expanda en donde la información es máxima.

Lo anterior se consigue mediante una función exponencial cuyo coeficiente puede ser entero y positivo o bien fraccionario y positivo, es decir:

$$I_T = I^{\gamma}$$

Cuando γ es entero y mayor que uno, la gama de grises se expande por la zona oscura, mientras que si es fraccionario se expandirá por la zona clara.

2.4. Derivación de la señal

Los bordes y aristas de los elementos que se

encuentran en una muestra son, en general, los componentes del relieve que tienen mayor interés ya que contribuyen decisivamente a definir la posición, el tamaño y la forma del elemento.

Los cambios espaciales de la señal son muy rápidos en los bordes y aristas y más suaves en las superficies relativamente planas.

El microprocesador que trata la señal, derivándola con respecto al tiempo, tiene conocimiento de estos cambios y realiza el tratamiento de acuerdo con la siguiente expresión.

$$I_T = \frac{dI_0}{dt}$$

De acuerdo con esto, la señal tratada es, en valor absoluto, tanto mayor cuanto mayor es la velocidad de cambio.

Es interesante resaltar el hecho de que el signo de la señal tratada dependerá de que el cambio que sufra la señal original sea creciente o decreciente.

Si, en la pantalla del tubo de rayos catódicos, se observa la imagen de la muestra con el 100% de la señal derivada, aparecerán los bordes muy netos y definidos, mientras que las superficies aplanadas presentarán poca información, lo que nos dará una imagen inusual y difícil de interpretar.

La dificultad anterior queda salvada, en gran parte, mezclando la señal derivada con la original, en la proporción más conveniente, para resaltar los detalles que se estimen de mayor interés.

Una limitación importante de este tipo de tratamiento es que las velocidades de barrido horizontal y vertical difieren en tres o cuatro órdenes de magnitud; así la velocidad de barrido horizontal es del orden de 1 a 10 milisegundos en tanto que la de barrido vertical es del orden de 1 a 100 segundos.

La circunstancia anterior se traduce en que los bordes, o aristas que coinciden con la dirección de barrido horizontal casi no dan información, debido a la falta de sensibilidad del barrido vertical.

Otra limitación importante de este tipo de tratamiento es que la relación señal/ruido debe ser alta para obtener resultados fiables. Así, y de acuerdo con lo anterior, a grandes aumentos, en los que la relación señal/ruido disminuye, puede producirse un desplazamiento de los bordes con respecto a la posición original, debido a la contribución del ruido en la señal derivada.

Por otra parte, hay que indicar que el microprocesador de señal derivada puede modificarse para obtener el valor absoluto, bien la señal derivada, o bien de la derivada de esta señal, en cuyo caso obtendremos un procesado de segunda derivada, pudiéndose obtener, en ambos casos, imágenes complementarias al mezclarlas con la señal original, que enriquecen la información que se puede obtener sobre la morfología de la muestra.

La digitalización de las imágenes permite hacer un tratamiento de las mismas mediante la derivación con respecto al espacio, siguiendo dos ejes ortogonales. Estos procesadores de gradiente de imagen son de gran utilidad no sólo para captar detalles "finos" sino también para determinar texturas superficiales (Unitt, 1975; Jones y Smith, 1978).

2.5. Mezcla de señales

El caso más evidente en que se necesita obtener imágenes como mezcla de dos señales es, como ya hemos indicado anteriormente, cuando se emplea un tratamiento de la señal derivada.

En este caso el microprocesador realizará la función

$$I_T = a I_0 + b \frac{d I_0}{dt}$$

siendo a y b dos coeficientes que se pueden ajustar en el rango de 0 a 1 y cuya suma será siempre la unidad.

2.6. Modulación en Y

Este método de tratamiento de imagen introduce unas características bastante diferentes de las utilizadas convencionalmente.

Así, en la formación de la imagen sobre el tubo de rayos catódicos, la intensidad de la señal se mantiene constante por lo que la posición en el eje X tiene su correspondencia con esta posición en el barrido que se realiza sobre la muestra, mientras que la posición en el eje Y tiene dos componentes, una que depende de la posición del barrido sobre la muestra y otra que depende de la intensidad de la señal.

El tratamiento de imagen con modulación en Y tiende a resaltar los detalles "finos" de la estructura, mejorando la información sobre la textura de la muestra (Oron y Gilbert, 1976).

2.7. Intensificación de contornos

En general, para formar la imagen en el tubo de rayos catódicos se utiliza una señal continua que modula la intensidad, lo que, al menos teóricamente, indica que puede darse cualquier valor de grises entre unos límites establecidos.

Sin embargo, en la práctica y debido a las limitaciones de operación que presenta el tubo de rayos catódicos sólo se pueden distinguir unos doce niveles de grises en el caso más favorable de una relación señal/ruido alta.

Para evitar este tipo de problemas se puede tratar la señal con un microprocesador que convierta la señal analógica en digital, en general con una resolución de cuatro bites, lo que equivale a dieciséis niveles de grises, con lo que se definen los grises, la señal digital así obtenida se vuelve a procesar pasando nuevamente a una señal analógica que proyectada sobre la pantalla del tubo de rayos catódicos sólo contendrá valores discretos por lo que se mejora la información procedente de la muestra.

III. Materiales

Los materiales estudiados, de los que se tenían datos previos (Marfil, et al. 1980 y 1985; Soriano et al. 1981), cubren diferentes ambientes de sedimentación (continentales y marinos), así como todos los estadios diagenéticos (de diagénesis temprana a anquizona) y pertenecen a:

- Paleozóico (Devónico y Pérmico de la Cordillera Ibérica).
- Mesozóico (Triásico-Buntsandstein y Keuper- y Cretácico de la Cordillera Ibérica y Región Manchega).
- Terciario (Paleógeno y Neógeno de la Cordillera Ibérica).
- Actuales (lagunas de La Mancha).

IV. Resultados y discusión de los mismos

En el presente trabajo, de acuerdo con las pruebas previas y con la naturaleza de las muestras, sólo se muestran los resultados obtenidos mediante los tratamientos de derivación y mezcla de señales por ser dichos tratamientos los que han ofrecido mejores resultados.

Seguidamente se describen las características morfológicas de los minerales de arcilla más

representativos de las muestras estudiadas, así como los nuevos datos aportados por el tratamiento de la señal original procedente de la muestra.

4.1. Pirofilita

La pirofilita se presenta como placas alargadas con bordes irregulares, y en alguna ocasión rectos, algo parecidas a las ilitas laminares pero con terminación triangular.

En la foto n° 1 de la lámina I, obtenida mediante el empleo de la señal original, puede observarse que el nivel de contraste varía de zonas oscuras a otras más brillantes por lo que los detalles "finos" de las placas de pirofilita no pueden apreciarse con la claridad deseada.

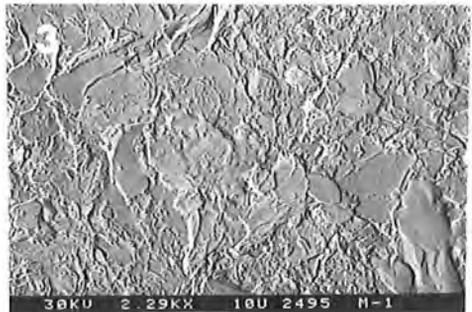
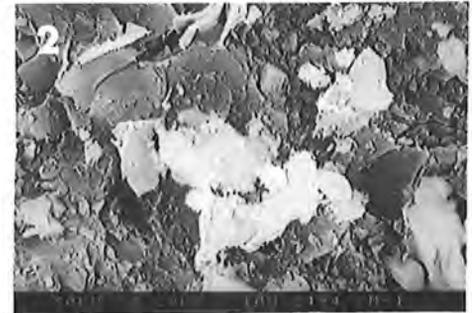
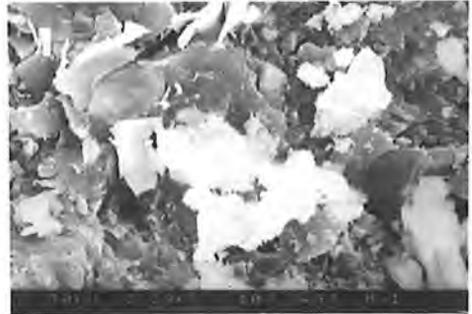


Lámina 1: 1) Pirofilita. Señal original. 2) Pirofilita. Mezcla al 50% señal original y derivada. 3) Pirofilita. 100% señal derivada.

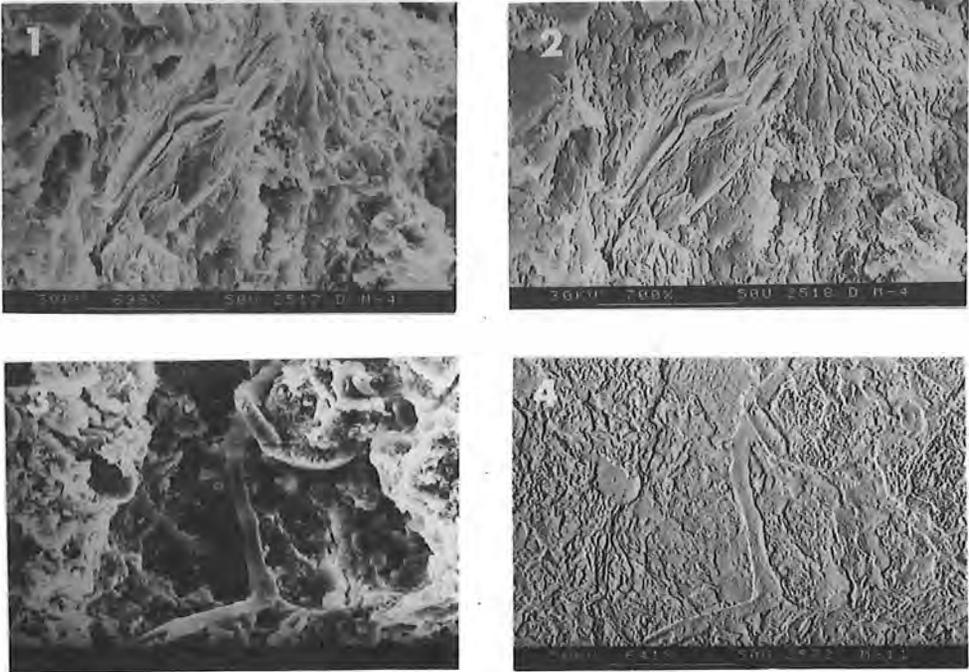


Lámina II: 1) Caolinita. Señal original. 2) Caolinita. Mezcla al 50% señal original y derivada. 3) Haloisita. Señal original. 4) Haloisita. 100% señal derivada.

Por el contrario, en la foto n° 2 de la lámina I, obtenida mediante el empleo de una mezcla al 50% de las señales original y derivada, puede observarse con mayor claridad la orientación y las terminaciones triangulares de las placas de pirofilita, debido a la reducción en la variación de contraste que introduce la señal utilizada.

En la foto n° 3 de la lámina I, correspondiente al 100% de la señal derivada, puede observarse como se pierde la impresión de relieve topográfico por lo que la información, es en este caso, más difusa y por tanto más difícil de interpretar.

4.2. Grupo de caolín

En las muestras estudiadas sólo hemos encontrado caolinitas que, de acuerdo con la terminología de Lambe (1958) presentan disposición "cara-borde".

La foto n° 1 de la lámina II muestra el aspecto de una caolinita con disposición "face to edge" al ser estudiada mediante la señal original.

En la foto n° 2 de la lámina II puede observarse con mayor nitidez, la disposición de las placas de caolinita ya que mediante el empleo

de una mezcla al 50% de las señales original y derivada, se elimina el "empaste" de grises de la señal original.

La foto n° 3 de la lámina II, obtenida mediante el uso de la señal original, muestra una haloisita con aspecto aparentemente tubular.

El empleo del 100% de la señal derivada, foto n° 4 de la lámina II, produce la eliminación del relieve topográfico mostrándose con toda claridad el hábito tubular de la haloisita.

4.3. Esmectitas

Las esmectitas de las muestras en estudio, aparecen como plaquetas con los bordes ligeramente fibrosos, morfología que recuerda a la descrita por Zalba (1981) para esmectitas autigénicas.

En la foto n° 1 de la lámina III, obtenida mediante la señal original, y debido a la falta de contraste no puede observarse con claridad el hábito fibroso de la terminación de las esmectitas de la muestra.

La utilización de una mezcla al 50% de las señales original y derivada, foto n° 2 de la lámina III, hace evidente la terminación fibrosa

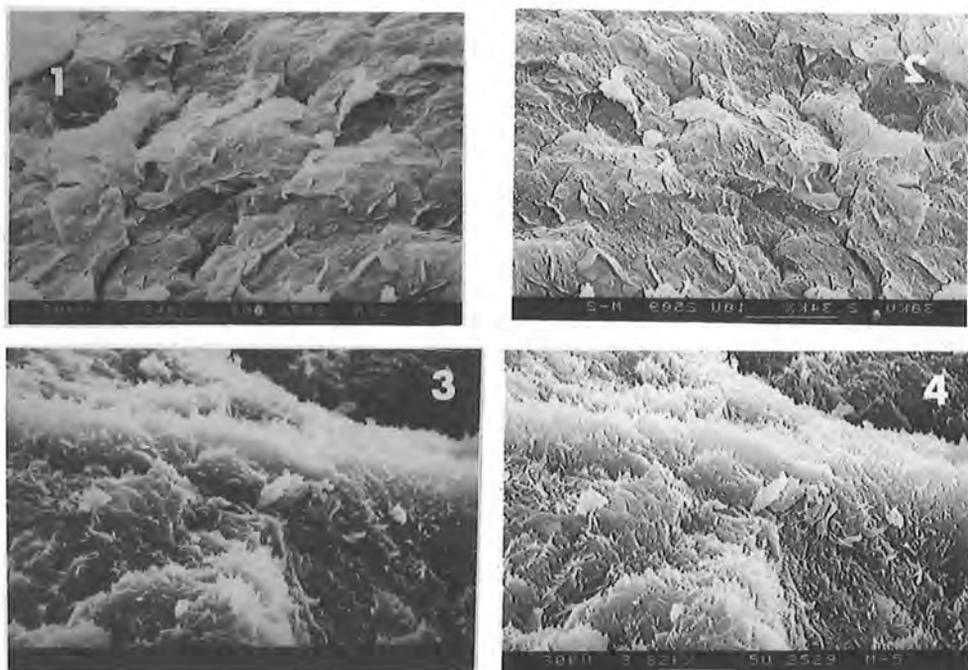


Lámina III: 1) Esmectitas. Señal original. 2) Esmectitas. Mezcla al 50% señal original y derivada. 3) Interestratificados I-E. Señal original. 4) Interestratificados I-E. Mezcla al 50% señal original y derivada.

de las plaquetas de esmectitas ya que se produce un mayor contraste de bordes debido al empleo de la señal derivada.

4.4. Interestratificados

En las muestras observadas se ha detectado la presencia de interestratificados I-E y de interestratificados 14_c - 14_m prácticamente regulares (corrensitas).

Los interestratificados I-E presentan, mediante el empleo de la señal original, una morfología intermedia entre la illita y las esmectitas (foto n° 3 lámina III). Ahora bien, debido al brillo excesivo en algunas zonas de la foto anterior, es imposible apreciar los detalles "finos" de la morfología del interestratificado.

Mediante el empleo de una mezcla del 50% de la señal original y derivada, fotografía 4 de la lámina III, que aumenta el contraste topográfico de las zonas brillantes de la muestra, puede observarse con mayor nitidez la morfología de este tipo de interestratificados.

Con respecto a las corrensitas estudiadas, hay que indicar que la morfología encontrada es de tipo "corn flake" similar a la descrita por Almon y Davies (1979) en areniscas de origen

volcanoclástico.

La imagen obtenida mediante el empleo de la señal original (foto n° 1 lámina IV) presenta pocas diferencias de contraste lo que impide observar con nitidez la disposición de las "capas" del interestratificado.

Por el contrario, en la foto n° 2 de la lámina IV, obtenida mediante el empleo de la mezcla al 50% de la señal original y derivada, puede observarse que al aumentar el nivel de contraste y por tanto la impresión de relieve topográfico, se aprecia con mayor detalle ciertos aspectos morfológicos que, cuando se empleaba la señal original, aparecían bastante difusos.

4.5. *Minerales fibrosos*

En muestras relacionadas con ambientes evaporíticos hemos encontrado, con bastante frecuencia, sepiolita y atapulgita, siendo este último mineral el dominante.

En la foto n° 3 de la lámina IV, la sepiolita aparece como haces de fibras multidireccionales. Ahora bien, aunque en dicha foto el nivel de grises es muy homogéneo, el uso de una mezcla al 50% de las señales original y derivada, permite, gracias al aumento en el espectro

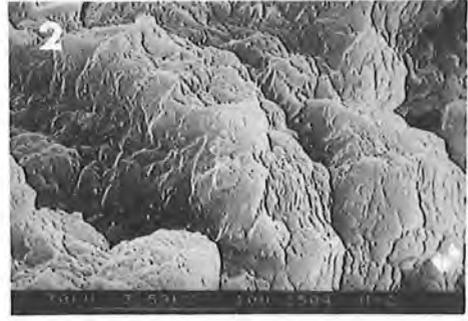
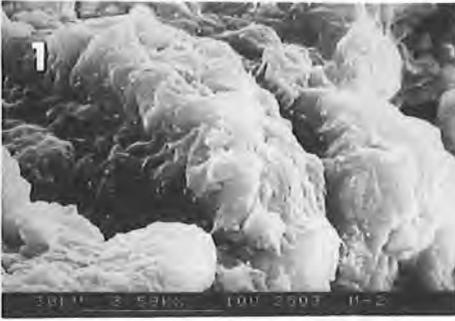


Lámina IV: 1) Corrensitite. Señal original. 2) Corrensitite. Mezcla al 50% señal original y derivada. 3) Sepiolite. Señal original. 4) Sepiolite. Mezcla al 50% señal original y derivada.

de gris que dicha señal produce, observar una serie de detalles que en la foto anterior permanecían ocultos (foto n° 4, lámina IV).

La atapulgita presenta una morfología tubu-

lar y cilíndrica en forma de bastones y/o listones.

En general, en las muestras del presente trabajo, la atapulgita ha aparecido asociada a illita

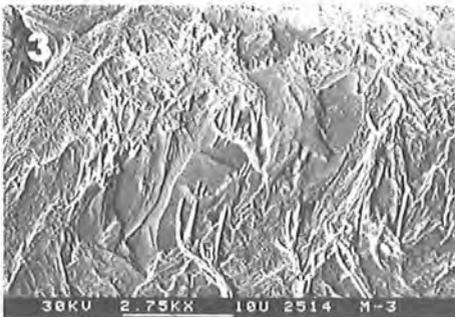


Lámina V: 1) Illite y atapulgite. Señal original. 2) Illite y atapulgite. Mezcla al 50% señal original y derivada. 3) Illite y atapulgite. 100% señal derivada.

por lo que, en algunos casos, era difícil la observación de las características morfológicas de este mineral si se utilizaba la señal original (foto n° 1, lámina V).

Mediante el empleo de una mezcla al 50% de la señal original y derivada (foto n° 2, lámina V), que aumenta el nivel de grises, ya se puede diferenciar con mayor claridad la illita de la atapulgita.

El empleo del 100% de la señal derivada, permite distinguir claramente los aspectos morfológicos de la atapulgita (foto n.º 3 lámina V), ya que la señal reduce el nivel topográfico y aumenta el espectro de grises.

Finalmente, y en conclusión de todo lo expuesto, hay que indicar que el empleo de uni-

dades que permitan el tratamiento de la señal derivándola y mezclándola con la original, puede ser de gran utilidad para el estudio de los minerales de arcilla y de sus transformaciones, ya que esta técnica permite observar detalles que pueden facilitar la interpretación de determinados aspectos de dichos minerales.

BIBLIOGRAFIA

- Almon, W.R. y Davies, D.K. (1979). "Regional diagenetic trends in the lower Cretaceous Muddy sandstones. Powe River Basin". SEPM Special Publ., 26, 379-400.
- Fiori, C.E.; Yakowitz, H. y Newbory, D.E. (1974). "Some techniques of signal processing in SEM" SEM/74,2, 167-174.
- Jones, A.V.; Smith, K.C.A. (1978). "Image processing for scanning microscopists". SEM/78, 1, 13-26.
- Lambe, T.W. (1958). "The structure of compacted clay". Souil mech. and Found Div. HJour. Am. Sec. Civil Engineers Proc., 84, papel 1.654, 34 págs.
- Marfil, R.; Peña, J.A. de la y Soriano, J. (1980). "Aplicación de la microscopía electrónica de barrido al estudio de los procesos diagenéticos de rocas volcánicas". Rev. Inst. Investigaciones Geológicas, 34, 75-88.
- Marfil, R.; Peña, J.A. de la y Soriano, J. (1985). "Los minerales de arcilla como indicadores diagenéticos en areniscas". Cuadernos de Investigación n.º C-14. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas MOPU 35 págs.
- Oron, M. y Gilbert, D. (1976). "Combined SEM-Minicomputer system for digital image processing". SEM/76, 1. 121-128.
- Soriano, J.; Peña, J.A. de la y Marfil, R. (1981). "Aplicación de la microscopía óptica y electrónica de barrido al estudio de los procesos de alteración diagenética de rocas volcánicas". Cuadernos de Investigación n.º C-1. Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas MOPU, 32 págs.
- Unitt, B.M. (1975). "A digital computer method for revealing directional information in images". J. Phys. E. Scientific Instruments, 8, 423-425.
- Zalba, P.E. (1981). "Scan electron micrographs of clay deposits of Buenos Aires province, Argentina". International Clay Conference 1981. Development in Sedimentology, 35 Elsevier Ed., 513-529.

Agradecimientos

Agradecemos a los Drs. R. Marfil y J.A. de la Peña, del Dpto. de Petrología de la Universidad Complutense de Madrid, su colaboración en la obtención de los datos previos de las muestras estudiadas en el presente trabajo.

"Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

ASBESTOS ANFIBOLICOS ASOCIADOS A DOLERITAS TRIASICAS DEL AREA DE LUQUIANO (ALAVA)

J.M. Amigo (*), J. Bastida (*), J. Besteiro (**), y M. Lago (***)

(*) Departamento de Geología. Facultad de Química. Universidad de Valencia
(**) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Geología. Universidad de Zaragoza
(***) Departamento de Petrología. Facultad de Geología. Universidad de Zaragoza

ABSTRACT.— Triassic dolerites (ofitas) from the Murguía diapiro related with Keuper materials have been studied. This dolerite presents important transformations of its original paragenesis and a good development of mineralized little fissure veins. Massive and small single-crystal mineral fiber of asbestos have been recognized in the Luquiano outcrop.

From the petrographic observations and mineralogical and chemical studies we can conclude an actinolite composition for these asbestos and suggest a similar mineral composition for amphiboles found in transformed dolerites and a hypothesis about the hydrothermal activity as responsible of the mineral transformations affecting dolerites and veins.

Key words: Ofite, clinamphibole, actinolite asbestos, hydrothermal activity, Luquiano, Murguía diapiro, Alava, Spain.

RESUMEN.— En el diapiro de Murguía (Alava) afloran frecuentes doleritas triásicas (ofitas) que, asociadas al Keuper, alternan de forma desordenada con materiales de edad más moderna. La dolerita de Luquiano presenta significativas transformaciones de su paragénesis original y un buen desarrollo de filoncillos mineralizados que rellenan planos de fractura.

El adecuado desarrollo de rellenos monominerálicos de asbesto según dos tipos: a) en masas fibrosas y b) en asociaciones de cristalitos, es objeto de un particular estudio petrográfico, mineralógico y químico. La composición de tipo actinolita asignada a estos asbestos es análoga con la reconocida en anfíboles presentes en la dolerita transformada. A modo de conclusión se expone a una hipótesis explicativa de la actividad hidrotermal causante de las transformaciones que afectan a la dolerita y a las mineralizaciones asociadas a los filoncillos de relleno presentes en los

planos de fractura de esta roca.

Palabras clave: Ofitas, clinamfibol, asbestos actinolíticos, actividad hidrotermal, Luquiano, diapiro Murguía, Alava.

Introducción

Las doleritas del Keuper terminal (ofitas) que afloran en el diapiro de Murguía (Alava) presentan un desarrollo generalizado de procesos transformativos que modifican la composición original (Lago, 1980). La paragénesis original es complicada, pero básicamente corresponde a olivino, augita-diópsido magnésiano, pigeonita, labradorita y opacos, con afinidad a una composición toleítica. Las transformaciones más destacadas son las de uralitización, sericitación, saussuritización, cloritización y otras que afectan a los opacos.

Este diapiro tiene una estructura compleja (Ríos, 1952; Eguiluz, Llanos y Ulibarri, 1983) y consta, en su mayor parte de materiales cretácicos entre los que afloran, por contactos mecanizados, elementos aislados del substrato triásico (Keuper y doleritas). Stackelberg (1960) ha realizado un estudio detallado sobre las características y evolución del diapiro y señala la actuación de diversas fases de movimiento con inicio en el Albiense y un posterior desarrollo durante el Terciario. Kind (1967) compara la historia evolutiva de este diapiro con la de otros próximos (Maeztu, Peñacerrada, Orduña, etc.) en los que existen también elementos triásicos con doleritas.

Las doleritas aflorantes en el diapiro (Fig. 1)

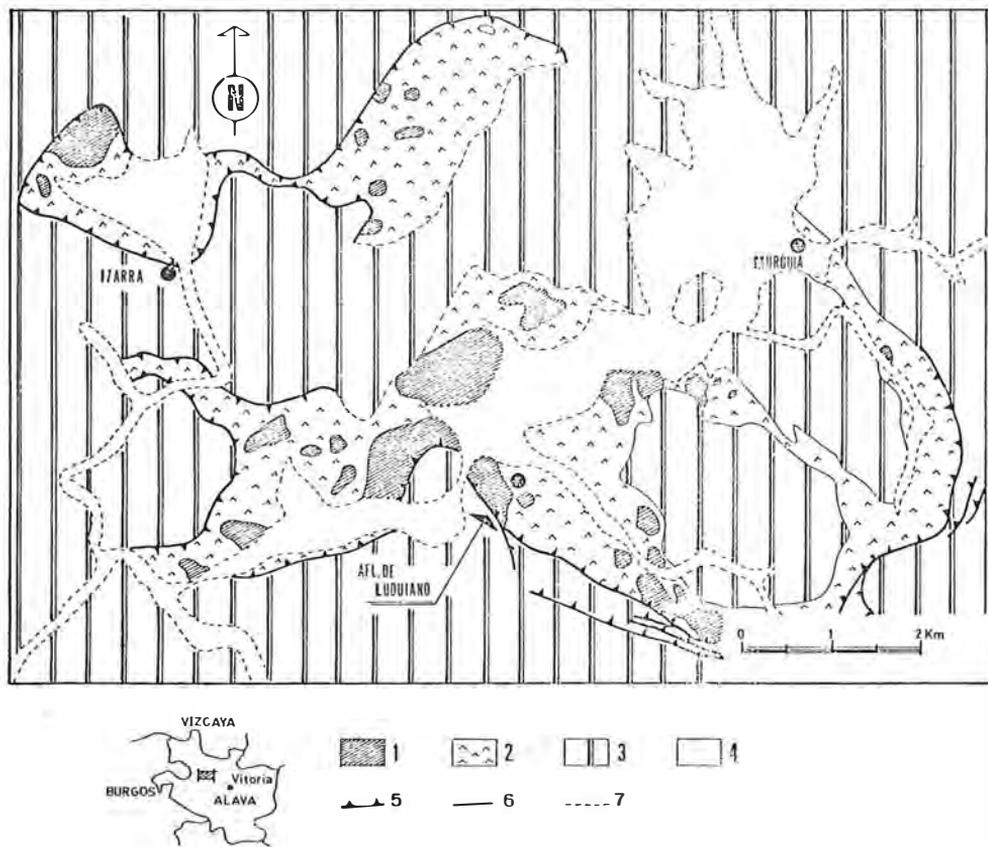


Fig. 1.— Esquema geológico del diapiro de Murguía (Alava). Cartografía simplificada de Del Olmo et al. (1979) y Ramírez del Pozo et al. (1978). 1: Doleritas; 2: Keuper; 3: Cobertera post-triásica; 4: Cuaternario; 5: Cabalgamiento; 6: Contacto mecánico; 7: Contacto discordante.

presentan una notable distorsión de sus relaciones originales lo que alcanza también al conjunto de materiales salinos y plásticos del Keuper que facilitaron la extrusión de aquéllas.

Son frecuentes determinadas mineralizaciones de opacos (hematites de hábito laminar, piritá, galena, etc.) y otros (epidota, cuarzo, calcita, albita, anfíbol, etc.) que afectan a doleritas y a sus contactos con los materiales plásticos encajantes. Estas mineralizaciones se presentan como relleno de fracturas que afectan a doleritas variablemente transformadas, lo que puede indicar una etapa hidrotermal tardía cuya edad precisa resulta difícil establecer.

El estudio de las doleritas presentes en este diapiro tienen un doble interés respecto al de otras zonas más o menos próximas (Lago, 1980; Lago y Pocoví, 1980, 1982, 1984). En primer lugar, destacamos el buen desarrollo de transformaciones tardimagmáticas que parecen guar-

dar relación con la notable tectonización que han experimentado. Más específicamente, señalamos el estudio de algunos anfíboles que por sus adecuadas condiciones de afloramiento constituyen el objeto de este trabajo.

Características del afloramiento

El afloramiento dolerítico de Luquiano, con desarrollo preferente N-S y extensión de 1.8 km², presenta en la actualidad un elevado recubrimiento de la escombrera de la carretera abandonada en él emplazada. El desarrollo de un amplio frente de cantera facilitó el estudio de sus características estructurales y petrográficas así como el desmuestre que alcanzó a toda su extensión.

A nivel estructural presenta un retículo, bastante ordenado en determinadas áreas, consti-

tuido por tres familias de diaclasas subortogonales entre sí cuya intersección delimita elementos unitarios de tipos bloque a losa (Ruhland, 1973). La densidad de estas fracturas es de 5-10 diaclasas/metro para las zonas centrales y superior a 10 diaclasas/metro en las de borde. La posterior actuación de fracturas con notable desplazamiento y variable orientación ha determinado una notable desorganización del retículo original y también una intensa fragmentación en las doleritas. En las zonas del borde S, donde la dolerita está en contacto mecánico con los materiales areniscosos del Albiense, a través de un reducido nivel pinzado del Keuper, se observa también una mayor densidad de fragmentación.

Petrográficamente es reconocible la alteración de estas rocas por sus coloraciones verdoso-amarillentas y tonalidades más blanquecinas que contrastan con el típico color verde-oscuro propio de las facies menos transforma-

das y volumétricamente minoritarias. En las zonas de contacto se aprecian aislados elementos triturados del borde enfriado que están empastados en una matriz de sedimentos compactados del Keuper encajante. En estos contactos brechificados (Fig. 2) son frecuentes los desarrollos de asbestos tanto en masas verdoso-blanquecinas (Figs. 4 y 5) como en asociaciones de fibras cristalinas individualizadas de cristallitos (Fig. 6).

Son frecuentes otros filoncillos de relleno en diaclasas con espesor de 0.2-0.5 mm., y en fracturas con movimiento de espesor centimétrico. Los minerales dominantes son calcita, cuarzo, epidota y anfíbol pero existen asociaciones de cristales de especularita con desarrollo hojoso y de tamaño variable de orden centimétrico. La propia dolerita presenta también rellenos de microfracturas, con espesor milimétrico o inferior, y cuya paragénesis puede comprender



Fig. 2.- Detalle del filoncillo de asbesto relleno en un plano de fractura en la dolerita.



Fig. 3.- Detalle microscópico de una fractura de dolerita transformada con anfíbol + cuarzo + albita (luz transmitida) NP 150 X.



Fig. 4.- Aspecto del asbesto con morfología en masa. La línea equivale a 50µ (microscopio electrónico).

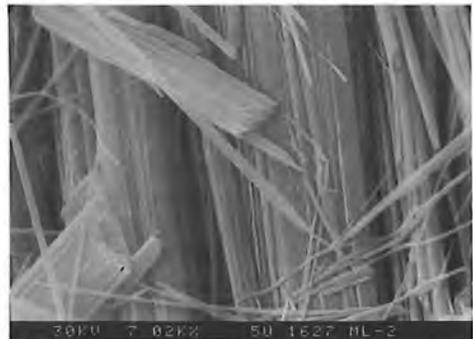


Fig. 5.- Detalle sobre la morfología de los cristallitos de anfíbol en el asbesto anterior. La línea equivale a 5µ (microscopio electrónico).

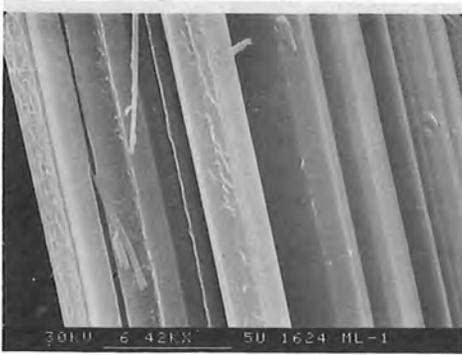


Fig. 6.- Detalle morfológico de los cristallitos de anfíbol en el asbesto acicular. La escala es la misma que en la Fig. 5 (microscopio electrónico).

(Fig. 3): albita, feldespato, clorita, pistacita, cuarzo, calcita y anfíboles con desarrollo fibroso. Parece existir buena relación entre el régimen de fracturación, alteración de la roca y desarrollo de mineralizaciones. En todo caso, la mayor intensidad de uralitización estudiada corresponde a rocas ubicadas en zonas de alta fragmentación por fracturación.

Características petrológicas

La paragénesis mineral y las propiedades texturales de las doleritas del diapiro de Murguía son bastante uniformes. En el afloramiento de Luquiano, debido a las favorables condiciones que para el desmuestre permitió la canterización, se han podido reconocer diversos términos de transformación en la roca.

Petrográficamente existe un tránsito gradual y rápido, a nivel de características texturales y de paragénesis mineral, desde las zonas propias del borde hacia las centrales del yacimiento y que concuerda con la secuencia establecida por Lago (1980).

Las zonas de borde, con desarrollo de 4-5 m, representan la variación textural aludida y que está constituida por las facies: a) microdiabásica con estructuras moteadas, b) microdiabásica porfídica, c) microdiabásica subofítica porfídica, y d) subofítica porfídica la cual es un tránsito respecto a la ofítica s.s. característica de las zonas centrales. En la facies a) son característicos y abundantes los cristales esqueléticos de plagioclasa, a veces con desarrollos bidimensionales y núcleos ahuecados, que traducen unas condiciones de rápido enfriamiento en una situación de sobresaturación (Amorós y Barreira, 1979). Las facies b) y c) comprenden feno-

cristales de olivino (siempre transformado), augita y plagioclasa, y una mesostasia intergranular constituida por microlitos de augita y plagioclasa. La facies c) representa unas condiciones intermedias entre las anteriores y la ofítica s.s., y al igual que esta última puede presentar pigeonita periférica a la augita-diópsido magnésiano.

Las facies centrales, con típica textura ofítica, comprende la asociación: olivino (con transformación a clorita y/o serpentina) + augita-diópsido magnésiano + pigeonita + labradorita + opacos. En menor proporción consta de hornblenda, biotita, clorita y cuarzo intersticial. Por técnicas de microscopía de luz reflejada se ha identificado magnetita, ilmenita (frecuentemente alterada a leucoxeno), hematites, pirita, calcopirita y también hematites laminar alterada a goethita. Como ya se ha indicado en anteriores apartados las transformaciones que afectan a la paragénesis inicial de esta roca son amplias y generalizadas. De ellas debemos destacar la uralitización por su particular intensidad y la relación que parece guardar respecto a los procesos que determinaron la formación de los asbestos que se describen más adelante. En conjunto, esta transformación no puede desligarse de las restantes indicadas y así se observa pistacita en núcleos de piroxeno monoclinico y de antiguos cristales de labradorita. En este sentido, la uralitización podría representar un retorno bastante completo a las condiciones termodinámicas compatibles con la composición del piroxeno monoclinico original, del que puede conservarse un reducido núcleo central o bien pseudomorfizarse completamente.

Por métodos ópticos se han identificado tres tipos de anfíboles monoclinicos: a) "hornblendas" incoloras o verdoso pálidas, generalmente pseudomorfizando las áreas centrales de los piroxenos monoclinicos. Sin pleocroismo y con $\gamma-\alpha = 0.025$, $n_g \wedge c = 17$ y $2V = 82^\circ$ (3 medidas). Esta composición presenta buena adecuación a términos de tremolita; b) "hornblenda s.s." con pleocroismo apreciable verde-pardo-amarillento a verdoso claro, $\gamma-\alpha = 0.025$, $2V = 70^\circ$ (3 medidas) y $n_g \wedge c = 23^\circ$, y c) "anfíboles de probable composición actinolítica", con desarrollos fibrosos o afieltrados, con $\gamma-\alpha = 0.027-0.028$, $n_g \wedge c = 11^\circ$ y pleocroismo verdoso débil. Estos cristales, situados preferentemente en la periferia de los piroxenos monoclinicos, presenta notable similitud con los ubicados en rellenos de fracturas que afectan a la roca (Fig. 3).

La uralitización se inicia en las zonas de borde y progresa a favor de los planos de exfoliación, hacia el interior de los cristales augita-diópsido magnesiano. La ausencia de análisis por microsonda para secciones de borde a centro en piroxenos monoclinicos pseudomorizados, y también el reducido número de anfíboles con características favorables para ampliar el número de determinaciones ópticas, no nos permiten establecer relaciones más precisas entre variaciones composicionales y la ubicación espacial de estos anfíboles. Únicamente señalamos que la presencia de cristales de tremolita en zonas centrales y de actinolita en la periferia de los piroxenos transformados puede indicar un proceso de removilización del Fe²⁺, y variación de la relación Mg/Mg + Fe²⁺, desde el núcleo hacia el borde.

Por último, señalamos la actividad hidrotermal que se expresa como relleno de fracturas a escalas milimétrica a centimétrica tanto en la propia roca como según planos de diaclasas y fracturas con cierto desplazamiento. Destacamos, en particular, la presencia de anfíboles que ópticamente presentan analogía a los términos b) y c) antes comentados y cuyas características aparte de las ópticas ya citadas se exponen a continuación.

Caracterización mineralógica

1. Difracción de rayos X

El pequeño tamaño de los cristales fibrosos de asbesto no ha permitido un estudio completo con las técnicas de monocristal, pero si ha permitido establecer claramente el eje H [001] como la dirección en la que se disponen paralelamente los cristalitos en los cristales fibrosos. Sin embargo, el estudio de los asbestos masivos y fibrosos por medio de un difractómetro de dos círculos Siemens D-500 ha permitido asignar índices hkl a los diagramas de polvo estudiados (Tabla 1) a partir de una celda monoclinica refinada por medio del programa LSUCRE. En todos los diagramas estudiados los espaciados coinciden con el diagrama de la hornblenda (JCPDS 21-149). A efectos de comparación se incluyen igualmente los espaciados de la tremolita (JCPDS 20-1310).

2. Espectro infrarrojo

En la Fig. 7 se representa el espectro IR del asbesto masivo en el cual se advierte la presencia de bandas fuertes a 510, 690 y 760 cm⁻¹, las

Tabla 1. Diagrama de polvo de asbestos de Luquiano
Condiciones experimentales: Radiación CuK_α, filtro Ni.
40 mm, 20 mA, patrón externo Si

(1) d(Å)	(2) d(Å)	(3) d(Å)	(4) d(Å)	(5) d(Å)	hkl
9.03		9.15	8.97	9.054	0 2 0
8.42	8.50	8.51	8.43	8.444	1 1 0
7.62*					
5.11			5.09	5.102	1 3 0
4.886			4.87	4.871	1 1 1
4.518	4.53	4.55	4.49	4.527	0 4 0
4.220	4.23	4.23		4.222	2 2 0
3.880			3.87	3.878	1 3 1
3.386		3.40	3.39	3.385	1 5 0
					1 3 1
					0 4 1
3.286	3.285	3.29	3.28	3.285	2 4 0
3.131	3.137	3.14	3.14	3.134	3 1 0
2.950	2.940	2.95	2.956	2.945	2 2 1
2.813	2.818	2.818	2.818	2.815	3 3 0
2.734		2.750	2.766	2.736	3 3 1
2.714	2.714	2.720	2.706	2.711	1 5 1
2.589		2.606	2.584	2.597	0 6 1
2.539		2.558		2.551	2 6 0
2.344		2.351		2.342	3 5 1
2.332		2.337	2.328	2.326	3 2 1
2.310				2.308	4 2 0
2.171		2.172	2.164	2.157	2 6 1
2.049		2.054		2.057	0 8 1
					2 8 0
2.019		2.025		2.022	3 5 1
más otras	1.900	1.900		1.899	5 1 0
reflexiones muy débiles	1.592	1.592		1.591	6 0 0

(1) Asbesto masivo; (2) Asbesto fibroso, montado sobre un porta de vidrio con silicona; (3) Hornblenda, JCPDS 21-149; (4) Tremolita, JCPDS 20-1310; (5) LSUORE
Celda unidad: a = 9.685(3), b = 18.108(24), c = 5.268(30) Å
β = 104.61(14)°

*Esta reflexión probablemente corresponde a una impureza

cuales no se presentan en los espectros de serpentinas existentes en la recopilación de Van der Marel y Beutelspacher (1976).

3. Estudio térmico

La Fig. 8 presenta los diagramas ATD-TG de una muestra masiva; en ella puede observarse que no está presente el máximo endotérmico a 560° C propio de las serpentinas.

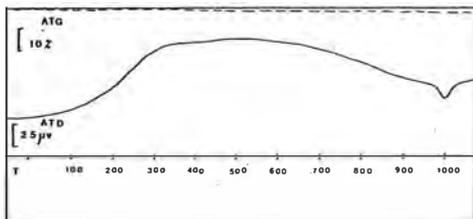


Fig. 8.- ATD y ATG simultáneos del asbesto acicular.

4. Análisis químico

Los asbestos fueron analizados en dos laboratorios distintos (Tabla 2). Un completo análisis de las muestras masivas por vía húmeda fue realizado en el Departamento de Química Técnica de la Facultad de Química de la Universidad de Valencia (Muestra 1). Otros análisis fueron realizados por medio de un espectrómetro de energía dispersiva en asbestos de ambos tipos en el C.E.E.O.P. del Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo de Madrid (Muestras 2 y 3).

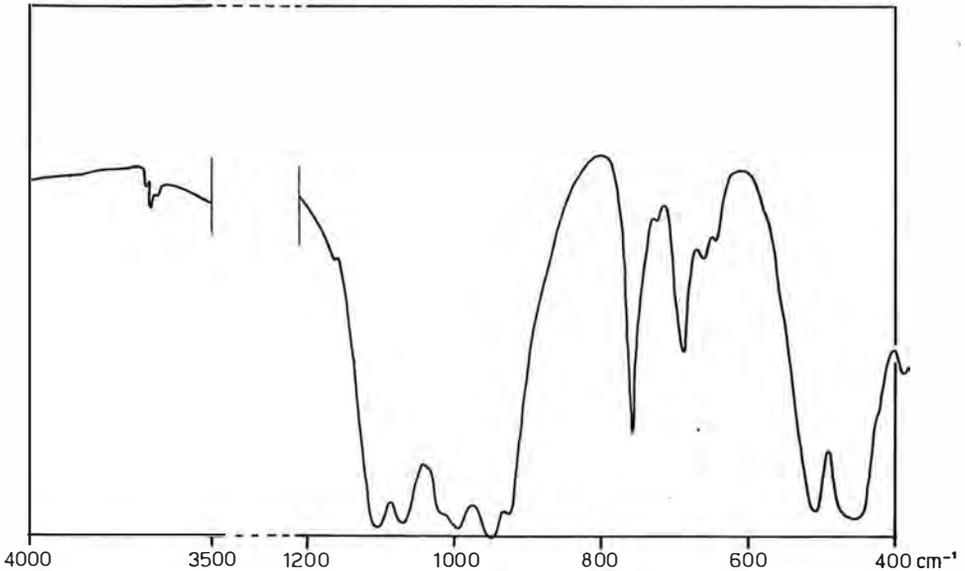


Fig. 7.- Espectro de absorción de infrarrojo de la muestra de asbesto acicular.

De acuerdo con Leake (1978) la fórmula estructural se ha calculado sobre la base de 46 cargas positivas. La fórmula basada preferentemente en el análisis químico por vía húmeda es:

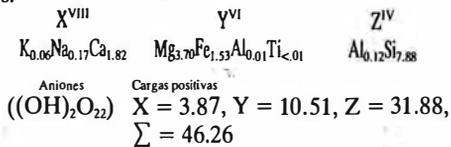


Tabla 2. Análisis químico del asbesto de Luquiano.

Muestra	(1)	(2)	(3)
SiO ₂	54.70	55.74	58.97
Al ₂ O ₃	0.76	n.d.	0.72
TiO ₂	0.05	n.d.	n.d.
FeO*	12.71	17.01	12.33
MgO	17.23	13.07	14.48
CaO	11.80	14.04	13.39
Na ₂ O	0.60	tr.	tr.
K ₂ O	0.34	n.d.	n.d.
H ₂ O*	1.80	--	--

(1) Asbesto masivo. Vía húmeda

(2) Asbesto masivo. Energía dispersiva

(3) Asbesto fibroso. Energía dispersiva

*Total: n.d. = no determinado; tr. = trazas

Utilizando la nomenclatura aceptada por la IMA este asbesto pertenece al grupo de los anfíboles cálcicos, subgrupo actinolita, dado que en este caso $(\text{Ca} + \text{Na})_{\text{X}^+} = 1.99$, $\text{Na}_{\text{X}} = 0.17$, $(\text{Na} + \text{K})_{\text{X}} = 0.23$, $\text{Si} = 7.88$ y $\text{Mg}/\text{Mg} + \text{Fe}^{2+} = 0.71$.

5. Microscopio electrónico de barrido

Se ha utilizado un microscopio electrónico de

barrido ISI, modelo DS 30. Las Figs. 4 a 6 resumen dicho estudio. Las Figs. 4 y 5 corresponden al asbesto masivo; en la observación a mayor aumento (Fig. 5) se observa el detalle de los cristallitos; los cuales comparativamente son de menor espesor ($<0.5\mu$) y cristalinidad que los observados en el asbesto fibroso ($>1\mu$) (Fig. 6) con un aumento similar.

Discusión y conclusión

Las doleritas triásicas de Luquiano presentan importantes transformaciones de su paragénesis original que evidencian la presencia de fenómenos tardimagmáticos de tipo hidrotermal. Estas transformaciones comprenden principalmente la uralitización de los piroxenos con formación de diversos tipos de anfíboles, la sericitización y albitización de las plagioclasas, la formación de la epidota (pistacita) en piroxenos y plagioclasas desestabilizadas, y otros procesos como la formación de leucoxeno a expensas de ilmenita y de goethita a partir de hematites laminar.

El desarrollo de filoncillos mineralizados como rellenos de planos de fractura de paragénesis diversa (cuarzo, calcita, epidota, anfíbol, albita, clorita, feldespato, etc.) es otra manifestación del mismo proceso y está asociada a los mismos mecanismos deformativos que facilitaron su desarrollo. Por la consideración de:

- ausencia de un metamorfismo regional;
- desarrollo generalizado de estas transfor-

maciones en otras doleritas pertenecientes al mismo diapiro; y

c) estrecha relación entre fracturación, extensión e intensidad de las transformaciones, y desarrollo de actividad filoniana; parece probable que estas reacciones transformativas puedan responder a procesos hidrotermales locales.

Es significativo que estos efectos transformativos estén restringidos a la propia dolerita y/o una reducida extensión de los sedimentos del Keuper encajante que, por sus condiciones de emplazamiento y carácter plástico, facilitaron el ascenso extrusivo de la dolerita. Parece admisible que el ascenso de las doleritas hacia niveles más superficiales, con gradiente térmico más bajo, y bajo unas condiciones de tectonización notable, pudo ejercer suficiente influencia, a nivel energético y mecánico, para removilizar soluciones en los sedimentos del Keuper encajante principalmente y de otros componentes

de la propia dolerita (minerales opacos).

Mineralógicamente la formación de filoncillos de asbestos está asociada al mecanismo expresado. Su composición química corresponde a la de una actinolita lo que está de acuerdo con los datos ópticos, de análisis térmico diferencial y de difracción de rayos X principalmente. Los datos cristalográficos del mineral estudiado son compatibles con un anfíbol monoclinico de simetría C2/m (ver Tabla 1) de hábito asbestiforme.

Agradecimientos. Al Dr. Pocoví (Universidad de Zaragoza) por la ayuda prestada en el trabajo de campo; al Dr. Soriano-Carrillo (M.O.P.U.; C.E.E.O.P., Madrid) por su ayuda en el estudio con el microscopio electrónico de barrido; al Dr. Osácar (I. Carboquímica, C.S.I.C., Zaragoza) por las facilidades en el análisis de IR y al Dr. Plana (I. Jaume Almera, C.S.I.C., Barcelona) por las facilidades para el uso de las técnicas de ATD-TG.

BIBLIOGRAFIA

- Amorós, J.L. y Barrera, J.L. (1979). *Estudio de cristalizaciones naturales I. Formación de cristales huecos y esqueléticos*. Estudios geol., 35, 253-258.
- Eguiluz, L. Llanos, H. y Ulibarri, M.A. (1983). *El substrato rocoso. Alava en sus manos*, fasc. 4, tom. 1. Caja Provincial de Alava.
- Kind, H.D. (1967). *Diapire und Alttertiär im Südostlichen Baskenland (Nordspanien)*. Berich. Geol. J.B., 5, 66. Hannover.
- Lago, M. (1980). *Estudio geológico, petrológico, geoquímico y de aprovechamiento industrial de rocas ofíticas en el Norte de España*. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza, 2 Vols., 444 págs. (inédita).
- Lago, M. y Pocoví, A. (1980). *Observaciones petrográficas y tectónicas sobre las ofitas del área de Aulet (Prepirineo meridional, provincia de Huesca)*. Acta Geològica Hispànica, 15 (5), 141-151.
- Lago, M. y Pocoví, A. (1982). *Nota preliminar sobre la presencia de estructuras fluidales en las ofitas del área de Estopiñan (Provincia de Huesca)*. Acta Geològica Hispànica, 17 (4), 227-233.
- Lago, M. y Pocoví, A. (1984). *Aspectos geológicos y petrológicos de las doleritas triásicas (ofitas) de Cantabria*. I Congreso Español de Geología, 2, 147-160. Segovia.
- Leake, B.E. (1978). *Nomenclature of Amphiboles*. Mineralogical Magazine, 42, 533-563; Bulletin de Minéralogie, 453-467.
- Marel, H.W., Van der y Beutelspacher, H. (1970). *The infrared spectra of clay minerals*. Springer Verlag. Págs. 323, 328. Viena.
- Ríos, J.M. (1952). *El diapiro de Murguía (Alava) y comentarios al "flysch de bolas" Cenomanense de la misma región*. Notas y Com. Inst. Geol. Min. España, 28, 49-87.
- Ruhland, M. (1973). *Methode d'étude de la fracturation naturelle des roches associées a divers modèles structuraux*. Sciences Géologiques. Université Strasbourg-I. Institut de Géologie. Bulletin, 26 (2-3), 91-113.
- Stackelberg, U. (1960). *Der diapir von Murguía (Nordspanien)*. Tesis. Universität Bonn (inédita).
- Olmo-Zamora, P. del, Ramírez del Pozo, J. y Aguilar M. (1979). *Mapa Geológico de España, E. 1:50.000*. Hoja nº 111 (Orduña). I.G.M.E. Madrid, 35 págs.
- Ramírez del Pozo, J. y Olmo-Zamora, P. del (1978). *Mapa Geológico de España, E. 1:50.000*. Hoja nº 112 (Vitoria). I.G.M.E. Madrid, 34 págs.

"Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985"

“POSIBILIDADES GEMOLOGICAS DE LOS OPALOS Y MATERIALES SILICEOS DE LA ZONA DE ESQUIVIAS VALDEMORO EN LA CUENCA DE MADRID”

R. García Giménez, M. Morante, J.A. Medina y S. Leguey

Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias.
Universidad Autónoma de Madrid 28049 Madrid

ABSTRACT.— The mineralogical, optic, and textural characteristics of siliceous opaline materials with diverse coloration are analyzed, from the gemological point of view.

These materials are located in different levels which thickness vary from 0.15 to 0.20 m., and 0.5 to 0.8 m. They are respectively associated to sepiolite and palygorskite deposits in the Esquivias and Cerro Batallones zone at South of Madrid.

Among the diverse present varieties it is worth to mention the black opals and the white ones. In them cristobalite is the principal component.

The organic matter with paramagnetic activity and the laminar texture are the cause of the coloration and iridescence in the black varieties. The Al impurities and the globular texture explain the nacreous bright and fluorescence in the white tones.

The organic matter content and high porosity of these materials allow to modify their coloration by thermal treatment or dyeing.

Key Words: Opal, crystallinity, fabric, siliceous rocks, Madrid basin.

RESUMEN.— Se analizan las características mineralógicas, ópticas y texturales de materiales silíceos de aspecto opalino y coloraciones variadas, desde el punto de vista de su posible interés gemológico. Estos materiales se localizan en varios niveles de 0,15-0,20 y 0,5-0,8 m. respectivamente, asociados a depósitos de sepiolita y palygorskita en la zona de Esquivias y Cerro de Batallones al S. de Madrid.

Entre las diversas variedades existentes merecen destacarse las posibilidades de los ópalos negros y blancos, en cuya composición predomina la cristobalita. La materia orgánica con actividad paramagnética y la textura laminar son los causantes de las coloraciones e irisaciones de las variedades negras. Las impurezas de aluminio y la textura globular justifican en los tonos blancos el brillo nacarado y la fluorescencia.

El contenido en materia orgánica así como la elevada porosidad de estos materiales, permiten diferentes tratamientos térmicos y tinciones con vistas a modificar sus coloraciones.

Palabras clave: Opalo, cristalinidad, fábrica, rocas silíceas. Cuenca Madrid.

Introducción

En el presente trabajo se estudian las características mineralógicas y texturales de diversos materiales silíceos en relación con sus posibilidades de utilización como gemas, dada la amplia gama de tonalidades y coloraciones que presentan.

La presencia de rocas silíceas es muy numerosa en diversos puntos de la cuenca de Madrid. Estas rocas han sido estudiadas en detalle por Bustillo (1976), quien diferencia tres provincias en función de la composición y de los materiales asociados. En las provincias N y E predomina el cuarzo y en el centro-W el ópalo C.T.

En la zona de Esquivias-Valdemoro, al S. de Madrid, se han encontrado recientemente niveles de ópalo y chert intercalados entre arcillas de tipo sepiolita-palygorskita (Leguey et al., 1984). El número y potencia de estos niveles es variable; no obstante, se observan dos capas con cierta continuidad, una inferior de tipo silcreta de 0,4-0,6 m. de potencia de tonos marrones, intercalados entre arcillas con sepiolita, y otra intermedia de “ópalo de origen biogénico” cuya potencia varía entre 0.15-0.20 m. de tonos negros y bandeados, intercalados entre materiales carbonatados de tipo “mat flat” (Pozo et al. 1985).

El conjunto de estos materiales están afectados por fenómenos de desecación y deformaciones mecánicas (fracturas y slumping) (Bustillo, 1984), (Bustillo y Martín Elorza, 1984), que producen importantes modificaciones en su composición, textura y coloración. A partir de estas modificaciones se puede establecer una secuencia evolutiva desde variedades negras hasta variedades blancas, translúcidas, pasando por variedades con alternancia de zonas laminadas con tonos negros, cremas, grises y blancos entre otros. Petrográficamente pueden ser consideradas como ópalo "sensu estricto" o como "chert" dependiendo de la presencia y contenido de cuarzo en los mismos.

Entre la amplia gama de textura y coloración que muestran estos materiales silíceos, hemos elegido como más representativos aquellos niveles o zonas de los mismos que representaban caracteres opalinos bien definidos, así como una cierta uniformidad en los afloramientos, y que se agrupan en las cuatro variedades siguientes: negros (N), bandeado negro-grisáceos (NG), marrones (M) y blanco-translúcido (B). Las variedades negras y marrones se presentan en niveles continuos, mientras que las variedades negro-grisáceas y blancas se presentan rellenando fracturas por removilización de los materiales anteriores.

Metodología

Se ha determinado la composición mineralógica y la textura de las diferentes muestras mediante difracción de R.X. y microscopía óptica de luz polarizada, así como el estudio de la fábrica con microscopía electrónica de barrido, utilizando un equipo Philips SEM-500, procediendo en algunos casos a un tratamiento previo de la muestra con FH.

La composición química de elementos traza, se ha determinado mediante espectroscopía de emisión, con un equipo A.R.L. Mod. 26.000/1. Las propiedades físicas, densidad e índices de refracción, se han obtenido con el pignómetro y de forma indirecta mediante el poder de reflexión.

Las características de la materia orgánica se ha analizado determinando el contenido total de la misma y la relación C/N, así como su comportamiento en espectroscopía de masas, previa extracción con acetona.

La presencia de componentes ópticamente activos, se ha puesto de manifiesto mediante

resonancia paramagnética electrónica (E.P.R.) con un equipo VARIAN E-12, con modulación de campo de 10 KHZ, y luminiscencia, realizando espectros de emisión y excitación, con un espectrofluorímetro JOVIN-YVON- 3.C.S.

Mineralogía

La composición mineralógica de estos materiales obtenida mediante difractogramas de polvo, se muestra en la fig. 1.

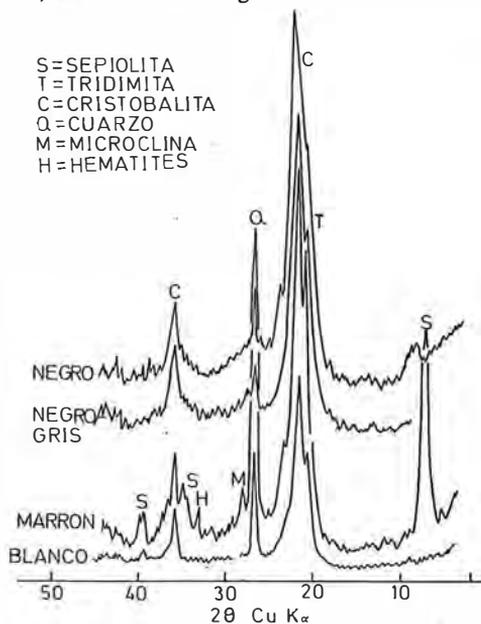


Fig. 1.- Diagramas de Rayos X.

El ópalo negro de acuerdo con la nomenclatura de Jones y Segnit (1971), está constituido por una mezcla de sílice desordenada (ópalo A), cristobalita y algo de tridimita (ópalo CT), con restos de illita, cuarzo y feldespato. El diagrama presenta una banda difusa entre 8,6 y 11 Å, que según (Wilding et al, 1977), es típica de ópalo biogénicos. En la variedad negro-gris predomina el ópalo CT con mayor proporción de tridimita y una pequeña cantidad de cuarzo con deficiente cristalinidad. El ópalo marrón tiene una composición heterogénea, destacando la presencia de tridimita, cristobalita y cuarzo, sepiolita y restos de hematites.

Finalmente, el ópalo blanco está constituido exclusivamente por cristobalita, tridimita desordenada y esporádicamente cuarzo.

En sección delgada el ópalo negro presenta textura laminar con abundante materia orgánica entre la que se reconocen restos vegetales,

cuarzo detrítico, mica y feldespatos. La materia orgánica se distribuye concordante con la laminación, con algunas zonas de mayor densidad coincidiendo con deformaciones plásticas. En estas zonas deformadas se produce la degradación parcial de la materia orgánica y paralela-

mente la removilización de la sílice que se organiza en forma de vacuolas con tamaños que pueden alcanzar las 100 μ . A partir de las vacuolas se inicia la neoformación de fases birrefringentes (Fig. 2a).

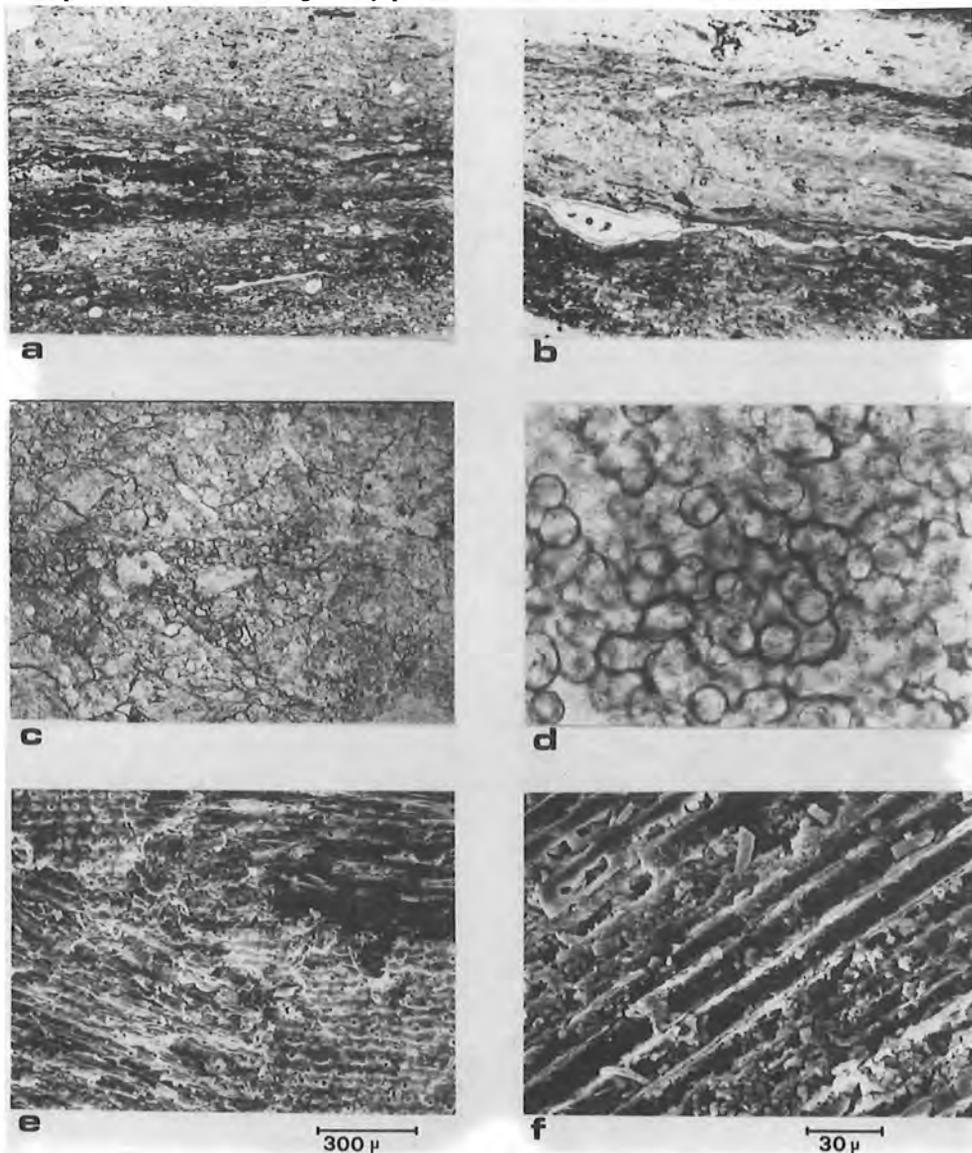


Fig. 2.- Lámina de fotos.

2a) Textura laminar de ópalo negro, con neoformación de vacuolas coincidiendo con las zonas de mayor concentración de materia orgánica. Nicoles paralelos x 25.

2b) Textura de ópalo negro-gris mostrando la transición entre las fases laminares con materia orgánica a fases más organizadas con vacuolas de sílice fibrosa birrefringente. Nicoles cruzados x 25.

2c) Textura brechoidea de ópalos marrones, constituidos por glomérulos irregulares de sílice predominantemente fibrosa. Nicoles paralelos x 25.

2d) Textura de ópalos constituidos por bolitas de carácter isotrópico. Nicoles paralelos x 400.

2e) Panorámica general de la fábrica laminada de ópalos negros. Scanning x 80.

2f) Detalle de restos de tallos vegetales. Scanning x 1.250.

Asociado al ópalo negro se encuentran variedades zonadas, unas veces casi concordantes con la laminación y otras cortando los estratos. En estas últimas son muy frecuentes los anillos de Liesegang, descritos en detalle por Bustillo y Martín Escarza (1984). Los zonados varían desde tonos marrones a blanco-grisáceos que son los más comunes. Estos últimos se caracterizan por la desaparición de la materia orgánica y formación de vénulas con segregación de agregados radiales de calcedonia (Fig. 2b).

Los ópalos marrones están constituidos por agregados glomerulares de 0,1-0,3 mm., de tamaño, que presentan textura brechoide (Fig. 2c). Los aglomerados están formados por ópalo fibroso, con una cierta orientación en capas y corpúsculos pseudoglobulosos de 10-12 micras de tamaño. En los bordes e intersticios de los glomérulos se desarrollan fenómenos diagenéticos con neoformación de sepiolita. El conjunto de estos materiales está afectado por varios sistemas de fracturas que se rellenan de sílice fibrosa en forma de mosaicos, entre los que se forman pequeñas drusas y geodas donde predomina la sílice fibro-radial. En las zonas donde la fracturación es más intensa se producen acúmulos dispersos de óxidos de hierro que tiñen irregularmente estos materiales, produciendo diferentes tonalidades de color en la gama de los marrones.

Asociado a los niveles de ópalos marrones, se encuentran filoncillos de ópalo blanco con tonos caramelo cuyo espesor varía de varios mm. a 1 cm., que destacan por su aspecto lustroso, carácter translúcido y fractura astillosa. El estudio en lámina delgada pone de manifiesto que se trata de un proceso de removilización en zonas de distensión donde la sílice se organiza en forma de bolitas, cuyos tamaños oscilan entre 1-10 micras. En algunas zonas estas bolitas alcanzan gran uniformidad mostrando isotropía total entre nicóles cruzados (Fig. 2d).

Fábrica

La fábrica de los ópalos negros se caracteriza por la existencia de secuencias finamente laminadas, que con frecuencia aparecen deformadas mecánicamente (fig. 2e). El estudio de detalle de estas laminaciones permite reconocer restos de tallos vegetales de unas 10-20 μ de diámetro (fig. 2f).

Esta sílice biogénica con gran porosidad,

pierde progresivamente su morfología, transformándose en una masa compleja donde se reconocen agregados entrelazados de partículas esponjosas de tamaño inferior a 1 μ , que ocupan el interior de las fibras vegetales, mientras que en las zonas externas se forman agregados alargados rellenas parcialmente por formas algodonosas. Cuando decrece la porosidad solamente se reconocen agregados planares de aspecto gelatinoso, constituidos por una masa afieltrada de fibras de sílice desordenada, que en pequeñas cantidades comienzan a agruparse en forma de mórulas irregulares (fig. 3f).

La fábrica de los ópalos bandeados conserva parcialmente las características de los ópalos negros originales, perdiéndose progresivamente a medida que se desarrollan las fases de mórulas irregulares, que aún conservan ciertos rasgos de laminación, o las vénulas que se producen a favor de deformaciones mecánicas. En las vénulas es muy común la formación de agregados de cuarzo de 2 a 5 micras, de aspecto brechoide, y de drusas y geodas constituidas por sílice fibro-radial en los bordes y lepisferas de cristobalita en el interior, con tamaños próximos a las 5 micras (fig. 3e).

Los ópalos marrones con textura brechoidea presentan una fábrica pseudoglobular, constituida por nódulos irregulares y formas con apariencia de pétalos y rasgos de desecación (fig. 3d). Los nódulos están formados por sílice masiva con estructura desordenada, mientras que las formas petaloides muestran una estructura hojosa constituida por laminillas de cristobalita y aureolas de agregados de cuarzo criptocristalino (fig. 3c).

El ópalo blanco presenta una fábrica globular constituida por lepisferas de 2-5 micras de diámetro englobadas dentro de una matriz de sílice sin morfología definida (fig. 3b). En algunas zonas engloban vesículas rellenas de sílice fibro-radial y aureolas de cuarzo (fig. 3a).

La determinación analítica de elementos traza, así como los valores de los índices de refracción y la densidad son los siguientes:

Muestra	Índice de refracción	Densidad	Elementos traza
Negra	1.420 \pm 0.005	1.898 \pm 0.002	Al, Mg, Ti, Cu, Pb, Be.
Negra-gris	1.428 \pm 0.005	2.054 \pm 0.002	Mg, Fe, Ca.
Marrón	1.457 \pm 0.005	1.885 \pm 0.002	Mg, Al, Fe, Ba.
Blanca	1.446 \pm 0.005	1.891 \pm 0.002	Mg, Al, Cu.

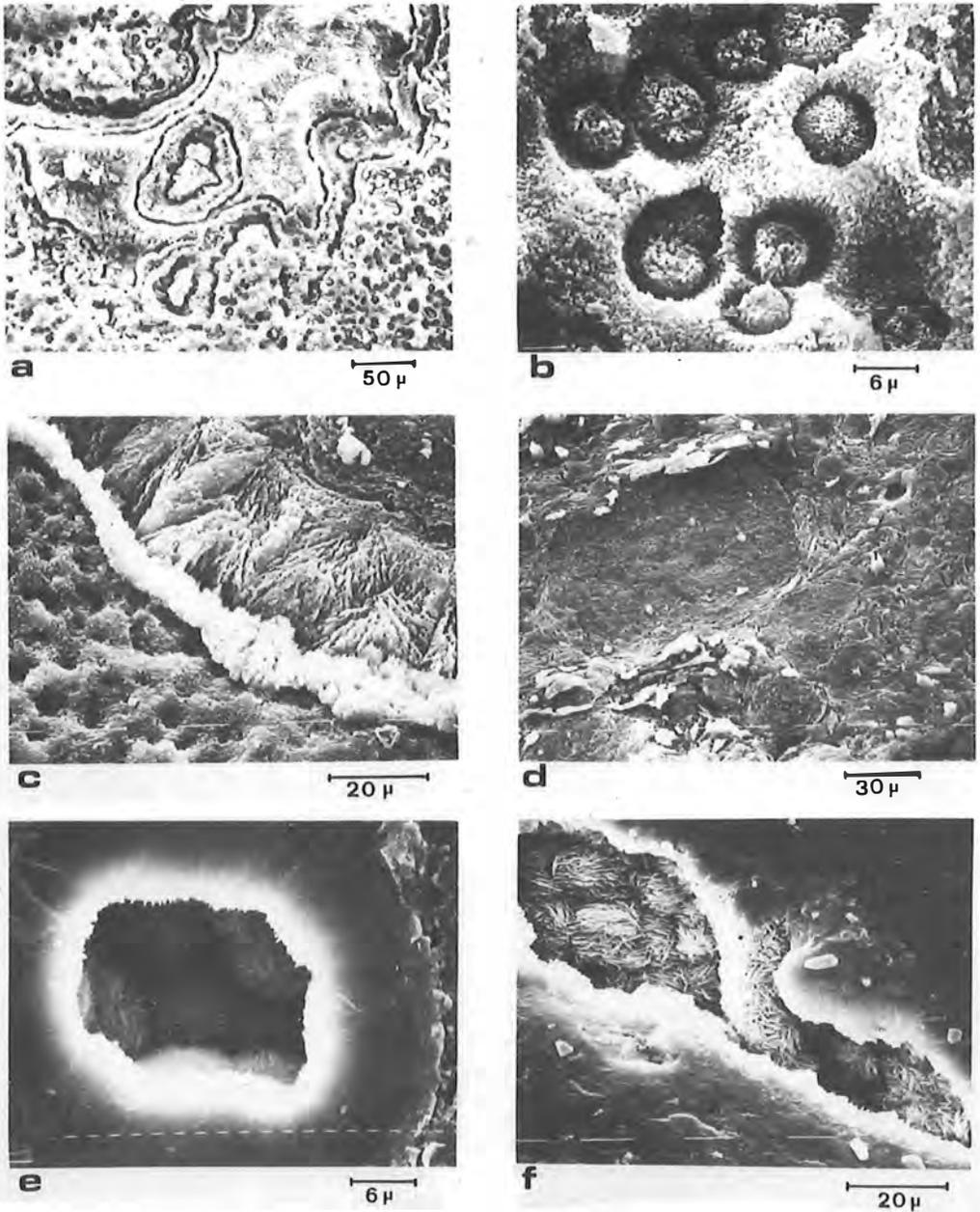


Fig. 3.
a) Vacuolas de sílice fibro-radiales y lepisferas de Cristobalita. Scanning x 320.
b) Lepisferas de Cristobalita en una matriz de sílice desordenada. Scanning x 320.
c) Detalle de láminas de Cristobalita y aureolas de Cuarzo cripto-cristalino. Scanning x 1.250.
d) Fábrica de agregados pseudoglobulares con fenómenos de desecación. Scanning x 640.
e) Detalle de geodas con sílice fibro-radial y lepisferas de Cristobalita. Scanning x 2.500.
f) Detalle de sílice fibrosa laminar. Scanning x 1.250.

En la variedad negra se ha determinado el contenido en materia orgánica con valores de 1,20-1,56%, mientras que la relación carbono nitrógeno oscila entre 20-25.

Características ópticas

El análisis del comportamiento óptico de estos materiales es extraordinariamente complejo ante la dificultad de conocer con precisión las diversas interacciones de la luz en las diferentes variedades, así como el grado de participación de cada una de ellas en el conjunto de los fenómenos observados.

En una apreciación global, la característica más significativa de estos materiales se manifiesta en el brillo sedoso con dispersión suave que presentan las variedades negras, y en el brillo vítreo nacarado con fuerte fluorescencia azul-violeta que muestran en la lámpara de luz ultravioleta con la longitud de onda corta de 2.537 Å en las variedades blancas.

En los ópalos negros la materia orgánica juega un papel importante como agente de tinción y colorante. El estudio de la misma mediante espectroscopía de masas pone de manifiesto que se trata de compuestos orgánicos de tipo ácido, dado que no dan respuesta cuando se analiza directamente el extracto obtenido con acetona, mientras que se obtienen numerosos picos cuando se transforman en derivados sililados, sin que por el momento se haya podido efectuar la caracterización individualizada de los mismos.

El ópalo negro, finamente pulverizado da en resonancia paramagnética electrónica (E.P.R.), un espectro de absorción muy intenso (fig. 4), con una anchura de banda pico-pico de 1,5 G, para una intensidad de campo magnético $H = 3.370$. Este tipo de espectros con tan poca anisotropía, puede ser debido a diversas causas. La primera la presencia de Ti^{3+} , la segunda a la presencia de elementos metálicos libres como Cu, Fe, Ti, etc., y la tercera a radicales libres de compuestos orgánicos. Sin descartar ninguna de las tres, nos inclinamos por la tercera como causa principal. En el caso del Ti^{3+} el espectro es muy parecido al descrito por Marfunin (1979) pág. 109, aunque en nuestro caso faltan las débiles absorciones que acompañan a la estructura hiperfina de este espectro. El carácter metálico de los diferentes elementos traza detectados, debe asociarse a la existencia de la materia orgánica, que generaría las condiciones

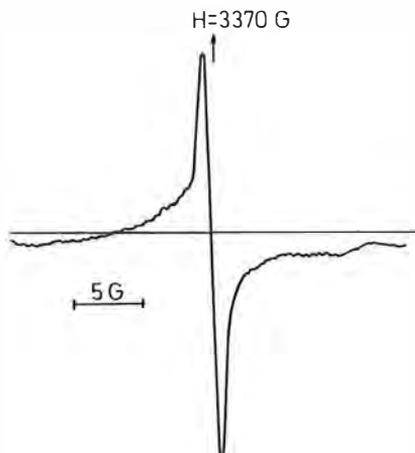


Fig. 4.- Espectros de E.P.R.

reductoras adecuadas para que pudieran liberarse. Por otro lado no se aprecia el efecto paramagnético en las restantes variedades, donde la materia orgánica está ausente.

Las propiedades fluorescentes observadas en los ópalos blancos, se han estudiado analizando los fenómenos de luminiscencia de estos materiales (fig. 5). El espectro de emisión que alcanza la máxima intensidad para una de excitación de 422 n.m. Este espectro presenta tres bandas de luminiscencia con máximos a 505, 526,5 y 549 n.m. respectivamente. Cuando se excita con cada una de estas longitudes de onda, obtenemos tres espectros con bandas muy similares en la región de 390 a 440 n.m. De los diferentes elementos traza detectados, solamente el aluminio tiene centros de color con bandas de absorción en esa región. Marfunin (1979) pág. 272, indica que las bandas en la región de 450-460 n.m. corresponden al centro $O^- -Al$, y en la región 390-410 n.m. al centro $O^- -Al/H^+$, siendo solamente estable cuando coexiste con el primero.

Discusión de los resultados

Las posibilidades de utilización como gemas de estos materiales hay que considerarlas teniendo en cuenta la composición mineral y su textura, así como la presencia de impurezas que introducen importantes modificaciones en el comportamiento de la luz cuando ésta incide sobre ellos.

Dado que nos movemos dentro de una amplia escala de posibilidades, desde términos negros, casi opacos, hasta términos blancos,

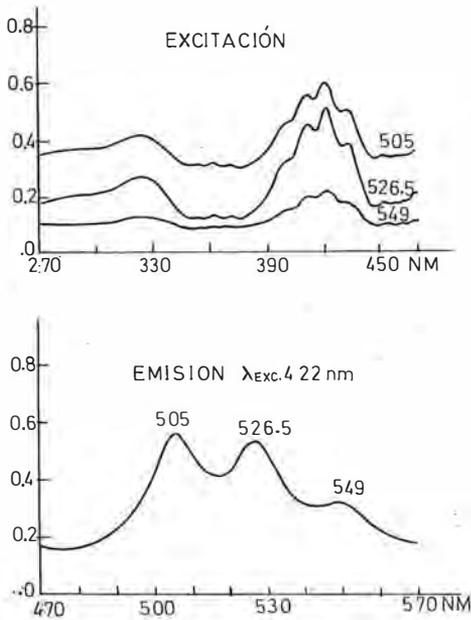


Fig. 5.- Espectros de Luminiscencia.

translúcidos, consideraremos únicamente estos dos casos extremos.

El brillo sedoso con irisaciones que muestran los ópalos negros se puede explicar en base a las texturas laminares, entre las cuales se sitúan los restos de la materia orgánica.

Aunque no se ha podido determinar con precisión la naturaleza de esta materia orgánica, podemos suponer que en función del contenido de la misma (del orden del 1,5%), y de la relación C/N (entre 20-25), los componentes de esta materia orgánica han experimentado poca evolución, y dado su carácter ácido, nos encontramos posiblemente dentro de polímeros correspondientes a ácidos húmicos.

Estos tipos de compuestos presentan átomos de C y en parte átomos de N que se unen mediante enlaces sencillos y dobles, así como también presentan las posibilidades de enlaces de orbitales P I entre polímeros. En ambos casos, el grado de libertad entre los electrones permite la absorción parcial o total de las diferentes longitudes de onda del espectro visible.

Aunque el color negro permanece cuanto los ópalos tienen carácter masivo, cesa sin embargo, o se reduce notablemente la irisación. La causa hay que relacionarla con el proceso de transformación de sílice biogénica en sílice inorgánica que parece ser (Berner, 1980) está favorecida por la transformación de la materia orgánica.

Por esta razón, consideramos que la fuente de color en los ópalos negros se encuentra en estrecha relación con el grado de evolución de la materia orgánica mientras que persista la textura laminar. Aunque existen impurezas de elementos cromóforos como el Cu, Fe, Ti..., no se les ha detectado ninguna acción específica en cuanto a la generación de color. Suponemos que a lo sumo su función estaría limitada a reforzar la acción de la materia orgánica en la medida en que formen con la misma enlaces conjugados.

En los ópalos blancos se detectan dos causas generadoras de color: por un lado, la presencia de centros de color debido a impurezas de Al, que producen emisiones de fluorescencia en bandas de 505, 526,5 y 549 n.m.; por otro, el predominio de texturas de tipo perlítico globular constituidas por lepisferas de cristobalita con tamaños entre 1 y 5 μ, que pueden dar origen a fenómenos de dispersión e interferencias.

La falta de uniformidad en el tamaño de las lepisferas motiva que el fenómeno de la dispersión no sea excesivamente acusado y sólo se manifiesta en algunas microfisuras dentro de la masa de los ópalos blancos.

Simultáneamente con la presencia de elementos ópticamente activos, las variedades con mejores posibilidades gemológicas son aquellas donde la cristobalita aparece como componente casi exclusivo.

La elevada porosidad que presentan estos materiales facilita de manera notable su tinción. En las variedades con materia orgánica se pueden lograr modificaciones en la coloración mediante tratamientos térmicos. En este sentido cabe resaltar que los ópalos sintéticos de Gilson tienen un 16% de componentes orgánicos (Schmetzer, 1984).

BIBLIOGRAFIA

- Berner, R.A. (1980). *Early diagenesis*. Princeton. U. Press. pág. 241.
- Bustillo, M.A. (1976). *Estudio petrológico de las rocas silíceas miocenas de la cuenca del Tajo*. Est. Geol. 32, 451-497.
- Bustillo, M.A. (1984). *Sedimentación lacustre-palustre, formación de ópalos y otras silicificaciones en el Mioceno medio al S. de Villaluen*

- ga. Est. Geol. 40, 137-151.
- Bustillo, M.A. y Martín Escorza, C. (1984). *Estructuras primarias y de deformación en rocas opalinas del Mioceno medio (Toledo)*. Publ. 1º Congreso Nacional de Geología. Segovia. Tomo I, 159-171.
- Jones, J.B. and Segnit, E.R. (1971). *The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases*. J. Geol. Soc. Aust. 18, 57-68.
- Leguey, S., Pozo, M. and Medina, J.A. (1984). *Poligenesis of sepiolite and paligorskite in fluvio-lacustrine environment in the neogene basin of Madrid*. I Congreso Italo-Español de Arc. y Min. de la Arc. Sorrento.
- Marfumin, A.S. (1979). *Spectroscopy, Luminescence and Radiación Centers in Minerals*. Ed. Springer Verlag, pág. 352.
- Pozo, M., Medina, J.A. y Leguey, S. (1985). *Mineralogenesis de Paligorskita en la zona central de la cuenca de Madrid*. V Reunión de la Soc. Española de Mineralogía. Murcia.
- Schmetzer, K. (1984). *An investigation of the synthetic products of Gilson showing a play of colours*. J. Gemm. XIX, 1. 27-42.
- Wilding, L.P., Smeck, N.E. and Drees, L.R. (1977). *Silica in Soils: Quartz, Cristobalite, Tridymite and opal*. In "Mineral in Soil environments". Soil Science Society of America. "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985"

SILICIFICACION DE FRAGMENTOS DE CONIFERAS EN LAS ARENAS DE LA "FORMACION UTRILLAS" (NORTE DE BURGOS)

J. Elorza (1) y M^l. I. Arriortua (2)

(1) Departamento Geología. (Petrología). Facultad de Ciencias. Univ. País Vasco. Apdo. 644.

(2) Departamento Cristalografía-Mineralogía. Facultad de Ciencias. Univ. País Vasco. Apdo. 644. 48080 Bilbao.

ABSTRACT.— The fragments of silicified wood what appear in the sandstones-conglomeratic sets of "Formacion Utrillas" (Upper Albien-Lower Cenomanien) in the area of Basconcillos del Tozo have been studied. In thin sections as by scanning electron microscopy (SEM) different parts of vegetal tissue are recognized. They are conservated in the complex network of megaquartz, microquartz, chalcedonite (length-fast chalcedony) and residual opal, beside of iron oxides and rests of pyrite. The values obtained for the crystallinity and unit cell volume allow to confirm the invers relation existing between them. Both possible source of silica and the characteristics of the silicification process suffered are discussed.

Key words: Basin Basque-Cantabric; Utrillas facies; Wood silicification; Wood structure; Megaquartz; chalcedonite; opal; crystallinity; cell volume; hydrolysis; potassium feldspar; kaolinite.

RESUMEN.— Han sido estudiados los fragmentos de madera silicificados que se encuentran en los tramos arenosos de la "Formación Utrillas" (Albiense sup.-Cenomaniense inf.), en el área de Basconcillos del Tozo (Norte de Burgos). Tanto en lámina delgada como por microscopía electrónica son reconocibles diferentes partes del tejido vegetal, conservados en el complejo entramado de megacuvarzo, microcuvarzo, calcedonita (length-fast chalcedony) y ópalo residual, además de óxidos de hierro y restos de pirita. Los valores obtenidos para la cristalinidad y volumen de celda unidad permiten confirmar la relación inversa existente entre ellos. Es discutida la falta de relación cristalinidad-edad de las maderas fósiles, así como la fuente de la sílice y las características del proceso de silicificación.

Palabras clave: Cuenca Vasco-Cantábrica; Facies Utrillas; Silicificación madera; Estructura madera; Megacuvarzo; calcedonita; ópalo; cristalinidad volu-

men celda; Hidrólisis; feldespató potásico; caolinita.

Introducción

Los fragmentos de madera fósil, englobados en las facies gruesas (arenas, areniscas conglomeráticas) de la "Formación Utrillas", definida por Aguilar et al. (1971), no han pasado desapercibidos, siendo mencionados desde las primeras investigaciones regionales de detalle en la Cuenca Vasco-Cantábrica suroccidental (Ciry, 1940). Estos fragmentos, se han conservado gracias a los procesos de silicificación y mineralización de hierro sufridos durante la diagénesis. Son fácilmente identificables a simple vista y aparecen con relativa frecuencia asociados con costras ferruginosas.

Nuestro trabajo se centra en el estudio de la madera silicificada recogida dentro del miembro "Arenas de Olleros del Pisuerga" (Floquet et al. 1982), concretamente en un área cercana a Basconcillos del Tozo (Norte de Burgos). Estos materiales se disponen en una estructura anticlinal de dirección NO-SE, surcada por la falla de Urbiena y limitada por sinclinales que resguardan las calizas transgresivas del Cretácico superior (Fig. 1). Especial atención nos merecen los aspectos de petrografía, parámetros cristalográficos, volumen de celda unidad, índices de cristalinidad y la relación cristalinidad edad de los materiales. Resulta de interés establecer la posible fuente de la sílice, así como los mecanismos seguidos en la petrificación del tejido vegetal.

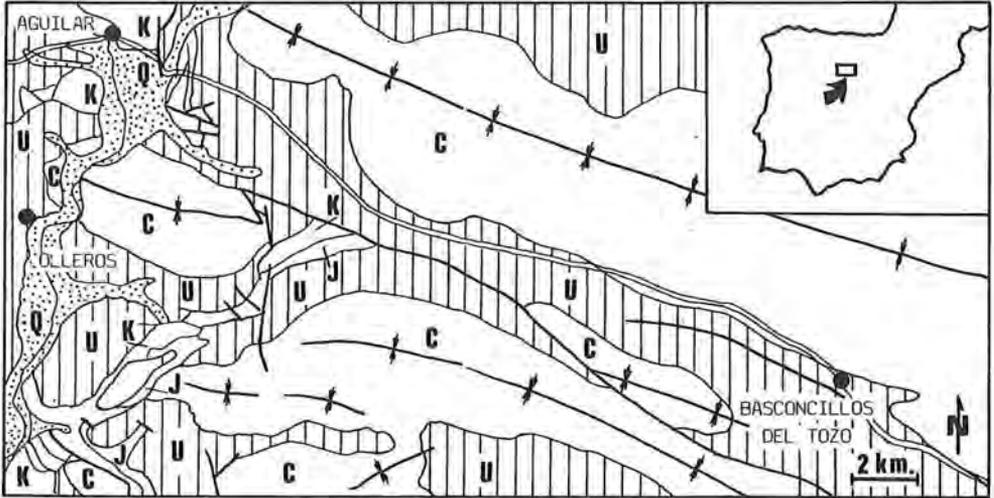


Fig. 1.- Mapa geológico del área Basconcillos del Tozo-Aguilar de Campo-K. Trías (keüper); J. Jurásico; U. "Formación Utrillas"; C. Cretácico superior; Q. Cuaternario.

Caracteres morfológicos y ambiente de depósito

Las maderas silicificadas presentan dimensiones medias, relativamente reducidas (10-15 cm. de largo), en consonancia con la energía tractiva de la corriente. A simple vista se aprecia que han sufrido un aplastamiento, con fracturación, además de relleno y tinción por los óxidos de hierro; es habitual en las maderas encontrar exclusivamente la impresión externa con pérdida del leño y la consiguiente oquedad. Ocasionalmente se observan aquí, restos orgánicos (lignitificados) muy descompuestos; también se aprecian pequeños cristales cúbicos de pirita, ahora oxidados, tapizando la oquedad. Mediante un examen por microscopía óptica convencional y electrónica son reconocibles diferentes partes del tejido vegetal (xilema secundario): traqueidas, radios, puntuaciones aeroladas, células parenquimáticas, y en condiciones favorables, se puede apreciar el leño tardío y temprano (Fig. 2, 3, 4, 5, 6).

En el área objeto de estudio, la "Formación Utrillas" está constituida fundamentalmente por: a) una facies gruesa de arenas y areniscas conglomeráticas de cuarzo heterométrico, feldspato potásico de tonos blancos a amarillo rojizos, en lechos con estratificación planar y en surco; b) una facies fina de lutitas laminadas con mezcla de arenas de tonos grises a negros, conteniendo lignito hacia el techo. Todo ello constituye un depósito detrítico-terrágeno, que



Fig. 2.- Vista general de un corte transversal a un fragmento de madera silicificada. Nótese cómo el tejido vegetal ha sufrido la fracturación y relleno con óxidos de hierro. Nícoles paralelos.

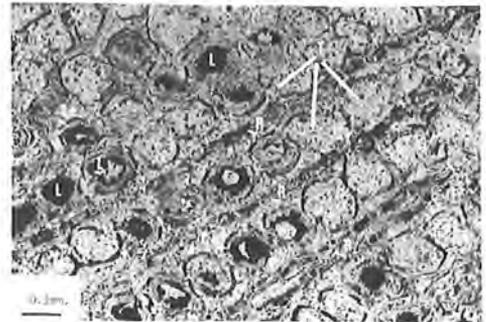


Fig. 3.- Detalle de un corte transversal. T. traqueidas; R. radios; T.e. traqueidas engrosadas ocupadas por calcedonita fibrosa; L. lumen ocupado parcial o completamente por óxidos. Nícoles paralelos.



Fig. 4.- Corte transversal mostrando secciones de traqueidas con paredes engrosadas (T.e.), cubiertas por megacuarzos hiperblásticos que alcanzan varias secciones de traqueidas, con contornos ondulados claramente controlados por la microestructura vegetal. Nícoles cruzados.



Fig. 5.- Corte tangencial del tejido vegetal, mostrando las traqueidas (T) y las puntuaciones aeroladas (P.a.). Es patente el crecimiento del megacuarzo controlado por la microestructura vegetal original. Nícoles cruzados.

en el área de Basconcillos del Tozo se superpone discordantemente tanto a materiales del Jurásico superior como del Cretácico inferior, con una fuerte diacronía (Albense sup.-Cenomanense inf.). Este depósito presenta una amplia extensión regional con potencia muy variable, difícil de precisar (40 m. en el "corte tipo" de Olleros del Pisuerga (Floquet et al. 1982), si bien Aguilar et al. (1971) señalan desde 25 m. a 500 m. en la Cuenca Vasco-Cantábrica).

Numerosos autores (Aguilar et al. 1971; Pardo y Villena, 1979; Floquet et al. 1982, etc.), a través de los análisis sedimentológicos realizados en diferentes áreas geográficas (Cordillera Ibérica, Cuenca Vasco-Cantábrica suroccidental), coinciden en asignar un ambiente continental fluvial de cursos entrelazados (braided) que puede evolucionar a meandriforme para pasar en la parte superior de la serie a llanuras de inundación (Floquet et al. 1982) o a depósitos de medio lagunar (Pardo y Villena, 1979).

Desde un punto de vista paleontológico, los restos vegetales englobados en la "Formación Utrillas", son objeto de continuada atención por Alvarez-Ramis y Meléndez (1971), Alvarez-Ramis (1978), Alvarez-Ramis et al. (1981). También Floquet y Lachker (1979) se ocuparon de la microflora (megaesporas) contenida en los niveles lignitíferos-arcillosos (Cenomanense sup.), con el fin de apoyar los datos sedimentológicos conocidos.

Petrografía

La microestructura vegetal está parcialmente conservada a favor de un complejo entramado de megacuarzo, microcuarzo y calcedonita (length-fast calcedony), además de posibles restos de ópalo minoritario con respecto a las anteriores fábricas. En las zonas de colapso y apertura se producen rellenos de óxidos de hierro (goethita-lepidocrocita) conjuntamente con cristales euhedrales de cuarzo. Son también perceptibles microestructuras de deformación, como fracturas con desplazamiento, grietas de tensión en escalón, con el consiguiente relleno por megacuarzos y óxidos de hierro, todo ello de tamaños no superiores al centímetro.

Las características más interesantes de cada tipo de cuarzo, tanto en secciones transversales (perpendiculares al tejido vegetal) como tangenciales-radiales son:

Megacuarzo: ($\geq 20\mu$), Resulta el tipo dominante y fundamental en cada muestra reconocida. Siguiendo la terminología de Storz (1933) se encuentran de mayor a menor frecuencia: **Megacuarzo hiperblástico** como cristales de dimensiones muy variables, que engloban más de una célula vegetal al crecer a través de las paredes de la célula con la misma orientación óptica (Fig. 4). En muchas ocasiones los megacuarzos son vistos en sección transversal formando una fábrica petaloide (en el sentido de Arbey, 1980), que progresivamente pasan a un mosaico poligonal. **Megacuarzo oligoblástico** como un cristal individual ocupando cada célula vegetal. En secciones transversales, general-

mente ocupa el lumen de las células e incluso las paredes engrosadas de las traqueidas. No hemos visto el tipo de *megacuarzo poliblastico* (muchos cristales en el espacio de una sola célula). Las secciones tangenciales-radiales muestran un crecimiento de los megacuartzos fuertemente controlados por la microestructura celular original, con extinción ondulante (Fig. 5).

Las zonas de fracturas milimétricas, quedan ocupadas por un *Megacuarzo palisádico*, con restos de óxidos de hierro en la parte central. También en los rellenos aparece un megacuarzo poligonal en mosaico sin orientación preferente. Minoritariamente se aprecian secciones individualizadas de *Megacuarzo euhe-dral* siguiendo las directrices de las fibras vegetales (Fig. 6, 7).

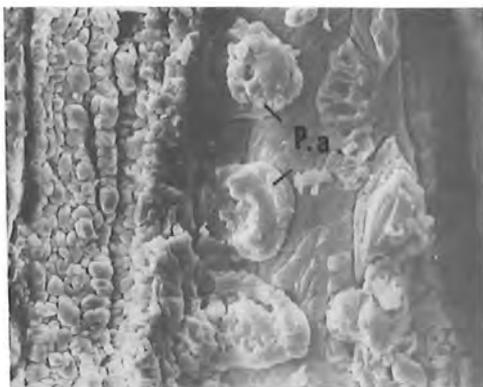


Fig. 6.- Microfotografía (SEM) en sección tangencial en que se muestran las puntuaciones aeroladas (P.a.) así como los megacuartzos tapizando las paredes de las traqueidas. X 700.



Fig. 7.- Microfotografía (SEM) en detalle de los megacuartzos de la fig. anterior. X 6.000.

Microcuarzo ($\leq 20\mu$). Se produce conjunta e inseparablemente con la calcedonita fibrosa (length-fast chalcedony) ocupando las paredes

engrosadas de las traqueidas. El microcuarzo es más perceptible en las secciones tangenciales-radiales estudiadas. Fuera ya del tejido vegetal, aparece como componente de la textura mortero, dentro de las zonas de fracturación, rodeando al cuarzo de origen detrítico. También aparece rellenando fracturas de mayor entidad.

Calcedonita (length-fast chalcedony). Se dispone casi exclusivamente formando parte de las paredes engrosadas de las traqueidas y en menor cuantía ocupando el lumen de las mismas y células parenquimáticas. En sección transversal muestra un claro control de sus fibras siguiendo la disposición original perpendicular a las paredes. Los tamaños de la calcedonita son coincidentes con los de las paredes engrosadas.

En las secciones radiales-tangenciales se aprecia una mayor concentración de calcedonita en los radios vegetales, frente a las traqueidas o células parenquimáticas que están ocupadas por megacuarzo. Lateralmente la calcedonita fibrosa puede ser relevada por megacuarzo poligonal. También dentro de las traqueidas y células parenquimáticas se produce una mayor concentración de calcedonita cuando pertenecen al leño tardío, al presentar unas dimensiones mucho más reducidas.

La conservación de calcedonita en los engrosamientos de las traqueidas, parece estar supe-ditada a que el lumen se encuentra ocupado bien por los óxidos de hierro (goethita), bien por calcedonita o incluso permanece vacío. Mientras que las paredes de engrosamiento quedan completamente sobrepasadas, cuando el lumen está ocupado por megacuarzo, que alcanza también los engrosamientos de éstas, si bien quedan marcados los contornos por óxidos-materia orgánica residual (Fig. 4). Es decir que una recrystalización y mayor disponibilidad de sílice (al ocupar el lumen) uniformiza la fábrica pasando casi exclusivamente a megacuarzo hiperblástico, en defecto de la calcedonita que se pierde en las muestras más recrystalizadas.

Opalo. El ópalo residual queda enmascarado con los óxidos de hierro y materia orgánica residual existentes. Este ópalo no queda registrado en las muestras estudiadas por difracción de rayos X, debido a su baja proporción, en comparación con el megacuarzo dominante.

Oxidos y pirita. Con luz reflejada es patente la existencia de Goethita (α , Fe OOH) y minoritariamente una posible Lepidocrocita (α , γ -

Fe OOH), esta última difícil de diagnosticar por sus mínimas dimensiones. Existen también restos de piritita dispersos, que bien pudieran ser los residuos del mineral primario, que posteriormente ha pasado a goethita (Velasco comunicación personal).

Parámetros, volumen de celda unidad, índices de cristalinidad

A partir de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras policristalinas recogidas y siguiendo la metodología usual, utilizada en anteriores ocasiones (Arriortua et al. 1984; Elorza et al. 1985), hemos obtenido para 10 muestras de madera fósil, los parámetros de celda y volumen de celda unidad, con un refina-

miento de los valores angulares de difracción por el método de mínimos cuadrados, utilizando el programa Lsucre (Appleman y Evans, 1973). Para la obtención de los Índices de Cristalinidad (I.C.) hemos seguido las diferentes metodologías indicadas por Murata y Norman (1976) (I.C.M.) y Gregg et al. (1977) (I.C.G.), eliminando previamente los posibles carbonatos por el ataque con el CIH (al 10% en caliente) a cada una de las muestras molidas ($\leq 60\mu$) y posteriormente homogeneizadas. El cálculo del % en impurezas fue realizado según lo especificado por Bustillo y La Iglesia (1979). Los valores obtenidos, al igual que los de otros cuarzos diagenéticos realizados en estudios anteriores quedan reflejados en la Tabla 1 con objeto de favorecer la posterior discusión.

Tabla I
MEGACUARZO (Madera fósil - Basconcillos del Tozo, Burgos)

MUESTRA Número	"a" Å	"c" Å	VOLUMEN CELDA Å ³	I.C.M.	I.C.G.	IMPUREZAS %
BAS-1	4.9130(5)	5.4054(9)	112.99(2)	8.75	1.2	0.64
BAS-2	4.9140(4)	5.4045(8)	113.02(2)	9.04	1.38	0.66
BAS-3	4.9126(4)	5.4042(7)	112.95(2)	9.70	1.22	0.60
BAS-4	4.9139(7)	5.404 (1)	113.02(3)	9.15	1.20	0.66
BAS-5	4.9131(6)	5.405 (1)	112.99(3)	8.63	1.22	0.64
BAS-6	4.9136(4)	5.4051(6)	113.02(2)	8.59	1.07	0.66
BAS-7	4.9129(4)	5.4051(7)	112.98(2)	9.38	1.40	0.63
BAS-8	4.9137(8)	5.404 (1)	113.01(3)	7.76	1.05	0.65
BAS-9	4.9131(5)	5.4038(8)	112.96(2)	8.88	1.39	0.61
BAS-10	4.9131(4)	5.4062(8)	113.02(2)	9.30	1.48	0.66

Grupo a; \bar{x} = 4.9133(6) 5.404 (1) 112.99(3) 8.9(5) 1.2(1) 0.64(2)

MEGACUARZO (Geodas de Tubilla del Agua, Burgos)

Grupo b; \bar{x} = 4.913 (2) 5.404 (2) 112.98(6) 8.5(7) 1.3(1) 0.59(5)

CALCEDONITA (Nódulos de Tubilla del Agua, Burgos)

Grupo c; \bar{x} = 4.915 (2) 5.406 (4) 113.1 (2) 2.5(6) 0.8(1) 0.74(9)

Cuarzo 4.9027* 5.3934* 112.27* 1.1(2)*

* Valores standard para el cuarzo, según la International Union of Crystallography (1962, V. 3, p. 112).

Discusión

Las muestras de madera fósil recogidas en Basconcillos del Tozo, muestran unas diferencias estacionales en los anillos de crecimiento (leño temprano-leño tardío), que pudieran corresponder al tipo de clima subtropical con estaciones húmedo-cálidas señaladas por diferentes autores con la ayuda del análisis sedimentológico (Aguilar et al. 1971). Alvarez-Ramis et al. (1981) coinciden también en señalar este tipo de clima, fundamentándose en la numerosa macroflora estudiada (constituida fundamentalmente por Helechos y Gimnospermas) en los yacimientos del Cretácico medio continental de Cierva (Cuenca), Pola de Siero (Asturias), Villadiego (Burgos), y Ortigosa de Cameros.

En nuestro caso, las muestras estudiadas pueden considerarse como Coníferas, debido a la disposición de las puntuaciones aeroladas en las traqueidas, características de los radios, células parenquimáticas, conductos resiníferos, etc., que han quedado conservados (Figs. 2, 3, 5, 6).

Respecto a los valores cristalográficos obtenidos (Tabla I), apreciamos un valor medio del volumen de la celda unidad ($\bar{x} = 112.99(3) \text{ \AA}^3$) que es muy cercano al establecido para el megacuarzo ($\bar{x} = 112.98(6) \text{ \AA}^3$), perteneciente a geodas de cuarzo (Geodas de Tubilla del Agua, Burgos) formadas a partir de iniciales nódulos de anhidrita (Arriortua et al. 1984). Este valor se aleja de los valores de calcedonita ($\bar{x} = 113.1(2) \text{ \AA}^3$), que constituye nódulos irregulares, con una gran concentración de espículas síliceas de esponjas (Tubilla del Agua).

Por otro lado, los valores medios de los Índices de Cristalinidad (I.C.M.) e (I.C.G.) son altos ($\bar{x} = 8.9(5)$ y $\bar{x} = 1.2(1)$) acordes con el tipo de fábrica de cuarzo, fundamentalmente megacuarzo. Se confirma que los valores más altos de cristalinidad se dan en las texturas poligonales en mosaico frente a las fibrosas (calcedonita o cuarquina) más bajas (Arriortua, et al. 1984). Todo ello con independencia que se hayan producido en un ambiente de sustitución sulfatado (anhidrita-celestina), carbonatado o como en este caso, en un tejido vegetal. Estos resultados corroboran la afirmación de Murata y Norman (1976) de que el I.C.M. está en gran parte condicionado al tamaño del cristal.

En la Fig. 8 A y B se reflejan los valores del volumen de la celda unidad y su valor medio, frente a los Índices de Cristalinidad (I.C.M.) e

(I.C.G.). Si comparamos estos valores y el valor medio (a) de las maderas fósiles, con los valores medios obtenidos para otros cuarzos diagenéticos, como el megacuarzo (b) de las geodas de Tubilla del Agua son prácticamente los mismos, mientras que para la calcedonita (c) de los nódulos de sílex es apreciable la diferencia. Parece confirmarse pues, que para un aumento del volumen de la celda unidad, se produce una menor cristalinidad. La justificación de este comportamiento puede deberse al contenido residual de ópalo, que aporta agua e impurezas y por consiguiente disminuye la cristalinidad aumentando las dimensiones de la celda.

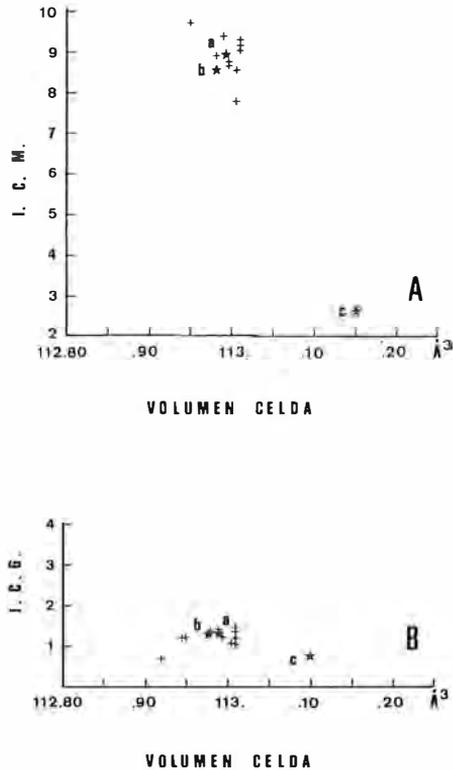


Fig. 8.- A. Relación entre Índices de cristalinidad de Murata y Norman. (1976) (I.C.M.) y Volumen de celda unidad; + muestras de madera fósil de Basconcillos del Tozo; ★ a. valor medio; ★ b. valor medio del megacuarzo (Geodas, Tubilla del Agua); ★ c. valor medio de calcedonita (Nódulos, Tubilla del Agua). Nótese la caída del I.C.M. ante un valor mayor de la celda unidad, y la proximidad de los dos valores medios de megacuarzo.
B. Relación entre Índices de cristalinidad de Gregg et al. (1977) y volumen de la celda unidad. Los signos tienen la misma correspondencia que en la Fig. 8 A.

Stein (1982) intentó establecer una relación cristalinidad-edad de la madera fósil, ayudándose de los datos de I.C.M. aportados por Murata y Norman (1976) y los suyos propios. Todo ello con la intención de demostrar cómo la secuencia Opalo A → Opalo C-T → Cuarzo se produce en la madera fósil aproximadamente con las mismas características que en los sedimentos marinos, ricos en sílice biogénica. En la Fig. 9 se aprecia que existe una mayor

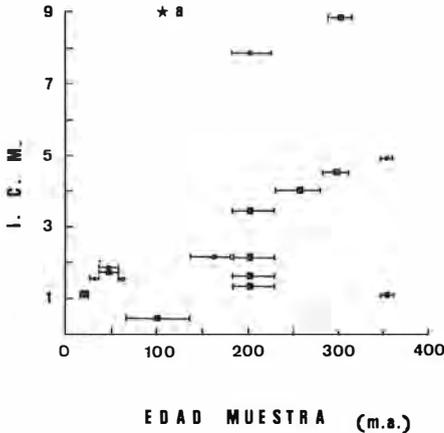


Fig. 9.- Relación entre Índices de cristalinidad (I.C.M.) y Edad de las maderas fósiles. ■. datos de Murata y Norman (1976); •. datos de Stein (1982); ★. maderas silicificadas de Basconillos del tozo (valores medios). Nótese como nuestros valores con un alto Índice de cristalinidad presentan una edad relativamente baja (≈ 105 m.a.). La inexactitud en la edad de las muestras es señalado por las barras.

cristalinidad cuanto mayor edad tiene la muestra. Sin embargo, nuestro valor medio de cristalinidad ($\bar{x} = 8.9(5)$) proyectado en ordenadas frente a los aproximadamente 105 millones de años que tienen las maderas silicificadas, no siguen esta correlación. Esto nos sugiere que, al menos para nuestras maderas, ha debido ser otra la velocidad de envejecimiento-recristalización para el paso de Opalo A → Opalo C-T →

Cuarzo, que sin duda se realizó. Siever (1972) estima que se puede necesitar de 10^7 a 10^8 años para la citada transformación, si bien la presencia de materia orgánica puede acelerar fuertemente el proceso.

Fuente de la sílice y mecanismos de silicificación

Los grandes yacimientos de troncos fósiles,

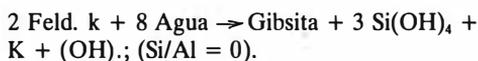
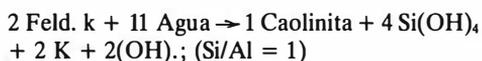
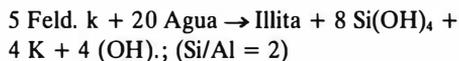
tales como los de "Fossil Forest" (Wyoming), "Petrified Forest" (Arizona) y "Formation Maghra" ("Qattara, Egipto), están asociados directamente o tienen una relación más o menos clara con las rocas volcánicas (Meyer, 1983). La fácil alteración por medio de las aguas meteóricas percolando a través de los mal cristalizados piroclastos, cenizas volcánicas, etc., permite liberar la sílice que constituye el principal aporte para los procesos de silicificación de la madera fósil (Murata, 1940; Siever y Scott, 1963; Schopf, 1971; Hunt, 1972; Leo y Barghoorn, 1976; Stein, 1982; Torres et al. 1984, etc.). También existen otras fuentes potenciales como: a) la hidrotermal (Thermal springs) (Lacroix, 1911; Allen y Day 1935; Leo y Barghoorn, 1976); b) por disolución de cuarcitas armóricanas (García Giménez et al. 1983); c) por el paso durante la diagénesis de un filosilicato a otro (montmorillonita-caolinita) con lo que se libera sílice, sin que exista relación volcánica alguna (Leo y Barghoorn, 1976); d) por un origen biosilíceo (espículas de esponjas, diatomeas, etc.) defendido por Andrejko et al. (1983) para los lignitos silicificados terciarios de Dakota del Norte, en contraposición con la idea de una fuente volcánica o por disolución del material detrítico silíceo (Ting, 1983); e) Buurman (1972) admite que la sílice puede provenir de cualquier tipo de roca (con sílice), afectada por un clima cálido y húmedo.

En nuestro caso, resulta descartable tanto el origen biosilíceo, al encontrarnos en un medio fluvial (braided), como la fuente tradicional a partir de la descomposición de los materiales volcánicos, por la inexistencia de éstos en la serie sedimentaria. Más bien parece que la sílice provenga de los propios sedimentos que encierran a las maderas fósiles.

Así, las facies gruesas (arenas, areniscas conglomeráticas) contienen además de cuarzo (60-70%), un alto porcentaje en feldespato potásico (15-25%) en diferentes estados de alteración, con una matriz arcillosa (caolinítica-dickítica), y un cemento limonítico (Aguilar et al. 1971). El cuarzo detrítico, de muy diferentes orígenes (plutónico, metamórfico e hidrotermal), aunque muestra indicios de disolución por presión en las zonas de contacto entre granos, no parece que sea la fuente principal, puesto que no se perciben huellas cercanas de cementación, neoformación, etc., del cuarzo. Mientras que el feldespato potásico considerado como procedente de macizos graníticos emergidos y fuertemente erosionados durante un período de

Rhexistasia (Aguilar, 1971; Aguilar et al. 1971), bien pudiera suministrar la sílice necesaria.

Sabemos que el feldespato potásico, atacado por el agua durante el proceso de hidrólisis (Aguilar, 1971, calculó una pluviosidad de 1.200 litros m²/año) puede, según el lavado a que sea sometida, producir Illita, Caolinita, y Gibsita, con la consiguiente pérdida de sílice, potasio y agua, de acuerdo con las reacciones indicadas (ver Aubouin et al. 1981).



Teniendo en cuenta a su vez, la existencia de una matriz caolinítica-dickítica, en la misma "Formación Utrillas" donde están las maderas silicificadas, y que en ocasiones, existen concentraciones de caolín explotables comercialmente (Madrid de las Caderechas, Hoja de Sedano) indicadas por Carreras Suárez y Ramírez del Pozo (1979), nos inclinamos hacia esta fuente de la sílice, por ser la más lógica y posible.

Por otro lado, tal como indica Stein (1982), las aguas que saturaban la madera podían contener además de sílice algo de aluminio, con lo cual, la sílice se deposita en forma de ópalo y el aluminio como un aluminosilicato complejo, que posteriormente recristaliza dando cuarzo y una fase de arcilla autigénica posiblemente caolinita-illita. Los espectros de rayos X realizados, señalan la posible presencia de aluminio, al presentar un máximo de difracción muy pobremente desarrollado sobre los 10 Å, por lo que en cierta manera parece confirmarse la idea de Stein (1982).

Una vez liberada la sílice y en condiciones muy precisas (sedimento saturado de agua, exclusión de oxígeno, máxima permeabilidad de la madera, t° <100° C, baja presión, un pH cercano a neutro o débilmente ácido), bien sea, exclusivamente en solución en forma de ácido silícico (monómero o polímero de bajo peso molecular) según Leo y Barghoorn (1976), y/o como fino coloide (Scurfield y Segnit, 1984) inicia su actuación como agente silicificante.

Por otro lado, los componentes principales

del tejido vegetal de las maderas son holocelulosas y ligninas, con abundantes grupos funcionales (grupos hidroxilo) capaces de formar enlaces de hidrógeno, por lo que si hay disponible ácido silícico monómero (con 4 grupos Hidroxilo) o polímero, se puede según Leo y Barghoorn (1976) (demostrado experimentalmente) producir lo siguiente:

Esta "fijación" de la sílice a la materia vegetal, bien como monómero o polímero a partir de los enlaces de hidrógeno, permite el "emplazamiento" en las paredes de las células vegetales y la permineralización (relleno de los espacios vacíos) en las zonas más accesibles. Por lo que la silicificación resulta ser un proceso fundamental de infiltración e impregnación con "emplazamiento" de la sílice, que se comporta como gel, en la madera (Leo y Barghoorn, 1976). Para Scurfield y Segnit (1984) se produce mediante un relleno de espacios vacíos y la penetración en las paredes de las células, con la disolución progresiva y la formación de un entramado que mantiene la estabilidad microestructural de la madera. Por último la litificación final implica una pérdida de agua y la transformación de una forma de la sílice a otra más estable.

Para las maderas silicificadas de Basconillos del Tozo sugerimos que la sílice rellenó los espacios vacíos y más bien se infiltró en las paredes de las células puesto que la calcedonita coincide con la microestructura fibrosa del tejido vegetal. Posteriormente esta sílice con un comportamiento de gel, se polimerizó y deshidrató para progresivamente hacerse más ordenado, hasta transformarse mayoritariamente en cuarzo y calcedonita, quedando, en muy limitadas zonas, restos de ópalo enmascarado por óxidos de hierro y materia orgánica.

Resultados

A favor de la silicificación, son conservadas en la madera fósil diferentes partes del tejido vegetal original (traqueidas, radios, puntuaciones aeroladas, anillos de crecimiento, etc.,) que nos permiten clasificar estos restos vegetales como cercanos a las coníferas; habiéndose desarrollado en un tipo de clima subtropical con estaciones húmedo-cálidas.

Los Índices de Cristalinidad (I.C.M., I.C.G.)

obtenidos son altos, como corresponde al tipo de textura del megacuarzo dominante. Los volúmenes de celda unidad obtenidos confirman que a un aumento de celda unidad se produce un descenso en la cristalinidad.

El aumento del valor de los Índices de Cristalinidad (I.C.M.) a medida que la muestra de madera es más antigua (m. años) establecido por Stein (1982), no se cumple en nuestras maderas. Se ha producido comparativamente, una aceleración en la velocidad de recristalización-envejecimiento durante la transformación de Opalo A → Opalo C-T → Cuarzo.

Se sugiere como fuente de la sílice, la liberada en la descomposición del feldespato potásico, existente en la facies gruesa de la "Formación Utrillas", al ser atacado por el agua meteórica en un proceso hidrolizante.

La sílice en forma de ópalo se deposita por permineralización (relleno de espacios vacíos) y

emplazamiento en las células vegetales. Posteriormente se hace más ordenado por recristalización-envejecimiento, transformándose mayoritariamente en megacuarzo y calcedonita.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento primeramente a C. Corral, alumno de Geología (Univ. País Vasco) que nos mostró los primeros ejemplares de madera silicificada procedente de Basconillos del Tozo. A la Dra. C. Alvarez-Ramis (Universidad Complutense) que amablemente revisó y completó algunas ideas sobre la microestructura vegetal. Al Dr. G. Renobales (Dpto. Botánica. Univ. País Vasco) que nos introdujo en el mundo vegetal de las gimnospermas.

BIBLIOGRAFIA

- Aguilar, M.J. (1971). *Consideraciones generales sobre la sedimentación y paleogeografía del Albense de la Cuenca Cantábrica*. Estudios Geol., vol. XXVII, p. 325-334.
- Aguilar, M.J.; Ramírez del Pozo, J. y Riba, O. (1971), *Algunas precisiones sobre la sedimentación y paleoecología del Cretácico inferior en la zona de Utrillas-Villarroya de los Pinares (Teruel)*. Estudios Geol., vol. XXVII, p. 497-512.
- Allen, E.T., and Day, A.L. (1935). *Hot springs of the Yellowstone National Park*: Carnegie Inst. Wash. Pub. 466, 525 pp.
- Alvarez-Ramis, C. (1978). *Sur la flore des terrains secondaires de l'Espagne*. Comptes rendus 1ère Table Ronde sur les écosystèmes continentaux du Mésozoïque. (París), 3 pp.
- Alvarez-Ramis, C. & Meléndez, F. (1971). *Un nuevo yacimiento de flora cretácica en el Albense de la Cordillera Ibérica. La Cierva (Serranía de Cuenca)*. Estudios Geol., vol. 27, p. 247-253.
- Alvarez-Ramis, C.; Biondi, Ed.; Desplats, D.; Hughes, N.F.; Koeniguer, J.C.; Pons, D. et Rioult, M. (1981). *Les végétaux (Macrofossiles) du Crétacé Moyen de l'Europe occidentale et du Sahara. Végétations et Paléoclimats*. Cretaceous Research, vol. 2, p. 339-359.
- Andrejko, M.J.; Raymond, R., Jr. and Cohen, A.D. (1983). *Biogenic silica in peats: possible source for chertification in lignites*. In: R. Raymond Jr. and M.J. Andrejko (Eds). *Proc. of Workshop on Mineral Matter in Peat: Its occurrence, Form, and Distribution Sept. 1983*. Los Alamos National Laboratory. Los Alamos. New Mexico.
- Appleman, D.E. y Evans, H.G. (1973). *N.T.I.S. Document n° PB-216188*.
- Arbey, F. (1980). *Les formes de la silice et l'identification des évaporites dans les formations silicifiées*. Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine, vol. 4, p. 309-365.
- Arriortua, M.I.; Elorza, J. y Amigó, J.M. (1984). *Índices de cristalinidad y volumen de la celda unidad de algunos cuarzoes diagenéticos presentes en la Cuenca Vasco-Cantábrica*. I Congreso Español de Geología. Tomo II, p. 217-226.
- Auboin, J.; Brousse, R.; Lehman, J.P. (1981). *Tratado de Geología (Petrología)*. Barcelona, Ed. Omega, 602 pp.
- Bustillo, M.A. y La Iglesia, A. (1979). *Sílex: relación entre índices de cristalinidad y ambientes de sustitución*. Bol. Inst. Geol. y Minero, vol. 90, p. 83-93.
- Buurman, P. (1972). *Mineralization of fossil wood*. Scripta Geol., vol. 12, p. 1-43.

- Carreras Suárez, F.J. y Ramírez del Pozo, J. (1979). *Mapa Geológico de España. Escala 1:50.000. Explicación de la Hoja nº 135 (Sedano)*. Instituto Geológico y Minero de España.
- Ciry, R. (1940). *Etude géologique d'une partie des provinces de Burgos, Palencia, León et Santander*. Thèse, Faculté des Sciences, París. Bulletin Société Histoire Naturelle, Toulouse, vol. 74, 519 pp.
- Elorza, J.; Arriortua, M.I. y Amigó, J.M. (1985). *Indices de cristalinidad en los sílex de carácter turbidítico de Barrika (NE de Bilbao)*. Boletín Inst. Geol. y Minero, p. 50-57.
- Floquet, M. et Lachkar, G. (1979). *Précisions stratigraphiques, paléogéographiques et premières descriptions de mégaspores dans le Cénomanién supérieur en Espagne du Nord*. Revue de Micropaléontologie, vol. 22 (3), p. 134-155.
- Floquet, M.; Alonso, A. y Meléndez, A. (1982). *El Cretácico superior de Cameros-Castilla*. In: *El Cretácico de España*, p. 387-453. Univ. Complutense, Madrid.
- García Giménez, R.; Gil Sánchez, I.; García Guinea, J. y Leguey Jiménez, S. (1983). *Mineralogía de las maderas silicificadas de Palmaces de Jadraque (Guadalajara)*. Boletín Sociedad Española de Mineralogía, vol. 7, p. 115-122.
- Gregg, J.M.; Goldstein, S.T.; y Walter, L.J. (1977). *Occurrence of strained quartz in the siliceous frustules of cultured freshwater diatoms*. Jour. of Sed. Petrology, vol. 47 (4), p. 1623-1629.
- Hunt, C.B. (1972). *Geology of Soils*. San Francisco, Ed. Freeman, 344 pp.
- Lacroix, A. (1911). *Sur la silicification de végétaux par les sources thermales*. Bull. Soc. Franç. Minéral., vol. 34, p. 208-211.
- Leo, R.F., and Barghoorn, E.S. (1976). *Silicification of wood*. *Botanical Museum Leaflets*. Harvard University, vol. 25 (1), 47 pp.
- Meyer, R. (1983). *Fixation de la silice dans les environnements continentaux*. Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine, vol. 8 (1), p. 195-207.
- Murata, K.J. (1940). *Volcanic ash as a source of silica for the silicification of wood*. Am. J. Sci., vol. 238, p. 586-596.
- Murata, K.J. y Norman, M.B. (1976). *An index of crystallinity for quartz*. Am. Jour. Sci., vol. 276, p. 1.120-1.130.
- Pardo Tirapu, G. y Villena Morales, J. (1979). *Estudio sedimentológico de las arenas de Utrillas en las cuencas de Utrillas y Esteruel (provincia de Teruel)*. Estudios Geol., vol. 35, p. 645-650.
- Schopf, J.M. (1971). *Notes on plant tissue preservation and mineralization in a Permian deposit of peat from Antarctica*. Am. J. Sci., vol. 271, p. 522-543.
- Scurfield, G. and Segnit, E.R. (1984). *Petrification of wood by silica minerals*. Sedimentary Geol., vol. 39, p. 149-167.
- Siever, R. (1972). *Silicon*. in: Wedepohl, K. (Ed), Handbook of Geochemistry. V. II/3, Springer-Verlag, New York, p. 241-265.
- Siever, R. and Scott, R. (1963). *Organic geochemistry of silica*. In: Breger, I. (Ed), Organic Geochemistry, Pergamon Pres, New York, p. 579-595.
- Stein, C.L. (1982). *Silica recrystallization in Petrified wood*. Jour. Sedim. Petrol., vol. 52 (4), p. 1.277-1.282.
- Storz, M. (1983). *Zur Petrogenesis der Kieselhöler Ägyptens*. Abh. Bayer. Akad. Wiss., Math-Nat. wiss. Abt., N.F., vol. 16, p. 24-50.
- Ting, F.T.C. (1983). *Petrified Paleocene peat of Fort Union Group of North Dakota*. In: R. Raymond, Jr. and M.J. Andrejko (Eds). *Proc. of Work shop on Mineral Matter in Peat: Its occurrence Form and Distribution*, Sept. 26-30. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, New Mexico.
- Torres, T. (1984). *Identificación de madera fósil del Terciario de la Isla Rey Jorge, Islas Shetland del Sur, Antártica*. Memoria III Congreso Latinoamericano de Paleontología (México), p. 555-565.
- Torres, T.; Román, A.; Rivera, C. y Deza, A. (1984). *Anatomía, Mineralogía y Termoluminiscencia de madera fósil del Terciario de la Isla Rey Jorge, Islas Shetland del Sur*. Memoria III Congreso Latinoamericano de Paleontología (México), p. 566-574.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

NORDSTRANDITA, $\text{Al}(\text{OH})_3$, EN LAS BAUXITAS DE HARO (LA RIOJA)

E.M. Sebastián Pardo, J. Rodríguez Gordillo
M. Rodríguez Gallego y J.D. Martín Ramos

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

ABSTRACT.— A first occurrence of nordstrandite in the Iberian Peninsula is described.

Nordstrandite is found in the "autopista" bauxitic deposit near Haro (Rioja Province, Spain) interbedded with siliceous sands of Albian age that lies immediately under a calcareous level which occasionally contains coal beds.

The bauxite has a complicated mineralogy composed by: anatase, goethite, hematite, pyrite, jarosite, alunite, gibbsite, nordstrandite, halloysite, quartz, feldspar and mica.

Nordstrandite appears related always to alunite and close to a level which contains Na-hydromica mainly.

Chemical data, X-ray diffraction, DTA and TG analyses are given.

As tentative of genetical hypothesis a leaching of Al ions by acids percolating meteoric water (charged with SO_4H_2 from the oxidation of pyrite) which removes Na and alunite is precipitated. An oxidation in the freatic level changes the pH in the interstitial water (slightly bicarbonated) precipitates Al. The presence of carboxylic ions (from the carbonaceous material) impended a quick precipitation as gibbsite, favoring the nordstrandite crystallization.

Key words: Bauxite, Upper, Cretaceous, Nordstrandite, Halloysite.

RESUMEN.— Se describe la primera aparición de nordstrandita en la Península Ibérica. Este mineral aparece en los depósitos bauxíticos de la autopista cercana a Haro (La Rioja, España) dentro de un tramo de arenas silíceas de edad albense, inmediatamente debajo de unos niveles calizos que ocasionalmente presentan intercalaciones de lechos carbonosos.

La mineralogía es muy amplia e incluye fases tales como anatasa, goethita, hematites, pirita, jarosita, alunita, gibbsita, nordstrandita, haloisita, cuarzo, feldspato y mica.

El mineral nordstrandita aparece muy localizado y ligado a alunite encima de un nivel formado casi

exclusivamente por una hidromica muy sódica. En este trabajo se incluyen datos de análisis químicos, difracción de rayos X, ATD y TG.

La tentativa de hipótesis genética que se ha desarrollado tiene en cuenta el lavado del Al por aguas meteóricas ácidas (cargadas con SO_4H_2 , procedentes de la oxidación de la pirita) que movilizan Na y precipitan alunite. Las oscilaciones del nivel freático cambian el pH del agua intersticial (bicarbonatada cálcica) y permiten la precipitación del aluminio. La presencia de iones carboxilos (procedente de los materiales carbonosos) impedirían nuevas precipitaciones de gibbsita favoreciendo por el contrario la cristalización de la nordstrandita.

Palabras clave: Bauxita, Albense, Nordstrandita, Haloisita.

Introducción

Van Nordstran, Hettinger y Keith, en 1956, sintetizaron una nueva forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$, a la que denominaron "bayerita II". Papee, Tertian y Biais (1958) establecieron las diferencias que existían entre esta nueva forma con la bayerita y la gibbsita (los otros dos polimorfos del $\text{Al}(\text{OH})_3$), y llegaron a la conclusión de que desde el punto de vista estructural era tan distinta de una como de la otra por lo que propusieron que fuera considerada como una nueva especie mineral con el nombre de nordstrandita, como homenaje a su descubridor. Unos pocos años más tarde se identificó en la isla de Guam en forma natural (Hathaway y Schlanger, 1962, 1965). Posteriormente, se ha citado en diversos lugares, Sarawak (Wall et al., 1962), Montenegro (Tertian, 1966), Hungría (Naray Szabo y Peter, 1967), Croacia (Maric, 1967-1968), Australia (Goldberry y Loughnan,

1970), Jamaica (Davis y Hill, 1973), Colorado (Milton et al., 1975), la URSS (Kuliko et al., 1974, Sokolova y Koslov, 1976), y ahora en la Rioja (España).

En Colorado y Australia, la nordstrandita está asociada con dawsonita, $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$, mientras que en el resto de las localidades citadas anteriormente la asociación es con gibbsita en bauxitas kársticas o en suelos residuales de tipo terra rossa. Hasta el momento no se ha encontrado en bauxitas lateríticas.

En síntesis, hasta el momento la nordstrandita responde a tres formas de aparición: 1) Como producto de meteorización en suelos bauxíticos derivados de calizas (es la más frecuente). Así aparece en Europa, Guam, Sarawak y Jamaica. 2) Como mineral secundario en rellenos de fisuras y fracturas de rocas dolomíticas o pizarras bituminosas (Colorado). 3) Como producto de alteración de la dawsonita en Nueva Gales (Australia).

Llama la atención el número tan escaso de referencias de este mineral así como su total ausencia en la literatura científica en los últimos años. De todas formas, no puede ignorarse que muchas de sus propiedades y en particular sus diagramas de difracción de rayos x, son muy similares a los de gibbsita, lo que hace posible que se confunda con este mineral y como tal haya sido descrito habitualmente.

Nordstrandita en Haro

La nordstrandita se halla ligada a alunita en uno de los depósitos de bauxitas de la zona de Haro, el denominado "la autopista". El contenido en esta fase mineral varía entre 42 y 53 por ciento, valores que se han calculado a partir de los datos de análisis químico y termogravimétricos. En ningún caso ha sido posible la separación de nordstrandita y alunita.

En los restantes afloramientos no se ha detectado nordstrandita hasta el momento.

Las bauxitas de Haro se encuentran intercaladas en una serie potente de arenas silíceas de edad albense. Directamente encima se sitúan unos niveles calizos y en el caso específico de "la autopista" se observan además lechos carbonosos delgados.

Las fases mineralógicas encontradas en las bauxitas son las siguientes: anatasa, goethita, hematites, pirita, jarosita, alunita, gibbsita, nordstrandita y haloisita. Esta última aparece en algunos afloramientos ("las Campas") con

potencias superiores a los cinco metros (Sebastián Pardo et al., 1983). En algunas muestras se han identificado además calcita, cuarzo, feldspatos y micas, en proporciones muy escasas.

Las diferencias que existen, desde el punto de vista mineralógico, entre los afloramientos de "la autopista" y "las Campas" residen en la existencia de nordstrandita y jarosita únicamente en el primero de ellos. Asimismo, solamente en este área aparece un nivel por debajo de las bauxitas constituido casi exclusivamente por hidromica (muestra AUT-3).

Resultados experimentales

A) Difracción de rayos x

En las figuras 1 y 2 se muestran los difractogramas de varias muestras pertenecientes a los dos yacimientos de bauxitas mencionados anteriormente: "la autopista" (AUT-4) y "las Campas" (CI-D, CI-B, C-Ar). Mientras en AUT-4 la alunita se encuentra asociada a nordstrandita, en CI-B y CI-D lo hace con haloisita y, o, cuarzo. Estas diferencias pueden ser importantes a la hora de explicar la ausencia de nordstrandita en "las Campas".

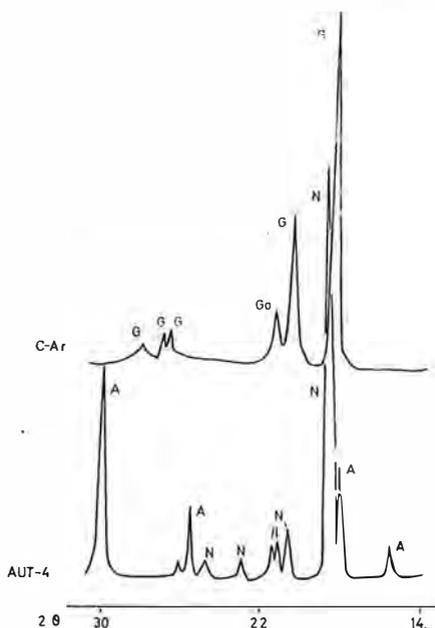


Fig. 1.- Difractogramas de una muestra del afloramiento "la autopista" (AUT-4) y otra de "las Campas" (C-Ar): G = gibbsita, Go = goethita, N = nordstrandita, A = alunita.

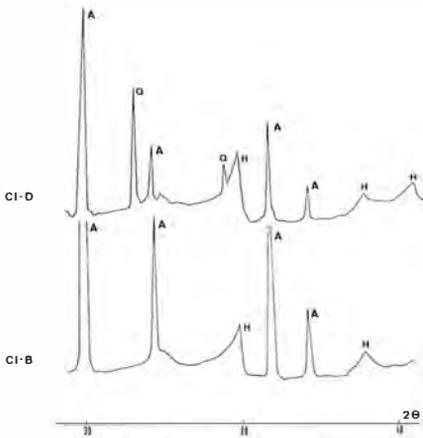


Fig. 2.- Diffractograma de dos muestras de "las Campas": A = alunita, H = haloisita, Q = cuarzo.

Con estos gráficos se intenta poner de manifiesto las diferencias que presentan, en nuestro caso, los difractogramas de gibbsita (C-Ar) y nordstrandita (AUT-4), muy similares por regla general la línea más intensa de la gibbsita sintética corresponde a un espaciado de 4.82 Å (ficha JCPDS 12-460) mientras que las de las nordstranditas de Guam y Jamaica las presentan a 4.79 y 4.80 respectivamente. En Haro, la

reflexión más intensa se presenta con valores ligeramente más bajos (4.76 ó 4.77 Å). Aparecen, además un grupo de cuatro reflexiones, cuyas intensidades son muy bajas, y que permiten diagnosticar esta fase. Estas líneas corresponden a los siguientes espaciados e intensidades: 4.18 (5), 4.14 (3), 3.86 (5) y 3.60 (4) (figura 1). Este conjunto de líneas no se presenta ni en la gibbsita (figura 1) ni en la bayerita (ficha JCPDS 20-11).

En nuestro caso, la identificación de las fases se ha efectuado automáticamente mediante el programa IFDRX, que permite efectuar correcciones de los ángulos 2-zeta mediante el ajuste de un patrón (silicio metálico) por una regresión polinómica. Con ello se garantiza al máximo la exactitud de los resultados. Posteriormente se procede a un análisis por taxonomía numérica en un espacio euclídeo multidimensional, que permite la obtención de una relación de minerales que posiblemente se encuentren en la muestra. A continuación estas posibles fases son confirmadas mediante imágenes de alta resolución que permiten la comparación del difractograma experimental con los difractogramas patrón, ponderando estos últimos mediante parámetros que tienen en cuenta diferentes condiciones experimentales.

Tabla 1
Análisis químico. (Contenidos de elementos mayoritarios expresados en % de óxidos, n.d. no determinado)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	SO ₄ ²⁻
AUT-4-T (Nordst, Alun.)	1,57	51,28	0,02	0,07	0,03	0,03	4,78	0,54	n.d.	21,77
AUT-4-C (Alun, Nordst.)	1,82	46,05	0,03	0,04	0,03	0,08	5,30	0,08	n.d.	25,50
AUT-3 (Hidromica)	48,20	16,46	0,32	7,61	2,66	0,04	3,17	7,29	12,78	—
AUT-0 (Jarosita)	—	9,73	0,05	44,42	0,02	0,04	8,45	0,07	n.d.	38,00
AUT-HA (Haloisita)	47,25	36,55	0,02	0,03	0,08	—	0,10	0,57	14,34	—
CI-B (Alun. Halois.)	3,50	36,38	0,03	0,10	0,12	—	9,38	0,68	23,50	44,10
C-Ar (Gibbsita, Goet.)	—	40,56	—	13,87	0,78	0,27	0,02	0,07	n.d.	—
C-OP (Gibbsita, Geles)	15,90	54,28	0,12	0,04	1,04	0,28	0,05	0,05	n.d.	—
C-OG (Gibbsita, Geles)	22,20	49,95	—	0,04	0,60	1,64	0,06	0,08	n.d.	—

B) Análisis químico

En la tabla 1 se muestran los datos de composición química de varias muestras, pertenecientes tanto al yacimiento de "la autopista" (AUT-4-T, AUT-4-C, AUT-3, AUT-0 y AUT-HA), como al de "las Campas" (CI-B, C-AR, C-OP y C-OG). Se indica en cada caso la composición mineralógica deducida por el análisis de rayos x (ordenadas de acuerdo con su abundancia). Las muestras AUT-4-T y AUT-4-C son las únicas que contienen nordstrandita. En ambas existe alunita en proporciones que oscila entre 47 y 58 por ciento (valores calculados a partir de su contenido en SO_4^{2-} y alcalinos) dado que no fue posible la separación de las fases, ni siquiera su enriquecimiento relativo.

La composición química se muestra coherente con la composición mineralógica. La sustitución de Na por K en la alunita es prácticamente nula. Los contenidos en Ti son muy bajos si se tiene en cuenta el contexto de estos materiales, pero hay que recordar que se encuentra formando minerales propios (anata-sa).

C) Análisis térmicos

En la curva de ATD correspondiente a la muestra AUT-4 se aprecian dos importantes efectos endotérmicos, a 281 y 508° C, mientras que en la curva de la muestra CI-B, aparece únicamente el último efecto (figura 3). Habida cuenta que esta última se compone casi exclusivamente de alunita, y la primera es una mezcla de este mineral y nordstrandita, podemos concluir que el efecto endotérmico a 281° C corresponde a la deshidroxilación de la nordstrandita. La alunita sin embargo presenta un primer pico endotérmico entre 500 y 550° C que representa asimismo, su deshidroxilación, y un segundo efecto endotérmico a temperaturas superiores a 800° C que corresponde a la pérdida de dos terceras partes del contenido en SO_3 (Kashkai y Babaev, 1969).

En el caso de la nordstrandita de Croacia, Maric (1967, 1968) indica la existencia de un fuerte efecto endotérmico a 310-340° C. El comportamiento térmico de este mineral es muy similar al de los otros dos polimorfos de $\text{Al}(\text{OH})_3$, por lo que su valor diagnóstico es limitado. A pesar de ello, se ha observado que existe una diferencia de aproximadamente 20° C entre el pico de la bayerita (305-310° C) y el

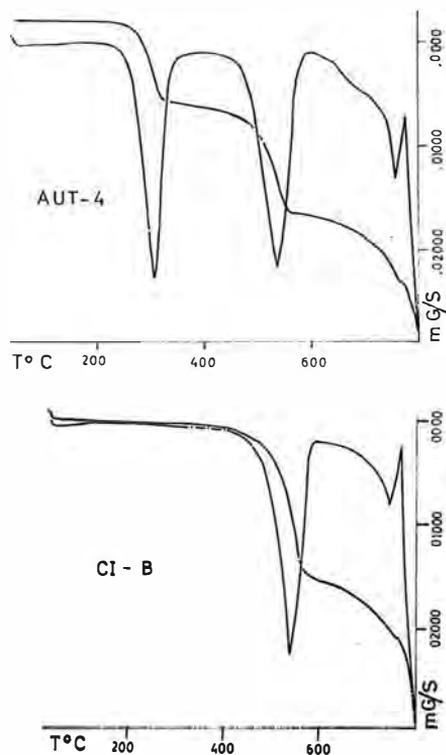


Fig. 3.- Curvas de ATD y TG de una muestra de "las Campas" (CI-B) y otra de "la autopista" (AUT-4), se ha utilizado una termobalanza Mettler Tg-50. Límites de temperaturas:35-850° C. TG realizado en atmósfera dinámica de aire puro con un flujo de 100 ml/min.

de la gibbsita (325-330° C), unido a la nula variación de las temperaturas del pico con el tamaño de la partícula (Mac Kenzie, 1970). En nuestro caso, la temperatura a que aparece el efecto endotérmico (281° C) es incluso más baja que las referidas para la bayerita. El hecho puede deberse a que se ha trabajado a una velocidad de calentamiento (6°/min) inferior a la estándar (10°/min), lo que implica que la temperatura en el pico aparezca sistemáticamente en una posición más baja. Por esta razón varía también la temperatura del efecto atribuido a la alunita, que resulta inferior a las recogidas en la bibliografía.

A partir de los datos de termobalanza, y teniendo en cuenta que a 520 grados únicamente se deshidroxila un 85% de la alunita (Mac Kenzie, 1970), puede calcularse el contenido tanto de nordstrandita como de alunita. Los resultados (47% de nordstrandita, 53% de alunita) son congruentes con los obtenidos mediante análisis químico.

Origen de la nordstrandita

A partir de los estudios llevados a cabo por distintos investigadores se puede aceptar que en términos generales la gibbsita se forma en medios ácidos, la nordstrandita en aquellos que son ligeramente ácidos o neutros y la bayerita en los claramente alcalinos. Sin embargo existen algunas matizaciones a este aserto. Así Barnhisel y Rich (1965) consiguieron sintetizar nordstrandita a pH ácidos sobre superficies de cristales de montmorillonita, utilizados como catalizadores de la reacción. Al mismo tiempo observaron que la cantidad de nordstrandita que se forma decrece sistemáticamente cuando se incrementa en el sistema el contenido de ClNa . Parece ser que el ión Na^+ juega un papel muy importante como estabilizador de la estructura de la gibbsita. Como conclusión puede establecerse que la precipitación de la nordstrandita o gibbsita se relaciona con la ausencia de ciertos iones (Cl^- , Na^+) y no sólo con el pH.

En el laboratorio es difícil obtener una fase de $\text{Al}(\text{OH})_3$ aislada. Lo normal es que en la mayoría de las experiencias que se realicen cristalicen simultáneamente dos polimorfos al menos.

En los últimos años, las investigaciones se han dirigido a obtener hidróxidos de aluminio precipitados a partir de sistemas con pH neutros o alcalinos, a los que se añaden ácidos orgánicos. El efecto más destacable de estos ácidos reside en retrasar la velocidad de formación de cristales debido a la acción acompañante que ejercen los iones carboxilos con el aluminio. Además está comprobada su influencia en la naturaleza del producto cristalizado. Un aspecto importante, que hay que tener en cuenta, es el relativo a las diferentes velocidades de cristalización de las diversas fases de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Así, Hsu (1966) sugiere que la bayerita se forma cuando se favorece la precipitación rápida, mientras que la gibbsita presenta una velocidad de cristalización mucho más lenta. Respecto a la nordstrandita, no existen datos fiables. Algunos autores indican que tiene una velocidad de reacción de formación intermedia entre los otros dos polimorfos (Violante y Violante, 1980).

Recientemente se ha demostrado el importante papel que juegan en la cristalización de nordstrandita los aniones orgánicos quelantes y la actividad superficial de algunos minerales de la arcilla, particularmente a pH superior a ocho

(Violante y Jackson, 1979, 1981. Violante y Violante, 1980. Violante et al., 1982, Tait et al., 1983).

En la mayoría de las referencias consultadas, el origen de la nordstrandita como fase natural, no queda definitivamente resuelto. Hathaway y Schlanger (1965) describen la nordstrandita de la isla de Huam como un depósito de huecos de calizas que se encuentran encima de suelos fósiles formados a partir de rocas basálticas. Las aguas subterráneas, con su acción meteorizante sobre esos suelos, han depositado la nordstrandita en las calizas, a un pH situado entre 8.5 y 9.0. Igualmente, en Sarawak (Wall et al., 1962) la nordstrandita aparece ligada a calizas que se sitúan muy cerca de bauxitas desarrolladas a partir de rocas ígneas básicas. Maric (1967, 1968) descubre nordstrandita asociada a gibbsita y bayerita en calizas carstificadas del jurásico, en Croacia. Similar contexto presentan las nordstranditas identificadas en Montenegro (Tertian, 1966), en Hungría y en la mayoría de las citadas en la URSS. Kulikova et al. (1974) encuentran nordstranditas que rellenan fisuras de bauxitas de alto contenido en hierro, de claro origen secundario. Aparecen más abundantemente cerca del contacto de la bauxita con la caliza infrayacente y opinan que este hecho implica que el control es realizado por el pH, que debe ser en todos los casos superior a 7.0. En Jamaica, Davis y Hill (1973) encuentran nordstrandita asociada a gibbsita en suelos de tipo terra rossa. Observan que aquella tiende a asociarse a las bauxitas más ricas en sílice. Por último, en Australia y Colorado aparece nordstrandita asociada a dawsonita. En el primer caso Goldberry y Loughnan (1970) opinan que la nordstrandita, que se encuentra formando una delgada película alrededor de los nódulos de dawsonita, es un mineral secundario formado aprovechando la pérdida de sodio de este último mineral. En Colorado sin embargo, se atribuye a la precipitación a partir de aguas fuertemente básicas, cargadas con iones, sodio, carbonatos y aluminatos.

En síntesis, puede decirse que en la mayoría de los casos están perfectamente dilucidadas las condiciones de formación del $\text{Al}(\text{OH})_3$. Sin embargo la causa por la que se ha formado la nordstrandita en lugar de bayerita o gibbsita continúa sin conocerse definitivamente.

Cabe no obstante, y con todas las reservas, concluir que a la vista de lo citado la nordstrandita podría formarse en medios naturales alcalinos, o a lo sumo, muy ligeramente ácidos,

pobres en sílice e iones sodios. Estos últimos requerimientos, parecen difíciles que se den simultáneamente en medios naturales, lo que justificaría hasta cierto punto lo infrecuente de la aparición de este mineral.

En Haro, y más concretamente en el afloramiento de "la autopista", la nordstrandita se encuentra asociada a alunita. Si suponemos que ambas fases precipitaron conjuntamente, hay que admitir que el hidróxido de aluminio lo hizo en un medio ácido, ya que la alunita precipita cuando la solución alcanza unos márgenes de pH que varían entre cuatro y cinco, e incluso más bajos en las zonas en que aparece la jarosita (López Aguayo et al., 1977).

En contradicción con esta hipótesis genética, están la experiencia de síntesis de nordstranditas llevadas a cabo en laboratorio. Por otra parte, si pensamos que es correcta esa génesis habría que explicar por qué no existe asociada a la alunita en el afloramiento de las Campas.

Otra posibilidad sería admitir que la nordstrandita se ha formado a partir de la alunita (fuente del aluminio necesario para el proceso), en un medio alcalino, y en el cual han jugado un papel importante los iones carboxilo procedentes de los niveles de carbones asociados a las bauxitas. Todo ello unido a la total ausencia de otros iones, fundamentalmente Na^+ .

Aceptando este origen, la formación de la alunita sería previa y sería el resultado de un proceso de alteración supergénica en el que las soluciones sulfatadas, producto de oxidación de piritas (existen indicios de ellas en la coraza

laterítica asociada a los depósitos de bauxita), habrían actuado sobre aluminosilicatos preexistentes los cuales aportarían el potasio necesario para la formación de alunita. Todo este proceso estaría condicionado por la acción de aguas meteóricas descendentes, de carácter oxidante, cargadas de los productos de oxidación de la piritas, ácidas por consiguiente. Culminada esta fase, cambios en el nivel freático podrían invertir la circulación, poniendo en contacto con la alunita aguas de un quimismo claramente diferente (aguas bicarbonatadas con un pH ligeramente alcalino). Esto favorecería la movilización de iones Al^+ y simultáneamente de iones carboxilo, creando el ambiente adecuado para la formación de nordstrandita ya que la velocidad de precipitación estaría reducida por la presencia de los mencionados iones carboxilo, impidiendo la precipitación de bayerita o gibbsita.

La ausencia de niveles de carbones en las Campas explicaría, si esta hipótesis genética fuera la correcta, la falta de nordstrandita en este afloramiento.

Finalmente señalamos que la existencia de nordstrandita, e incluso de la alunita (esta última no aparece en yacimientos de bauxita de más de cien metros de profundidad) incide en el hecho, expuesto en un trabajo anterior (Sebastián Pardo et al, 1983), de que las bauxitas de Haro no han sufrido ninguna deformación estructural ni presión litostática apreciable, aspectos muy importantes en el momento de plantear el origen de estas bauxitas.

BIBLIOGRAFIA

- Barnhisel, R.I. y Rich, C.I. (1965). *Gibbsite formation from aluminium-interlayers in montmorillonite*. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 27, 632-635.
- Davis, C.E. y Hill, V.G. (1973). *Ocurrence of nordstrandite and its possible significance in Jamaica bauxites*. Yugoslavia Academy of Licences. Travaux 11, 61-70 (in English).
- Goldberry, R. y Loughnan, F.C. (1970). *Dawsonite and nordstrandite in the Permian Berry Formation of the Sydney Basin, New South Wales*. Am. Mineral, 55, 477-490.
- Hathaway, J.C. y Schlanger, J.O. (1962). *Nordstrandite from Guam*. Nature (London), 196, 265-266.
- Hathaway, J.C. y Schlanger, J.O. (1965). *Nordstrandite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) from Guam*. Ame. Mineral, 50, 1.029-1.037.
- Hsu, Pa Ho (1966). *Formation of gibbsite from aging hydroxy-aluminium solutions*. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 30, 173-176.
- Kashkai, M.A. y Babaev, I.A. (1969). *Thermal investigation on alunite and its mixtures with quartz and dickite*. Mineral. Mag. 37, 128-134.
- Kulikova, G.V.; Tsekhovol'Skaya, D.I. y Shitov, V.A. (1974). *Nordstrandite first found in the URSS*. Doklady AN SSSR, 217, 190-193.
- Kwong, Ng Kee y Huang, P.M. (1975). *Influence citric acid on the crystallization of aluminum hydroxides*. Clay Clay Minerlas,

- 23, 164-165.
- Kwong, Ng Kee y Huang, P.M. (1979 b). *The relative influence of low molecular weight, complexing organic acids on the hydrolysis and precipitation of aluminum*. Soil Sci. 128, 337-342.
- López Aguayo, F.; La Iglesia, A.; Doval, M. y Menéndez, F. (1977). *New data on stability of alunite and jarosite*. Proc. 8th Inst. Kaolin Symposium and Meeting on Alunite, Madrid-Roma, núm. A-4, 13 pp.
- Mackenzie, R.C. (Ed.) (1970). *Differential thermal analysis*. Academic Press, New York. 775 pp.
- Maric, Luka (1967-68). *Nordstrandit i gibsit (hidrargilit) u terra rossi karsta Dinerida*. Geol. Ujesnik, 21, 281-291.
- Milton, Ch.; Dwornik, E.J. y Finkelman, R.B. (1975). *Nordstrandite, $Al(OH)_3$, from the Green River Formation in Rio Blanco County, Colorado*. Am. Mineral. 60, 285-291.
- Naray-Szabo, I. y Peter, E. (1967). *Nachweis von Nordstrandit und Bayerit in Ungarischen Ziegeltonen*. Acta Geol. Acad. Sci. Hung. 11, 375-377.
- Papee, D.; Tertian, R. y Biais, R. (1958). *Constitution of gels and crystalline hydrates of alumina*. Bull. Soc. Chim. France, 1.301-1.310.
- Sebastián Pardo, E.; Rodríguez Gallego, M. y Pérez Lorente, F. (1983). *Mineralogía y génesis de la haloisita de Haro (La Rioja)*. Bol. Soc. Esp. Min. 7, 133-138.
- Sokolova, M.F. y Kozlov, G.V. (1976). *Baye-rite and nordstrandite in the bauxitic rocks of the Listuenny ore indication (Yenisei Hill Range)*. Kora Vyvetr. 15, Moscow, 227-229.
- Tait, J.M.; Violante, P. y Violante, A. (1983). *Co-crystallization of gibbsite and bayerite with nordstrandite*. Clay Minerals, 18, 95-99.
- Tertian, R. (1966). *Etude d'un échantillon de Bauxite blanche recueilli a Vonji Do (Montenegro)*. Comité Int. pour l'étude des Bauxites, Oxydes, et Hydroxides d'Aluminium. Travaux n° 3, Zagreb. Edité par l'Academie Yougoslave des Sciences et des Arts.
- Van Nordstrand, R.A.; Hettinger, W.P., y Keith C.D. (1956). *A new alumina trihydrate*. Nature (London), 177, 713-714.
- Violante, A. y Jackson, M.L. (1979). *Crystallization of nordstrandite in citrate systems and in the presence of montmorillonite*. pp 527-536, in Proc. Int. Clay Conf. Oxford, 1978. (M.M. Mortland and V.C. Famer, Eds). Elsevier, Amsterdam.
- Violante, A. y Jackson, M.L. (1981). *Clay influence on the crystallization of aluminium hydroxide polymorph in the presence of citrate, sulfate or chlorite*. Geoderma, 25, 199-214.
- Violante, A. y Violante, P. (1980). *Influence of pH, concentration, and chelating power of organic anions on the synthesis of aluminium hydroxides and oxyhydroxides*. Clays Clay Miner. 28, 425-434.
- Violante, P.; Violante, A. y Tait, J.M. (1982). *Morphology of nordstrandite*. Clays Clay Miner. 30, 431-437.
- Wall, J.R.D., Wolfenden, E.B., Beard, E.H. and Deans, T. (1962). *Nordstrandite in soil from west Sarawak, Borneo*. Nature (London), 196, 264-265.

"Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

JAROSITA Y NATROJAROSITA ASOCIADAS AL AFLORAMIENTO DE ROCAS LAMPROITICAS DE CABEZO MARIA (ANTAS, ALMERIA).

L. J. Alías, R. Arana y P. Linares

Departamento de Geología. Facultad de Químicas y Matemáticas. Universidad de Murcia.

ABSTRACT.— The lamproitic rocks (verites) of Cabezo María (Antas, Almería) are composed by olivine, phlogopite, clinopiroxene, sanidine, and glass, with variable amounts of ore minerals, calcite, opal, and quartz. In the western border of this outcrop and related with very altered rocks exist several mineralizations with iron-oxides, jarosite, and natrojarosite without economic interest.

In this work a chemical, optical, and X-ray study of these materials is carried out. The replacement Fe^{3+}/Al , and Na^+/K^+ is discussed both according to chemical analysis, and the reticular parameter values.

Key words: lamproitic rocks, jarosite, natrojarosite, chemical composition, lattice constants.

RESUMEN.— Las rocas lamproíticas (veritas) de Cabezo María (Antas, Almería), están compuestas por olivino, flogopita, clinopiroxeno, sanidina y vidrio con cantidades variables de menas metálicas, calcita, ópalo y cuarzo.

En el borde occidental de este afloramiento y relacionadas con rocas muy alteradas se encuentran varias mineralizaciones con óxidos de hierro, jarosita y natrojarosita sin interés económico.

En este trabajo se lleva a cabo un estudio químico, óptico y por rayos X de esos materiales. El reemplazamiento Fe^{3+}/Al y Na^+/K^+ se discute en función del análisis químico y de los parámetros reticulares.

Palabras clave: rocas lamproíticas, jarosita, natrojarosita, composición química, constantes reticulares.

1. Introducción

Las veritas del Cabezo María constituyen el

afloramiento más occidental de rocas lamproíticas del sureste de España y a partir de este foco volcánico surgieron una serie de coladas que se extendieron casi hasta el mar; no obstante, la erosión sufrida es tan intensa que aparecen sólo en afloramientos aislados y de dimensiones reducidas. El Cabezo María se encuentra a unos 7 Km. al SW de Vera (Almería) y constituye un acusado relieve que destaca sobre las margas y areniscas miocenas de una amplia depresión —la fosa de Vera (Fúster y de Pedro, 1957)—, confinada entre las calizas y dolomías triásicas de la Sierra de Bédar al oeste y las sierras de Almagro y Almagrera al este, mientras que se abre al mar por el sur. Las veritas de esta zona han sido estudiadas en trabajos previos (Monreal, 1878; Calderón, 1882; Ossan, 1889, 1891 y 1906 (a quien se debe el término de “verita”), San Miguel de la Cámara, 1936, entre otros), aunque no es hasta 1953 cuando se realiza un análisis detallado de estos afloramientos en su contexto geológico, ofreciendo nuevos datos sobre su mineralogía y quimismo. Posteriormente, los rasgos esenciales de estas rocas quedan recogidos en un trabajo de síntesis sobre las rocas lamproíticas del sureste de España (Fúster et al., 1967); asimismo, López Ruiz y Rodríguez Badiola (1980) ofrecen nuevas aportaciones sobre estos materiales en un estudio general del volcanismo del sureste de España. Durante un reconocimiento de campo

en los materiales del Cabezo María, se observó la existencia de numerosos cuerpos lenticulares y filones diferenciados en torno a veritas muy alteradas y tectonizadas, especialmente en el borde occidental del afloramiento. Tras un análisis por difracción de rayos X de varias muestras se comprobó la existencia de jarosita y natrojarosita en cantidades importantes y en estrecha relación con los procesos de alteración de la roca volcánica. En otras salidas posteriores se completó el muestreo y los datos de campo, toda vez que no se había encontrado referencia alguna sobre la presencia de jarosita en rocas lamprofíticas alteradas.

En este trabajo se hace un estudio microscópico, químico y por difracción de rayos X de varias muestras seleccionadas de productos de alteración de la roca volcánica, en los que aparecen contenidos importantes en jarosita y natrojarosita, junto a óxidos de hierro, calcita, cuarzo y algunos componentes de la verita.

2. Características geológicas

El acceso al Cabezo María se realiza por una pista que parte del Km 6.4 de la comarcal Al-820, que constituye un ramal de la nacional Almería-Murcia. En la figura 1 se incluye un

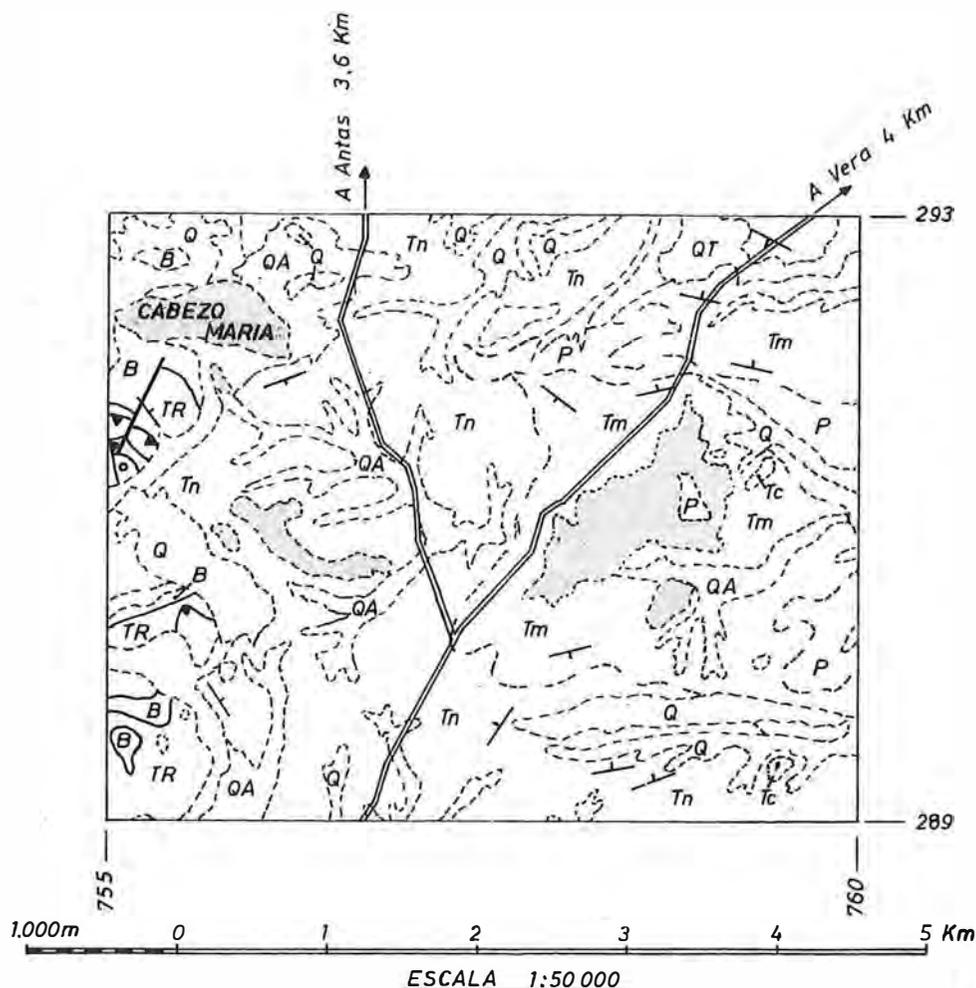


Fig. 1. Situación geográfica y geológica. Explicación de los signos. En sombreado fino, afloramientos de veritas. TR, micasquitos con granate y cuarzas (Complejo Nevadofilábride, Trías medio); B, metabasitas; Tm, areniscas y margas (Andalucense); Tn, margas (Andalucense); Tc, calizas (Andalucense); P, margas (Plioceno); QA, aluvial; QT, terrazas aluviales y Q, Cuaternario indiferenciado. Esquema adaptado de Kampschuur y García-Monzón (1975).

esquema de situación de los afloramientos de rocas lamproíticas de esta zona, extraído de Kampschuur y García-Monzón (1975). Asimismo, en las fotografías 1 y 2 se ofrece una panorámica general de las veritas de Cabezo María, en las que se advierte una intensa meteorización.

Estos materiales cortan bruscamente a la secuencia sedimentaria de margas, areniscas, yesos y calizas miocenas. El contacto es difuso, con una aureola de metamorfismo térmico en que las margas presentan un recocado característico, engloban fragmentos de roca volcánica y cambian a una tonalidad pardo-amarillenta. El tamaño de grano es finísimo y se fracturan fácilmente con superficies típicamente concoideas. En varios sectores las margas presentan un diaclasado dando superficies concéntricas y abundantes impregnaciones de óxidos de hierro y manganeso. También son frecuentes los afloramientos de margas tableadas, debido al efecto de un sistema de diaclasas paralelas, con un marcado enriquecimiento en óxidos de hierro en las superficies de discontinuidad.

En el borde oriental del afloramiento de veritas aparece un enclave de materiales alpujárrides, con filitas, cuarcitas y calizas; algunos fragmentos de estas rocas aparecen mezclados con las volcánicas adyacentes.

Las veritas son rocas vacuolares, de tonos pardos, verdosos o negros, brillo vítreo y fractura concoide o irregular, especialmente si la pasta es de grano muy fino. Presentan textura porfídica hipocristalina con matriz vítrea a semicristalina y están constituidas por olivino, flogopita, sanidina, diópsido y cantidades variables de calcita, apatito, leucita, calcedonia, menas metálicas, etc. Los cristales de olivino aparecen alterados en grado variable a minerales del grupo de la serpentina o son reemplazados totalmente por calcita. Los minerales secundarios rellenan amígdalas, vacuolas y otros espacios intersticiales marcadamente deformados en la dirección de flujo.

El quimismo de las veritas indica que poseen cuarzo potencial en proporciones notables, grandes cantidades de feldespato potásico y parámetros k y mg que se mantienen dentro del cuadro general de las rocas lamproíticas españolas (Fúster et al., 1967). Asimismo, López Ruiz y Rodríguez Badiola (1980) sugieren que las rocas lamproíticas del sureste de España se pueden haber originado por la mezcla de un

magma de tipo kimberlítico con otro de tipo shoshonítico. En el caso de las veritas, el porcentaje de participación del primero se ha estimado entre un 14 y un 17 por ciento.

Próxima a la serie volcánica de estas rocas lamproíticas existen varios afloramientos de lavas y productos piroclásticos ácidos de composición dellenítica y de un carácter fisural. Ambas series volcánicas han debido ocurrir durante el Mioceno superior (Gignoux y Fallot, 1927; Fúster, 1956), como se deduce igualmente por las dataciones geocronológicas (11 m.a., Bellon y Letouzey, 1977).

Hacia el borde centro-occidental del Cabezo María y cerca del contacto con la serie de margas, areniscas y calizas, la alteración de las veritas es más acusada. En varios puntos se observa la presencia de masas alteradas e intensamente diaclasadas entre las cuales se individualizan pequeños cuerpos lenticulares, costras y delgados filones de tonos pardo-rojizos y amarillentos, enriquecidos en óxidos de hierro. En estos materiales se han identificado minerales del grupo de la jarosita, con un resultado negativo en el resto de los afloramientos. Estas masas enriquecidas tienen un espesor de 6 a 8 cm y desarrollo de 1 a 2 m, adaptándose a las dislocaciones de la roca. El principal afloramiento forma una masa lenticular de unos 15 x 6 m, con un espesor de 1 a 1.5 m, directamente sobre la roca volcánica.

3. Resultados y discusión

3.1. Estudio microscópico

Tras el estudio de numerosas muestras de verita en distinto grado de alteración, se observa una mineralogía relativamente parecida, aunque varían las proporciones de cada término según el afloramiento. Los fenocristales corresponden a flogopita y olivino, con predominio de uno u otro y dispuestos sobre una pasta hipocristalina a vítrea de tonos pardo-amarillentos. Los cristales de olivino son grandes, pequeños, algunos idiomorfos y alterados a serpentina o reemplazados totalmente por calcita y a veces por cuarzo y calcedonia. El ángulo $2V$ es muy próximo a 90° , por lo que se trata de una forsterita casi pura. La flogopita aparece en cristales aciculares y en delgados haces de tamaño variable y con pleocroísmo en tonos amarillentos a pardo-rosados; también es

un componente de la pasta en pajitas y microcristales sin una orientación preferencial. En varias muestras se observa una transformación en los bordes a términos del grupo de la clorita, pasando a tonos amarillo-verdosos.

El feldespato potásico se encuentra como sanidina en microcristales prismáticos y tabulares inmersos en la pasta. Según el predominio de estos minerales, Fúster y de Pedro (1953) clasifican a las veritas de esta zona en normales (con fenocristales de olivino y flogopita), con sanidina (cristalizada en la pasta) y con leucita (asociada a abundante olivino). No obstante, no se puede adscribir cada grupo a un afloramiento determinado, ya que la composición mineralógica varía dentro de cualquiera de ellos.

Los cristales de leucita son pequeños y aparecen fragmentados y reemplazados en parte por calcita. El piroxeno se encuentra en microlitos dispersos en la pasta, con secciones prismáticas alargadas y algunas basales; corresponde a un término próximo a diópsido.

Entre los componentes minoritarios destacan pequeños cristales idiomorfos de apatito y diversas menas metálicas (magnetita, ilmenita y hematites), alteradas en grado variable, según las muestras.

Todas las rocas estudiadas presentan contenidos desiguales, aunque importantes, de uno o varios de los siguientes minerales: calcita, cuarzo, dolomita, yeso, clorita, goethita, calcedonia y ópalo. Todos ellos proceden de transformaciones posteriores que han afectado a las veritas, probablemente relacionadas con emisiones fluidas tardías y que aparecen rellenando grandes amígdalas, vacuolas y otras oquedades de la trama, a los cuales se asocian los minerales del grupo de la jarosita en determinadas muestras.

La alteración de estas rocas es más acusada en las variedades con mayor proporción de pasta y diaclasado más intenso. Los huecos de la trama aparecen muy deformados y ocupados mayoritariamente por calcita, mientras que la jarosita se concentra en pequeñas amígdalas, en delgados lechos concéntricos o como relleno de fisuras. La relación existente entre el contenido en minerales secundarios y el grado de alteración es siempre directa.

En conjunto, la jarosita aparece al microscopio en varias formas: a) como relleno de fisuras de retracción, amígdalas y cavidades vacuolares de la pasta; b) ocupando intersticios en minera-

les parcialmente transformados, tales como olivino, piroxeno o sanidina; c) diseminada en pequeños nódulos entre lechos de yeso y d) concrecionada, coloforme o masiva, con una diseminación o impregnación más o menos intensa de óxidos de hierro. Este último caso representa la concentración más importante. En lámina delgada aparece como un agregado compacto de microcristales escamosos y fibroso-radiados de elevado color de interferencia (microfotografía n.º 7). Los agregados están compactados por una fina película de óxidos de hierro, aunque en conjunto la trama es porosa. En los intersticios aparecen pequeños fragmentos angulares de cuarzo detrítico y pajitas de moscovita, probablemente heredados de esquistos y filitas alpujárrides próximos, junto a menas metálicas, flogopita y concreciones limoníticas. El pleocroísmo es débil, aunque siempre apreciable, en tonos amarillos y verdosos y el tamaño de grano es tan pequeño que no es posible realizar con precisión determinaciones ópticas. En las muestras CM-6 y CM-7 se diferencian dos términos de jarosita, tanto por el color de interferencia como por la refringencia relativa. El estudio por difracción de rayos X indica la existencia de jarosita y natrojarosita. También en algunas muestras se observa un crecimiento concéntrico de jarosita en láminas de pequeño espesor y con numerosos repliegues y apófisis que se indentan en los espacios intersticiales.

La jarosita asociada a yeso se distribuye en pequeños nódulos paralelos a los lechos de aquél. Están constituidos por agregados bacilares o redondeados, formados a su vez por delgados haces fibrosos impregnados de óxidos de hierro. También la jarosita aparece atravesada por delgadas láminas de yeso microgranudo, por lo que la formación de ambos minerales ha debido ser próxima. La abundancia de sulfatos en este medio se pone también de manifiesto por la presencia de geodas de barita en el seno de lamproítas vacuolares.

La jarosita de reemplazamiento en diversos componentes de la roca da lugar a texturas de gran interés. Así, es frecuente el reemplazamiento por jarosita de cristales de olivino y piroxeno parcialmente transformados. También es llamativa la existencia de fenocristales de sanidina de hasta 8 mm, atravesada por venillas de jarosita.

Finalmente, la forma más común es como

relleno de fisuras y diversas cavidades de la roca, con un tamaño de grano muy fino y color de interferencia entre amarillo intenso y rojizo. En estos casos va siempre acompañada de óxidos de hierro.

3.2. Estudio químico

Como quiera que, según revela el estudio de lámina delgada, las muestras seleccionadas contienen, además de jarosita, otros minerales tales como cuarzo, flogopita, feldespatos, óxidos de hierro, etc., a fin de conocer la proporción aproximada en que intervienen los distintos elementos en la jarosita, se han atacado las muestras por ebullición a reflujo en CIH 4N, condiciones bajo las cuales tiene lugar la disolución de este sulfato. El residuo insoluble obtenido es un polvo blanco, cuyos diagramas de difracción presentan una amplia banda entre 15 y 30°/2θ, lo que indica la presencia de productos amorfos, probablemente de naturaleza silíceo, junto a algunos picos muy débiles correspondientes a cuarzo, flogopita y caolinita. En los diagramas de algunas muestras se observan también efectos muy débiles a 2.82 y 1.99 Å, correspondientes a halita, lo que indica que los cloruros alcalinos no han llegado a ser totalmente lavados y una pequeña parte de los mismos ha quedado adsorbida en el residuo.

A partir de la disolución en CIH 4N se han determinado los contenidos en Fe y Al por absorción atómica, Na, K y Ca por fotometría de llama y SO₃ por gravimetría como BaSO₄. Los resultados de estas determinaciones, referidos a la muestra original, se recogen en la Tabla I, mientras que en la Tabla II se indican los valores de las relaciones moleculares.

Aparte del elevado contenido en SO₃, conviene destacar en primer lugar el predominio del hierro frente al aluminio, de modo que las muestras corresponden esencialmente a jarosi-

Tabla I
Contenidos de algunos constituyentes en solución clorhídrica (%)

Muestra	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO
CM-3	21.75	28.77	5.29	3.08	0.34	0.55
CM-6	14.43	24.03	3.97	1.35	1.04	0.44
CM-7	21.36	29.40	0.12	1.92	2.14	0.43

Tabla II
Valores de razones moleculares

Razón	CM-3	CM-6	CM-7
SO ₃ /(Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	1.17	0.95	1.44
SO ₃ /Fe ₂ O ₃	1.51	1.20	1.45
SO ₃ /(Na ₂ O + K ₂ O)	5.10	5.50	4.97
100 Na/(Na+K)	93.20	66.50	57.70
100 Fe/(Fe + Al)	77.60	79.40	99.40
100 Fe _j /(Fe + Al) _j	74.50	71.20	99.40

ta. Los valores de la razón molecular SO₃/(Fe₂O₃+ Al₂O₃) son muy inferiores a 1.33 en las muestras CM-3 y CM-6, lo que indica que no todos los elementos trivalentes determinados en la solución clorhídrica se encuentran bajo la forma de jarosita; en la muestra CM-7 la razón es algo mayor de 1.33, lo que revela un pequeño exceso de SO₃, si bien no se identifica ningún otro sulfato. La relación atómica Fe/Fe+ Al indica que en la muestra CM-7 prácticamente no existe reemplazamiento isomórfico de Fe por Al, mientras que este tipo de sustitución debe afectar a más del 20% de las posiciones catiónicas en las muestras CM-3 y CM-6, ya que es de esperar que el exceso de trivalentes corresponda a óxidos de hierro y que el aluminio se encuentre en la jarosita ocupando aproximadamente el 25% de las posiciones trivalentes, según indican los valores de la relación Fe_j/(Fe+Al)_j, obtenidos suponiendo que todo el aluminio forma parte de la jarosita.

Respecto a los elementos alcalinos, los valores de la relación molecular SO₃/(Na₂O+K₂O) indican un déficit de los mismos, tal como era previsible habida cuenta de su retención por el residuo insoluble, fenómeno que no debe afectar a las proporciones relativas de Na y K. Como indican los valores de la relación Na/(Na+K), en la muestra CM-3 se encuentra casi exclusivamente natrojarosita, mientras que en las restantes, aproximadamente el 40% de las posiciones estructurales correspondientes a los elementos alcalinos están ocupadas por potasio, o bien existen natrojarosita y jarosita como términos independientes, con ligero predominio de la primera.

El contenido en calcio es tan bajo que, convertido en calcita o en yeso, viene a representar tan solo del 0.7 al 1.5 por 100 de estos minerales.

3.3. Estudio por difracción de rayos X

Se ha utilizado un difractómetro Philips con amplio rango de exploración, radiación $\text{CuK}\alpha$, panel electrónico de registro y una velocidad de $0.5^\circ/\text{min}$. Como standard interno para corregir las posiciones angulares se empleó CaF_2 al 10 por 100.

Tras una primera lectura de los diagramas se comprobó un acusado predominio de los minerales del grupo de la jarosita. Seguidamente se ha procedido al cálculo de los parámetros reticulares y a la asignación de índices a las reflexiones. Se ha tenido en cuenta que, en primera aproximación, la reflexión 2240 permite el cálculo de a_0 ($a_0=4d_{2240}$), mientras que la 0006 permite conocer el parámetro c_0 ($c_0=6d_{0006}$), esencialmente afectado por el reemplazamiento de K por Na, tal como ocurre en la serie hidrojorosita-natrojarosita-jarosita (Brophy y Sheridan, 1965) y en la serie alunita-natroalunita (Parker, 1962) y de acuerdo con los valores

de las constantes reticulares de la natrojarosita dados por Mitchell y Gianini (1958) y Brophy y Sheridan (1965), entre otros, en los que el valor más bajo del parámetro c_0 está relacionado con el espaciado $d_{0006}=2.77 \text{ \AA}$. Estos datos han permitido calcular los índices de todas las reflexiones para ser introducidos en un programa en ordenador que determina las constantes reticulares en diagramas de polvo con ajuste de errores por el método de los mínimos cuadrados.

En la Tabla III se indican los componentes asociados más comunes de la jarosita, determinados en los diagramas de polvo. Las muestras CM-1 a CM-9 corresponden al Cabezo María, mientras que las V-1 a V-4 se tomaron en el afloramiento cortado por la carretera de Almería a Murcia. Cuarzo y calcita son minerales comunes que aparecen en proporciones variables. La dolomita es el carbonato típico de las margas metamorizadas por las volcánicas, mientras que yeso, clorita, flogopita y goethita se detectan en cantidades variables según las

Tabla III
Composición mineralógica de la muestra total

Muestra	Q	Ca	Do	Ye	Na	Ja	Cl	Fl	Goe
CM-1	M	MA	MA	-	-	-	E	M	-
CM-2	MA	M	E	E	-	Tr	E	MA	-
CM-3	-	Tr	-	-	MA	-	-	-	-
CM-4	A	MA	Tr	-	-	-	-	A	-
CM-5	A	E	-	-	-	MA	-	MA	-
CM-6	Tr	-	-	-	MA	A	-	-	E
CM-7	-	-	-	-	MA	A	-	-	-
CM-8	-	-	-	MA	-	M	-	-	-
CM-9	Tr	-	-	-	-	MA	-	Tr	-
V-1	M	M	MA	M	-	-	A	E	M
V-2	M	MA	MA	-	-	-	M	E	-
V-3	A	A	MA	-	-	-	A	E	-
V-4	E	MA	-	-	-	-	-	Tr	E

Q, cuarzo; Ca, calcita; Do, dolomita; Ye, yeso; Na, natrojarosita; Ja, jarosita; Cl, clorita; Fl, flogopita; Goe, goethita. MA, muy abundante; A, abundante; M, concentración media; E, escaso; Tr, trazas; -, ausente.

muestras.

Del estudio por difracción de rayos X merecen un comentario por separado las muestras CM-3, CM-6 y CM-7.

Muestra CM-3. El difractograma correspondiente presenta en la región de los 31-32.3° una sola reflexión para $2\Theta = 32.28^\circ$ a partir de la cual -considerada como 0006- se determina un parámetro $c = 16.625 \text{ \AA}$. A partir de la reflexión 2240 ($2\Theta = 49.80^\circ$) se calcula un parámetro $a = 7.317 \text{ \AA}$, valor que parece muy aceptable, ya que el calculado a partir de la reflexión para $2\Theta = 52.63^\circ$ ($a = 6.95 \text{ \AA}$) correspondería a términos muy aluminicos de la serie alunita-jarosita. Operando con $a = 7.317 \text{ \AA}$ y $c = 16.625 \text{ \AA}$, se ha procedido a la asignación de índices a las distintas reflexiones y al cálculo de los valores teóricos de $\sin^2 \Theta$, que como se observa en la Tabla IV, se corresponden excelentemente con los valores observados. Por otra parte se comprueba que la reflexión a 49.21° , muy débil y ancha, se corresponde bastante bien con la 0009 de la jarosita estudiada, que en base a los parámetros encontrados, debe tratarse de natrojarosita (Brophy y Sheridan, 1965), lo cual a su vez concuerda con el hecho de que el potasio ocupe menos del 10 por 100 de las posiciones catiónicas correspondientes.

Según muestran los resultados del análisis químico, aproximadamente un 25 por 100 de las posiciones estructurales correspondientes a cationes trivalentes deben estar ocupadas por aluminio, que sólo afecta ligeramente a las constantes reticulares: un descenso en a y un leve incremento en c , variaciones que suman sus efectos a las del reemplazamiento de sodio por potasio (Brophy et al., 1962; Parker, 1962; Brophy y Sheridan, 1965). Los parámetros encontrados están en buena concordancia con los datos para otras natrojarositas y muy en particular, con los de Mitchell y Giannini (1958).

Muestra CM-6. En la zona de los 31-32.3° el difractograma presenta una banda ancha en la que destacan muy ligeramente efectos a 31.31 , 31.88 y $32.14/2 \Theta$, lo cual, unido al ensancha-

miento de algunos picos, en particular los correspondientes a reflexiones 001, obliga a pensar en la existencia de más de un mineral de la serie alunita-jarosita.

El diagrama presenta una reflexión para $2\Theta = 49.84^\circ$, a partir de la cual se obtiene un parámetro $a = 7.312 \text{ \AA}$. De acuerdo con la variación de a y c en función de los reemplazamientos Al-Fe y Na-K (Brophy et al., 1962; Parker 1962; Brophy y Sheridan, 1965), se puede pensar en la existencia de dos términos de esta serie, con un contenido análogo en Fe y Al, pero con proporciones ligeramente distintas de Na y K y, en consecuencia, con un parámetro c algo distinto; debido a ello, las reflexiones con $l=0$ van a ser comunes, mientras que las demás serán algo distintas, en particular cuando $h=k=0$ y también cuando l^2 tenga valores altos frente a (h^2+hk+k^2) . En efecto, el diagrama se interpreta lo suficientemente bien operando con dos miembros del grupo de la jarosita con igual parámetro a ($a = 7.312 \text{ \AA}$), pero con distinto valor de c ($c = 16.696 \text{ \AA}$, para $2\Theta = 31.31^\circ$ y $c = 17.126 \text{ \AA}$ para $2\Theta = 31.14^\circ$). En definitiva, en esta muestra se identifican natrojarosita y jarosita, en las que el reemplazamiento Na-K debe ocurrir en muy escasa medida. Según indican los resultados del estudio químico, cerca del 30 por 100 de las posiciones estructurales correspondientes a los cationes trivalentes deben estar ocupadas por aluminio.

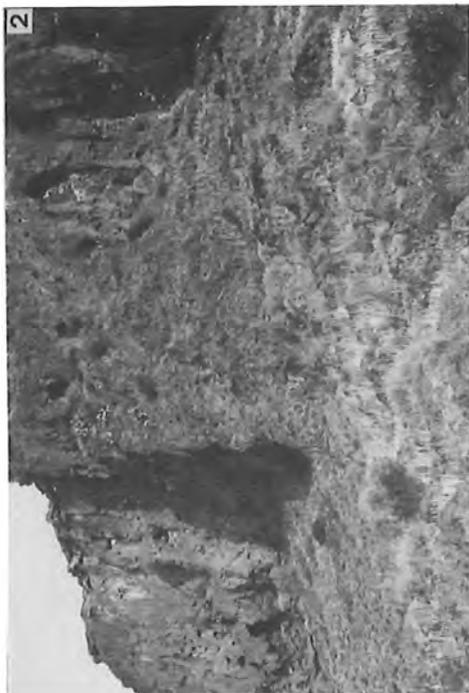
Muestra CM-7. La presencia de dos minerales del grupo de la jarosita resulta aún más evidente en esta muestra, ya que el difractograma no sólo presenta dos efectos bien definidos en la región de los 31-32.3°, sino que además aparecen bien resueltas otras reflexiones, como la 0003 o la 0224. Esta muestra está constituida por dos minerales del grupo de la jarosita, ambos con el mismo parámetro a ($a = 7.30 \text{ \AA}$), pero con parámetro c algo distinto ($c = 16.620$ y $c = 17.137 \text{ \AA}$, respectivamente) que corresponden a natrojarosita (más abundante), mientras que el segundo es de una jarosita muy similar a la de la muestra CM-6 y con escasa proporción de K reemplazado por Na.

Tabla IV
Valores de 2Θ y $\text{sen}^2\Theta$ observados y calculados en la muestra CM-3

$2\theta_{\text{obs}}$	$\text{sen}^2\theta_{\text{obs}}$	hkl	$2\theta_{\text{cal}}$	$\text{sen}^2\theta_{\text{cal}}$
14.92	0.016992	101	14.95	0.016920
15.98	0.019321	003	15.98	0.019319
17.60	0.023405	012	17.58	0.023359
24.34	0.044442	110	24.31	0.044319
25.61	0.049121	104	25.61	0.049125
28.67	0.061301	021	28.66	0.061239
29.23	0.063667	113	29.22	0.063642
30.15	0.067643	015	30.33	0.068448
32.28	0.077276	006	32.28	0.077277
35.60	0.093450	024	35.60	0.093444
39.16	0.112307	122	39.10	0.111999
39.16	0.112307	205	39.24	0.112767
40.50	0.119797	107	40.53	0.119976
45.94	0.152294	018	45.92	0.152181
45.94	0.152294	033	45.94	0.152280
47.78	0.164010	027	47.82	0.164295
49.21	0.173357	009	49.29	0.173907
49.80	0.177271	220	49.80	0.177276
52.63	0.196520	208	52.63	0.196500
53.18	0.200348	312	53.22	0.200637
58.45	0.238379	401	58.47	0.238515
58.71	0.240315	128	58.78	0.240819
59.36	0.245179	315	59.43	0.245724
60.60	0.254548	226	60.60	0.254568
63.05	0.273394	0.2.10	63.10	0.273792



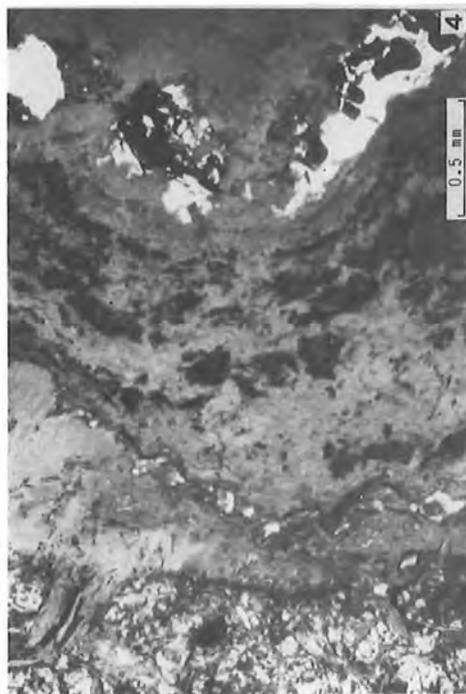
Nº 1. Vista general del Cabezo María, con escarpes pronunciados en los que se advierte la disyunción de las veritas.



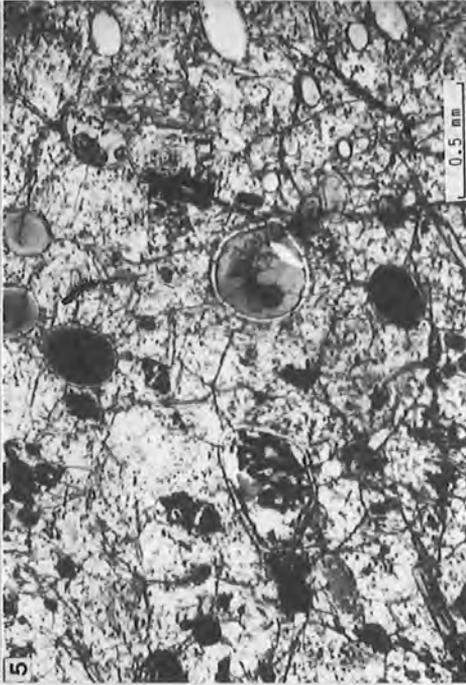
Nº 2. Detalle de la fotografía anterior, en el que se aprecia la intensa meteorización que ha afectado a las rocas volcánicas.



Nº 3. Rellenos y costras de jarosita (tonos más claros) en veritas alteradas. Cabezo María, borde occidental.



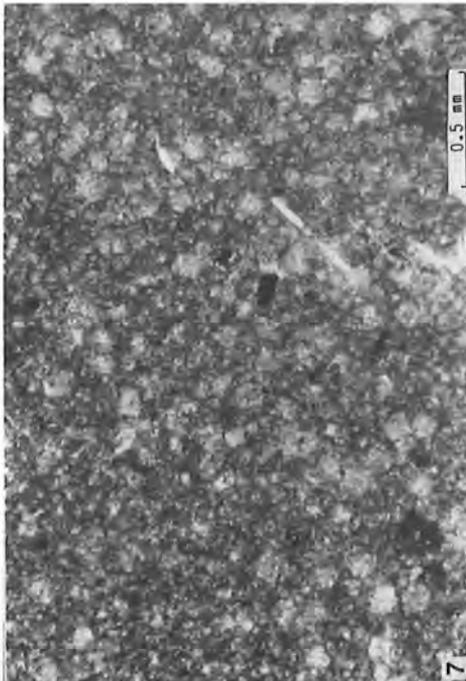
Nº 4. Verita alterada. En el centro de la microfotografía, jarosita y óxidos de hierro en finos lechos concéntricos. Luz transmitida, un polarizador.



Nº 5. Relleno de jarosita y óxidos de hierro en cavidades subsféricas y elipsoidales, orientadas en la dirección de flujo. Luz transmitida, un polarizador.



Nº 6. Relleno parcial de amígdalas y otras cavidades por jarosita en una verita alterada. Luz transmitida, un polarizador.



Nº 7. Masa microcristalina de agregados escamosos y fibrosos de jarosita, sobre los que se advierten pajitas de flogopita y menas metálicas. Luz transmitida, un polarizador.



Nº 8. Aspecto general de una verita alterada y microfisurada, con abundantes cavidades ocupadas por jarosita, óxidos de hierro, calcita y sílice microcristalina. Luz transmitida, un polarizador.

BIBLIOGRAFIA

- Bellon, H. y Letouzey, Y. (1977). *Volcanism related to plate-tectonic in the western and eastern Mediterranean*. In: *Int. Sym. Structural Hist. Mediterranean basins*. (B. Bijnduval y L. Montadert, ed.). Edit. Tecnip, París, 165-184.
- Brophy, G. P., Scott, E. S. y Snellgrove, R. A. (1962). *Sulfate Studies II. Solid solution between alunite and jarosite*. *Amer. Mineral.*, 47, 112-126.
- Brophy, G. P. y Sheridan, M. F. (1965). *Sulfate Studies IV. The jarosite-natrojarosite-hydronium jarosite solid solution series*. *Amer. Mineral.*, 50, 1595-1607.
- Fuster, J. M. y Pedro, F. de (1953). *Estudio petrológico de las rocas volcánicas lamproíticas de Cabezo María (Almería)*. *Estudios Geol.*, IX, 477-508.
- Fuster, J. M. (1956). *Las erupciones delleníticas del Terciario Superior de la fosa de Vera (provincia de Almería)*. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat., Ser. Geol.*, 54, 53-88.
- Fuster, J. M., Gastesi, P., Sagredo, J. y Feroso, M. L. (1967). *Las rocas lamproíticas del sureste de España*. *Estudios Geol.*, 22, 35-69.
- Gignoux, M. y Fallot, P. (1927). *Contribution à la connaissance des terrains néogènes et quaternaires marins sur les côtes méditerranées d'Espagne*. XIV Cong. Geol. Intern., Madrid. C. R. 2.º fasc., 413-521.
- Joint Committee on Powder Diffraction Standard. (1974). *Selected Powder Diffraction Data for Minerals*. Data Book. Philadelp-
hia.
- Kampschuur, W. y García-Monzón, G. (1975). *Mapa Geológico de España E. 1:50.000, 2.ª ser., 1.ª edic. Hoja n.º 1014 (Vera)*. Serv. Publ. Min. Industria. Madrid.
- López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1980). *La Región Volcánica Neógena del Sureste de España*. *Estudios Geol.*, 36, 5-63.
- Mitchell, R. S. y Giannini, W. F. (1958). *Natrojarosite from near the Montana-Wyoming Line*. *Amer. Mineral.*, 43, 1205-1210.
- Monreal, L. N. (1878). *Apuntes físico-geológicos referentes a la zona central de la provincia de Almería*. *Bol. Com. Mapa Geol. Esp.*, t. V.
- Ossan, A. (1889). *Beiträge zur Kenntniss der Eruptivgesteine des Cabo de Gata (Prov. Almería)*. *Zeitschr. Deutsche Geol. Gesellschaft*, t. XLI.
- Ossan, A. (1891). *Beiträge zur Kenntniss der Eruptivgesteine des Cabo de Gata, II*. *Zeitschr. Deutsche Geol. Gesellschaft*, t. XLIII.
- Ossan, A. (1906). *Über einige Alkaligesteine aus Spanien*. *Ros. Fests. Stuttgart*.
- Parker, R. L. (1962). *Isomorphous substitution in natural and synthetic alunite*. *Amer. Mineral.*, 47, 127.
- San Miguel de la Cámara, M. (1936). *Estudio de las rocas eruptivas de España*. *Mem. Acad. Ciencias*, t. VI, Madrid.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

MINERALOGENESIS Y GEOQUIMICA DE LA FORMACION DE JAROSITAS Y ALUNITAS EN LA ZONA DE RODALQUILAR (ALMERIA)

J. Cuevas, J.A. Medina y S. Leguey

Departamento de Geología y Geoquímica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.

ABSTRACT.— Different quarries and outcrops of mineralizations of jarosite and alunite are studied, associated to alterations of andesitic-dacitic volcanics in the Rodalquilar depression.

The analysis by means of R-X difraction, polarization microscopy, chemical analysis and fabric in Scanning electronic microscopy allows to establish a correlation between the nature of volcanic rocks and the character of alteration.

There are two types of alteration: a fissural one with predominance of jarosite affecting volcanic agglomerates, and a massive one where predominates kaolinite, alunite and crypto-microcrystalline quartz which appears in a vertical zoning affecting the whole materials.

A genetic model is proposed for the alteration processes from hydrothermal source generated when water infiltrates zones with a elevated heat gradient connected to the emission foci. The spurt of these fluids through fractures would cause zones next to the surfaces phenomena of degassing and oxidation of H_2S , forming H_2SO_4 .

Key words: Jarosite, Alunite, Hydrothermal flow, Sea Water, Cabo de Gata.

RESUMEN.— Se estudian diversas canteras y afloramientos con mineralizaciones de jarosita y alunita asociadas a alteraciones de rocas volcánicas de carácter andesítico-dacítico en la depresión de Rodalquilar.

El análisis mediante difracción de R-X, microscopía de polarización, análisis químicos y fábrica en microscopio electrónico de Barrido de estos materiales, permite establecer una correlación entre la naturaleza de las rocas volcánicas y el carácter de la alte-

ración según tenga lugar en tobas, aglomerados o coladas ignimbríticas. Se presentan dos tipos de alteración: una de carácter fisural, con predominio de jarosita afectando a los conglomerados volcánicos, y otra de carácter masivo donde predomina caolinita, alunita y cuarzo micro y criptocristalino, que aparecen zonados en la vertical, que afecta a todos los materiales.

Se discute un modelo genético para los procesos de alteración, a partir de fluidos hidrotermales generados al infiltrarse aguas en zonas con alto gradiente térmico ligadas a los focos de emisión. Las surgencias de estos fluidos a favor de fracturas, darían lugar en zonas próximas a las superficies a fenómenos de desgasificación y oxidación de H_2S con formación de H_2SO_4 .

Palabras clave: Jarosita, Alunite, Circulación Hidrotermal, Aguas Marinas, Cabo de Gata.

Introducción

En el presente estudio se analiza la influencia de los procesos de alteración en la génesis de diferentes asociaciones de tipo Jarosita y Alunite en la zona de Rodalquilar (Cabo de Gata), haciendo especial hincapié en los mecanismos químicos que intervienen en la transformación y neoformación de estos materiales.

Páez Carrión y Sánchez Soria (1965) distinguen varios procesos de alteración en esta zona, estableciendo una conexión entre la formación de sulfatos y la silicificación, que se intensifican en las zonas de fractura. C. León (1967) y Sán-

chez Cela (1968) analizan el conjunto de los materiales de la zona y engloban estos materiales alterados dentro de una unidad que denominan "Rodalquilarita". Alías y Lachica (1966) estudian en detalle la composición de estos materiales en la zona de Las Negras en relación con depósitos de Bentonita, clasificándolos como Natrojarositas.

Martín Vivaldi et al. (1971), estudian las alteraciones ligadas a las mineralizaciones con Au en Rodalquilar, destacando en el complejo de alteración las paragénesis con caolinita, alunita y jarosita, en relación con las rocas encajantes del conjunto de filones cuarcíferos.

Bordet et al. (1983) en el estudio del vulcanismo del Cabo de Gata además de diferenciar diversos tipos, pone de manifiesto la existencia de fenómenos de hundimiento ligados a los procesos volcánicos. En este contexto consideramos de interés el estudio de los procesos de alteración en relación con la circulación de aguas conectadas con la actividad volcánica, que se manifiesta con especial incidencia en las zonas de fractura, considerando la evolución geoquímica de estos procesos a partir de la composición inicial de las rocas originales.

Marco Geológico

La zona de Rodalquilar se sitúa en la provincia volcánica neógena del SE de España (hoja 24-43 (1046), Carboneras, 1:50.000), en el dominio del Cabo de Gata. Los afloramientos de Jarosita y Alunita bordean la depresión confinada por relieves volcánicos al S, E y N de la localidad; formando partes importantes del complejo de alteración en las minas de Rodalquilar situadas al O.

Los primeros estudios sobre las características de las rocas volcánicas de la zona de Rodalquilar se deben a Lodder (1966) que sitúa la mayor parte de las alteraciones estudiadas en conexión con rocas ignimbríticas: Serie de Ignimbritas del cinto y serie del Torerillo con ignimbritas (Fenodacitas). León (1967) y Sánchez Cela (1968), en base a una cartografía detallada del conjunto de rocas volcánicas, hacen notar que al N. de la serie de cinto se observa una unidad de dacitas masivas que se presenta en general en relación a los límites de alteración, considerando que la serie del cinto correspondería a una zona de alteración que puede extenderse a otras rocas más modernas,

que consideran en conjunto "Rodalquilaritas". Estos autores consideran dacitas y andesitas masivas como un conjunto subvolcánico sobre el que posteriormente se emplaza un vulcanismo compuesto de Aglomerados y Brechas de andesita piroxénica fundamentalmente.

López Ruiz y Rodríguez Badiola (1981), caracterizan geoquímicamente las rocas volcánicas del Neógeno en el SE. de España, ubicando las rocas del Cabo de Gata dentro de la serie calcoalcalina. La edad de estas rocas determinada por datación cronológica absoluta K-Ar se sitúa en un período comprendido entre los 17 y 8 m.a. (Bellon y Brousse, 1977).

Recientemente Bordet y de Larouziere (1983), ponen de manifiesto la existencia de granitoides y plagiogranitoides entre los conglomerados de base de la cuenca postorogénicas de la zona del Cabo de Gata (Tortoniense Superior-Meseniense). En base a las relaciones ^{86}Sr - ^{87}Sr y al contenido en K_2O diferencia dos tipos de magmas; uno de tipo calcoalcalino de origen anatóctico y otro de carácter oceánico pobre en K_2O que corresponde a un magmatismo terminal en fase distensiva. Para este autor las dacitas y andesitas tendrían un carácter intermedio entre los dos magmatismos. Así mismo Bordet et al. (1983) establecen la siguiente secuencia volcánica en la zona.

1. Vulcanismo verde tipo A: Coladas básicas (basaltos) con sedimentos interestratificados, dacitas hipocalcalinas (domos y coladas) y riolitas e ignimbritas hiperpotásicas (San José). La datación radiométrica y bioestratigráfica lo sitúa entre 15 y 12 m.a.

2. Vulcanismo azul tipo B: Es el más desarrollado en esta zona. Son brechas y coladas soldadas de tipo calcoalcalino (andesitas y dacitas de tipo intermedio), datadas radiométricamente entre 11.7 y 9.4 m.a. (Tortoniense inferior).

3. Vulcanismo ocre tipo C: Riodacitas y emisiones de ignimbritas de carácter hiperpotásico fuertemente oxidadas y alteradas (zonas de Rodalquilar). Están datadas en dos épocas: una en los 10 m.a., coincidente con el tipo B y otra en 8.5 m.a.

4. Vulcanismo negro tipo C: Domos y lavas andesíticas de carácter hipocalcalino (Cerro de los Lobos). Datas entre 8.7 y 7.9 m.a. (Tortoniense superior).

Los arrecifes mesinienses marcan el cese de la actividad volcánica en la zona.

Las alteraciones se sitúan sobre materiales

del tipo B y C fundamentalmente, que aparecen con numerosas deformaciones mecánicas ligadas a fallas NE-SO y N-S. En el área de Rodalquilar son frecuentes las zonas colapsadas, así como la presencia de zonas brechifica-

das con filones mineralizados en ocasiones con Au. Bordet y De Larouzière (op cit.) ponen de manifiesto la diferenciación durante el Tortonense de cuencas sedimentarias profundas dentro de un tectónica de grandes hundimientos.

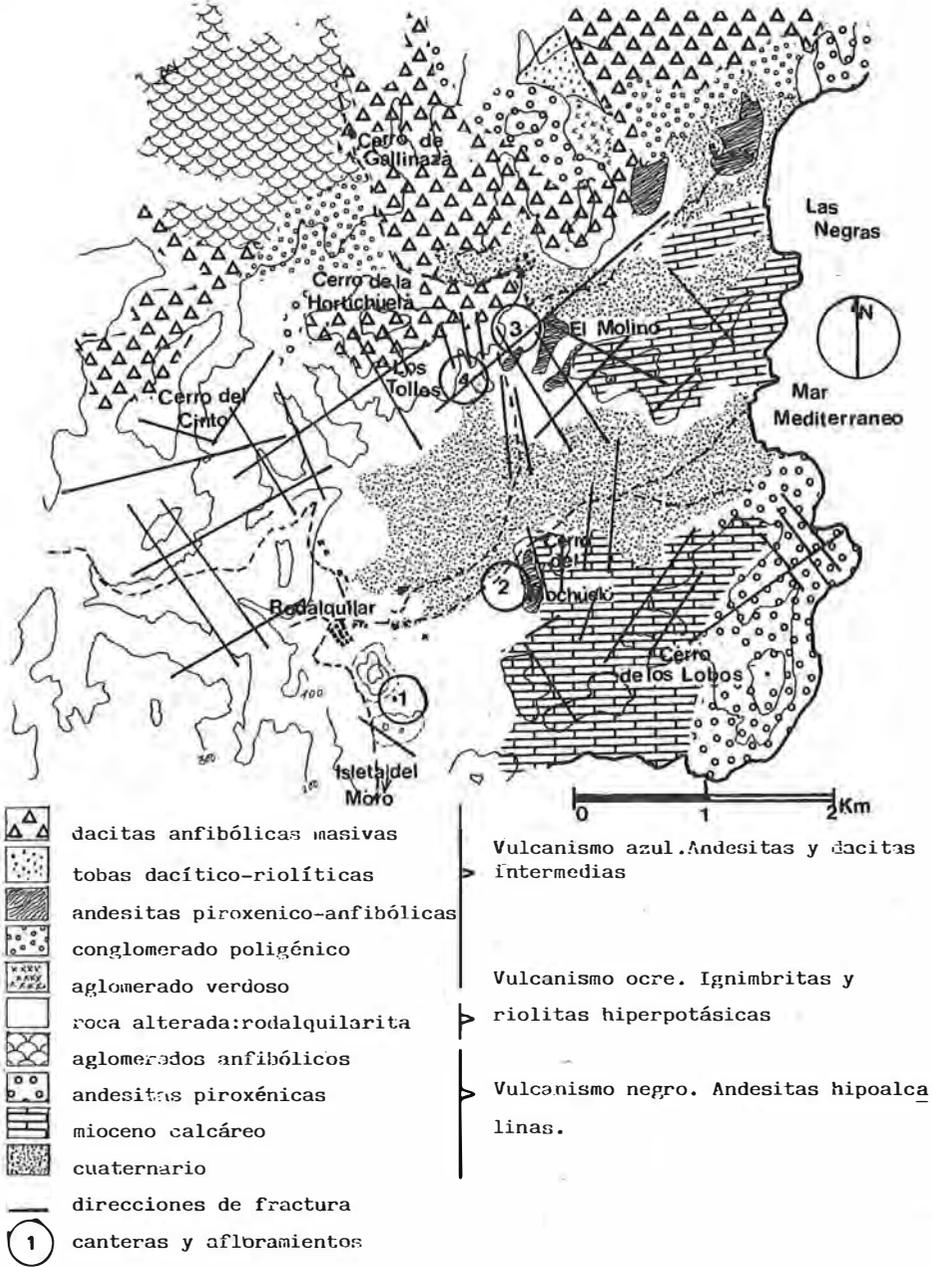


Fig. 1. Localización de afloramientos y canteras estudiadas: 1) Carretera de Rodalquilar - Isleta del Moro km 1. 2) Cerro del Mochuelo. 3) Las Negras. El Molino. 4) Los Tollos. Litología regional tomada de León, C. (1966), Sánchez Cela, V. (1968) y Bordet et al. (1983).

Eso ha dado origen a la presencia de evaporitas en el área mediterránea durante el Mioceno terminal, encontrándose próximos a esta zona depósitos de yeso y anhidrita (Rouchy, 1979). Kushnir (1982), estudiando el conjunto de evaporitas del área mediterránea propone, considerando la relación Na/Ca, un origen marino para las salmueras del E y SE de España.

Los intensos procesos de alteración experimentados por las rocas volcánicas en la zona de Rodalquilar, generan masas silicificadas, que destacan por su mayor dureza como generadoras de relieve. Este fenómeno alcanza su mayor intensidad en la zona del Cerro del Cinto y en menor cuantía en el área de Rodalquilar.

Metología

Se han estudiado diferentes afloramientos y canteras en la zona comprendida en el camino del Rodalquilar –Isleta del Moro y Rodalquilar– Las Negras, que se sitúan en la figura 1. En las muestras recogidas se ha determinado la composición mineralógica mediante D.R.X. y microscopía de polarización en luz transmitida y reflejada. La relación semicuantitativa entre los minerales se ha hecho teniendo en cuenta las áreas de sus picos principales y su poder reflectante, de acuerdo con Schultz (1964). La textura y fábrica de estos materiales se ha estudiado en lámina delgada y microscopía electrónica de barrido con sistema analítico EDAX incorporado.

Los trabajos de campo permiten diferenciar tres tipos de afloramientos, según la roca sobre la que se desarrolla la alteración: tolbas volcánicas, aglomerados masivos y coladas ignimbríticas.

Resultados

1. Alteraciones de tobas volcánicas

Corresponde a este tipo de afloramiento situado al Sur de Rodalquilar, a 1 Km. aproximadamente en la carretera a la Isleta del Moro. Está constituido por pequeñas lomas en las cuales se diferencian de muro a techo los siguientes materiales: una zona blanquecina compacta en la base y más suelta en el tramo superior con intercalaciones de niveles versicolores con predominio de grises y morados. En la parte superior está coronada por un nivel de sílice com-

pacto con costras ferruginosas. Las características litológicas y la composición mineralógica se representan en la figura 2A.

El conjunto de estos materiales presenta un proceso de alteración gradual en el cual se diferencian tres niveles:

a) Alteración incipiente de tobas volcánicas con aparición de fases amorfas, fundamentalmente síliceas de tonos blanco-amarillentos, y neoformación de cuarzo, caolinita y esporádicamente alunita. Esta fase se caracteriza por los restos de texturas fluidales de la roca volcánica.

b) Se caracteriza por la desaparición de la fase amorfa y el progresivo enriquecimiento en alunita y cuarzo microcristalinos. En esta fase se produce una separación del aluminio a expensas de la fase amorfa y de la caolinita para ordenarse en forma de alunita. Paralelamente con el aporte de azufre para la formación de la alunita se produce una removilización de los restantes elementos con tendencia en los niveles superiores al predominio de la fase sílicea que llega a ser mayoritariamente en el techo de la formación.

c) Niveles ferruginosos: afectan en diverso grado a las mineralizaciones de las fases anteriores, ya que es posible reconocer zonas oxidadas en los restos de las texturas fluidales así como relleno en grietas y poros dispersos de la matriz microcristalina. Esta fase cementante está constituida fundamentalmente por hematites, que aunque produce intensa rubefacción, su contenido no supera generalmente el 10%.

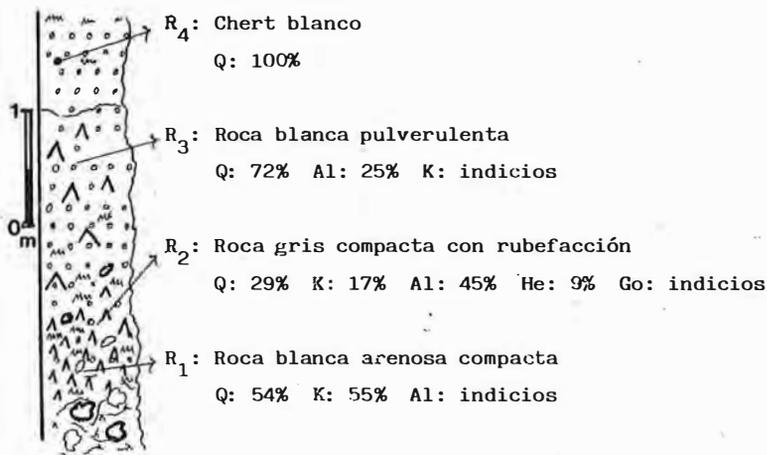
En este conjunto de materiales se comprueba una transformación gradual de las tobas volcánicas, con progresiva reducción de fragmentos y fenocristales a partir de los cuales se desarrolla la caolinita, alunita y en parte hematites para finalizar en una fase de cuarzo masivo con textura microcristalina.

2. Alteraciones en aglomerados volcánicos

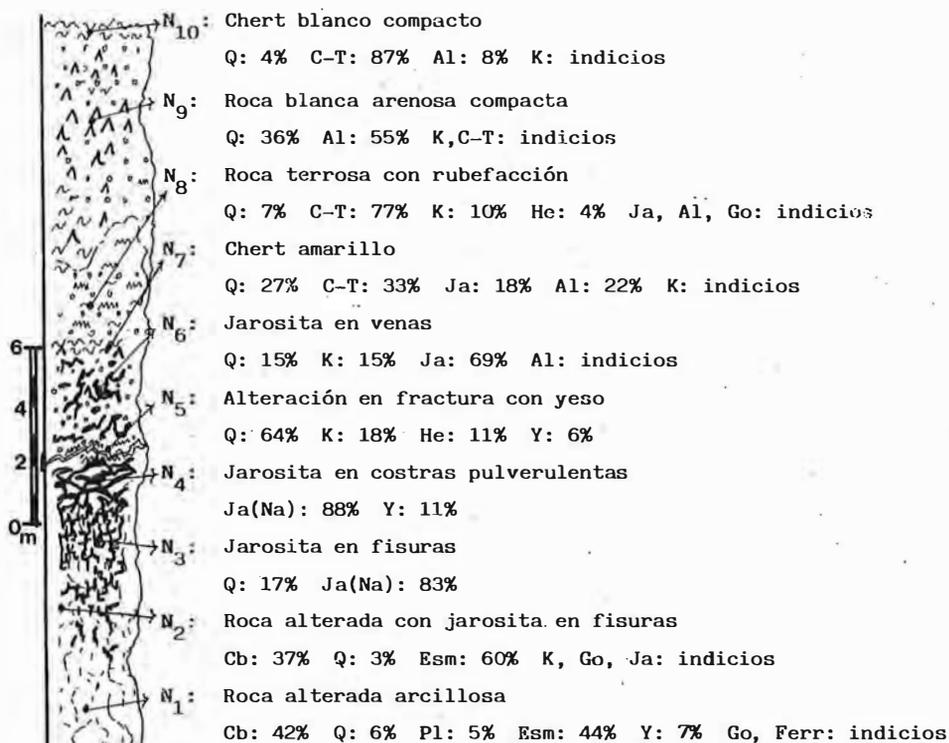
Corresponden a este tipo el afloramiento de Las Negras y la cantera del Cerro del Mochuelo. Ambos tienen en común encontrarse asociados a una alineación tectónica de dirección N-100, N-120. En estos afloramientos se diferencia una formación de tipo fisural mientras que en Las Negras son más acusadas las formaciones masivas.

Cantera Cerro del Mochuelo. La distribución y composición de los materiales se representa

A



B



Q: Cuarzo. C-T: Opalo C-T. Al: Alunita. K: Kaolinita. Cb: Cristobalita.
 Ja: Jarosita. Y: Yeso. He: Hematites. Go: Goethita. Ferr: Ferrihidrita.

Figura 2. Composición mineral de los niveles de alteración: A) Afloramiento de la Carretera de Rodalquilar-Isleta del Moro. B) Afloramiento de Las Negras.

en la figura 3A. En la misma se pueden diferenciar dos tipos de asociaciones minerales. Una con predominio de Jarosita y otra con Caolín y Alunita. La Jarosita se presenta rellenando fisuras o en forma de brecha. En las fisuras se desarrolla en pequeños filones de 1-2 cm., sub-verticales. En algunas zonas tiene forma de "bolos" por la conjunción de las fracturas anteriores con otro sistema subhorizontal. La Jarosita en forma de brecha tiene un aspecto masivo y se localiza en el relleno irregular de bloques constituidos por los materiales anteriores, que alcanzan una potencia de 0.5-1m. Los bloques con jarosita aparecen en ocasiones parcial o totalmente silicificados.

La evolución de los diversos tipos de mineralización están relacionados con el diaclasado y fragmentación de los materiales. La Jarosita correspondería a la fase inicial mientras que los bloques silicificados representarían las etapas finales de deformación mecánica que facilitaría la removilización del aluminio y de la sílice. La Jarosita masiva alunita y caolín se presentarían en episodios intermedios.

Yacimiento de Las Negras. Está situado a unos 2 Km. en la carretera Las Negras-Rodalquilar. En este yacimiento es posible diferenciar una unidad inferior de tipo fisural y otra superior masiva con zonación en la vertical. Las características de los diferentes materiales se presentan en la figura 2B.

La unidad inferior se compone de materiales volcánicos de tipo andesítico parcialmente alterados con relleno de jarositas de color amarillo siguiendo el diaclasado. Cuando la fisuración se hace más acusada se incrementa la presencia de jarosita dando origen a encostramientos.

La unidad inferior se compone de materiales volcánicos de tipo andesítico parcialmente alterados con relleno de jarositas de color amarillo siguiendo el diaclasado. Cuando la fisuración se hace más acusada se incrementa la presencia de jarosita dando origen a encostramientos.

La unidad superior se caracteriza por una zona basal de carácter heterogéneo y coloraciones diversas de tonos blanco-amarillentos constituida por cuarzo, jarosita, caolín y alunita en pequeñas cantidades que pasa gradualmente a zonas con chert amarillento. A partir de esta zona de chert se diferencia una secuencia ascendente constituida por la alternancia de niveles blancos y rojos de aspecto arenoso. Los niveles blancos están formados por alunita, caolín y

cuarzo, y los rojos por hematites, caolín, cuarzo y ópalo C-T. Esta secuencia termina en un paquete de chert masivo con restos de alunita.

El proceso de alteración de la unidad inferior se desarrolla con carácter selectivo en la medida en que solamente se estabilizan parcialmente el hierro y la sílice en forma de jarosita y cristobalita, quedando los restantes elementos englobados en una fase isótropa ocre-amarillenta con óxidos de hierros amorfos.

La presencia de alteración bentonítica es posterior, ya que ésta se asocia mayormente a fracturas en relación con rocas frescas a nivel regional (Leone et al. 1983). Los datos de temperatura a través de valores isotópicos expuestos por estos autores sugieren un proceso de media-baja temperatura de aguas meteoríticas en un sistema geotermal.

En la transición entre la unidad inferior y superior el aluminio se encuentra en forma de caolinita con recristalización parcial de la sílice, formando cuarzo microcristalino y un chert masivo amarillento que engloba restos de jarosita. Al ascender en la unidad superior, se desarrolla preferentemente la alunita a expensas del aluminio disperso en la fase isótropa y de la caolinita. La alunita decrece progresivamente hacia unidades superiores a medida que se incrementa el cuarzo microcristalino y el ópalo C-T, predominantes en el techo de la formación. Se presenta un proceso de rubefacción irregular asociado a las rocas blancas arenosas.

3. Yacimientos ligados a ignimbritas

A este tipo corresponde la cantera de Los Tollos. Los materiales presentes muestran una gran complejidad debido a la intensidad de las deformaciones mecánicas que modifican los materiales alterados preexistentes. La disposición de estos materiales y la composición mineralógica, se representan en la figura 3B.

Se pueden diferenciar a grandes rasgos tres tipos:

a) Silicificación masiva de coladas volcánicas con formación de silixitas con restos de jarosita y alunita con caolín en el contacto entre coladas.

b) Una fase ferruginosa que se manifiesta por la formación de jaspes rellenos con hematites ligados al sistema de fractura predominante: N100-120, N180-190. Esporádicamente aparecen en algunas zonas materiales brechificados

en formas de cantos con aureolas de alteración, donde alternan anillos blanco-amarillentos a ocre y rojos.

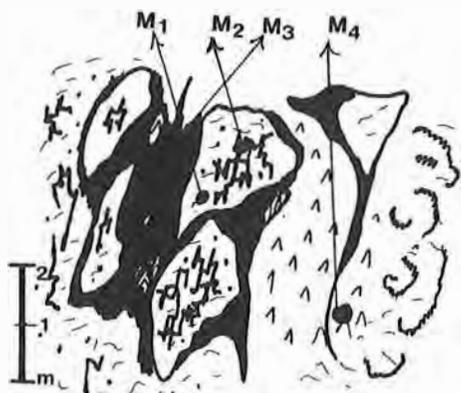
c) Fracturas de tipo subvertical con relleno de ópalo verde.

Las jarositas y alunitas de este yacimiento tienen carácter residual.

Textura y Fábrica.

Dentro de la complejidad de los procesos de alteración que tienen lugar en el conjunto de los materiales, se presentan dos tipos como más significativos: alteración fisural de aglomerados volcánicos y una alteración masiva que se pre-

A



M₁: Bloques de roca alterada compactos.

Cb: 40% Pl: 11% Esm: 48% Q: Ind.

M₂: Relleno en fisuras

Ja: 89% Cb: 10% K: Ind.

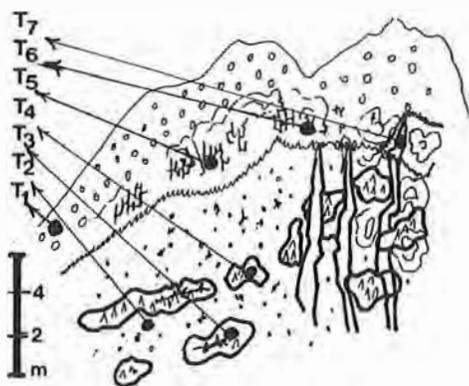
M₃: Masas pulverulentas amarillas

Ja(Na): 82% Cb: 17%

M₄: Masas pulverulentas blanquecinas

Y: 5% K: 38% Al: 19% Cb: 32% Q: 4%

B



T₁: Roca compacta silicificada
Q: 99%

T₂: Coladas brechoides silicificadas
Q: 87% Ja: 15%

T₃: Chert amarillento
Q: 40% K: 15% Ja: 34% Al: 10%

T₄: Roca blanca arenosa compacta
Q: 55% K: 28% Al: 16%

T₅: Relleno ferruginoso de fisuras
Q: 65% Al: 15% He: 22% K: Ind.

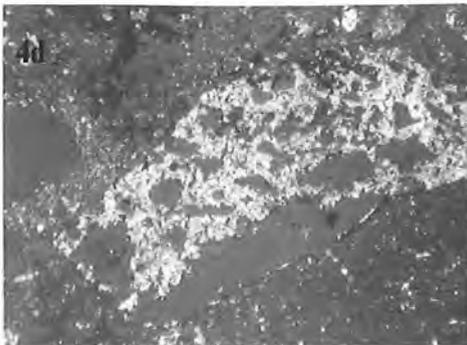
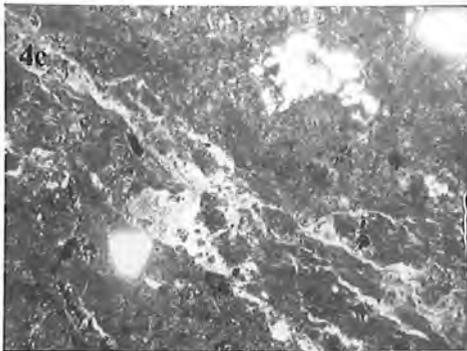
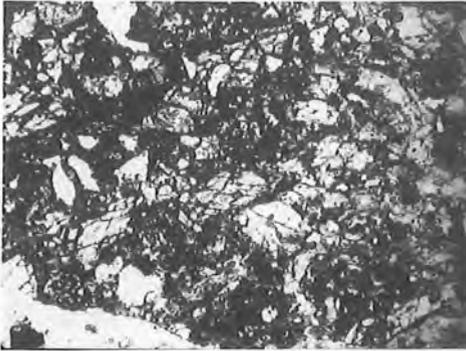
T₆: Aureolas con rubefacción ocre-amarillentas
Q: 54% K: 15% Al: 16% He: 15%

T₇: Fisuras rellenas con chert verdoso
Q: 26% C-T: 5% Al: 18% K: 53%

Q: Cuarzo. C-T: Ópalo C-T. Cb: Cristobalita. Al: Alunita. K: Kaolinita.

Ja: Jarosita. He: Hematites. Y: Yeso.

Figura 3. Composición mineral de los diferentes tipos de materiales. A) Cantera Cerro del Mochuelo. B) Cantera de Los Tollos.



senta tanto en éstos como en las tobas volcánicas.

a) *Alteración fisural de aglomerados volcánicos.* El proceso de alteración en los aglomerados volcánicos muestra una cierta gradación. Desde etapas donde es posible reconocer secciones isotropizadas de fenocristales de plagioclasas con restos de zonación y maclado (figura 4a) y anfíboles con líneas de exfoliación (figura 4b), hasta zonas donde estos caracteres desaparecen por completo. Simultáneamente con el proceso de alteración de fenocristales se observa una evolución de las fases amorfas de la matriz. Se distingue una primera etapa con predominio de fases ocre-amarillentas que progresivamente se van diferenciando con aparición de fases amorfas blanquecinas de composición silico-aluminosa que en etapas más avanzadas se organizan en cuarzo microcristalino, así mismo, la jarosita se presenta removilizada en pequeñas venas y vacuolas de 40 a 60 μ , (figura 4c).

Paralelamente con la fase de alteración se pueden reconocer diferentes etapas de neoformación de jarosita. En una primera etapa la jarosita se origina preferentemente en bordes y líneas de exfoliación sobre fenocristales de anfíboles (figura 5a), formándose cristales con tamaños comprendidos entre 5-10 μ , con hábitos romboédricos y formas esqueléticas. La mayor concentración de jarosita se presenta en la zona de fisuras donde los cristales con tamaño de 1-5 μ alcanzan el mayor grado de perfección con romboedros bien definidos de aspecto pseudocúbico (figura 5b). En la zona de encostramiento, coincidiendo con la transición a los niveles masivos, la jarosita se desarrolla en forma de aglomerados de cristales subidiomorfos que presentan formas tabulares con algunos fenómenos de disolución (figura 5c).

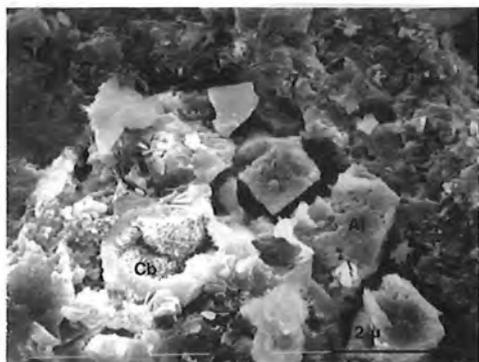
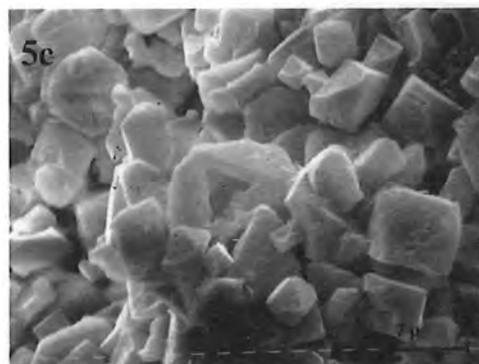
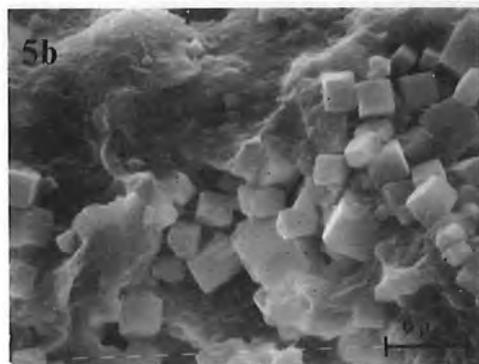
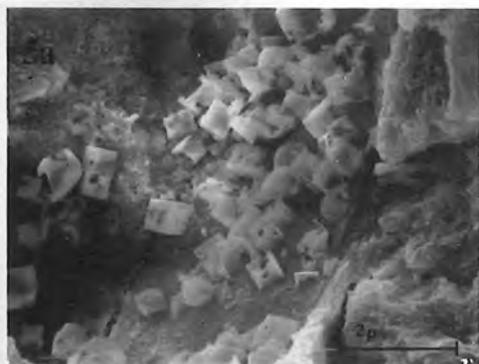
Figura 4. Texturas de alteración de rocas volcánicas.

4a) Fenocristales de plagioclasa con zonados parcialmente isotropizados. Luz normal x 125.

4b) Restos de anfíboles con alteración preferente según líneas de exfoliación. Luz normal x 40.

4c) Venas y vacuolas de jarosita que rellenan zonas con cuarzo microcristalino. Nícoles cruzados x 40.

4d) Microlitos isotropizados de plagioclasa englobados en una matriz parcialmente silicificada. Nícoles cruzados x 125.



b) Alteración masiva. Se caracteriza por la destrucción de las texturas originales de las rocas volcánicas, con presencia de fases amorfas de tonos blanquecinos y predominio de minerales silíceos con diferente grado de ordenamiento estructural.

En las tobas volcánicas se observa una transición desde los niveles inferiores a los superiores. En la zona inferior se reconocen fragmentos de roca volcánica parcialmente silicificada y microlitos isotropizados de plagioclasa, (figura 4d), en el seno de una matriz fluidal blancoamarillenta. En esta matriz se reconocen agregados de cuarzo con textura laminada con microcristales de $1\ \mu$ y cristales pseudoexagonales de caolinita que pueden alcanzar hasta $3\ \mu$. En los niveles superiores, coincidiendo con el incremento de alunite, que aparece dispersa entre la masa silícea, aumenta también el contenido en cuarzo microcristalino. El cuarzo alcanza su mejor desarrollo en los niveles ferruginizados, donde aparece formando mosaicos con óxidos de hierro intergranulares.

En los aglomerados volcánicos se reconocen secuencias con restos de fases isótropas amarillentas, que pasan gradualmente a fases blanquecinas, a partir de las cuales se desarrollan agregados cripto y microcristalinos principalmente de cuarzo. La alunite se detecta conjuntamente, mediante D.R.X., con caolinita, ópalo C-T y cuarzo aunque solamente es posible reconocerla en zonas donde predomina el cuarzo, dentro de pequeñas geodas, en forma de cristales subidiomorfos tabulares que generalmente engloban restos con lepisferas de cristobalita (figura 5d).

Geoquímica.

Se ha realizado el análisis de los elementos mayoritarios de las muestras donde predomina

Figura 5. Morfologías de cristales y agregados de jarosita y alunite en M.E.B.

5a) Cristales esqueléticos de jarosita sobre planos de exfoliación de anfíboles.

5B) Romboedros de jarosita en zonas de fisura.

5c) Agregados tabulares de jarosita parcialmente disueltos en zonas de constramiento.

5d) Agregados subidiomorfos de alunite (Al) englobando restos de cristobalita (Cb).

En primer lugar, se producirían emisiones volcánicas de aglomerados y coladas ignimbríticas (vulcanismo ocre). En segundo lugar, bien por el hundimiento de los materiales volcánicos o por el emplazamiento de nuevas emisiones (vulcanismo negro) tendría lugar la instalación de cuencas marinas. Las aguas salobres se infiltrarían y generarían celdas de circulación hidrotermal en relación con el gradiente térmico asociado a los focos de emisión.

En estas condiciones (Fig. 6) se originaría el proceso de reducción parcial de los sulfatos anteriormente descrito, formando un fluido rico en SO_4^- y H_2S que en su ascensión a través de fracturas alcanzaría en las zonas superiores ambientes más ricos en O_2 , donde se produciría una brusca oxidación en conexión con una desgasificación del fluido al descender la P en con-

tacto con medios marinos someros. En estas zonas se produciría una importante cantidad de H_2SO_4 , que sería responsable, en primer lugar, de la alteración fisural en relación con la movilización selectiva del Fe. Este podría ver favorecida su puesta en disolución como complejos clorurados en un medio de extrema acidez, que serían desplazados en presencia de una cantidad importante de sus sulfatos.

A medida que la alteración afecta a la totalidad de la roca, ésta es reemplazada por paragénesis ricas en alunitas con segregación de sílice, que daría lugar a las silixitas.

Posteriormente, la percolación de aguas oxidantes generan procesos de rubefacción especialmente visibles en las zonas brechificadas y en las rocas alunitizadas, donde aparecen marcados anillos de difusión.

BIBLIOGRAFIA

- Alias, L.J. y Lachica, M. (1966).- *Estudio de las jarositas de algunos depósitos de bentonita de la región volcánica de Sierra de Gata*. Est. Geol. 22. pp. 239-246.
- Bellon, H. y Brouse, R. (1977).- *Volcanism périméditerranéen occidental. Essai de Synthèse*. Bull. Soc. Geol. Fr. 19, 469-480.
- Bladh, K.W. (1982).- *The formation of goethite, jarosite and alunite, during de Weathering of Sulfide-Bearing Felsic Rocks*. Econ. Geol. 77. pp. 176-184.
- Bordet, P., y De Larouzière, F.D. (1982).- *Granitoides et plagiogranitoides dans le Tortonien de l'Espagne du Sud-Est*. C.R. Acad. Sc. Paris. 295. S. II. pp. 591-594.
- Bordet, P., y De Larouzière, F.D. (1983).- *Particularités geoquímicas des volcanites miocènes des Sierras de Gata et de Carboneras*. C.R. Acad. Sc. Paris, 296. S. II. pp. 449-452.
- Bordet, P., Montenat, C., Ott, P. et Vachard, D. (1983).- *La "BRECHE ROUGE" de Carboneras: Un Olistostrome Volcano-Sedimentaire Tortonien*. Geologie Regionale. Section 1 Europe. pp. 285-300.
- Brown, J.B. (1971).- *Jarosite-Goethite stabilities at 25°C, 1 Atm*. Mineralium deposita. 6. pp. 245-252.
- Cunningham, C.G., Rye, R.O., Steven, T.A. and Mehnert, H.H. (1984).- *Origins and exploration significance of replacement and vein-type alunite deposits in the Marysvale Volcanic Field, West Central Utah*. Econ. Geol. 79. pp. 50-71.
- Francheteau, J. (1983).- *La Corteza Oceánica*. Inv. y Ciencia. Noviembre, 86. pp. 58-75.
- Hladky, G. and Slansky, E. (1981).- *Estability of alunite minerals in aqueous solutions at normal temperature and pressure*. Bull. Mineral, 104, pp. 468-477.
- Hem, J.D. (1983).- *Kinetics of dissolution of hydroxide polymers. Leaching and diffusion in rocks on their weathering products*. Teophrastus Pub, S.A. pp. 51-62.
- Hueso, R., Gordillo, J.R. y López Aguayo, F. (1981).- *Las jarositas de Sierra de Almagrera (Almería): mineralogía y Génesis*. Bol. Soc. Esp. Min., 4. pp. 29-36.
- Kushnir, J. (1981).- *The composition and origin of brines during the Messinian event in the Mediterranean basin as deduced from composition of ions in gypsum and anhydrite*. Chem. Geol., 35. pp. 333-350.
- León, C. (1967).- *Las formaciones volcánicas del Cerro de Lobos (Almería)*. Est. Geol. 23. pp. 15-18.
- Leone, G., Reyes, E., Cortecci, G., Pochini, A. y Linares, J. (1983).- *Génesis of Bentonites from Cabo de Gata, Almería, Spain: A stable isotope study*. Clay minerals. 18. pp. 227-237.
- López Aguayo, F., Hueso, R. y Rodríguez

- Gordillo, J. (1983).- *Procesos de alteración supergénica en Sierra de Almagrera, Almería: los sulfatos solubles*. Bol. Soc. Esp. Min. pp. 101-110.
- López Galindo, A., Sebastián Pardo, E., Sánchez Viñas y Ortega, M. (1983).- *Natrojarosita en las hemipelagitas de la formación Fardés (Cretácico, Cordilleras Béticas)*. Bol. Soc. Esp. Min. pp. 69-79.
- López García, J.A. y Lunar Hernández, R. (1983).- *Estudio mineralógico, textural y geoquímico de la zona de alteración del estrecho San Ginés (Murcia)*. Bol. Soc. Esp. Min. pp. 243-248.
- López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1980).- *La Región Volcánica Neógena del S.E. de España*. Est. Geol. 36, pp. 5-63.
- Martín Vivaldi, J.L., Sierra, J. y Leal, G. (1971).- *Some aspects of the mineralization and wall-rock alteration in the Rodalquilar gold-field. SE Spain*. Soc. Mining. Geol. Japan. Spec. Issue 2. pp. 145-152.
- Maynard, J.B. (1983).- *Geochemistry of Sedimentary ore deposits*. Willey J. & Sons Ed.
- McDuff, R.E. & Edmond, J.M. (1982).- *On the fate of sulfate reducing during hydrothermal circulation at mid ocean ridges*. Earth, plan. Sci, Letters. pp. 117-132.
- Páez Carrión, A. y Sánchez Soria, P. (1965).- *Vulcanología del Cabo de Gata entre San José y Vela Blanca*. Est. Geol. 21. pp. 223-246.
- Rouchy, J.M. (1979).- *Les séquences évaporitiques du Miocène terminal de Sicile et d'Espagne méridionale. En Dépôts évaporitiques illustration et interprétation de Quelques séquences*. Ed. Technip. París. pp. 33-39.
- Sánchez Cela, V. (1968).- *Estudio petroológico de las sucesiones volcánicas del Sector Central de la formación del Cabo de Gata (Almería)*. Est. Geol. 24, pp. 1-38.
- Schultz, L.G. (1964).- *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-Ray in chemical data for the Pierre shale*. Geol. Survey Prof. Papel 391 C.
- Slansky, E. (1975). *Natroalunite and alunite from White Island Volcano*. Bay of Plenty. New Zealand. N.Z. J. Geol. Geoph. 18. pp. 285-293.
- Vracar, R. and Tecilazic, M. (1983).- *Process Kinetics and Nature of Product Separated from Aluminium Sulphate Solutions in different Hydrothermal Conditions. Leaching and difusión in rocks and their Weathering Products*. Teophrastus Pub. S.A. pp. 29-49.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985"

ESTUDIOS TERMICOS SOBRE MINERALES DE INTERES METALURGICO. VI. DETERMINACION DE PARAMETROS CINETICOS DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DE JAROSITA, NATROJAROSITA, AMONIOJAROSITA Y ARGENTOJAROSITA

R. Arana (1), J. Gálvez (2), M. F. López Roca (2) y J. Palazón (2)

(1) Departamento de Geología. (2) Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia.

ABSTRACT.— Artificial members of the jarosite group have been synthesized according to Fairchild method in order to realize thermal studies. Several samples of jarosite, natrojarosite, ammoniojarosite, and argentojarosite have been studied by chemical analysis, X-ray diffraction, differential thermal analysis, and thermogravimetry.

In this work, the thermal behaviour of the three former compounds by TG and argentojarosite by TG and DTA methods is carried out.

Both, the activation energy values and the order of reaction for the jarosite group are determined. Also, new data on the X-ray powder for the argentojarosite, and cell dimensions for the thermal decomposition products are evaluated.

Key words: jarosite group, synthetic argentojarosite, activation energy, order of reaction.

RESUMEN.— Se han sintetizado los miembros del grupo de la jarosita según el método de Fairchild a fin de realizar estudios térmicos. Se han estudiado varias muestras de jarosita, natrojarosita, amoniojarosita y argentojarosita mediante análisis químico, difracción de rayos X, análisis térmico diferencial y termogravimetría.

En este trabajo se lleva a cabo el estudio del comportamiento térmico de los tres primeros compuestos por termogravimetría y el de argentojarosita por termogravimetría y análisis térmico diferencial.

Se determinan los valores de la energía de activación y el orden de reacción para el grupo de la jarosita.

Asimismo, se aportan nuevos datos sobre el diagrama de polvo de la argentojarosita y se calculan los parámetros de la celdilla unidad de los productos de su descomposición térmica.

Palabras clave: grupo de la jarosita, argentojarosita sintética, energía de activación, orden de reacción.

1. Introducción

En la hidrometalurgia del cinc, en las condiciones usuales de acidez, no se disuelve el ferrito de zinc. Este es soluble en H_2SO_4 al 20% (proceso Tainton, 1924), pero el contenido resultante en hierro es en este caso muy alto. La precipitación de hierro como sulfato básico da un precipitado voluminoso y adsorbente, difícil de filtrar. En presencia de sales alcalinas y de amonio, se forman precipitados alcalinos de composición y estructura análogos al grupo de la jarosita, $M_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$, con $M=K, Na, NH_4$. Este método de precipitación fue introducido por Asturiana del Zinc (1964) y se aplica ampliamente en la actualidad. Asimismo, pueden encontrarse cantidades variables de plata bajo forma de argentojarosita y su recuperación mediante cianuración o flotación no ha dado resultados satisfactorios. Dada su importancia en algunos concentrados finales, se

han ensayado otros procedimientos, especialmente la extracción tras lavado de las menas asociadas con $H_2SO_3 \cdot NaCl$ (Scheiner et al., 1973).

Kulp y Adler (1950) estudiaron varias muestras naturales del grupo de la jarosita por análisis térmico diferencial, tras ser caracterizadas por difracción de rayos X y análisis químico y dan una primera interpretación de los efectos endotérmicos y exotérmicos hasta la destrucción total de la estructura. May et al. (1973) estudian por métodos ópticos, difracción de rayos X y análisis térmico diferencial una muestra sintética de argentojarosita, aportando nuevos datos en cada uno de esos aspectos y finalmente, Karoleva et al. (1975), analizan el comportamiento térmico de las jarositas de potasio, sodio y amonio.

En el presente trabajo se aborda por primera vez el estudio completo del comportamiento térmico, por termogravimetría y análisis térmico diferencial, de una muestra sintética de argentojarosita y se determinan los parámetros cinéticos de la descomposición térmica de este compuesto, así como los de los términos del mismo grupo natrojarosita, amoniojarosita y jarosita –igualmente sobre muestras sintéticas–, mediante el método de Coats y Redfern (1964). Finalmente, se aportan nuevos datos sobre el diagrama de polvo de la argentojarosita.

Las muestras estudiadas se han sintetizado por el método de Fairchild (1933). El análisis químico por los métodos ordinarios, junto al estudio paralelo por difracción de rayos X, ha puesto de relieve una gran pureza en todas las muestras.

2. Parte experimental

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

Los diagramas de polvo se efectuaron con un difractómetro Philips, PW 1130/00, provisto de monocromador PW 1152 y radiación $CuK\alpha$. Para el cálculo de parámetros cristalinos, se barrieron las muestras a $0.5^\circ/min.$ y se procedió al tratamiento de los datos mediante un ordenador Olivetti modelo M-20.

3. Resultados y discusión

3.1. Estudio térmico

La figura 1 muestra las curvas termogravimétricas correspondientes a la descomposición térmica en atmósfera de nitrógeno, con velocidad de calentamiento de $5^\circ C/min.$ de las muestras de jarosita, natrojarosita y amoniojarosita utilizadas para la determinación de los parámetros cinéticos. En todos los casos, las muestras sintetizadas –y lo mismo ocurre con la argentojarosita– contienen del orden de 0.8 moles de agua más que la teórica, agua que se desprende en una etapa independiente en los casos de jarosita y amoniojarosita, entre $220^\circ C$ y $285^\circ C$ y entre $210^\circ C$ y $270^\circ C$, respectivamente. Este agua en exceso ha sido atribuida por Brophy y Sheridan (1965) a iones hidronio, lo que se traduciría en un descenso del ion monovalente. Para el caso de argentojarosita, May et al. (1973), al considerar el volumen total de volátiles, concluyen que los iones hidronio no pueden explicar adecuadamente la aparente discrepancia. En la jarosita, la deshidratación transcurre entre $285^\circ C$ y $438^\circ C$; entre $250^\circ C$ y $420^\circ C$ para natrojarosita y, finalmente, entre $290^\circ C$ y $445^\circ C$ para amoniojarosita. En este último caso, la deshidratación va acompañada de la descomposición del sulfato amónico, por lo que en la misma etapa se eliminan también dos moles de amoníaco y uno más de agua por cada mol de compuesto. La pérdida de peso correspondiente a esta etapa, 16.8%, parece indicar que el SO_3 del sulfato amónico queda combinado con el Fe_2O_3 formado en el proceso.

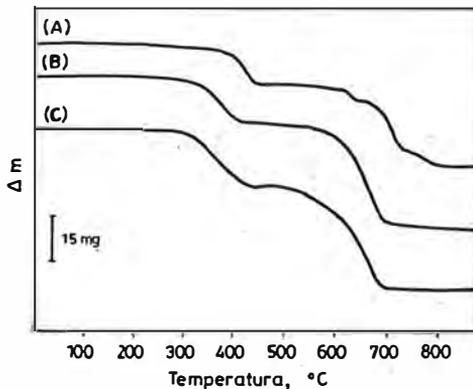


Fig. 1. Curvas termogravimétricas de: (A), Jarosita (102.6 mg); (B), Natrojarosita (110.9 mg) y (C), Amoniojarosita (105.3 mg), en atmósfera de nitrógeno.

La figura 2 muestra las curvas TG y ATD correspondientes a la argentojarosita, también en atmósfera de nitrógeno y a 5°C/min. y cuyo comportamiento térmico describimos con mayor detalle. En la curva termogravimétrica se observa una primera y débil pérdida de peso entre 260 y 340°C, que representa un 0.8% y que se puede atribuir a agua bajo la forma de hidronio (Brophy y Sheridan, 1965), hipótesis válida en principio, ya que el bajo valor obtenido en el análisis de la plata -17.5% frente a 18.9% teórico- estaría de acuerdo con la sustitución parcial de un ion monovalente por el otro.

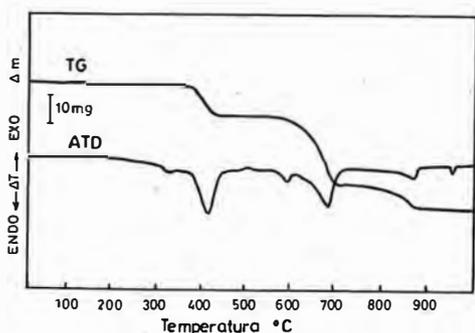


Fig. 2. Curvas de TG y ATD de Argentojarosita (109.5 mg), en atmósfera de nitrógeno.

Entre 340 y 450°C tiene lugar una segunda pérdida de peso; su valor, 9.7%, corresponde a la pérdida de agua combinada en forma hidroxílica (9.5%), lo que lleva consigo la destrucción de la red de la argentojarosita, dando lugar a los sulfatos de hierro y de plata. En los difractogramas correspondientes no se detecta la presencia de hematites, citada por May et al. (1973) a 350°C. La liberación del agua hidroxílica constituye un proceso endotérmico, dando un pico centrado en 415°C. Después de la deshidratación, se obtiene una meseta en la curva TG que se prolonga hasta aproximadamente 570°C, temperatura hasta la que es estable el sulfato de hierro. En la curva de ATD se observa un efecto exotérmico débil centrado en 515°C, atribuido a la recristalización de Fe_2O_3 y otro endotérmico a 602°C, debido probablemente a la fusión del sulfato de plata, fusión que tendría lugar a temperatura inferior a la del compuesto puro (652°C), como consecuencia de estar en disolución en estado sólido. El sulfato férrico se descompone entre 570°C y 702°C

(T_{min} endotérmico a 688°C). A continuación se pierde peso ligeramente, lo que atribuimos al comienzo de la descomposición del sulfato de plata, descomposición que es rápida entre 800 y 878°C (T_{min} endotérmico a 872°C). Finalmente, a 958°C se observa un pico endotérmico, correspondiente a la fusión de la plata.

Las características de los productos obtenidos en la transformación térmica de la argentojarosita se comentan en un apartado posterior, junto a los datos cristalográficos de esta especie.

3.2. Determinación de parámetros cinéticos

Existen varios métodos para la determinación de parámetros cinéticos, tales como la energía de activación y orden de reacción en reacciones de descomposición de sólidos a partir de datos termogravimétricos. Entre ellos, el de Coats y Redfern (1964) es uno de los de más amplia aceptación y lo hemos utilizado junto a otros en trabajos anteriores (Arana et al., 1982), con resultados comparables a los obtenidos por otros métodos.

La ecuación final deducida por Coats y Redfern para una reacción de orden desconocido, tiene la forma

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

donde α es la fracción de muestra descompuesta en el tiempo t y a es la velocidad de calentamiento. La representación del primer miembro de la expresión (1) frente a $1/T$, o bien, cuando $n = 1$, de $-\log(-\log(1-\alpha)/T^2)$ frente a $1/T$, debe dar una línea recta de pendiente $-E/2.3R$ para el valor correcto de n . De acuerdo con estos autores, deben ensayarse órdenes de reacción 0, 1/2, 2/3 y 1, ya que otros carecen de significado físico en reacciones de descomposición de sólidos. En la figura 3 se representan los resultados obtenidos sobre las muestras de jarosita, natrojarosita, amoniojarosita y argentojarosita sintéticas estudiadas. Por simplicidad, se han incluido solamente los resultados correspondientes a los órdenes de reacción correctos. Estas gráficas se refieren a la etapa de deshidratación, excepto en el caso de amoniojarosita, que incluye también la des-

composición del sulfato amónico, que transcurre simultáneamente.

Los órdenes de reacción para los que se obtienen mejores coeficientes de correlación son $1/2$ para jarosita, natrojarosita y amoniojarosita y 1 para la argentojarosita, lo que correspondería a procesos controlados por la reacción en el límite de la fase en los primeros casos y a una reacción controlada por nucleación al azar en el último. Las energías de activación obtenidas a partir de las pendientes de las rectas correspondientes, resultaron ser de 37.6, 22.9, 26.5 y 59.9 kcal/mol, respectivamente. Las energías de activación aumentan con la temperatura de comienzo de la descomposición, excepto para amoniojarosita; sin embargo, no hay una justificación aparente de las considerables diferencias en los valores obtenidos, sobre todo, del bajo valor relativo hallado para el compuesto de sodio.

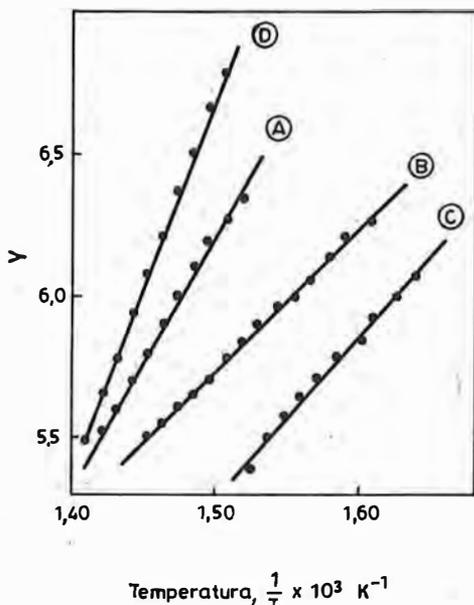


Fig. 3. Determinación de parámetros cinéticos de la descomposición térmica de: (A), Jarosita; (B), Natrojarosita; (C), Amoniojarosita y (D), Argentojarosita, por el método de Coats y Redfern (1964).

$$Y = -\log \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}, \text{ para } n = 0, 1/2 \text{ ó } 1/3,$$

o bien

$$Y = -\log \frac{-\log(1-\alpha)}{T^2}, \text{ para } n = 1.$$

3.3. Estudio difractométrico de la argentojarosita

La argentojarosita fue descrita por Schaller en 1923 (citado en Palache et al., 1951) como un nuevo término del grupo de la jarosita. Como especie natural suele aparecer en pequeñas cantidades asociada a otros minerales de origen secundario en la zona de oxidación de yacimientos de hierro, cobre, plomo o zinc, particularmente en los depósitos de gossan (Moiseeva, 1970; Shcherbina, 1970; Vasilevskaaya, 1970; Scheiner et al., 1973; Pearl, 1974, entre otros). El principal yacimiento con argentojarosita es la mina Tintic Standard, Dividend, Utah. En España se encuentra especialmente en los distritos mineros de Río Tinto y La Unión (Oen et al., 1975; Kager, 1980, Lunar et al., 1982), en los que se ha tratado de recuperar la plata a partir de los concentrados de flotación, aunque sin éxito hasta ahora (Amoros et al., 1981).

Los primeros estudios de rayos X de la argentojarosita fueron realizados por Hendricks (1937) en un trabajo que incluía igualmente a los restantes términos de este grupo. En una muestra sintética de igual composición obtiene como parámetros de la argentojarosita $a = 7.22 \text{ \AA}$ y $c = 16.40 \text{ \AA}$, que resultan como el más alto y el más bajo, respectivamente, de todos los términos del grupo; añade, además, la posibilidad de sustituciones isomorfas entre ellos. Estos parámetros se han reproducido en varios trabajos, contrastados con los obtenidos en muestras naturales (Lunar et al., 1982). Los datos más precisos son los publicados por May et al. (1973) en un estudio específico de una argentojarosita sintética.

La argentojarosita estudiada por nosotros presenta una elevada pureza y su difractograma a temperatura ordinaria contiene diversas reflexiones no citadas en trabajos previos, por lo que consideramos de interés incluirlas aquí, así como algunas discusiones relativas a los productos obtenidos en su descomposición térmica.

En la Tabla I se incluyen los principales resultados del difractograma de la muestra normal, con expresión de los índices, intensidades relativas, espaciados observados y calculados y finalmente, los espaciados e intensidades publicados por May et al. (1973). Las reflexiones no descritas por estos autores figuran con asterisco.

Tabla I
Diagrama de polvo de la argentojarosita

Línea	hkl	I/I _o	d _{obs}	d _{cal}	dif _d	d _{obs}	I/I _o (1)
1	101	50	5.96	5.94	0.02	5.98	50
2	003	2	5.53	5.53	0.00	5.55	1
3	012	9	5.06	5.05	0.01	5.08	6
4	110	24	3.682	3.676	0.006	3.681	30
5	104	1	3.470	3.474	-0.004	3.479	1
6	021	22	3.129	3.127	0.002	3.127	20
7	113	100	3.061	3.061	0.000	3.062	100
8	202	14	2.976	2.972	0.004	2.972	15
9	006	44	2.765	2.764	0.001	2.763	20
10	024	29	2.526	2.525	0.001	2.524	30
11	211	8	2.381	2.382	-0.001	2.380	5
12	122	10	2.310	2.311	-0.001	2.309	8
13	107	56	2.220	2.220	0.000	2.218	30
14	214	2	2.079	2.082	-0.003	2.079	2
15	303	23	1.9794	1.9816	-0.0022	1.9794	25
16	125	6	1.9493	1.9480	0.0013	1.9454	3
17	027	2	1.8993	1.9007	-0.0014	1.9000	1
18	220	26	1.8381	1.8383	-0.0003	1.8366	20
19	* 311	2	1.7571	1.7563	0.0008	-	-
20	208	7	1.7354	1.7372	-0.0018	1.7352	4
21	217	5	1.6880	1.6884	-0.0005	1.6860	4
22	* 119	7	1.6474	1.6473	0.0001	-	-
23	* 314	1	1.6260	1.6249	0.0011	-	-
24	* 225	2	1.6052	1.6079	-0.0026	-	-
25	* 401	1	1.5863	1.5847	0.0015	-	-
26	315	8	1.5618	1.5589	0.0029	1.5594	4
27	226	11	1.5221	1.5307	-0.0085	1.5286	8
28	404	4	1.4869	1.4862	0.0007	1.4847	5
29	0.2.10	26	1.4710	1.4708	0.0002	1.4690	8
30	321	2	1.4535	1.4553	-0.0018	1.4537	5
31	* 405	1	1.4355	1.4353	0.0003	-	-
32	317, 323	3	1.4152	1.4160	-0.0008	1.4143	3
33	410, 309	6	1.3910	1.3896	0.0013	1.3892	4
34	* 2.0.11	1	1.3608	1.3626	-0.0018	-	-
35	413	8	1.3479	1.3477	0.0002	1.3464	6
36	* 237	2	1.2511	1.2435	0.0076	-	-
37	* 416, 503	4	1.2428	1.2415	0.0013	-	-
38	* 331	2	1.2239	1.2222	0.0017	-	-
39	* 409, 3.1.10	1	1.2084	1.2047	0.0037	-	-
40	* 241, 417	2	1.1995	1.2003	-0.0008	-	-
41	* 238	2	1.1971	1.1942	0.0029	-	-
42	* 424	2	1.1547	1.1558	-0.0013	-	-
43	* 418	2	1.1478	1.1543	-0.0065	-	-
44	* 512, 425	2	1.1315	1.1330	-0.0015	-	-

Tomando como parámetros aproximados de la argentojarosita los valores de Hendricks (1937), se ha realizado el cálculo de los índices de todas las reflexiones observadas, tal como se indica en la Tabla I, en la que se destacan mediante un asterisco las nuevas reflexiones encontradas para esta especie, particularmente a ángulos altos.

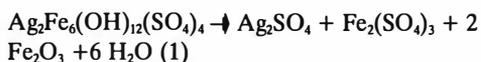
Posteriormente se ha realizado un cálculo preciso de estos parámetros y de todas las reflexiones mediante un ordenador Olivetti M-20, con un programa de errores basado en el método de los mínimos cuadrados. Los valores obtenidos, junto a otros publicados anteriormente, figuran en la Tabla II.

Tabla II
Parámetros cristalinicos
de la argentojarosita (en Å)

	a_0	c_0	c/a_0
Hendricks (1937)	7.22	16.4	2.271
May et al. (1973)	7.347	16.580	2.257
	± 0.010	± 0.053	
Este trabajo	7.353	16.584	2.255
	± 0.004	± 0.022	

En general, el parámetro a_0 no varía mucho en los diferentes miembros de la serie de la jarosita, con un valor medio de 7.3 Å, mientras que c_0 crece en la siguiente secuencia: argentojarosita (16.5 Å), natrojarosita (16.7 Å), amoniojarosita (17.1 Å), jarosita (17.2 Å) y plumbiojarosita (33.80 Å). La posibilidad de sustituciones isomorfas entre cationes monovalentes o bien entre trivalentes (Fe/Al), hacia la serie de la alunita, da en conjunto toda una gama de composiciones intermedias en los minerales de estas series.

Al calentar progresivamente la argentojarosita, se produce una pérdida gradual de agua y con cambio continuo en la coloración, que pasa finalmente a un pardo-rojizo tras la destrucción de la red. De acuerdo con lo indicado en el apartado 3.1., la transformación debe corresponder a una reacción del tipo

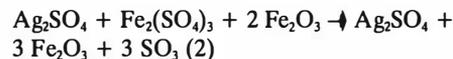


En el diagrama de polvo de la muestra calentada a 500°C, aparecen con una cristalinidad deficiente las principales reflexiones de los sulfatos de hierro y de plata, así como trazas de hematites. El sulfato de hierro presenta una simetría trigonal (R3) y es estable a $T > 130^\circ\text{C}$, pero no se encuentra en forma natural. Tras la asignación de índices a las reflexiones, se procedió al cálculo de los parámetros cristalinicos, obteniéndose los siguientes valores: $a_0 = 8.224 \text{ Å} \pm 0.016 \text{ Å}$ y $c_0 = 22.11 \text{ Å} \pm 0.062 \text{ Å}$, sensiblemente similares a los que figuran en la ficha 18-652 de la A.S.T.M.

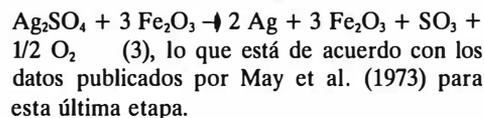
El sulfato de plata cristaliza en la clase mmm, con probable grupo espacial Fddd y tampoco aparece como especie mineral. Los parámetros cristalinicos obtenidos dan los siguientes valores: $a_0 = 5.810 \text{ Å} \pm 0.008 \text{ Å}$, $b_0 = 12.660 \text{ Å} \pm 0.025 \text{ Å}$ y $c_0 = 10.261 \text{ Å} \pm 0.017 \text{ Å}$, igualmente similares a los que figuran en la ficha 7-203 de la A.S.T.M.

En el diagrama obtenido a 710°C, no aparece ya, lógicamente, el $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, sino las reflexiones características de Ag_2SO_4 y de Fe_2O_3 , en forma de hematites (R3c). La cristalinidad de ambos compuestos es muy elevada, con reflexiones agudas y bien definidas. El cálculo de los parámetros cristalinicos de hematites da un valor ligeramente inferior ($a_0 = 5.023 \text{ Å} \pm 0.003 \text{ Å}$ y $c_0 = 13.735 \text{ Å} \pm 0.012 \text{ Å}$) a los usuales en la especie mineral ($a_0 = 5.034 \text{ Å}$ y $c_0 = 13.752 \text{ Å}$; A.S.T.M. 13-534).

La transformación posterior de los productos obtenidos en (1), debe ser del siguiente tipo:



En el diagrama de la muestra calentada a 800°C aún persisten las reflexiones correspondientes a Ag_2SO_4 y a Fe_2O_3 . Finalmente, al calentar la muestra a 1000°C aparecen las reflexiones características de la plata metálica, junto a las de hematites. La transformación derivada de los productos de la reacción (2) debe ser del tipo



BIBLIOGRAFIA

- Amoros, J. L., Lunar, R. y Tavira, P. (1981), *Jarosite: A Silver Bearing Mineral of the Gossan of Rio Tinto (Huelva) and La Unión (Cartagena, Spain)*. Mineral. Deposita, 16, 205-213.
- Arana, R., Gálvez, J., Palazón, J. y Alcaraz, D. (1982). *Estudios térmicos sobre minerales de interés metalúrgico. IV. Atacamita y cloruro básico de cobre: descomposición térmica y determinación de parámetros cinéticos y cristalográficos*. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 6, 21-31.
- Asturiana del Zinc (1964). *Patente Española* 304. 601.
- Brophy, G. P., Scott, E. S. y Snellgrove, R. A. (1962). *Sulfate Studies. II. Solid solution between Alunite and Jarosite*. Amer. Mineral. 47, 112-126.
- Brophy, G. P. y Sheridan, M. F. (1965). *Sulfate Studies. IV. The Jarosite-Natrojarosite-Hydrionium Jarosite solid solution series*. Amer. Mineral., 50, 1595-1607.
- Coats, A. W. y Redfern, J. P. (1964). *Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data*. Nature, 4, 68-69.
- Fairchild, J. G. (1933). *Artificial jarosites. The separation of potassium from cesium*. Amer. Mineral., 18, 543-547.
- Kager, P. (1980). *Mineralogical investigations on sulfides, Fe-Mn-Zn-Mg-Ca-Carbonates, greenalite and associated minerals in the Pb-Zn deposits in the Sierra de Cartagena, province of Murcia, SE Spain*. Thesis Univ. Amsterdam.
- Karoleva, V., Georgiev, V. y Spasov, N. (1975). *Proc. 4 th. ICTA Budapest 1974. Thermal Analysis*, 2, 601-610. Heyden, London.
- Kulp, J. L. y Adler, H. H. (1950). *Thermal study of jarosite*. Amer, J. Sci., 248, 475-487.
- Lunar, R., Manteca, J. I. Rodríguez, P. y Amoros, J. L. (1982). *Estudio mineralógico y geoquímico del gossan de los depósitos de Fe, Pb, Zn de La Unión (Sierra de Cartagena)*. Boletín Geológico y Minero, t. XCIII-III, 244-253.
- May, A., Sjöberg, J.J. y Baglin, E.G. (1973). *Synthetic Argentojarosite: Physical properties and thermal behavior*. Amer. Mineral., 58, 936-941.
- Moiseeva, M. I. (1970). *Jarosites from the weathering profile in the Kuramin Ridge and their exploration and significance*. Zap. Uzb. Otd. Vses. Mineral. Obschest, 21. 38-45.
- Oen, I.S., Fernández, J.C. y Manteca, J.I. (1975) *The Lead-Zinc and Associated ores of La Unión, Sierra de Cartagena, Spain*. Econ. Geol., 70, 1259-1278.
- Palache, C., Berman, H. y Frondel, C. (1951). *The System of Mineralogy*, Vol. II, p. 565. John Wiley and Sons. Inc. New York.
- Pearl, R. M. (1974). *Argentojarosite-New Colorado Mineral*. Rocks Mineral., 49-6, 373.
- Schaller (1923). *Washington Ac. Sc.*, 13, 233.
- Schaller (1937). *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 878, 121.
- Scheiner, B. J., Pool, D. L., Sjöberg, J. J. y Lindstrom, R. E. (1973). *Extraction of silver from refractory ores*. U. S. Bur. Mines. Rep. Invest., RI-7736, 14 p.
- Shcherbina, V. V. (1970). *Silver geochemistry in oxidation zone of sulfide deposits*. Geol. Rud. Mestorozhd., 6, 73-79.
- Tainton, U. C. y Leyson, L. T. (1924). *Electrolytic Zinc from Complex Ores*. Trans. AIME, 70, 486-522.
- Vasilevskaya, G. B. (1970). *Minerals in the oxidation zone of the Shamysai complex-ore deposits*. Nauch. Tr. Tashkent. Gos. Univ., 358, 131-134.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

ESTUDIO MINERALOGICO DE EPIDOTAS ASOCIADAS A METABASITAS DEL SURESTE DE ESPAÑA.

M. Jaén, M.T. Fernández Tapia y R. Arana.

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Químicas y Matemáticas. Universidad de Murcia.

ABSTRACT.— Eleven outcrops of metabasites bearing epidote and belonging to different betic tectonic units in the Almería, Murcia, and Alicante provinces (Betic Cordillera) are studied. Epidote minerals appear as a component of the a low grade regional metamorphism in small crystals in the rocks and filling veins or fractures.

In this work we realize a microscopic, chemical, and X-ray study of several samples of the epidote minerals, but they show no significative differences in both, chemical composition, and physical properties.

New diffraction lines for the epidote group are indexed. Finally, the reticular parameters are discussed in connection with the replacement Al/Fe³⁺.

Key words: metabasite, epidote, group, reticular parameters.

RESUMEN.— En este trabajo se estudian once afloramientos de metabasitas con epidota pertenecientes a diferentes unidades tectónicas béticas de las provincias de Almería, Murcia y Alicante (Cordilleras Béticas). La epidota aparece como un componente de un metamorfismo regional de bajo grado en pequeños cristales en la roca y rellenando filones o fracturas.

En este trabajo se realiza un estudio microscópico, químico y por rayos X de varias muestras de epidota, pero no se encuentran diferencias significativas en composición química y propiedades físicas.

Nuevas líneas de difracción del grupo de la epidota son indexadas. Finalmente, se discuten los parámetros reticulares en relación con el reemplazamiento Al/Fe³⁺.

Palabras clave: metabasita, grupo de la epidota, parámetros reticulares.

Introducción

En el sureste de España se encuentran nume-

rosos afloramientos de metabasitas con unas características texturales, químicas y mineralógicas que varían ampliamente según los afloramientos e incluso dentro de uno mismo. En general aparecen intercalados en materiales carbonatados triásicos de las zonas internas de las Cordilleras Béticas en forma de sills y con una potencia variable entre unos metros y más de 150 m. El contacto es generalmente concordante y en varios sectores se observan efectos de un metamorfismo térmico en las rocas adyacentes.

En trabajos anteriores se realizó el estudio mineralógico de varios afloramientos de metabasitas (Arana y Ortiz, 1981; Arana et al., 1982a, 1982b) cercanos a Murcia, con un análisis de las paragénesis representadas. Asimismo, Simon (1963) y Kampschuur (1972) ofrecen datos de campo y microscópicos sobre las metabasitas que encajan en diversas unidades del complejo Ballabona-Cucharón en Sierra de Almagro y Sierra de Carrascoy, respectivamente. Se trata de rocas ígneas básicas —originalmente diabasas— que han sufrido un metamorfismo regional de grado bajo y que, junto a minerales relictos de la paragénesis inicial (clinopiroxeno, plagioclasa cálcica, hornblenda, biotita e intercrecimientos granofíricos de cuarzo y feldespato potásico) se encuentran los originados en el metamorfismo (plagioclasa sódica, anfíbol de la serie tremolita-actinolita, moscovita, clorita, cuarzo, epidota, etc.). En varios afloramientos aparecen también minerales ori-

ginados durante una actividad hidrotermal tardía, esencialmente óxidos, sulfuros y carbonatos de hierro y cobre, que rellenan diaclasas, brechas y pequeñas fisuras.

Dadas las diferencias existentes entre los diversos afloramientos de metabasitas, a lo que se une el hecho de aparecer en distintas unidades béticas, se ha creído oportuno estudiar el grupo de la epidota, ampliamente representado en todos ellos, bien como relleno de diaclasas y fisuras o como un componente de la trama. En este sentido se ha realizado un detallado muestreo en once afloramientos de metabasitas situados en unidades béticas de las provincias de Almería, Murcia y Alicante, a fin de establecer posibles analogías o diferencias entre las características químicas y mineralógicas de las epidotas presentes.

Situación geográfica y geológica

Los afloramientos de metabasitas estudiados vienen representados en la figura 1, de los que

se hace una breve reseña a continuación.

El afloramiento AL está situado a unos 3 km. de Almendricos, junto a la carretera que conduce a esta localidad y que parte de la N-340 (Murcia-Almería). Las metabasitas encajan en el tramo inferior de la unidad de Sierra de Enmedio (Egeler y Simon, 1969), formado por pizarras, filitas y cuarcitas en la base, con intercalaciones de areniscas y calizas atribuibles al Trías inferior. El tramo superior está constituido por calizas tableadas y calcoesquistos amarillos del Trías medio-superior.

El afloramiento GU aparece a unos 4 km. de la localidad de Guazamara y encaja en la unidad de Almagro-Almenara (Egeler y Simon, 1969), que en su tramo inferior está formada por filitas y pizarras de tonos rojizos y violáceos, sobre las que se sitúan unas alternancias de cuarcitas y areniscas con intercalaciones de calizas de edad permotriásica. El tramo superior contiene numerosos afloramientos de metabasitas y está formado por calizas y calcoesquistos de 100 a 250 m de potencia, atribuibles al Trías medio-superior.

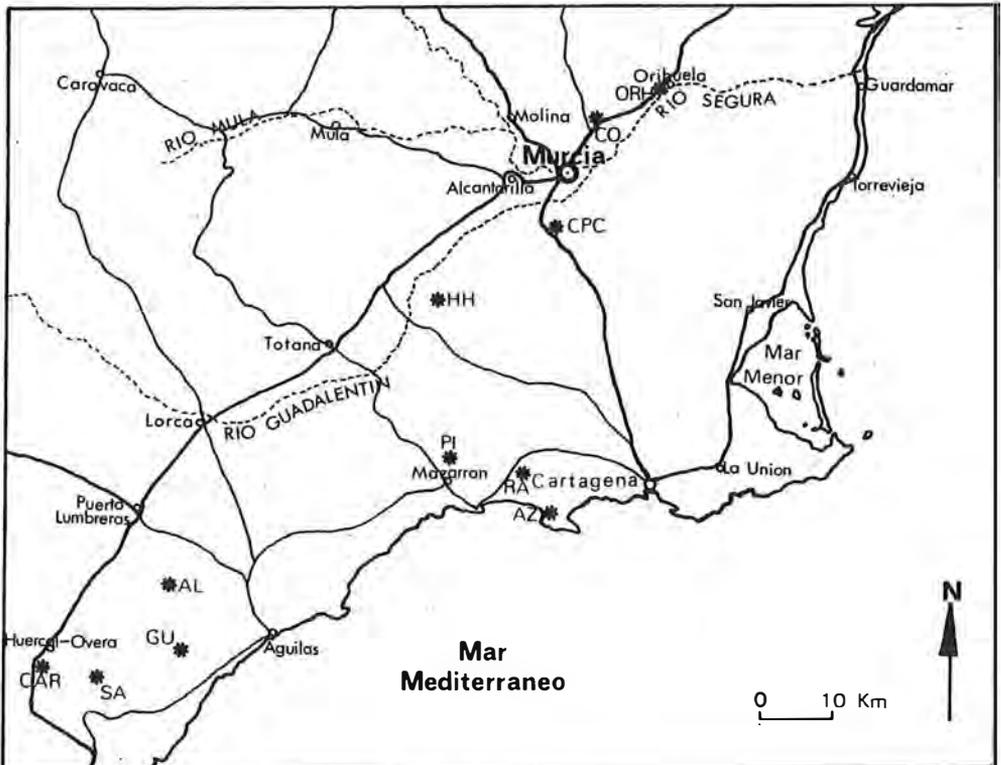


Fig. 1.- Situación geográfica de los afloramientos de metabasitas estudiados (véase texto).

El afloramiento SA corresponde a la Sierra de Almagro y está situado junto a la pista que recorre la misma, a unos 5 km de Cuevas de Almanzora. Son numerosos los afloramientos de metabasitas en las distintas unidades tectónicas de esta Sierra, de los que Simon (1963) da las principales características. Todas ellas quedan integradas en el complejo Ballabona-Cucharón, constituido aquí por una formación inferior "cuarzo-fíltica", con argilitas verdes, grises y rojizas, micaesquistos verdosos, cuarcitas e intercalaciones de yesos y rocas carbonatadas con una potencia que alcanza los 200 m. En esta formación se encuentra el afloramiento de metabasitas estudiado. La formación superior o "carbonatada" presenta una potencia de unos 150 m y está formada por calizas y dolomías de coloración variada e intensamente plegadas.

El afloramiento CAR aparece junto al km. 217 de la N-340 (Murcia-Almería) y está cubierto por un tramo de coluviones cuaternarios. Puede asignarse igualmente al complejo Ballabona-Cucharón.

El afloramiento de siglas PI se encuentra junto al km. 7.9 de la carretera de Mazarrón a la Pinilla en materiales del complejo Nevado-Filábride, constituido en esta zona por un tramo inferior con micaesquistos cuarcosos, granatíferos y grafitosos, gneises albiticos y lenticiones de mármoles y cuarcitas y un tramo superior o cobertura con esquistos anfibólicos, gneises albiticos, micacitas y mármoles. En este tramo se encuentran intercalaciones de metabasitas en niveles de calizas y dolomías fajeadas (Espinosa et al., 1874).

El afloramiento AZ corresponde a la Punta de la Azohía, junto a la localidad de este nombre. En este caso los materiales encajantes pertenecen al complejo Alpujárride, diferenciado en este sector en un tramo inferior formado por filitas, cuarcitas y calcoesquistos y uno superior con calizas de tonos claros y calizas dolomíticas oscuras del Trías medio-superior.

El afloramiento RA se localiza en la ladera sur del Cabezo de Cambrón, en las proximidades del Barranco del Bocairo. Pertenecen igualmente al Complejo Alpujárride, en cuyo tramo inferior, compuesto por filitas, cuarcitas y calcoesquistos, aparecen intercaladas las metabasitas.

El afloramiento HH se encuentra en el borde suroeste de la Sierra de Carrascoy y los materiales encajantes pertenecen al Complejo Balla-

bona-Cucharón, diferenciado aquí en dos unidades tectono-estratigráficas (Romero y Carrascoy), separadas por un plano de cabalgamiento (Kampschuur, 1972). Las metabasitas aparecen en la unidad superior y llegan a alcanzar una potencia de 150 m.

El afloramiento CPC se encuentra en la Sierra del Puerto, prolongación oriental de la Sierra de Carrascoy, junto al km. 402.6 de la N-301 (Madrid-Cartagena), en el paraje conocido como Venta del Civil. Las rocas encajantes pertenecen igualmente al Complejo Ballabona-Cucharón, mientras que las metabasitas, de escasa potencia, aparecen en la unidad Romero.

El afloramiento CO está situado en la ladera sur del Cabezo Bermejo, junto a la localidad de Las Peñicas, en la N-340 (Murcia-Alicante). El Complejo Ballabona-Cucharón viene diferenciado aquí en las unidades Bermejo, Orihuela y Túnel. Las metabasitas están intercaladas en la primera, constituida a su vez por un formación inferior con cuarcitas y pizarras y una superior (Cantales), con rocas carbonatadas verdosas, amarillo-grisáceas y pardas del Trías medio-superior, en la que aparecen las metabasitas (Enadimsa et al., 1974).

Finalmente, el afloramiento ORH se encuentra junto a la N-340 (Murcia-Alicante) a la altura de Orihuela. Las metabasitas están intercaladas en la unidad Túnel, formada por rocas carbonatadas y pizarras con un espesor de unos 75 m y de edad Trías medio-superior.

Métodos

a) *Muestra total.* Se ha estudiado por difracción y fluorescencia de rayos X, así como por microscopía de luz transmitida y reflejada, a fin de establecer la mineralogía de las metabasitas y el grado de desarrollo de los diversos procesos de transformación que afectan a estas rocas.

b) *Muestras aisladas de epidota.* Se han aislado varios cristales de epidota de cada muestra correspondientes a rellenos de fisuras y diaclasas para su estudio por difracción y fluorescencia de rayos X, análisis químico y microscopía de transmisión, una vez montados con bálsamo de Canadá. En los difractogramas de polvo se ha procedido al cálculo de las reflexiones observadas y posteriormente al ajuste de parámetros por mínimos cuadrados. El análisis químico se ha realizado por absorción atómica a partir de

fusiones con metaborato de litio y ácido bórico y el contenido en H_2O^+ y H_2O^- por calentamiento a 110° y 1000°C, respectivamente.

Resultados y discusión

a) *Rocas encajantes*. Las metabasitas de los distintos afloramientos estudiados presentan amplias variaciones en tamaño de grano, desde microcristalino a holocristalino y porfídico, textura generalmente ofítica o subofítica y tonalidades verdosas, grisáceas a pardas o negras, según el grado de alteración de la plagioclasa y el tamaño de grano. Los principales componentes son siempre plagioclasa y anfíbol, con cantidades variables de algunos de los siguientes minerales: clorita, piroxeno, intercrecimientos granofíricos de cuarzo y feldespato potásico (y o plagioclasa sódica), biotita, moscovita, cuarzo, rutilo, esfena, epidota, apatito, menas metálicas (magnetita, hematites, ilmenita, etc) y eventualmente calcita, prehnita, siderita y otros. El grado de alteración de estas rocas es siempre apreciable al microscopio, con un estado mucho más avanzado en el afloramiento de la Sierra del Puerto (CPC), en el que parecen cantidades importantes de esmectita y clorita (Jaén, 1982). En todos los casos aparece superpuesta a la paragénesis magmática inicial (de la que en muchos casos quedan solamente minerales relictos) la correspondiente a un metamorfismo regional alpino de bajo grado, caracterizado por el predominio de anfíboles — generalmente de la serie tremolita-actinolita—, plagioclasa más sódica, clorita, mica blanca y epidota. Asimismo, en la mayoría de los afloramientos se observan los efectos de una actividad hidrotermal tardía, con una incidencia muy desigual y que se traduce en la aparición de sulfuros de hierro y cobre, calcita, cuarzo, carbonatos y óxidos de hierro y cobre. Esta secuencia hidrotermal puede ser más compleja en algunos afloramientos, especialmente en la Sierra de Carrascoy, con sulfoarseniuros de cobalto y níquel y minerales secundarios derivados. Esta actividad hidrotermal es notablemente más importante en los afloramientos de rocas básicas de la Zona Subbética, especialmente en el distrito minero de Cehegín, al noroeste de Murcia.

La composición de las metabasitas difiere más en el predominio de algunas especies que en el quimismo total, por lo que, pese a algunas

variaciones locales o entre distintos afloramientos, parece lógico pensar que el volcanismo básico desarrollado en la zona Bética durante el Trías superior tuviera lugar en condiciones muy similares en toda ella y que, de acuerdo con Kampschuur (1972), la intrusión de rocas básicas tendría lugar en sedimentos húmedos, aún no consolidados.

La epidota es el mineral más característico de los rellenos de fisuras y diaclasas en las diferentes metabasitas estudiadas. Su aspecto cambia ligeramente según los afloramientos debido a la forma de las agrupaciones de cristales y al espesor alcanzado. Son muy comunes los crecimientos prismáticos en haces esfero-radiados de una tonalidad verde oliva a amarillenta como relleno de fisuras de espesor milimétrico; a veces se encuentran agrupaciones paralelas de cristales muy bien desarrollados y de gran pureza como relleno de diaclasas de tensión y un espesor de hasta 10 mm.

b) *Estudio microscópico*. En las preparaciones realizadas sobre la fracción comprendida entre 0.1 y 0.2 mm la epidota aparece en cristales prismáticos o tabulares, con estriaciones paralelas a la dirección larga del cristal (eje b) y a veces también transversales. Los cristales más alargados corresponden a los afloramientos HH y CAR (Sierra de Carrascoy y carretera de Murcia-Almería, respectivamente). La coloración típica es amarillo-verdosa, aunque en los afloramientos RA, CO y GU aparecen cristales de tonos más pardos y superficies rayadas. Los cristales son incoloros o blanco-amarillentos, con un pleocroísmo que varía desde verde oliva según y a amarillo pálido según β , aunque en algunas muestras es poco apreciable o inexistente. La exfoliación es perfecta en secciones paralelas a (001), con birrefringencia $\gamma - \beta$. Las secciones alargadas según el eje b presentan generalmente extinción recta o un ángulo próximo a 20° y elongación positiva o negativa. El plano de los ejes ópticos es siempre paralelo a (010), con $2\nu\alpha = 80^\circ$ y dispersión $v > r$ moderada, aunque algunos cristales tienen dispersión $r > v$ fuerte. El signo óptico es sistemáticamente negativo y los índices de refracción alcanzan valores superiores a 1.70 en todas las secciones observadas, de acuerdo con los datos publicados para la epidota (Tröger, 1971; Heinrich, 1965; Liou 1973, etc.).

El estudio en lámina delgada confirma la presencia generalizada de epidota en las distintas

muestras, tanto como relleno de fisuras milimétricas como formando parte de la trama. Existen rellenos constituidos por epidota pura y otros en los que va acompañada de cuarzo, calcita, clorita y feldespatos. Forma cristales euhédricos fibrosos y columnares, así como otros granudos y un tamaño entre 0.05 y 0.2 mm, sin orientación preferencial. Ocasionalmente se observan cristales zonados, con un ligero cambio en la tonalidad del núcleo a la periferia.

Los cristales de epidota que forman parte de la trama presentan un tamaño de grano entre 0.05 y 0.1 mm, con formas tabulares o granudas y generalmente más alterados que los que aparecen en rellenos. Se encuentran asociados a feldespatos y anfíboles de tonalidad azul verdosa.

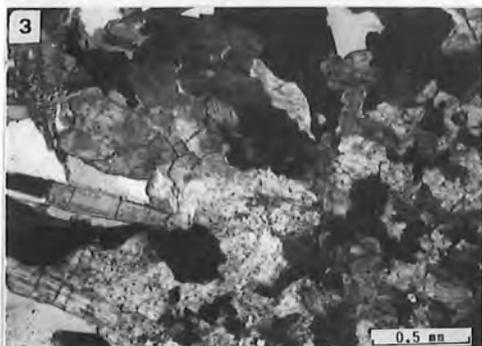
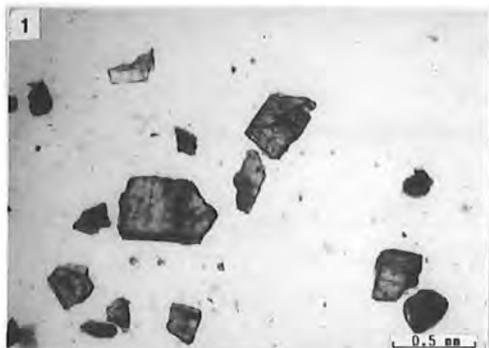
La epidota de la trama procede de la transformación de la plagioclasa cálcica, a la que

pseudomorfiza con frecuencia. En este proceso se origina una plagioclasa de composición más sódica, epidota, calcita y cuarzo.

En general no se encuentran variaciones significativas en las propiedades ópticas y rasgos texturales de las epidotas de los distintos afloramientos estudiados; en todo caso, no son superiores a las que se pueden diferenciar en las muestras de un afloramiento en particular. Debido a ello, no es posible establecer una correspondencia entre una epidota dada y la unidad bética en la que se encuentra.

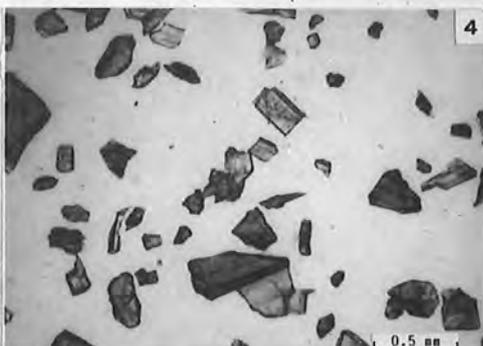
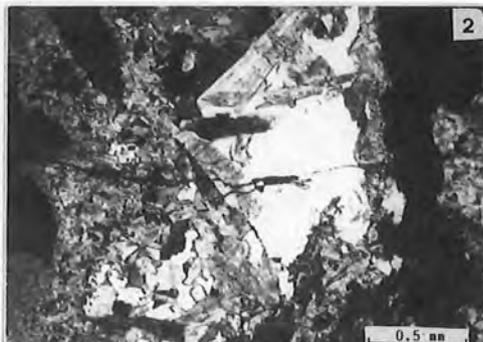
En las microfotografías 1 a 4 se ofrecen algunos rasgos característicos de la epidota, tanto en granos aislados como en lámina delgada.

c) *Estudio por difracción de rayos X.* En el análisis de la muestra íntegra destaca el predominio de un anfíbol de la serie tremolita-actinolita y de plagioclasa sódica (término próximo a



Microfotografía nº 1. Afloramiento de Cabezo Bermejo (Las Peñas). Cristales sueltos de epidota con estriaciones y microfisuras parcialmente recubiertas de óxidos de hierro. Luz paralela. Un polarizador.

Microfotografía nº 2. Afloramiento de Almendricos. Relleno de cavidades en una metabasita por haces prismáticos de epidota, calcita y óxidos de hierro. Luz paralela. Polarizadores cruzados.



Microfotografía nº 3. Afloramiento de Cabezo Bermejo (Las Peñas). Haces prismáticos de epidota y de anfíbol, ocupando los intersticios de una metabasita. Luz paralela. Polarizadores cruzados.

Microfotografía nº 4. Afloramiento de Sierra de Almagro. Cristales aislados de epidota, alargados según el eje b y con un marcado pleocroísmo en tonos verde-amarillentos. Luz paralela. Un polarizador.

oligoclasa), tal como se refleja en la Tabla I, mientras que clorita, cuarzo, mica, plagioclasa cálcica (andesina) y epidota, muestran notables variaciones de un afloramiento a otro. La esmectita, detectada en escasa proporción en el afloramiento de La Pinilla (PI), es el principal componente de la fracción arcilla extraída de la muestra CPC (Sierra del Puerto, Venta del Civil); en este afloramiento se puede observar el estado más avanzado de alteración de las metabasitas, dando un producto con elevada concentración en filosilicatos, principalmente esmectitas y clorita (Jaén, 1982). Algunos componentes de las metabasitas, tanto minerales relictos de la paragénesis magmática inicial como de la secuencia metamórfica, presentan concentraciones muy variables en las muestras y no se han incluido en los datos de la Tabla I. Tal es el caso de los intercrecimientos granofíricos de cuarzo y feldespato potásico, rutilo, ilmenita, magnetita, hematites, etc.

Con los cristales de epidota, previamente ais-

lados con lupa binocular y molidos a 400 mallas, se han realizado diagramas de polvo que ha permitido el cálculo de nuevas reflexiones no descritas en la ficha 15-514 de la A.S.T.M. (1974) y que vienen recogidas en la Tabla II. Las intensidades relativas que figuran en la misma son la media de la que presenta esa reflexión en las distintas muestras estudiadas.

Los difractogramas de polvo presentan algunas diferencias en las muestras de epidota analizadas. Algunas reflexiones están ausentes en determinados diagramas y la intensidad relativa se invierte en muchos casos. Destaca en particular la inversión de la intensidad máxima de la epidota, que aparece a 2.682 Å en la muestra HH y a 2.900 ó 2.909 Å en todas las demás. Asimismo, a medida que disminuye el espaciado es mayor el número de reflexiones no coincidentes en estas muestras. Pese a las diferencias reseñadas, las variaciones en los parámetros reticulares son poco apreciables, tal como se recoge en la Tabla III, en la que se

Tabla I
Composición mineralógica de la muestra total

Muestra	Tr-Ac	Oli	And	Clo	Cal	Epi	Q	Mic	Sme
AL	MA	A	-	PA	Tr	PA	-	-	-
GU	A	MA	-	A	Tr	PA	MA	E	-
SA	PA	MA	-	PA	Tr	PA	Tr	-	-
CAR	MA	MA	-	A	-	PA	A	PA	-
HH	A	MA	-	PA	PA	PA	-	-	-
CPC	MA	MA	-	E	-	PA	PA	PA	E
CO	MA	-	PA	E	A	A	PA	-	-
ORH	MA	-	MA	A	-	E	PA	E	-
AZ	PA	PA	-	Tr	MA	A	-	-	-
RA	A	MA	-	PA	-	PA	MA	PA	-
PI	A	A	MA	-	A	PA	-	Tr	E

Tr-Ac, tremolita-actinolita; Oli, oligoclasa; And, andesina; Clo, clorita; Cal, calcita; Epi, epidota; Q, cuarzo; Mic, mica; Sme, esmectita; MA, muy abundante; A, abundante; PA, poco abundante; E, escaso; Tr, trazas; -, ausente.

Tabla II
Cálculo de nuevas reflexiones en la epidota

2θ	$d(\text{Å})$	hkl	I/I_0	2θ	$d(\text{Å})$	hkl	I/I_0
45.8	1.977	302	7	59.7	1.548	412	13
47.1	1.928	213	6	59.9	1.542	025	15
48.4	1.879	123	22	60.4	1.531	{416 006	6
48.5	1.875	312	30	63.7	1.459	224	18
51.1	1.785	{024 324	9	64.7	1.439	{432 613	10
51.5	1.773	503	9	66.3	1.408	215	23
52.2	1.749	015	5	66.8	1.398	422	20
53.6	1.708	415	7	67.1	1.393	041	15
53.8	1.702	230	6	67.7	1.381	413	5
54.1	1.693	303	10	68.1	1.375	430	9
56.0	1.640	106	48	69.8	1.346	600	7
56.4	1.629	124	30	71.7	1.314	521	5
56.6	1.624	313	15	72.7	1.299	324	6
57.4	1.604	033	5	74.0	1.279	043	5
57.9	1.591	406	15	74.6	1.271	703	10
58.3	1.581	{115 332	15	75.3	1.260	236	8

indica el error en el cálculo de cada uno. Las variaciones más significativas aparecen en a_0 (entre 8.905 y 8.932 Å) y en c_0 (entre 10.162 y 10.199 Å), mientras que son más bajas en b_0 (entre 5.630 y 5.646 Å). Por otra parte, las fluctuaciones en el ángulo β son mínimas, con un entorno de 0.166° entre los valores extremos. Los errores en el volumen son, evidentemente, los más altos y la diferencia máxima alcanza el valor de 1.420 Å^3 . Estos resultados concuerdan perfectamente con los publicados para el grupo de la epidota (Liou, 1973, Ito, 1954, Dollase, 1971). En general, las constantes reticulares de la epidota aumentan con el reemplazamiento de Al por Fe^{3+} , aunque esta sustitución afecta más intensamente a la variación de los índices principales de refracción, dispersión, ángulo $2V$ y densidad (Deer et al., 1962). En particular, las variaciones en a_0 se pueden correlacionar con la distribución de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en los huecos M(1) de la estructura (Liou, 1973).

d) Análisis químico. En la Tabla IV se indican los resultados del análisis químico de ocho

muestras seleccionadas de epidota; no se han incluido los de los restantes ejemplares debido a la dificultad de aislarlos con suficiente pureza de otros minerales acompañantes. Estos resultados ponen de manifiesto un porcentaje elevado en SiO_2 -excepto en las muestras HH y RA-, superior al teórico de tres iones Si por fórmula unidad. Este exceso de sílice debe atribuirse a la presencia de algunos cristales de cuarzo y de plagioclasa cálcica, íntimamente asociados a epidota, tal como se comprueba en el estudio óptico. Asimismo, el contenido en CaO es más alto en las muestras HH y RA, debido a la presencia de plagioclasa cálcica y pequeños cristales de calcita. En general se ajusta bien al contenido ideal, mientras que MnO aparece en cantidades muy bajas, con un máximo de 0.24 % en la muestra CAR.

La relación $\text{Fe}^{3+}/(\text{Al} + \text{Fe}^{3+})$, con un valor teórico de 1/3 en la epidota ideal, se ve superada en las muestras GU y RA, que corresponden a epidotas férricas. Este mismo hecho se deduce de la relación Fe^{3+}/Al , que pasa a ser de 0.5 en una epidota ideal a 0.566 y 0.615, respec-

Tabla III
Parámetros reticulares de las epidotas estudiadas

Muestra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å) ³
AL	8.909 ₊ 6.49.10 ⁻³	5.640 ₊ 3.26.10 ⁻³	10.162 ₊ 9.59.10 ⁻³	115.263 ₊ 3.30.10 ⁻²	461.805 ₊ 0.913
CO	8.916 ₊ 5.38.10 ⁻³	5.639 ₊ 2.53.10 ⁻³	10.167 ₊ 7.03.10 ⁻³	115.324 ₊ 2.54.10 ⁻²	462.061 ₊ 0.709
GU	8.922 ₊ 3.63.10 ⁻³	5.641 ₊ 2.21.10 ⁻³	10.170 ₊ 4.60.10 ⁻³	115.307 ₊ 1.46.10 ⁻²	462.759 ₊ 0.523
CAR	8.932 ₊ 6.47.10 ⁻³	5.643 ₊ 3.21.10 ⁻³	10.168 ₊ 7.77.10 ⁻³	115.339 ₊ 2.86.10 ⁻²	463.215 ₊ 0.844
RA	8.922 ₊ 4.01.10 ⁻³	5.637 ₊ 2.60.10 ⁻³	10.176 ₊ 6.54.10 ⁻³	115.343 ₊ 1.65.10 ⁻²	462.506 ₊ 0.655
SA	8.930 ₊ 3.13.10 ⁻³	5.637 ₊ 1.81.10 ⁻³	10.185 ₊ 4.16.10 ⁻³	115.373 ₊ 1.34.10 ⁻²	463.225 ₊ 0.448
HH	8.929 ₊ 5.99.10 ⁻³	5.641 ₊ 2.26.10 ⁻³	10.169 ₊ 5.96.10 ⁻³	115.295 ₊ 2.26.10 ⁻²	463.125 ₊ 0.681
ORH	8.914 ₊ 5.22.10 ⁻³	5.636 ₊ 2.78.10 ⁻³	10.166 ₊ 6.51.10 ⁻³	115.318 ₊ 2.41.10 ⁻²	461.666 ₊ 0.704
CPC	8.905 ₊ 6.93.10 ⁻³	5.646 ₊ 3.05.10 ⁻³	10.185 ₊ 7.49.10 ⁻³	115.421 ₊ 3.28.10 ⁻²	462.544 ₊ 0.825
PI	8.916 ₊ 9.20.10 ⁻³	5.630 ₊ 4.25.10 ⁻³	10.181 ₊ 9.01.10 ⁻³	115.353 ₊ 3.26.10 ⁻²	461.806 ₊ 1.109
AZ	8.928 ₊ 7.78.10 ⁻³	5.632 ₊ 4.09.10 ⁻³	10.199 ₊ 7.77.10 ⁻³	115.429 ₊ 3.05.10 ⁻²	463.139 ₊ 0.976

tivamente en estas muestras. En las restantes, ambas relaciones quedan algo por debajo del valor teórico, correspondiendo a epidotas aluminicas. Si tenemos en cuenta las observaciones realizadas en luz transmitida, parece probable la coexistencia de clinzoisita y epidota en algunos afloramientos, especialmente en Almedricos (AL) y Orihuela (ORH), con valores de Fe³⁺/Al de 0.301 y 0.312, respectivamente.

De acuerdo con la estructura de la epidota, existen tres tipos de octaedros de coordinación: una cadena sencilla de octaedros M(2) y una múltiple en zig-zag, con octaedros centrales M(1) y periféricos M(3), unidas a grupos SiO₄ y Si₂O₇, entre los que quedan grandes huecos ocupados por Ca. Mientras que los huecos ocupados por Ca. Mientras que los huecos M(2) son ocupados exclusivamente por Al, la distribución en M(1) y M(3) no es uniforme,

Tabla IV
Análisis químico

	AL	CO	GU	CAR	RA	SA	HH	ORH
SiO ₂	41,08	39,19	42,20	38,82	33,18	38,07	32,44	45,96
Al ₂ O ₃	20,38	19,13	18,44	20,80	16,49	21,77	20,52	18,99
Fe ₂ O ₃	10,39	14,00	16,26	11,72	15,93	13,24	13,21	9,32
CaO	22,89	20,60	19,95	22,68	29,08	23,29	29,16	20,39
MgO	2,32	1,83	0,45	1,57	0,74	0,74	0,74	1,33
MnO	0,10	0,17	0,27	0,24	0,11	0,22	0,11	0,00
H ₂ O ⁻	0,08	0,10	0,16	0,00	0,00	0,17	0,00	0,10
H ₂ O ⁺	1,32	1,98	1,93	1,62	1,94	0,85	1,41	2,08
Total	98,56	97,00	99,69	97,45	97,47	98,35	97,59	98,17

Nº DE IONES SOBRE LA BASE DE 13 (O,OH)

Si	3,351	3,198	3,356	3,164	2,832	3,010	2,755	3,584
Al	1,952	1,834	1,720	1,998	1,658	2,026	2,055	1,745
Fe ³⁺	0,588	0,853	0,974	0,715	1,019	0,780	0,838	0,544
Ca	2,000	1,800	1,696	1,959	2,667	1,973	2,653	1,702
Mg	0,279	0,220	0,047	0,186	0,092	0,085	0,092	0,154
Mn	0,004	0,009	0,010	0,014	0,005	0,009	0,005	0,000
OH	0,686	1,079	0,477	0,881	1,102	0,223	0,797	1,079
<u>Fe³⁺</u>	0,231	0,317	0,362	0,264	0,381	0,278	0,290	0,238
<u>Al + Fe³⁺</u>								
<u>Fe³⁺</u>	0,301	0,465	0,566	0,358	0,615	0,385	0,408	0,312
Al								

con una mayor preferencia de Fe³⁺ en el octaedro M(3), de forma que en las epidotas pobres en Fe³⁺, todo el férrico se localiza en los huecos M(3) (Dollase, 1971). También se ha relacionado el valor de la fracción Fe³⁺/Al con el grado de metamorfismo en rocas con amplia representación de términos del grupo de la epidota (Hietanen, 1974), encontrándose que disminuye ligeramente al aumentar este grado, aunque este parámetro tiene escaso valor en sí

mismo si no se le relaciona con el obtenido en otros minerales asociados.

e) *Fluorescencia de rayos X*. En el estudio por fluorescencia de rayos X de nueve muestras de epidota se observa la presencia sistemática de Sr en altos contenidos en todas ellas. Este elemento, no determinado en el análisis químico ordinario, puede alcanzar porcentajes de 1 a 3 % en estas muestras, ya que la suma de óxidos

no llega a 100 en ningún caso (Tabla IV). El mayor contenido se observa en los diagramas correspondientes a las muestras AL y CO. Aparte del Fe, encontrado en altos contenidos en todas las epidotas (Tabla V), destaca la presencia de Mn en escasa proporción o como trazas en todos los análisis, mientras que Ti solo se detecta en las epidotas del afloramiento CPC, en la Venta del Civil.

Tal como se observa en la Tabla V, existe un amplio número de elementos que aparecen como trazas en estas epidotas. Aparte de los típicamente calcófilos Ni, Co, Cu, Ag, Pb, Hg

y Zn, destaca de una parte la presencia de I y Ga en varios afloramientos, siempre como trazas, y de otra la de elementos incompatibles La, Hf, In, Nd y U.

El número de análisis realizados es insuficiente para conoer con un grado de aproximación aceptable la distribución de estos elementos incompatibles en los distintos afloramientos estudiados, aunque esta vía quizá sea la única que permita detectar posibles diferencias en la evolución de los procesos mineralizantes en estas rocas.

Tabla V
Elementos minoritarios en epidotas básicas

Muestra	Fe	Sr	Ni	Co	Cu	Mn	Ag	Pb	Hg	Zn	Cr	Ti	Ga	Y	La	Hf	In	Nd	U
AL (1)	MA	MA	-	-	Tr	E	Tr	Tr	-	-	-	-	Tr	Tr	-	-	Tr	-	Tr
CPC (2)	MA	A	-	-	Tr	Tr	-	Tr	-	Tr	Tr	E	Tr	E	-	-	-	Tr	-
RA (3)	MA	A	-	-	Tr	E	-	-	E	-	Tr	-	Tr	-	-	E	-	Tr	-
CAR (4)	MA	A	-	Tr	Tr	E	-	Tr	-	Tr	Tr	-	-	-	-	-	Tr	Tr	-
ORH (5)	MA	A	Tr	-	Tr	Tr	Tr	-	-	-	-	-	-	Tr	-	-	-	-	Tr
CO (6)	MA	A	Tr	-	-	E	-	Tr	-	Tr	Tr	-	-	-	Tr	-	-	-	-
GU (7)	MA	A	Tr	Tr	Tr	Tr	E	-	E	-	Tr	-	-	-	-	E	-	-	Tr
HH (8)	MA	A	-	-	Tr	Tr	-	Tr	Tr	Tr	-	-	-	-	Tr	Tr	-	-	Tr
SA (9)	MA	A	Tr	Tr	Tr	E	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	-	-	Tr	Tr	Tr	Tr	-	Tr

MA, muy abundante; A, abundante; E, escaso; Tr, trazas; -, ausente.

(1) Unidades Intermedias; (2), Complejo Ballabona-Cucharón; (3), Complejo Alpujárride; (4), Complejo Ballabona-Cucharón; (5), Complejo Ballabona-Cucharón; (6), Complejo Ballabona-Cucharón; (7), Unidades Intermedias; (8), Complejo Ballabona-Cucharón y (9), Complejo Ballabona-Cucharón

BIBLIOGRAFIA

- Arana, R. y Ortiz, R. (1981). *Mineralizaciones de hierro asociadas a metabasitas en Santomera (Murcia)*. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 5, 135-147.
- Arana, R., Jaen, M. y Ortiz, R. (1982a). *Mineralogía de un afloramiento de metabasitas en la Sierra del Puerto (Murcia). I. Características generales y estudio microscópico*. Anal. Univ. Murcia. Ciencias, XXXIX-XL, 27-41.
- Arana, R., Jaen, M. y Ortiz, R. (1982b). *Mineralogía de un afloramiento de metabasitas en la Sierra del Puerto (Murcia). II. Estudio por difracción de rayos X*. Anal. Univ. Murcia. Ciencias, XXXIX-XL, 43-54.
- A.S.T.M. (1974). *Selected Powder Diffraction for Minerals. File 17-514 (Epidote)*. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Pennsylvania.
- Deer, W.A., Howie, R.A. y Zussman, J. (1962). *Rock-Forming Minerals. vol. I. Ortho- and Ring Silicates*. Longmans, p. 193-210.
- Dollase, W.A. (1971). *Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and haucockite*. Amer. Mineral., 56, 447-464.
- Egeler, C.G. y Simon, O.J. (1969). *Sur la tectonique de la Zone Bétiqne (Cordillères Bétiqnes, Espagne)*. Verh. Kon. Ned. Akad. Wetensch., Afd. Natuurk., 25, 90 p.
- Enadimsa, Boer, A. de, Egeler, C.G., Kampschuur, W., Montenat, C., Rondeel, H.E., Simon, O.J. y Winkoop, A.A. van (1974). *Mapa Geológico de España E. 1:50.000. Hoja n° 913 (Orihuela)*. Serv. Publ. Min. Industria. Madrid.
- Espinosa, J.S., Martín Vivaldi, J.M., Martín Alafont, J.M. y Pereda, M. (1974). *Mapa Geológico de España, E. 1:50.000. Hoja n° 976 (Mazarrón)*. Serv. Publ. Min. Industria. Madrid.

- Heinrich, E.W. (1965). *Microscopic Identification of Minerals*. MacGraw-Hill, Inc. New York.
- Hietanen, A. (1974). *Amphibole pairs, epidote minerals, chlorite, and plagioclase in metamorphic rocks, northern Sierra Nevada, California*. Amer. Mineral., 59, 22-40.
- Ito, T. Morimoto, N. Badanaga, R. (1954). *On the structure of epidote*. Acta Crystallogr., 7, 53-59.
- Jaen M. (1982). *Alteraciones de metabasitas en un sector de la Sierra del Puerto (Murcia)*. Mem. Licenc. Fac. Cienc., Univ. Murcia, 192, p.
- Kampschuur, W. (1972). *Geology of the Sierra de Carrascoy (SE Spain) with emphasis on alpine polyphase deformation*. GUA Papers, vol. 1 nº 4, 114 p.
- Liou, J.G. (1973). *Synthesis and stability relations of epidote, $Ca_2Al_2FeSi_3O_{12}(OH)$* . Journ. of Petrol., 14-3, 381-413.
- Seki, Y. (1959). *Relation between chemical composition and lattice constants of epidote*. Amer. Mineral., 44, 720-730.
- Simon, O.J. (1963). *Geological investigations in the Sierra de Almagro (Southeastern Spain)*. Thesis Univ. Amsterdam, 164 p.
- Tröger, W.E. (1971). *Optische Bestimmung der Gesteinsbildenden Minerale*. E. Schweizerbart'sche Velagbuchhandlung, Stuttgart.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985"

ESTUDIO MINERALOGICO DE LA PREHNITA DE CEHEGIN (MURCIA)

C. Pérez Sirvent (1), R. Arana (1) y J. Gálvez (2).

(1) Departamento de Geología, Facultad de Químicas y Matemáticas. Universidad de Murcia

(2) Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Químicas y Matemáticas.

Universidad de Murcia

ABSTRACT.— The main outcrop of prehnite mineral in the Cehegín ore district (Murcia province) appears in Coloso de San Antonio, where exists also important magnetite ores related with very altered basic rocks.

Prehnite mineral occurs as spherical nodules cemented by clay or carbonate minerals and in small veins that cross the host-rocks (ophites). High quality samples of prehnite—associated with chlorite, pyroxene, and amphibole minerals— have been collected in this outcrop.

In this work we realize an optical, chemical, thermal, and X-ray study of several prehnite minerals. In these samples both, the replacement Si/Al and Al/Fe³⁺ is very small and the reticular parameters have a nearly constant value. Mineralogical compositions of two-well characteristic prehnite minerals of this outcrop are given.

Key words: prehnite, Murcia province, ophite, chemical composition, lattice constants.

RESUMEN.— El principal afloramiento de prehnita en el distrito minero de Cehegín (provincia de Murcia), aparece en el Coloso de San Antonio, donde existen también importantes yacimientos de magnetita relacionados con rocas básicas muy alteradas.

La prehnita aparece como nódulos esféricos cementados por arcillas o carbonatos y en pequeños filones que cruzan la roca encajante (ofitas). Muestras de prehnita de gran calidad—asociada con clorita, piroxeno y anfíboles— se han recogido de este afloramiento.

En este trabajo se realiza un estudio óptico, químico, térmico y por rayos X de varios ejemplares de prehnita. En esas muestras el reemplazamiento Si/Al y Al/Fe³⁺ es muy pequeño y los parámetros reticula-

res tienen un valor casi constante. También se incluye la composición mineralógica de dos prehnitas características de este afloramiento.

Palabras clave: prehnita, provincia de Murcia, ofita, composición química, constantes reticulares.

1. Introducción

Desde el punto de vista de la sistemática mineral, la prehnita plantea algunos problemas y de ahí que se sitúe entre los sorosilicatos (p.e. Kostov, 1969) o entre los filosilicatos (Deer et al., 1963, Carobbi, 1971, Hurlbut y Klein, 1982, etc.), ya que su estructura está formada por cadenas estratificadas que dan lugar a capas paralelas a (001) y al eje b. El Al reemplaza parcialmente al Si en las capas de tetraedros Si₃AlO₁₀, que se unen lateralmente por Al octaédrico (coordinado a 4 oxígenos y 2 oxhidrilos), mientras que los huecos de la estructura son ocupados por Ca en coordinación 7. De esta forma la prehnita se estudia junto a las micas frágiles, al tener exfoliación basal perfecta, definida por las capas de tetraedros.

La prehnita es un constituyente común de los afloramientos de rocas básicas de carácter ofítico, ampliamente representados en unidades subbéticas del N y NW de Murcia. En particular, su presencia es importante en los yacimientos que han experimentado una intensa actividad hidrotermal, más o menos conectada con mineralizaciones de hierro (hematites y/o mag-

netita). En cambio, es muy poco frecuente en los afloramientos de ofitas que encajan en distintas unidades béticas del centro y sur de Murcia, que, por otra parte, presentan rasgos texturales y mineralógicos marcadamente distintos (Arana et al., 1983).

En un contexto geológico próximo al encontrado en este estudio, García-Cervigón et al., (1976), analizan las principales características de la prehnita de Caravaca, en un afloramiento prácticamente extinguido en la actualidad y del que se han extraído ejemplares de gran belleza. Viene asociada con un anfíbol de la serie tremolita-actinolita y nódulos fibroso-radiados de clorita. Destacan el elevado contenido en $\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$ (7.22 %), muy próximo al límite máximo que puede alcanzar en esta especie y proponen que su formación está relacionada con una actividad hidrotermal en unas condiciones termodinámicas aproximadas de 250° a 300° C y de 3 a 4 kbars de presión. Asimismo, García-Cervigón (1973) estudia las paragénesis minerales representadas en el Coloso de San Antonio (Cehegín) y ofrece diversos datos de las prehnitas asociadas a ofitas.

2. Resultados y discusión

2.1. Características generales y estudio microscópico

El afloramiento estudiado de prehnita se encuentra en la margen derecha del río Quípar, dentro del coto minero de Cehegín (Murcia), en el paraje del Coloso de San Antonio, situado aproximadamente a 1 Km del camino de Bullas a Baños de Gilico, que atraviesa de oeste a este las explotaciones. En esta zona existen importantes explotaciones de magnetita, asociada a masas subvolcánicas de ofitas muy alteradas y situadas bajo las calizas del Muschelkalk, en el dominio subbético.

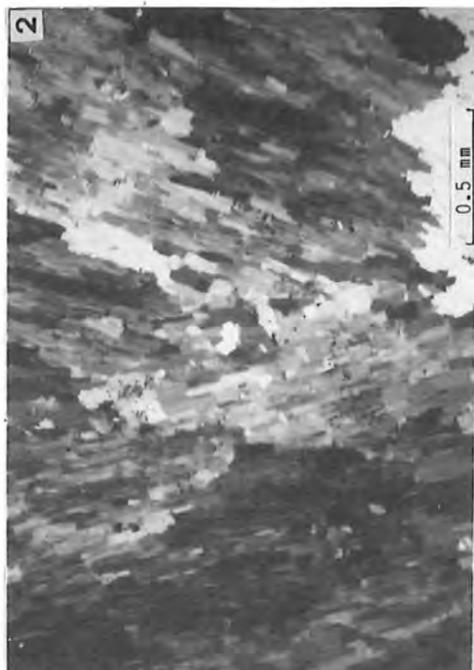
La prehnita se encuentra estrechamente asociada a los afloramientos de ofitas y aparece en una de estas formas: a) en nódulos esféricos o elipsoidales constituidos por haces prismáticos y esfero-radiados muy finos, con una coloración blanco-grisácea a pardo clara, bien en ejemplares sueltos o aglutinados por un cemento arcilloso y carbonatado o b) como relleno de una compleja red de fisuras y pequeñas diaclasas de espesor centimétrico o en pequeñas masas lenticulares en el seno de la roca, formadas por un

agregado compacto de cristales prismáticos y fibroso-radiados, de tonos verdes o verde-amarillentos, translúcidos, muy frágiles y con exfoliación basal perfecta. Además, la prehnita es un constituyente siempre importante de la ofita, rellenando pequeñas cavidades de la trama y estrechamente relacionada con los procesos de alteración que ha experimentado la misma.

En lámina delgada las ofitas presentan siempre una transformación acusada y están mineralizadas en grado variable por menas metálicas, generalmente magnetita, con cantidades inferiores de hematites y ocasionalmente de pirita y otros sulfuros. Presentan una textura típicamente ofítica y tamaño de grano desde muy fino a intermedio, con fenocristales de plagioclasa saussuritizada, diópsido, anfíbol verde claro de la serie tremolita-actinolita, clorita y biotita. En los intersticios de la trama o atravesando a esos componentes aparece un gran número de minerales accesorios o accidentales epidota, prehnita, titanita, calcita, cuarzo y una ceolita que posteriormente fue identificada por difracción de rayos X como wairakita.

Al microscopio la prehnita presenta una amplia gama de morfologías y un tamaño de grano muy variable. Aparecen cristales foliados, hojosos, fibrosos y fibroso-radiados, y prismáticos, con orientaciones muy diversas e imbricados en grado variable (microfotografías 1 a 4). Las determinaciones ópticas realizadas coinciden con los datos conocidos de esta especie: incolora en luz polarizada, con extinción recta, elongación positiva, dispersión débil $r > v$ (y en muestras con colores anómalos de interferencia, dispersión cruzada, con $r < v$ fuerte) y biáxico positivo. El plano de los ejes ópticos es (010), con α II a, β II b y γ II c. El ángulo $2V$ oscila entre 62 y 64°, con una birrefringencia máxima $\gamma - \alpha$ de 0.022. El color de interferencia cambia con la orientación óptica y está comprendido en tonos del segundo orden. Algunas secciones próximas a eje óptico, con un color de interferencia grisáceo, presentan maclas polisintéticas con individuos muy finos, dispuestos en direcciones casi perpendiculares con una extinción típica en bandas.

Son frecuentes los cristales interpenetrados de prehnita, que a su vez están atravesados por cristales prismáticos muy finos de tremolita, sin una orientación preferente (microfotografía nº 1). Asimismo, son muy características las agrupaciones de haces fibrosos de prehnita en forma



Nº 1. Agrupaciones fibroso-radiadas de prehnita, con marcada heterometría de grano y atravesados por cristales aciculares de anfíbol. Luz transmitida, polarizadores cruzados.

Nº 2. Haces prismáticos de prehnita, en cristales alargados y parcialmente imbricados, con diferente orientación óptica. Luz transmitida, polarizadores cruzados.

Nº 3. Cristales escamosos y foliados de prehnita, con peque-

ñas inclusiones de anfíbol. Luz transmitida, polarizadores cruzados.

Nº 4. Sección transversal de un nódulo grisáceo de prehnita. Los cristales se agrupan en haces fibroso-radiados, con acusadas diferencias de tamaño y en diferentes orientaciones. Estrechamente asociada aparece clorita en haces esfero-radiados. Luz transmitida, polarizadores cruzados.

de reloj de arena o de corbata de lazo, con dimensiones muy variables, generalmente milimétricas.

En las muestras muy puras son típicos los cristales escamosos y palmados (microfotografía nº 3), parcialmente imbricados y con un efecto acusado de refringencia en el borde de grano. También son comunes los agregados prismáticos muy finos, dispuestos en agrupaciones divergentes en torno a un núcleo (microfotografía nº 2) y alargados según la dirección del eje b. También aquí es manifiesta la fuerte refringencia en los bordes de los cristales.

2.2. Estudio por difracción de rayos X

Se ha efectuado un rodaje general de la muestra íntegra, así como de las numerosas fracciones separadas, para identificar las distintas especies presentes y obtener datos complementarios al estudio óptico. En particular, se ha realizado un estudio detallado de las muestras de prehnita pura o en las que este mineral alcanza contenidos importantes. De esta forma y mediante un programa de cálculo, se han podido asignar índices a numerosas reflexiones del difractograma no referidas en la ficha 7-333 de la A.S.T.M., que vienen indicadas en la tabla I. Mediante el uso de un programa de cálculo de parámetros con ajuste por mínimos cuadrados, se han determinado los valores de a, b, c y V, que vienen indicados en la Tabla II. También se han incluido aquí algunos datos de parámetros cristalinos de prehnita referidos por distintos autores. Tal como se justifica por la relativa constancia en la composición química de la prehnita, las diferencias entre los datos publicados son relativamente mínimas, sin que se pueda establecer una relación significativa de la variación de a y b con la composición. En cambio, el parámetro c es más sensible al reemplazamiento de Si por Al, como se pone de manifiesto en la serie prehnita-prehnita-férrica (Rudashevskii et al., 1974), con una oscilación apreciable al aumentar el porcentaje de Fe₂O₃ (18.47 a 18.58 Å), hecho que está de acuerdo con la estructura y el carácter de la sustitución iónica. Asimismo, el contenido en Fe³⁺ afecta sensiblemente a los índices principales de refracción y, por consiguiente, al ángulo 2V y birrefringencia.

También se indica en la Tabla II el grupo espacial asignado a la prehnita. La referencia

más común coincide con la descrita inicialmente por Nuffield (1943) como P2cm, mientras que Kostov (1969) da el Pcnm y, recientemente, Chatterjee et al. (1984) indican el Pma2, con lo cual permutan los ejes a y c.

Tabla I

Nuevas reflexiones en la prehnita de Cehegín

hkl	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀	hkl	d _{obs}	d _{cal}	I/I ₀
002	9.25	9.24	9	0.3.10	1.2988	1.3001	2
020	2.748	2.742	1	142	1.2988	1.3015	2
210	2.123	2.129	2	236	1.2988	1.2999	2
0.1.10	1.7508	1.7521	3	317	1.2919	1.2932	2
033	1.7508	1.7528	3	0.3.11	1.2360	1.2374	2
216	1.7508	1.7518	3	1.1.14	1.2360	1.2372	2
034	1.7025	1.7001	3	319	1.2039	1.2025	2
223	1.6995	1.6986	2	0.1.15	1.2039	1.2027	2
131	1.6937	1.6929	3	327	1.1995	1.1972	2
036	1.5739	1.5724	5	0.3.12	1.1776	1.1782	2
2.0.10	1.4455	1.4437	5	048	1.1776	1.1793	2
1.1.12	1.4086	1.4124	3	147	1.1776	1.1769	2
314	1.4086	1.4121	3	241	1.1776	1.1768	2
0.1.13	1.3792	1.3768	2	330	1.1776	1.1780	2
306	1.3792	1.3779	2	331	1.1729	1.1756	2
0.2.12	1.3429	1.3433	1	2.2.12	1.1613	1.1613	2
320	1.3429	1.3430	1	328	1.1613	1.1612	2
0.0.14	1.3218	1.3207	3	0.4.10	1.0989	1.1014	1
1.1.13	1.3216	1.3195	5	058	1.0989	1.0979	2
044	1.3168	1.3146	3	246	1.0989	1.1013	1
140	1.3168	1.3146	3	3.2.10	1.0946	1.0866	1
2.1.11	1.3168	1.3194	3	054	1.0672	1.0673	3
				150	1.0672	1.0673	3

En particular, los parámetros encontrados en las prehnitas de Cehegín presentan valores de a y b muy próximos a los referidos por distintos autores y guardan escasas diferencias entre sí; en cambio, el parámetro c es ligeramente superior en todas las muestras, hecho que no puede justificarse por el contenido en Fe³⁺, que es moderado, como se observa en la Tabla III.

En los difractogramas correspondientes a muestras de prehnita con otros minerales asociados (P-2, P-3, P-4 y M-2R), se identifican con facilidad las reflexiones correspondientes a éstos. En particular, destaca la presencia de wairakita (CaAl₂Si₄O₁₂·2H₂O), ceolita del grupo de la analcima e igualmente cúbica. También son patentes las líneas más intensas de diópsido y clorita, componentes habituales en esta asociación. Menos frecuentes son calcita, cuarzo y anfíbol. Los diagramas con varios componentes son extremadamente complejos, aunque en este caso el estudio óptico paralelo es extraordinariamente útil.

2.3. Análisis Químico

Se ha realizado el análisis químico de seis muestras de este yacimiento, de las que solamente dos corresponden a una prehnita pura, mientras que las restantes contienen pequeñas cantidades de otros minerales asociados, principalmente diópsido, tremolita y clorita, imposibles de sustraer de la muestra debido a su pequeño tamaño.

La determinación de los elementos alcalinos

Tabla II
Parámetros reticulares de prehnitas

Muestra	a ₀ (Å)	b ₀ (Å)	c ₀ (Å)	v (Å ³)
P-1	4.610 ± 0.0024	5.474 ± 0.0023	18.506 ± 0.0086	467.079 ± 0.661
P-2	4.636 ± 0.0022	5.477 ± 0.0031	18.508 ± 0.0088	469.978 ± 0.719
P-3	4.622 ± 0.0022	5.472 ± 0.0023	18.495 ± 0.0012	467.766 ± 0.723
P-4	4.623 ± 0.0024	5.470 ± 0.0029	18.511 ± 0.0068	468.110 ± 0.669
P-5	4.621 ± 0.0017	5.485 ± 0.0055	18.490 ± 0.0074	468.663 ± 0.508
M-2R	4.624 ± 0.0019	5.487 ± 0.0025	18.498 ± 0.0085	469.286 ± 0.620

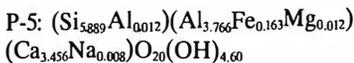
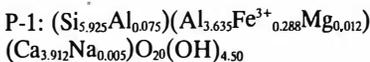
Datos sobre constantes reticulares de la prehnita

Autor	a ₀	b ₀	c ₀	V	Grupo espacial
Huffield (1943)	4.61	5.47	18.48	-	P2cm
Kostov (1969)	4.64	5.50	18.4	-	Pcnn
Hurlbut-Klein (1982)	4.65	5.48	18.49	-	P2cm
Metcalf-Johansen (1983)	4.628	5.485	18.478	469.056	-
Chatterjee et al., (1984)	18.4796	5.4829	4.6241	468.52	Pma2

Na y K se ha efectuado por fometría de llama con disgregación ácida. El resto de los elementos se han medido por espectrofotometría de absorción atómica tras una fusión de metaborato de litio.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla III, en la que las muestras de prehnita pura corresponden a las columnas P-1 y P-5. Destaca en primer lugar la escasa proporción de Fe₂O₃, en relación a los valores que presentan las prehnitas próximas de Caravaca, en un contexto geológico análogo (García-Cervigón et al., 1976), así como el exceso de agua, hecho que suele ser común en casi todos los análisis publicados de esta especie.

En la parte interior de la Tabla III se indica el número de iones sobre la base de 24 (O,OH), con lo cual resultan las siguientes fórmulas estructurales:



De estos datos se deduce el bajo contenido en Al tetraédrico, así como en Fe³⁺ y en Ca, mientras que tanto Mg como Na aparecen sólo como trazas. Por su parte, el Fe se encuentra

en los dos casos como férrico, reemplazando al Al en coordinación octaédrica.

En general, la prehnita muestra una marcada uniformidad en su composición química y un escaso número de reemplazamientos isomórficos. Varía entre ciertos límites la sustitución de Si tetraédrico por Al y la de Al octaédrico por Fe³⁺, mientras que los álcalis, magnesio y manganeso suelen aparecer en concentraciones muy bajas o están ausentes.

Los resultados del análisis químico de las muestras de este trabajo son parecidos a los publicados sobre prehnitas con unas características morfológicas similares a las de Cehegín (Metcalf-Johansen, 1983; García Guinea et al., 1982, etc.).

Tabla III
Análisis químico de prehnitas de Cehegín

	Muestra					
	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	M-2R
SiO ₂	43.18	47.84	44.91	44.57	42.64	43.15
Al ₂ O ₃	22.05	14.86	16.34	14.19	23.83	21.03
TiO ₂	-	0.02	-	0.20	-	-
Fe ₂ O ₃	2.79	3.59	2.80	4.05	1.57	2.93
MgO	0.06	5.47	5.77	7.38	0.06	0.79
MnO	-	0.03	0.01	0.05	-	-
CaO	26.61	24.49	25.53	24.82	26.00	25.21
Na ₂ O	0.02	0.13	0.67	0.21	0.03	0.22
K ₂ O	-	-	0.07	0.02	-	0.02
H ₂ O ⁻	0.44	0.14	0.28	0.41	0.70	0.64
H ₂ O ⁺	4.86	3.34	3.86	3.92	4.99	5.84
Total	100.01	100.09	100.23	99.82	99.82	99.83

Número de iones sobre la base de 24 (O,OH)

Si ... 5.925	} 6	Si ... 5.888	} 6
Al ... 0.075		Al ... 0.112	
Al ... 3.635	} 3.935	Al ... 3.766	} 3.941
Fe ³⁺ ... 0.288		Fe ³⁺ ... 0.163	
Mg ... 0.012		Mg ... 0.012	
Ca ... 3.912	} 3.917	Ca ... 3.846	} 3.854
Na ... 0.005		Na ... 0.008	
OH ... 4.450		OH ... 4.600	

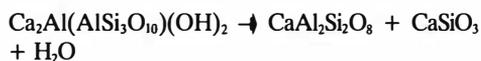
2.4. Estudio térmico

Se han estudiado dos muestras con un equipo de análisis térmico simultáneo Netzsch, modelo STA 429, con crisoles de alúmina y alúmina alfa como referencia, con aire estático como medio y a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Muestra P-1. De acuerdo con la curva TG, esta muestra pierde su agua estructural en dos etapas que se solapan; la primera se inicia a 709° C y la segunda a 780° C, terminando esta última a 870° C. La primera etapa de deshidra-

tación se corresponde con un pico endotérmico en la curva de ATD, centrado en 720° C, mientras que la segunda tiene asociados dos picos, también endotérmicos, centrados en 810 y 840° C, respectivamente. La pérdida total de agua, de acuerdo con la curva TG, es de 5.44 %. Centrado en 950° C se presenta un pico exotérmico, atribuible a la reorganización estructural del residuo. En la figura 1 se incluye el diagrama correspondiente.

Tras el estudio por difracción de rayos X de las muestras de prehnita analizadas por métodos térmicos, se encuentra que la transformación es a anortita + wollastonita + agua, según la reacción



Por su parte, el hierro pasa de la forma alfa (hematites) a la gamma (maghemita).

Muestra P-5. Desde el punto de vista del comportamiento térmico, esta muestra difiere de la anterior fundamentalmente en que el agua estructural (4.72 %, de acuerdo con la curva TG) se pierde en una sola etapa, entre 726 y 878° C, lo que se corresponde con dos picos endotérmicos en la curva de ATD, centrados en 810 y 852° C. El pico exotérmico atribuido a la reorganización estructural se observa sensiblemente a la misma temperatura, 952° C (figura 2).

Sobre la curva termogravimétrica de la muestra P-5, que presenta una gran regularidad, se han determinado los parámetros cinéticos de la reacción de deshidratación por el método de Coats y Redfern (1964). Los valores obtenidos son, para

la energía de activación 300.200 kJ mol⁻¹, y para el orden de reacción, 1. El valor de la energía de activación es del orden de los valores encontrados por diversos autores en la deshidratación de filosilicatos (Bamford y Tipper (edits), (1980).

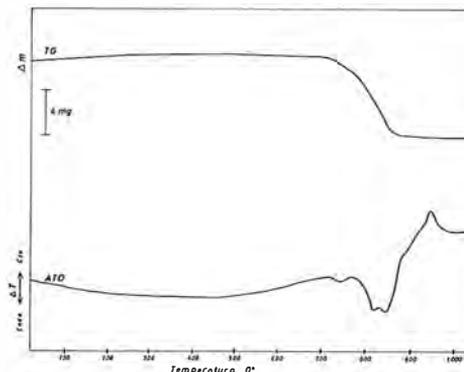


Fig. 1. Curvas TG y ATD correspondientes a la muestra de prehnita P-1, en aire estático; m=137.8 mg.

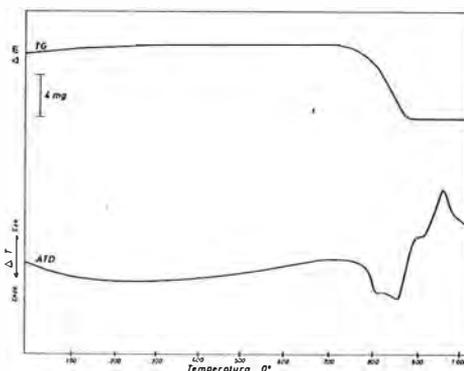


Fig. 2. Curvas TG y ATD correspondientes a la muestra de prehnita P-5, en aire estático; m=142 mg.

BIBLIOGRAFIA

- Arana, R., Jaen, M. y Ortiz, R. (1983): *Mineralogía de un afloramiento de metabasitas en la Sierra del Puerto (Murcia). I. Características generales y estudio microscópico*. Anal. Univ. Murcia (Ciencias), XXXIX-XL, 27-41.
- Bamford, C. H. y Tipper, C. F. H. (edits.) (1980). *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 22. Elsevier, Oxford, p. 142.
- Coats, A. W. y Redfern, J. P. (1964). *Nature*, 201, 68.
- Chatterjee, N. D., Johannes, W. y Leistner, R. H. (1984). *The System CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O: new phase equilibria data, some calculated phase relations, and their petrological applications*. *Contr. Mineral. Petrol.*, 88, 1-13.
- García-Cervigon, A. (1973): *Estudio mineralógico y geoquímico de los productos de alteración de rocas ígneas del NW de la provincia de Murcia (España)*. Tesis. Secr. Publ. Univ. Granada, p. 244-341.
- García-Cervigon, A., Rodríguez Gallego, M. y Pérez del Villar, L. (1976): *Estudio de una*

- prehnita de origen hidrotermal en Caravaca (Murcia)*. Estudios geol., 32, 199-204.
- García Guinea, J., Bellido, F. y Galán, E. (1982): *La prehnita de La Cabrera (Madrid)*. Características, génesis e interés gemológico. Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 5, 29-41.
- Hurlbut, C. S. y Klein, C. (1982): *Manual de Mineralogía de Dana*. Reverté, Barcelona.
- Kostov, I. (1969). *Mineralogy*. Oliver & Boyd. Edinburgh.
- Lago, M., Galán, E. y Barcelo, G. (1983): *Presencia de escolecita y prehnita en las doleritas triásicas de Estopiñán (Huesca, España)*. Estudios geol., 39, 245-251.
- Liou, J. G. (1971). *Synthesis and stability relations of prehnite, $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$* . Amer. Mineral., 56, 507-531.
- Metcalf-Johansen, J. (1983). *Prehnite from the Ilimaussaq alkaline intrusion*. Mineral. Mag., 47, 403-404.
- Nitsch, K. H. (1970). *Stabilitätsbeziehungen von Prehnit -und Pumpeyit- haltigen Paragenesen*. Contr. Mineral. Petrol., 30.
- Nuffield, E. W. (1943). *Prehnite from Ashcroft, British Columbia*. Univ. Toronto Studies, Geol. Ser., 48, p. 49.
- Rudashevskii, N. S. Kasatov, B. K. y Tsekhol'skaya, D. I. (1974). *X-Ray, Thermal, and IR Spectroscopic studies of the isomorphous prehnite-ferruginous prehnite series*. Kristalloghim. Strukt. Miner., 118-124.
- Thompson, A. B. (1971). *PCO in Low-Grade Metamorphism; Zeolite, Carbonate, Clay Minerals, Prehnite relations in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2-H_2O$* . Contr. Mineral. Petrol., 33, 145-161.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

ESTUDIO MINERALOGICO Y TEXTURAL DE LAS MINERALIZACIONES DE HIERRO DE LA ZONA "TIO ELIAS" DEL YACIMIENTO DE OJOS NEGROS (TERUEL)

A. Urquiza, R. García, M. Pozo y S. Leguey

(1) Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 28049 Madrid.

ABSTRACT.— This study presents information about mineralogy and fabric of samples belonging to three drill holes in the place called "Tio Elias" from the Ojos Negros iron complex. The iron mineralization occurs interbedded between materials of Paleozoic age. The study of fabric in the mineralization let us differentiate four types which are related with their genetic evolution.

1) *Banded textures.* With particle size of 0,2 μm

2) *Laminar textures.* By recrystallization of the former one, with particles size of 10 μm

3) *Filling joint textures.* Related with replacement on cleavage planes of carbonates.

4) *Glomerular textures.* Originated by "collapse" of previous textures cited.

The X-ray study gives goethite as main iron mineral with lower quantities of hematite and scarcely greenalite and berthierine.

A genetic model with the mineralogy and textures reported is elaborated.

Key words: goethite, sierra Menera, karstification.

RESUMEN.— El presente trabajo se ha realizado a partir del estudio de muestras de tres sondeos de la zona mineralizada denominada "Tio Elias", dentro del complejo de Sierra Menera en Ojos Negros (Teruel). Estos sondeos cortan una serie isoclinal de materiales, que van desde el Ordovícico medio al Silúrico superior, cabalgada por las cuarcitas de muro del Silúrico inferior. Intercalado entre estos materiales, se presenta un tramo carbonático que contiene la mineralización.

Como resultado del estudio textural mediante microscopía óptica y de "fabric" y microscopía elec-

trónica de barrido, se han podido diferenciar cuatro tipos de texturas en la mineralización de hierro relacionadas con la evolución de la misma:

1) Texturas bandeadas primarias, con tamaño de partícula de 0,2 μ que se agrupan en forma de mórulas.

2) Texturas laminares generadas por fenómenos de recristalización que pueden alcanzar tamaños del orden de 10 μ

3) Texturas de relleno de fisuras, relacionadas con fenómenos de carga y de reemplazamiento en planos de exfoliación de carbonatos.

4) Texturas glomerulares originadas por fenómenos de colapso en las texturas anteriores, que dan lugar a formación de glomérulos, con recrecimientos aciculares de tamaños entre 2 y 3 μ

Del estudio por difracción de rayos X se obtiene una composición mineralógica en la que domina goethita y hematites, habiéndose detectado también otros minerales de hierro, tales como siderita y silicatos de tipo greenalita y berthierina.

Con los resultados obtenidos se confirma un modelo de génesis de la mineralización y texturas asociadas, en un ambiente de karstificación reciente.

Palabras clave: goethita, sierra Menera, karstificación.

I. Introducción

El área objeto de este trabajo se localiza geográficamente en el límite de las provincias de Teruel y Guadalajara, en uno de los macizos

paleozoicos existentes en la denominada Rama Castellana de la Cordillera Ibérica. Este macizo, denominado Sierra Menera, presenta uno de los yacimientos de hierro más importantes de la Península Ibérica. La Unidad Sierra Menera (Villena, 1976) comprende materiales paleozoicos bordeados por una cobertera mesozoica discordante, estando a su vez ambos recubiertos por depósitos cuaternarios. En el caso concreto del macizo de Sierra Menera, se observa una serie de materiales cuarcítico-pizarrosos que presentan intercalado un tramo carbonatado, al que aparece ligado la mineralización (Fernández Nieto et al., 1981). Estos materiales, que comprenden edades del Ordovícico inferior al Silúrico superior, están afectados por las fases orogénicas Hercínica y Alpina, (Capote y González Lodeiro, 1983), siendo esta última la responsable de la intensa fracturación de los materiales cuarcíticos, así como de la reactivación de fracturas hercínicas.

Dentro del macizo de Sierra Menera, el área de Ojos Negros, presenta un interés especial dada la intensa actividad minera que desde tiempos remotos se ha desarrollado en las cercanías de esta población turolense (Fernández Rubio, 1971). En este área minera nuestro estudio se centra en la zona denominada Tío Elías (Figura 1a), ubicada en la vertiente nororiental de sierra Menera, estando caracterizada según Fernández Rubio (1976) por una serie isoclinal paleozoica con importantes fenómenos tectónicos, en los que la mineralización aparece concordante entre materiales cuarcíticos a muro y techo.

El objetivo perseguido en este trabajo es el de caracterizar la mineralogía de esta zona y su distribución espacial, así como la determinación de rasgos de fábrica en el tramo mineralizado.

II. Materiales y método experimental

II.1. Puntos de muestreo

Dentro de la zona "Tío Elías", el estudio se ha efectuado a partir del muestreo de tres sondeos realizados por la Compañía Minera Sierra Menera, cuya localización y entorno geológico se muestra en la figura 1b. En estos sondeos se ha seguido una técnica mixta, de forma que la mineralización se ha perforado a testigo continuo, en tanto que en los tramos estériles, las

muestras se obtuvieron en forma de rípios de sondeo. A continuación se exponen las características de cada uno de los tramos diferenciados en los distintos sondeos.

Sondeo TE-1

El más occidental de los tres sondeos, se halla en las cercanías de una fractura que provoca desplazamientos del frente de cabalgamiento existente en el área. En este punto se han diferenciado los siguientes tramos (Figura 2a).

Tramo I (cuarcítico-pizarroso)

Componen este tramo 56 m de cuarcitas de tonos variables entre gris y amarillo rojizo, de grano fino, en los que se detectan láminas micáceas dispersas. Intercalados niveles de pizarras grisáceas, blancas con impregnaciones ocre superficiales.

Tramo II (ferruginoso)

Formado por 53 m de materiales ferruginosos rojizos con varios grados de compacidad, pero en general poco compactos y pulverulentos.

Tramo III (pelítico-ferruginoso)

Los veinte m muestreados se caracterizan por materiales de tonos oscuros con una disminución notable en el contenido de mineral de hierro y un incremento en el de minerales micáceos.

Sondeo TE-3

En este sondeo ubicado al E del anterior, en las cercanías del frente de cabalgamiento, se han podido diferenciar los tramos siguientes (figura 2b).

Tramo I (pizarroso)

Lo forman 18 m de pizarras de tono negro grisáceo, compactas y untuosas al tacto.

Tramo II (cuarcítico)

Se compone de 32 m de cuarcitas de tonos claros de grano medio a grueso, compactas y duras, que ocasionalmente presentan cuarzos idiomorfos en vénulas. De forma esporádica puede presentar algún nivel pizarroso.

Tramo III (dolomítico-ferruginoso)

Caracteriza este tramo, en el que se han

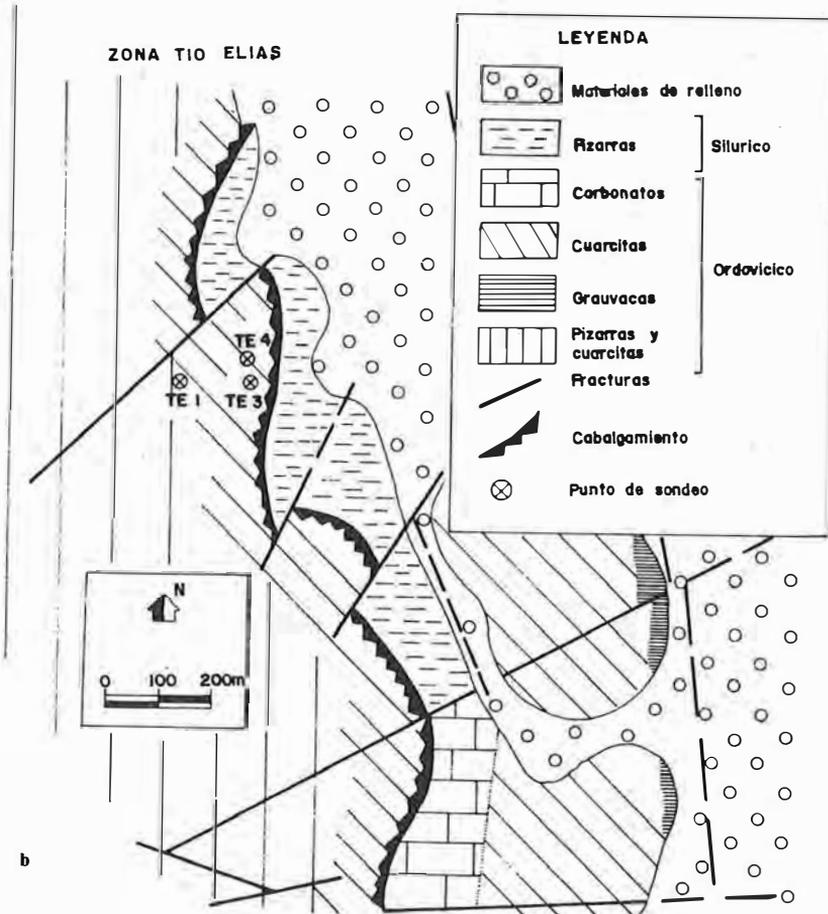
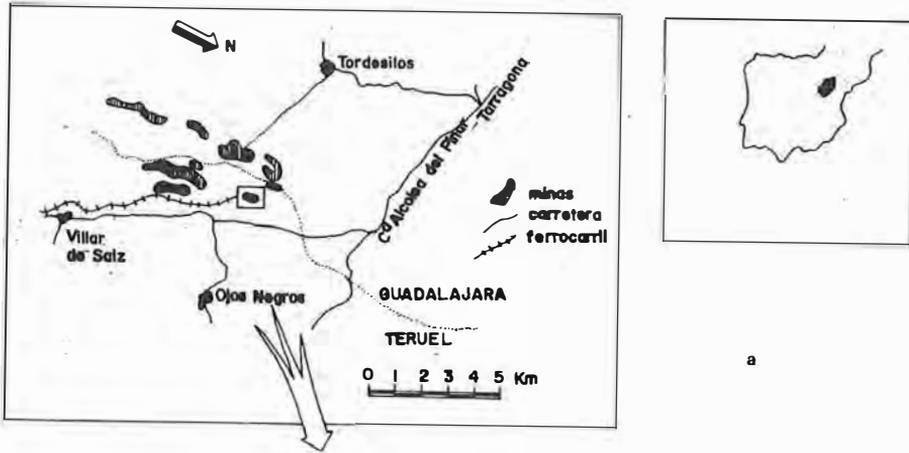


Fig. 1.- a) Localización geográfica del área estudiada. b) Esquema geológico y puntos de sondeo.

muestreado 50 m, la existencia de carbonatos de tipo dolomita conteniendo material ferruginoso que ocasionalmente puede presentar niveles importantes de mineral de hierro.

Hacia la parte inferior tiende a desaparecer el material ferruginoso, dominando las dolo-

más compactas de grano grueso con tonos blancos a grisáceos.

Sondeo TE-4

Localizado en las cercanías y al sur del son-

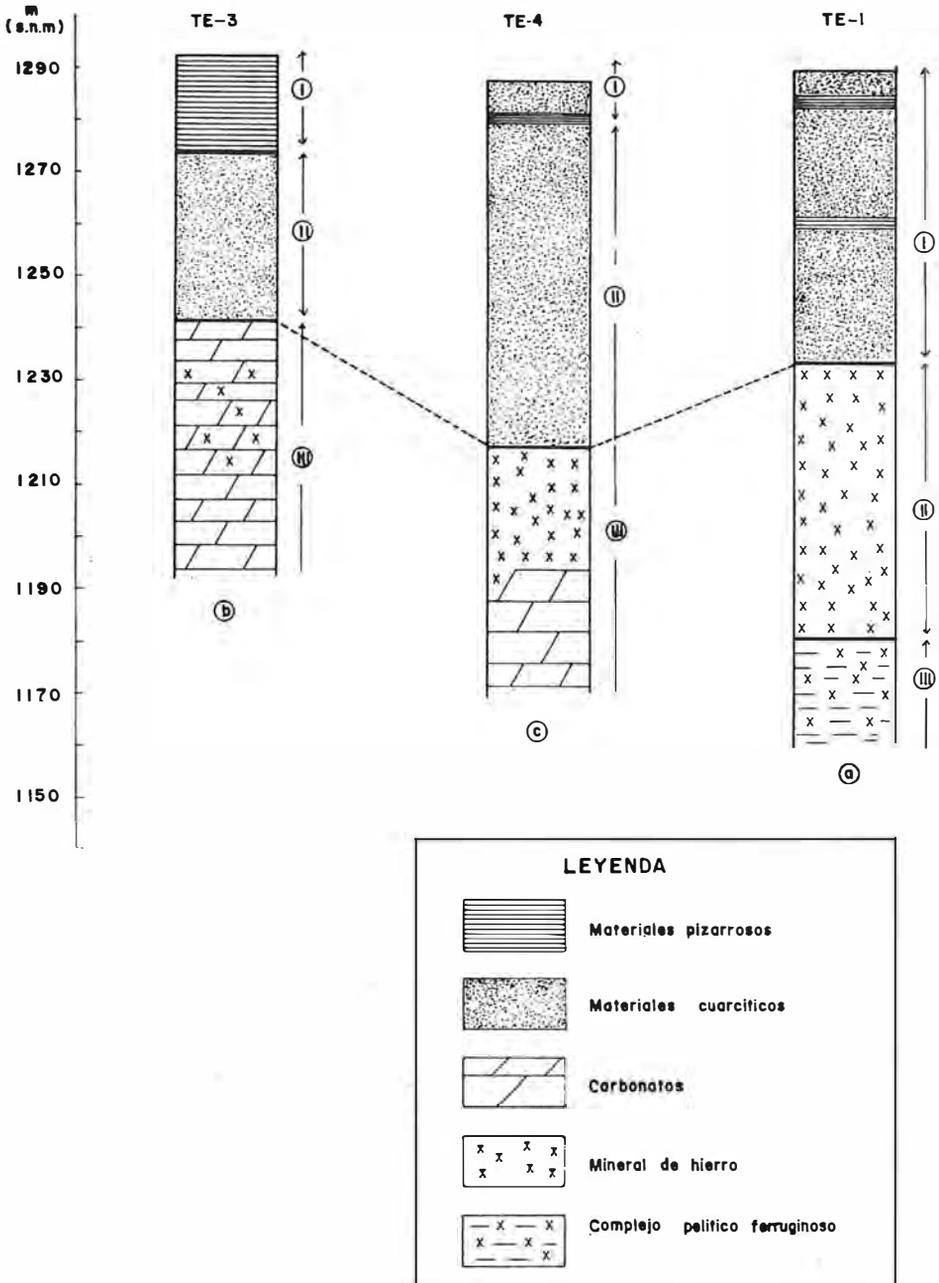


Fig. 2. Columnas litológicas de los sondeos estudiados

deo TE-3, se han podido diferenciar los siguientes tramos. (figura 2c).

Tramo I (cuarcítico)

Consistente en 70 m de cuarcitas compactas de tonos blanco grisáceo a amarillento, de grano grueso, conteniendo de forma esporádica lechos de pizarras.

Tramo II (dolomítico-ferruginoso)

Compuesto por 45 m en los que se diferencian una zona superior ferruginosa con materiales de tonos rojizos, en general poco coherentes que hacia muro dan paso a materiales dolomíticos que llevan a ser preponderantes.

II.2. Metodología experimental

La obtención de datos composicionales de las muestras correspondientes a los tres sondeos estudiados se ha efectuado mediante diversas técnicas, que han permitido caracterizar la mineralogía, fábrica y composición química de estos materiales.

El estudio mineralógico se ha efectuado mediante difracción de rayos X, efectuándose el cálculo semicuantitativo de las fases presentes mediante el método de los poderes reflectantes (Schultz, 1964). En muestras con contenido importante en filosilicatos se efectuó el agregado orientado de la fracción $< 2 \mu$ para caracterizar los minerales presentes. Así mismo, y dada la dificultad de reconocer minerales de hierro mediante difracción de rayos X, se han seleccionado dos muestras en las que se efectuó el espectrograma de infrarrojo como técnica de contraste.

La textura se ha estudiado en lámina delgada mediante microscopía de transmisión exclusivamente en la zona mineralizada, siendo de destacar la imposibilidad de efectuar el estudio mediante microscopía de reflexión dado el grado de incoherencia de las muestras. El estudio de la fábrica se realizó en muestras seleccionadas, mediante microscopía electrónica de barrido.

Como complemento de las técnicas citadas se ha efectuado el análisis químico en las muestras más representativas de los tramos diferenciados para Fe, Mn, Al, Ca, Mg, Na, K y Ti mediante absorción atómica, y análisis espectrofotométrico por medida del complejo coloreado para el fósforo.

III. Resultados y discusión

III.1. Mineralogía

Los resultados obtenidos del estudio mineralógico de las muestras mediante difracción de rayos X se han representado en diagramas de distribución mineralógica en la vertical para cada uno de los sondeos (Figura 3).

Sondeo TE-1. (Figura 3a)

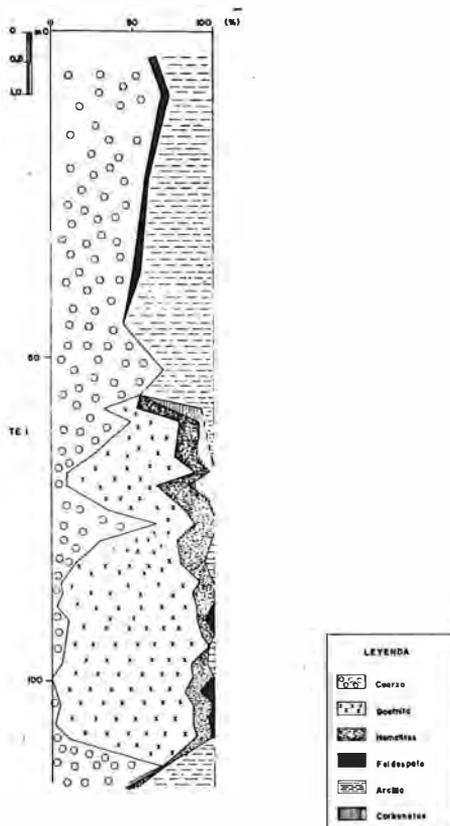


Fig. 3a. Distribución mineralógica vertical en el sondeo TE-1

Desde un punto de vista mineralógico se diferencian 3 tramos que coinciden con los descritos previamente, así se observa un tramo superior (cuarcítico-pizarroso) (Figura 4a) caracterizado por presentar contenidos de cuarzo que oscilan entre un 40-70% y de minerales micáceos que pueden alcanzar el 50%. Estas micas presentan muy buena cristalinidad y correspon-

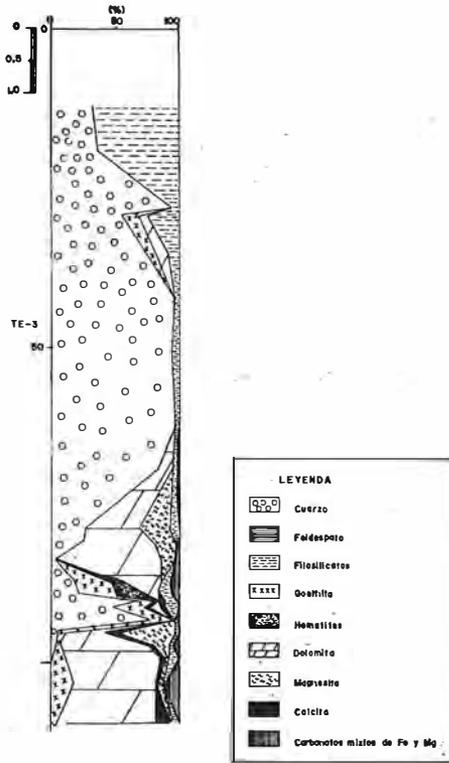


Fig. 3b. Distribución mineralógica vertical en el sondeo TE-3

den a variedades dioctaédricas de tipo moscovita, según se pone de manifiesto por el valor del parámetro "b" obtenido a partir de la reflexión (060). En los niveles donde el contenido en filossilicatos es mayor, se ha observado la existencia de pirofilita acompañando a moscovita, en tanto que caolinita aparece ligada a los más cuarcíticos. Feldespato está presente en las variedades potásicas y calco-sódica no superando nunca el 5%. De forma accesoria, se ha detectado la existencia de anatasa.

En el tramo medio (ferruginoso) (Figura 4b) los componentes más significativos son goethita y hematitas conjuntamente con cuarzo y carbonatos y filossilicatos constituidos principalmente por micas degradadas. Aunque en el conjunto de la mineralización predomina goethita, con valores que pueden alcanzar el 80%, su distribución no es uniforme, presentando bruscas disminuciones coincidentes con incrementos de cuarzo. Se ha observado que el contenido en hematitas es mayor en la zona alta, tendiendo a desaparecer en la parte inferior. Así mismo, los

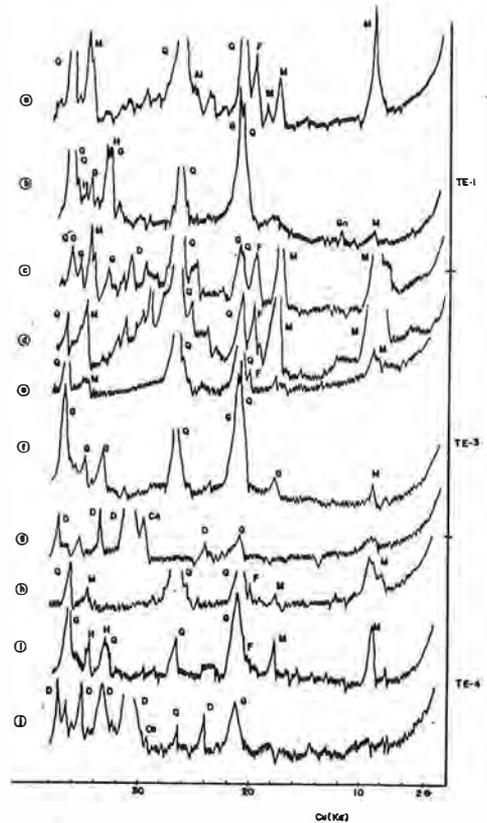


Fig. 4. Diagramas de polvo (DRX) característicos de los sondeos estudiados

carbonatos (calcita, magnesita y dolomita) se localizan preferentemente a muro y techo de la mineralización, en contenidos que raramente superan el 15%. Con respecto a filossilicatos, éstos presentan una distribución muy irregular con contenidos inferiores al 5%. Es de destacar, en este tramo, la detección de otros minerales de hierro, tales como lepidocrocita, berthierina y greenalita.

El tramo inferior (péltico-ferruginoso) (figura 4c) se caracteriza, en la proximidad de la mineralización, por la existencia de cuarzo y minerales micáceos tipo moscovita de excelente cristalinidad, que en la parte inferior coexisten con cantidades significativas de dolomita, siderita y goethita, que en conjunto no sobrepasan el 15%.

Sondeo TE-3. (Figura 3b)

De forma similar al sondeo anterior, se han podido diferenciar tres tramos. El tramo superior (pizarroso) (Figura 4d) se compone mineralógicamente de cuarzo y minerales micáceos,

destacando entre los mismos, moscovita, paraonita y pirofilita, así como pequeñas cantidades de clorita. Como mineral accesorio se detecta feldespatos.

El tramo medio (cuarcítico) (Figura 4e), se caracteriza por el predominio en cuarzo, nunca inferior al 50%, pudiendo alcanzar el 95% en algún nivel. Ocasionalmente, presenta intercalaciones con contenido importante en filosilicatos, especialmente moscovita y pirofilita, habiéndose detectado además en algunos de estos niveles goethita y hematites. Destaca en la parte baja del tramo la presencia de dolomita.

El tramo inferior (Dolomítico-ferruginoso) (Figura 4f), presenta cierta complejidad, por lo que se han diferenciado tres asociaciones mineralógicas. Así, en la parte más alta del tramo hay cuarzo, dolomita y magnesita. En la intermedia cuarzo, goethita, hematites, filosilicatos y carbonatos mixtos de Fe y Mg. En tanto que, en la zona más baja, domina casi exclusivamente dolomita con goethita que puede alcanzar el 15% (Figura 4g). Es de destacar en este tramo, el escaso desarrollo del mineral de hierro que raramente excede del 30%, especialmente hematites que en la zona inferior está ausente.

Sondeo TE-4 (Figura 3c)

Desde el punto de vista mineralógico se pueden diferenciar dos tramos. El tramo superior (cuarcítico), (Figura 4h), se caracteriza por presentar cuarzo como componente principal uniformemente distribuido, presentando en algún nivel filosilicatos, pero sin exceder el 30%, detectándose entre éstos micas degradadas y caolinita.

En el tramo inferior (dolomítico-ferruginoso) se observa que la mineralización se asocia a cuarzo y filosilicatos, con bajo contenido en carbonatos (Figura 4i). A muro domina dolomita con magnesita y calcita, destacando la desaparición de filosilicatos (Figura 4j). Con respecto a la mineralización, se observa que goethita se distribuye irregularmente. Así en zonas donde la concentración de este mineral es más elevada, coincide con una notable disminución en el contenido de cuarzo, que puede llegar a desaparecer, a la vez que aumenta hematites. En la región dolomítica se observa una reducción progresiva del contenido en goethita.

Como complemento al estudio mineralógico por DR-X, se han realizado espectrogramas de infrarrojos en algunas de las muestras estudiadas, eligiéndose dos como prototipos. La primera de ellas (Figura 5a) presenta goethita como única variedad dentro del grupo de los minerales de hierro. La segunda muestra (Figura 5b) contiene las dos variedades de hierro estudiadas en DR-X, goethita y hematites, detectándose además indicios de bandas correspondientes al grupo carbonato.

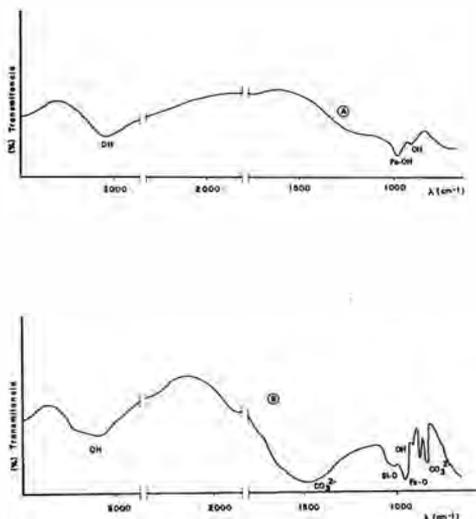


Fig. 5. Espectros de infrarrojos de la zona mineralizada

III.2. Textura y fábrica

El estudio de la fábrica de la mineralización se ha efectuado en muestras de sondeo TE-1, por ser éste el que presenta un mayor volumen de mineralización, y en consecuencia una mayor representatividad a la hora de diferenciar texturas. Las texturas que se citan a continuación son las más representativas y corresponden a diferentes etapas de la evolución de la mineralización.

1. Texturas bandeadas

Se caracterizan por una asociación de bandas incipientes constituidas por fases de hierro de baja cristalinidad y goethita, con coloraciones que varían de tonos amarillos a rojizos, producidas posiblemente por deformaciones mecánicas en una fase de cierta plasticidad.

Al estudiar estas bandas en el microscopio

electrónico de barrido, se comprobó que se trataba de un conjunto de materiales porosos con apariencia caótica, constituidos por morfologías variadas, tales como agregados globulares formados por partículas de tamaños entre 0,2 a 1 μ , que recrystalizan parcialmente dando lugar a formas más compactas (goethita) de contornos irregulares y aspecto algodonoso, alcanzando tamaños medios de 2-3 μ (Figuras 6a y 6b).



Fig. 6a. Detalle de las bandas con partículas irregulares (MEB, x2500)

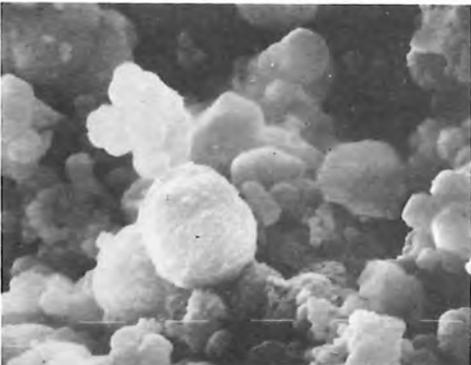


Fig. 6b. Formas globulares de aspecto-algodonado, detalle de la foto anterior (MEB, x12500)

Así pues, dado el carácter de alta porosidad que presentan las mismas, y el aspecto de tipo algodonoso que muestran los agregados globulares, podría tratarse de la fase inicial de cristalización, en la cual, los elementos están todavía poco diferenciados.

2. Texturas glomerulares

Se caracterizan por el desarrollo de zonas con bandeado residual, constituidas por hematites y goethita, que han sido deformadas mecánicamente, adoptando formas de glomérulos con

variados tonos de coloración.

En el MEB se observó que se trataba de masas de distribución caótica, con zonas más compactas que son las que en el microscopio de luz transmitida nos dan la imagen de glomérulos, dejando grandes huecos entre las mismas.

En las zonas más compactas se reconocen algunas morfologías tableadas de hematites, mientras que en los huecos se desarrollan recrecimientos de agregados radiales con agujas aciculares de goethita con tamaño medio de 2-3 μ y que recubren a modo de tapizados las masas glomerulares anteriormente descritas (Figura 6c).

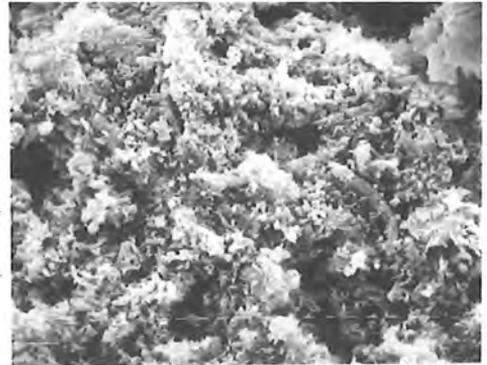


Fig. 6c. Panorámica de las texturas glomerulares con grandes huecos. (MEB x2.500)



Fig. 6d. Detalle del contacto entre texturas laminares y bandeadas. (MEB x2500)

3. Texturas laminares

Las texturas bandeadas con fina laminación, se transforman a texturas más homogéneas perdiendo el bandeado inicial, tomando el aspecto de láminas con formas de dientes de sierra.

Cuando se estudia con el MEB la transición de estas texturas, se comprueba la existencia de

importantes fenómenos de recristalización con formación de hematites. Los cristales de hematites crecen con morfologías pseudoprismáticas con tamaños próximos a las 10μ que se orientan en planos dando lugar a la textura laminar (Figura 6d).

4. Texturas de relleno de fisuras

En ciertas muestras aparecían multitud de pequeñas grietas, parcialmente silidificadas, presentando mayor compacidad que los restantes componentes. En las mismas, se pudo distinguir enrejados regulares e irregulares.

Al analizar en detalle estos enrejados, se comprobó que son formaciones de cristales alineados de hábito pseudo-prismático (hematites), los cuales presentan mejor respuesta a la luz transmitida, destacando del conjunto de componentes por sus tonos rojos-amarillentos, mientras que los de aspecto poroso y de menor tamaño son más oscuros e incluso se comportan como opacos.

Con menor frecuencia se encontró una variante de los casos anteriormente descritos, donde las grietas se desarrollan en formas de enrejados. Se analizaron en el MEB, pudiéndose comprobar que se trataba de formas prismáticas perfectamente alineadas, y que cortaban a las formaciones anteriores con ángulos próximos a 110° (figura 6e).

Cuando coinciden estas formaciones prismáticas con los huecos descritos en las texturas globulares, se desarrollan sobre las mismas recrecimientos aciculares de finos cristales de goethita (figura 6f).

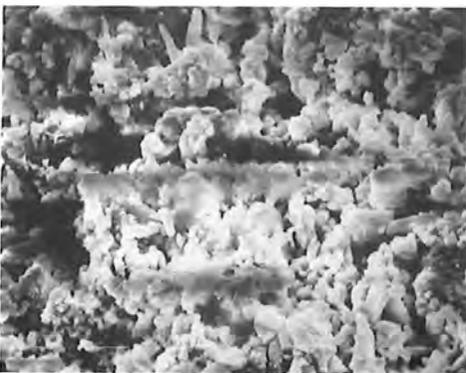


Fig. 6e. Alineaciones de formas prismáticas rellenas de fisuras. (MEB x12500)



Fig. 6f. Recrecimientos aciculares de goethita. (MEB x2500)

III.3. análisis químico

Los resultados obtenidos en los análisis químicos en muestras seleccionadas de los sondeos estudiados se muestran en la Tabla I. En esta tabla, los análisis vienen referidos a muestras representativas de los tramos mineralógicos establecidos.

IV. Discusión y conclusiones

Los resultados obtenidos en este estudio muestran una secuencia en la evolución de la mineralización desde el sondeo TE-3, con escaso mineral de hierro, hasta el TE-1 donde la mineralización ocupa completamente el tramo carbonático. Es más, en este último es de destacar las características del material cuarácico a techo de la mineralización con tamaño de grano y contenido en Al, Fe y Ti que difieren netamente con los de los materiales cuarácicos de los sondeos TE-3 y TE-4. Esto nos induce a pensar que puesto que la serie en TE-3 es la normal, con las pizarras del Valentiense-Ludolociense a techo, la serie litológica en el sondeo TE-1 podría estar invertida y posiblemente el mecanismo que produce esta inversión ha favorecido la existencia de discontinuidades que han permitido el desarrollo de la mineralización con una mayor intensidad que en TE-3 y TE-4.

Desde un punto de vista mineralógico, se ha observado que la asociación de carbonatos, a los que aparece ligada la mineralización, difieren según el sondeo considerado. Así en el sondeo TE-3 existe dolomita, magnesita, carbonatos mixtos (Mg, Fe) y calcita. En el TE-4 hay dolomita, magnesita y calcita, mientras que en

Tabla I

	TE-1			TE-3				TE-4		
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
FeO+Fe ₂ O ₃	3,61	75,15	14,86	2,25	1,62	56,32	6,39	1,24	64,26	5,53
MnO	0,16	2,84	1,65	0,01	0,18	2,29	0,36	0,04	3,78	0,36
Al ₂ O ₃	21,25	0,66	27,15	15,11	3,54	2,36	0,53	1,45	0,98	0,19
CaO	8,92	10,81	20,46	0,56	1,05	1,26	29,82	1,05	1,47	28,50
MgO	6,59	6,22	7,83	0,51	0,62	1,37	15,96	0,37	2,11	26,41
Na ₂ O	0,43	0,02	0,95	0,93	0,03	0,03	0,02	0,03	0,05	0,01
K ₂ O	0,85	0,35	1,63	1,43	0,06	0,04	0,03	0,05	0,05	0,01
P ₂ O ₅	0,020	0,101	0,025	0,011	0,021	0,068	0,016	0,016	0,087	0,011
TiO ₂	0,438	-	-	-	-	-	-	-	-	-

TE-1	TE-3	TE-4
a) cuarcita.	d) pizarra.	h) cuarcita.
b) mineralización.	e) cuarcita.	i) mineralización.
c) material pelítico-ferruginoso.	f) mineralización.	j) dolomía.
	g) dolomía.	

el TE-1 se detectan carbonatos (calcita, dolomita y magnesita) de forma esporádica y en contenido muy bajo. Estas asociaciones discrepan parcialmente con las obtenidas por Fernández-Nieto et al. (1981), dado que según estos autores, calcita no aparece en niveles con marnesita o carbonatos mixtos de Mg y Fe. Con respecto al mineral de hierro, goethita es dominante en las tres series estudiadas, con contenidos variables en hematites que tiende a disminuir en la base del tramo, alcanzando su máximo contenido y distribución vertical en la serie TE-1, que además, y de forma esporádica, presenta fases silicatadas de hierro.

Las diferentes texturas observadas permiten establecer una secuencia de la mineralización en el siguiente orden:

a) Texturas fisurales, localizadas en los planos de exfoliación de los materiales carbonáticos preexistentes (in situ).

b) Texturas bandeadas, formadas por partículas globulares pequeñas que se agrupan en mórulas cuyo tamaño se incrementa hacia la parte inferior de la mineralización (Implican recristalización a partir de geles).

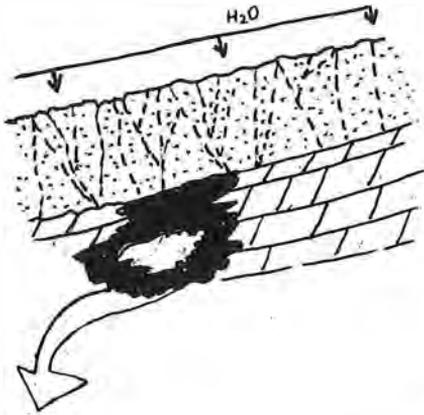
c) Texturas laminares resultado de la recristalización de la anterior.

d) Texturas glomerulares, relacionadas con fenómenos de colapso o derrumbamiento en la cavidad kárstica, que puede afectar a cualquiera de las texturas previas.

La incipiente cristalinidad de estos materiales, así como el predominio de fases hidratadas y abundancia de huecos, indica claramente que se trata de depósitos de reciente formación. Hecho que confirma la hipótesis de génesis kárstica de Fernández-Nieto et al. (1981). La relación inversa entre carbonato y mineralización, con diferentes grados de evolución, parece confirmar este punto. Estaríamos por lo tanto ante un depósito kárstico subsuperficial (Sweting, 1972) de edad aproximada Plio-Cuaternaria (Fernández Nieto, op cit), en el que la circulación de aguas a través de las discontinuidades existentes en los materiales suprayacentes, daría lugar a la disolución y reemplazamiento de carbonatos, dando lugar a la génesis de los oxo-hidróxidos de hierro. La abundancia de cuarzos idiomorfos autigénicos ligados a la masa mineralizada en bolsadas o fisuras parece confirmar un flujo de agua a través de material silíceo. El esquema del modelo genético de este estudio se muestra en la figura 7.

Destaca en este esquema la posible génesis de hematites a partir de goethita a bajas temperaturas en aguas subterráneas diluidas tal y como ha observado Walker (1967) en sedimentos pliocenos y recientes.

Desde un punto de vista diagenético, la mineralización se origina en la fase epidiagenética de Fairbridge (1967), con fenómenos geoquímicos que permiten encuadrarla en el estadio redoxomórfico (Dapples, 1962).



PROCESOS

- (1) Infiltración y lixiviación en materiales cuarcíticos.
- (2) Fenómenos de reemplazamiento y disolución de carbonatos. Reprecipitación de fases de hierro. Recristalización.

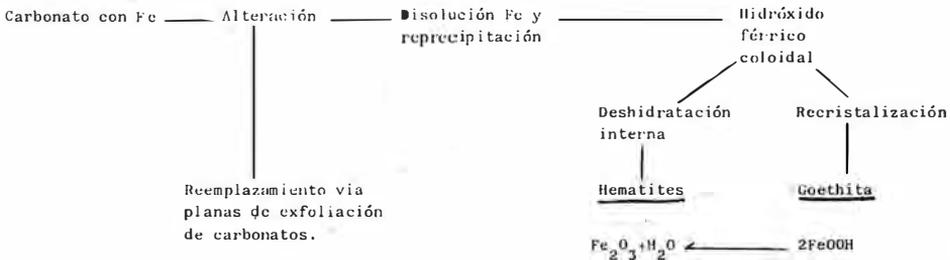


Fig. 7. Esquema del modelo genético

BIBLIOGRAFIA

Capote, R. y González Lodeiro, F. (1983). *La estructura herciniana en los afloramientos paleozoicos de la Cordillera Ibérica*. En libro Jubilar de J. M. Ríos. IGME pp. 513-553.

Dapples, E. C. (1962). *Stages of diagenesis in the development of sandstones*. Bull. Geol. Soc. Am. 3: 913-934.

Fairbridge, R. W. (1967). *Phases of diagenesis and authigenesis*. In Larsen, D. y Chillingar, G. V. (Ed.) *Development in Sedimentology* n.º 8. Elsevier (Amsterdam) pag. 19-89.

Fernández-Nieto, C., Fernández Rubio, R., Gutiérrez Elorza, M. y Arrese Serrano, F. (1981). *Papel de la karstificación en la génesis de los yacimientos de hierro de Sierra Menera (Teruel y Guadalajara)*. Bol. Geol. Min. T. XCII-II, pp. 127-140.

Fernández Rubio, R. (1971). *Los yacimientos de hierro de la Sierra Menera (Teruel y Guadalajara)*. Industria Minera núm. 125. Madrid.

Fernández Rubio, R. (1976). *Características geológicas de las minas de Ojos Negros*. X Curso de Geología Práctica. Teruel.

Schultz, L. G. (1964). *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre schale*. Geol. Survey Prof. Paper 391-c.

Sweting, M. M. (1972). *Kart landforms*. The Mcmillan Press. 362 pp. London.

Villena, J. (1976). *Estudio geológico de un sector de la Cordillera Ibérica comprendido entre Molina de Aragón y Monreal (provincias de Teruel y Guadalajara) Paleozoico*. Bol. Geol. Min. t. LXXXVII (IV). Madrid, pag. 329-354.

Walker, T. R. (1967b). *Colour of the recent sediments in tropical Mexico: a contribution to the origin of red beds*. Bull. Geol. Soc. Am. 78: 917-920.

“Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985”.

CUARCITAS ESPEARTITICAS ("COTICULAS") ASOCIADAS A LAS MINERALIZACIONES DE Mn-Fe EN EL SUROESTE DE BADAJOZ

G. Ruiz de Almodóvar (1), J. Torres-Ruiz (2) y N. Velilla (2)

(1) Sección de Geología de La Rábida. Universidad de Sevilla. Huelva.

(2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Dpto. de Investigaciones Geológicas del C.S.I.C. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

ABSTRACT.— Spessartite quartzites ("coticule rocks") are a very specific and localised type of metamorphic rock which may however be formed under a wide range of thermodynamic conditions. In the southwest of Badajoz this type of rock is associated with Mn-Fe stratiform ore deposits, embedded within the Zahinos volcano-sedimentary complex, attributed to the lower-Ordovician. This complex has generally been affected by a low-grade regional metamorphism and, locally, by the effects of a superimposed thermal metamorphism.

The coticule rocks make up layers between some few millimetres and a metre in thickness and extend laterally for more than ten kilometres. They are to be found intercalated in metacinerite rocks. They are mainly made up of quartz and spessartite with minor quantities of Fe and/or Ti oxides, psilomelane, pirolusite, biotite, chlorite, muscovite, sericite, tourmaline, barite and zircon.

The garnets are small and subhedral and sometimes show a slight anisotropy and sector twinning. Their composition is: Spessartite-92, Almandine-6, Pyrope-1'6, Grossularite+Andradite-0'1.

The Fe and/or Ti oxide minerals are made up of titanhematite and rutile, and of intergrowths of titanhematite-rutile, titanhematite-ferriannilmenite and titanhematite-ferriannilmenite-rutile.

The coticule rocks studied derive from the metamorphism of Mn-rich volcano sedimentary siliceous materials, under a temperature of about 400-450° C and oxygen fugacity comprises between 20-24 (- lg fO₂). The factors which determine the mineralogical

composition of these rocks, with special emphasis upon the spessartite and the Fe and/or Ti oxide minerals is discussed.

Key words: coticule rocks, spessartite, Fe-Ti oxides, chemical analyses, metamorphic conditions, Badajoz.

RESUMEN.— Las cuarcitas espesartíticas ("cotículas") constituyen un tipo muy particular y restringido de rocas metamórficas y se pueden formar en un amplio margen de condiciones termodinámicas. En el Suroeste de Badajoz este tipo de rocas está asociado a mineralizaciones estratiformes de Mn-Fe, enclavadas en el Complejo volcanosedimentario de Zahinos, de edad atribuible al Ordovícico inferior, que ha sido afectado por un metamorfismo dinamotérmico de grado bajo. Localmente se superponen los efectos de un metamorfismo térmico.

Las cotículas constituyen niveles con espesores comprendidos entre varios milímetros y un metro y en su conjunto muestran una gran continuidad lateral que supera la decena de kilómetros. Se presentan intercaladas con rocas metacineríticas. Están constituidas mayoritariamente por cuarzo y espesartita y como minerales minoritarios contienen: óxidos de Fe y/o Ti, psilomelana, pirolusita, biotita, clorita, moscovita, sericita, turmalina, barita y zircón.

Los granates son subhedrales y de pequeño tamaño, y en algunos casos exhiben una ligera anisotropía y maclado sectorial. Su composición corresponde a: Espesartita-92, Almandino-6, Piropo-1'6, Grosularita+Andradita-0'1.

Los óxidos de Fe y/o Ti están constituidos por cris-

tales de titanhematites y de rutilo y por intercrecimientos de titanhematites-rutilo, de titanhematites-ferrianilmenita y de titanhematites-ferrianilmenita-rutilo.

Las cotículas estudiadas derivan de la transformación metamórfica de sedimentos silíceos volcano-sedimentarios ricos en Mn, en unas condiciones de temperatura estimadas en 400-450° C y de fugacidad de oxígeno comprendida entre 20-24 (- lg fO_2). Se discuten los factores que determinan la composición mineralógica de las cotículas, con especial énfasis en relación con la espesartita y los óxidos de Fe y/o Ti.

Palabras clave: cotículas (cuarcitas espesartíticas), óxidos de Fe-Ti, análisis químico, condiciones metamórficas, Badajoz.

Introducción

Las cuarcitas espesartíticas constituyen un tipo particular de rocas metamórficas a las que en la literatura se les han aplicado distintos nombres ("cotículas", "gonditas"...), aunque no siempre ha habido unanimidad de criterios en la definición de tales términos. Renard (1878) fue el primero en denominar a estas rocas como cotículas. De acuerdo con Kram (1976) estas rocas están caracterizadas por cuatro rasgos principales: elevado contenido en Mn divalente; general ausencia de óxidos de Mn; elevado contenido en Al -equivalente al contenido en Mn- y presencia de estructuras finamente laminadas con desarrollo de pliegues característicos. Para rocas de características similares Fermor (1909) propone el uso del término gondita. Roy (1965) analiza el problema de nomenclatura de las gonditas y redefine el término como el equivalente metamórfico de sedimentos arcillosos y arenáceos manganesíferos no carbonatados, que consisten en espesartita y cuarzo como minerales esenciales, y que comúnmente contienen otros silicatos y óxidos de Mn. Este mismo autor propone la utilización del término quelucita (definido por Derby, 1901) para indicar una preponderancia de carbonatos de Mn primarios, y sugiere restringir el término kodurita (también definido por Fermor) para rocas manganesíferas producidas por metasomatismo y compuestas por granate de composición espesartita-andradita, cuarzo y otros silicatos de Mn.

De las descripciones existentes en la literatura sobre las rocas en cuestión, se deduce que los términos cotícula y gondita son equivalentes, no así los restantes, y se da la curiosa cir-

cunstancia de que los autores que utilizan cada uno de estos términos no hacen alusión a rocas descritas bajo la otra denominación. En las publicaciones más recientes (Kram, 1976; Williams y Kennan, 1983) parece prevalecer el uso de cotícula, por lo que se ha adoptado dicho término en este trabajo.

En este estudio se describen las características generales de las cotículas del Suroeste de Badajoz, con especial énfasis en los minerales más abundantes como son los granates y los óxidos de Fe y/o Ti. En la actualidad se está realizando un estudio detallado mediante microsonda electrónica de la composición química de todas las fases minerales que constituyen las cotículas.

Contexto geológico y descripción de las cotículas

Las cuarcitas espesartíticas pertenecen al complejo volcano-sedimentario de Zahinos y afloran al Sur de la alineación Olivenza-Monesterio, dentro del dominio de Arroyomolinos (Arriola et al., 1981), de la zona de Ossa-Morena (Macizo Ibérico) (Fig. 1). Este complejo, de probable edad Ordovícico inferior, es discordante sobre las rocas espilíticas del Cámbrico medio y sobre los esquistos de Fatuquedo. Aflora a lo largo de una estrecha franja que desaparece hacia el Suroeste, donde los esquistos de Barrancos se superponen directamente a los de Fatuquedo (Ruiz de Almodóvar 1983) (Fig. 1).

El complejo de Zahinos tiene una potencia máxima de 200 metros y posee una gran variedad litológica cuya distribución es muy irregular, como demuestra el hecho de que las rocas volcánicas en algunos lugares están ausentes y en otros alcanzan una potencia notable. En síntesis, dentro de este complejo pueden distinguirse los siguientes conjuntos: a) tramo inferior de rocas piroclásticas ácidas, cuarcitas y pizarras, al que van asociadas mineralizaciones de Mn-Fe; b) tramo de pizarras con niveles de clorititas; y c) tramo superior de rocas piroclásticas espilíticas y tobas carbonatadas.

Las cuarcitas espesartíticas están asociadas a las mineralizaciones de Mn-Fe (Ruiz de Almodóvar y Galán, 1984). Estas mineralizaciones son de escasa importancia económica, pero han sido objeto de explotación, para la obtención del Mn, durante la primera mitad de este siglo. Desde el punto de vista mineralógico, estas

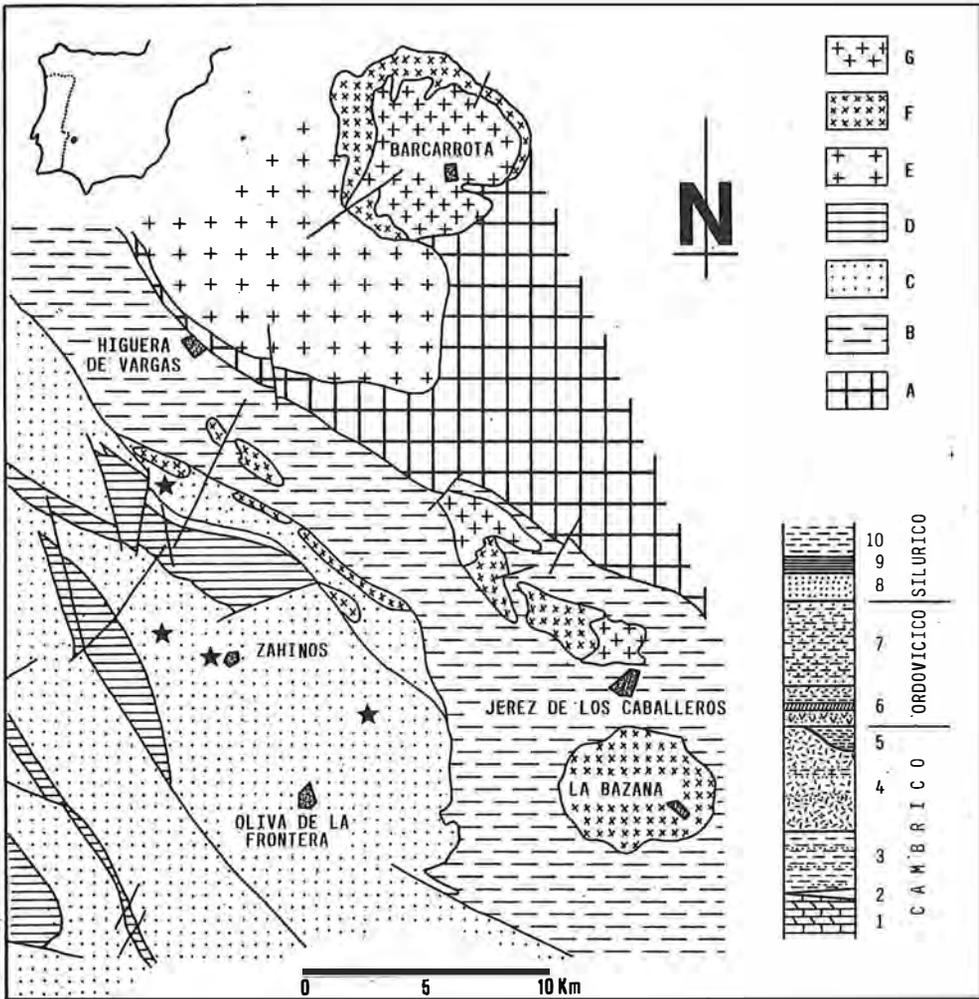


Fig. 1.- Esquema geológico y columna litoestratigráfica del sector Higuera de Vargas-Oliva de la Frontera (Suroeste de Badajoz). A: Precámbrico, B: Cámbrico inferior, C: Cámbrico superior-Ordovícico. D: Silúrico, E: Granitoides deformados, F: Granitoides postectónicos, G: Gabros y dioritas. 1: Calizas y dolomías. 2: Complejo volcanosedimentario supracalcáreo. 3: Formación detrítica de Jerez, 4: Serie volcanosedimentaria espilitica, 5: Esquistos de Fatuquedo, 6: Complejo volcanosedimentario de Zahinos, 7: Esquistos de Barrancos, 8: Formación de Sierra Colorada, 9: Ampelitas y lilitas, 10: Pizarras con turbiditas. (*): Principales afloramientos de cotículas.

mineralizaciones están constituidas exclusivamente por óxidos y silicatos entre los que se encuentran: pirolusita, braunita, jacobsita, hematites, magnetita, psilomelana, espesartita cummingtonita de Mn, rodonita y piroxmanigita.

Los materiales de edad Precámbrico a Devónico inferior que afloran en el sector estudiado están afectados por metamorfismo regional de grado bajo y por dos fases principales de deformación. La primera da lugar a una esquistosidad continua y la segunda a una esquistosidad de fractura. Localmente, se superpone un

metamorfismo de carácter térmico relacionado con intrusiones graníticas.

Las cuarcitas espesartíticas constituyen niveles con espesores comprendidos entre menos de 1 cm y 1 m., que se encuentran interestratificados con rocas metapelíticas y/o metacneritas, y con otras rocas piroclásticas ricas en Mn y/o Fe (Fig. 2). Este conjunto alcanza una potencia máxima de unos 20 metros, y muestran una gran continuidad lateral, superior a una decena de kilómetros. A escala de afloramiento, las cotículas destacan fácilmente por su caracterís-



Fig. 2. Niveles de cuarcitas espesartíticas (cotículas) interstratificados con metacineritas

tico color violáceo, por su resistencia a la erosión que les hace resaltar topográficamente y por su estructura finamente laminada. Los contactos con las rocas encajantes generalmente son bruscos, aunque en algunos niveles son de tipo transicional. En detalle, las cotículas muestran una laminación muy fina causada por la alternancia de delgados lechos claros, fundamentalmente cuarzosos, y lechos oscuros con granates y óxidos (Figs. 3 y 4). En otros casos el cuarzo y el granate se encuentran entremezclados y sólo la existencia de concentraciones diferenciales de óxidos en lechos (de espesor inferior al mm) marcan la laminación.

Otro rasgo notable es la existencia de micropliegues no correlacionables con los de las rocas encajantes y cuyas características inducen a considerar que sean sinsedimentarios (Kramm, 1976).

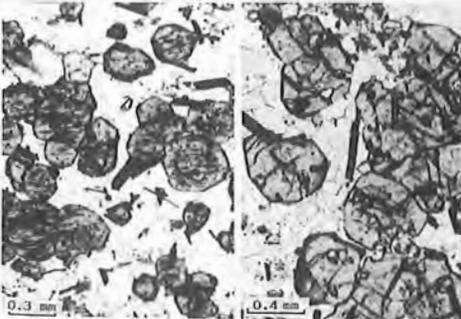


Fig. 3. Aspecto de una muestra típica de cuarcita espesartítica. Escala 1 cm.

Composición mineralógica

Las cotículas estudiadas están constituidas mayoritariamente por cuarzo y espesartita,

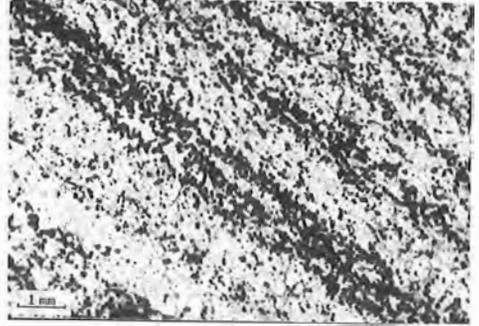


Fig. 4. Textura laminada de las cotículas

existiendo toda una serie transicional desde cuarcitas con contenidos en espesartita inferiores al 10% modal, hasta auténticas granatitas, en las que el granate puede alcanzar el 95%.

El *granate* se presenta en cristales subhedrales, de tamaño variable entre 10 micras y 2 mm, aunque predominan los tamaños más pequeños (inferiores a 50 micras) (Fig. 5). Poseen color amarillento o pardo muy claro y en algunos casos exhiben una débil anisotropía y maclado sectorial. Su índice de refracción es de 1.800 ± 0.002 .



Fig. 5. Granates espesartíticos con inclusiones de turmalina y óxidos de Fe y/o Ti.

Es común, especialmente en los granates de mayor tamaño, la presencia de abundantes inclusiones de turmalina y de óxidos (hematites y rutilo) y en menor proporción, de cuarzo y zircón. Estas inclusiones se disponen helicóticamente y definen una esquistosidad interna que es paralela en todos los cristales de granate. Ocasionalmente, puede observarse la existencia de esquistosidad interna suavemente sigmoidal. También es frecuente la tendencia a concentrarse las inclusiones en la zona interna de los granates.

El parámetro de celdilla (a_c), determinado a

partir de difracción rayos X, es de $11'610 \pm 0'002 \text{ \AA}$.

Los análisis de microsonda electrónica (Tabla 1) revelan que la composición de estos granates es muy próxima a la de espesartita pura (92% moles), y que contienen cantidades muy pequeñas de componentes almandino (6%) y piropero (1'5%). La proporción de grosularita más andradita es prácticamente despreciable.

Tabla I
Composición química del granate

	<u>Núcleo</u>	<u>Periferia</u>
SiO ₂	35,25	35,49
Al ₂ O ₃	18,41	18,99
FeO*	2,53	3,16
MnO	43,43	41,84
MgO	0,30	0,52
CaO	0,08	0,00

Número de cationes normalizado a 12 oxígenos.

Si	2,97	2,97
Al	1,83	1,87
Fe	0,18	0,22
Mn	3,10	2,97
Mg	0,04	0,07
Ca	0,01	0,00
Alm.	5,37	6,80
Esp.	93,28	91,20
Pir.	1,13	2,00
Grs/And.	0,22	0,00

* Fe total expresado como FeO

En la figura 6 se compara el quimismo de los granates aquí estudiados con los de rocas análogas de otras regiones. Los granates pertenecientes a cotículas descritas en la literatura contienen usualmente proporciones de espesartita que oscilan entre el sesenta y noventa por ciento, por lo que los granates del presente trabajo corresponden a los de máximo contenido en Mn. Por otra parte, tal como se deduce de la figura 6, es característico de los granates de cotículas que el contenido en Fe exceda al de Mg+Ca, estando la proporción Mg+Ca/Fe comprendida usualmente entre 0'2 y valores algo inferiores a 1.

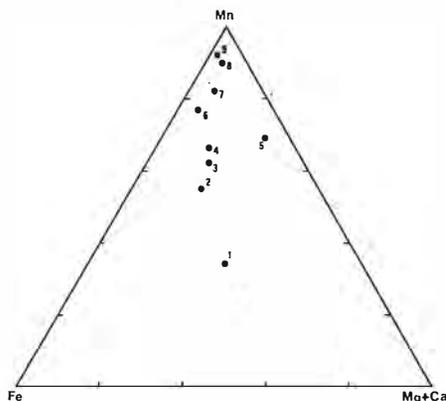


Fig. 6. Diagrama de composición de granates de cotículas de diversas localidades. 1: Bresovica (Yugoslavia), Karamata et al. (1970). 2: New Hampshire (USA), Clifford (1960). 3: Las Piletas, Granada (España), Torres-Ruiz et al. (1982). 4: Nova Scotia (Canadá), Schiller y Taylor (1965). 5: Madhya Pradesh (India), Roy y Purkait (1968). 6: Madhya Pradesh (India), Sastri (1963). 7: Minas Gerais (Brasil), Hoppe et al. (1983). 8: Ardenas (Alemania), Kramm (1973). 9: Suroeste de Badajoz (España).

Los análisis de microsonda correspondientes a las zonas central y periférica de estos granates (Tabla 1), indican que la composición es bastante homogénea, aunque presentan una débil zonación de tipo normal, definida por un ligero aumento en el contenido en hierro y en magnesio y una concomitante disminución en manganeso y calcio desde el centro al borde del granate. Además, la relación Mg/Fe se incrementa en el mismo sentido desde valores de 0'21 a 0'29.

Los óxidos de Fe y/o Ti son abundantes en las muestras estudiadas y constituyen cristales de morfología irregular o prismática y tamaño variable comprendido entre 10 micras y 1'5 mm. Se disponen de forma intergranular o intercrecidos con la zona periférica de los granates. También se presentan como inclusiones en la zona central de los granates, con formas subredondeadas o prismáticas y menor tamaño (1 a 30 micras).

Se han determinado las siguientes fases, en orden de abundancia decreciente: titanhematites, rutilo y ferrianilmenita. Estas fases se presentan como cristales aislados o como intercrecimientos mutuos (Figs. 7 y 8). Sus relaciones permiten distinguir dos asociaciones diferentes: titanhematites + rutilo y titanhematites + ferrianilmenita + rutilo.

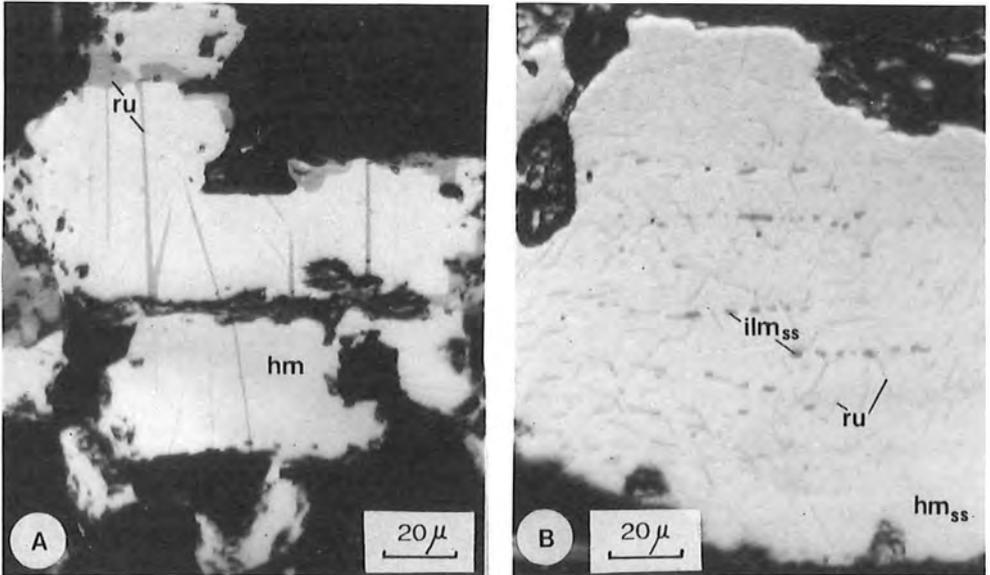


Fig. 8. Intercrecimientos de óxidos de Fe y/o Ti. A: Intercrecimiento de titanhematites-rutilo. B: Intercrecimiento de titanhematites-ferrianilmenita-rutilo. ru=rutilo, ilm_{ss}=titanhematites.

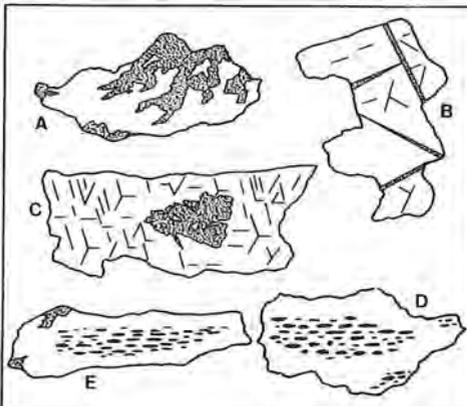


Fig. 7. Principales tipos de intercrecimientos de óxidos de Fe y/o Ti.

A: Intercrecimiento irregular de titanhematites-rutilo. B: Intercrecimiento orientado de rutilo en hematites según planos (2243). C: Intercrecimiento mixto de los tipos A y B. D: Intercrecimiento orientado de titanhematites-ferrianilmenita según planos (0001). E: Intercrecimiento de titanhematites-ferrianilmenita-rutilo.

La asociación titanhematites + rutilo está constituida fundamentalmente por cristales aislados de rutilo y por intercrecimientos de titanhematites - rutilo. La distribución de las fases en los intercrecimientos es muy variada, encontrándose relaciones morfológicas irregulares, orientadas y mixtas (Fig. 7, A, B y C). En los

intercrecimientos orientados el rutilo se presenta como finísimas láminas según planos cristalográficos (2243) (De acuerdo con Ramdohr, 1968).

La asociación titanhematites + ferrianilmenita + rutilo está compuesta por cristales aislados de rutilo y por intercrecimientos de dos tipos: titanhematites - ferrianilmenita (ilmeno-hematites, según la terminología de Buddington et al., 1963) y titanhematites-ferrianilmenita-rutilo (Fig. 7, D y E). Esta asociación se desarrolla fundamentalmente en las cuarcitas muy ricas en granates. El rutilo se encuentra con formas irregulares en los intercrecimientos, mientras que la ferrianilmenita se dispone según los planos (0001) de titanhematites.

Los óxidos de manganeso son escasos en las cotículas y corresponden a pirolusita y/o psilomelana. Se presentan en agregados de microcristales fibrosos que se disponen de forma intersticial y en finos lechos. Suelen tener un alto contenido en Ba (hasta el 22%, expresado como Ba O).

Los filosilicatos están escasamente representados en la cotículas y no superan el 5% modal. Predomina entre ellos la clorita, que se encuentra en cristales aislados o formando agregados desorientados que llegan a alcanzar hasta 2 mm. Es frecuente que aparezca intercrecida con moscovita o biotita. La moscovita (algo

fengítica) también constituye cristales aislados. Cuando existe un paso gradual de cotículas a metacineritas, la mica de tipo sericita es muy abundante. En menor proporción que los filossilicatos anteriores se encuentra biotita, bien como cristales aislados o intercrecidos con clorita y/o óxidos de Mn.

La composición mineralógica de estas rocas se completa con pequeñas cantidades de barita y turmalina, y algunos cristallitos de zircón. La barita constituye cristales anhedrales que se disponen intersticialmente entre granos de cuarzo y granate, y la turmalina se presenta en pequeños cristales prismáticos orientados e incluidos en cuarzo y granates.

La textura principal de las cotículas, como ya se ha indicado, es la laminación. A esta, están sobreimpuestas dos tipos de texturas que son microgranudas y en mosaico. En la primera, los granos no son visibles a simple vista ya que su tamaño medio oscila entre 40 y 60 micras. La textura en mosaico corresponde a una recristalización estática de la anterior, y en este caso la laminación está marcada por inclusiones orientadas en los cristales de granate y cuarzo.

Composición química de las cotículas y rocas asociadas

En la tabla 2 se presentan los análisis químicos de dos cotículas que corresponden respectivamente, a una muestra con alto contenido en granate (C-1) y otra con bajo contenido en granate (C-2), junto con dos análisis de metacineritas asociadas (M-1 y M-2).

Tabla II
Composición química de las cotículas y de las rocas encajantes

	C-1	C-2	M-1	M-2
SiO ₂	57,04	73,11	74,20	68,30
TiO ₂	0,71	1,06	0,22	0,56
Al ₂ O ₃	12,61	3,42	13,74	18,11
Fe ₂ O ₃	6,79*	12,89*	0,86	0,89
FeO	—	—	0,51	0,37
MnO	18,20	3,04	0,17	0,05
MgO	0,66	1,28	1,90	1,55
CaO	1,08	0,16	0,35	0,22
Na ₂ O	0,36	0,18	0,34	0,33
K ₂ O	0,42	0,45	3,11	5,77
H ₂ O	1,70	1,30	2,95	2,73
TOTAL	99,57	96,89	98,35	99,28

* Fe total expresado como Fe₂O₃.

En comparación con las metacineritas, las cotículas se caracterizan por su elevada concentración en Mn y Fe total y por el bajo contenido en K₂O y, en menor grado, MgO. Es de resaltar el elevado contenido en MnO de la muestra C-1, que alcanza el 18'2%. Incluso en las cotículas con poco granate (C-2) el contenido en MnO es del orden de varias decenas de veces superior al de las metacineritas, las cuales tienen concentraciones de MnO que son equivalentes a las de la pizarra promedio (Wedepohl, 1969).

También es significativo el bajo contenido en Fe de las metacineritas en comparación con la mencionada pizarra promedio. Igual ocurre, aunque en menor grado, en lo que se refiere a las concentraciones de Na₂O, CaO y MgO.

En relación con los elementos minoritarios y trazas destacan las elevadas proporciones de Ba en las cotículas, que representan valores de 1'57% (muestra C-2) y 0'39% (muestra C-1). Otros contenidos significativos (en ppm) son los siguientes:

muestra	Zn	Pb	Cu
C-1	80	108	12
C-2	124	257	29

De lo anteriormente expuesto se deduce que las cotículas aquí estudiadas se caracterizan por tener una composición química muy particular, definida por su alto contenido en MnO, SiO₂ y Ba, y por una baja proporción de los óxidos que comúnmente son mayoritarios en rocas silicatadas, tales como: CaO, Na₂O, K₂O y MgO.

Discusión. Origen y condiciones de formación de las cotículas

En la actualidad no existe duda de que las cuarcitas espesartíticas (cotículas) derivan de sedimentos, pero existen interpretaciones diversas sobre la naturaleza del material original. Así, se han propuesto como origen areniscas ricas en Mn o en Mn-Fe (Clifford, 1960; Hoppe et al., 1983), mezclas de arcillas y de material silíceo con óxidos de Mn (Schiller y Taylor, 1965; Roy, 1965, 1981), sedimentos marinos silíceos con acumulaciones de nódulos de Mn (Karamata et al., 1976), sedimentos volcánoclasticos (Kram, 1976), e incluso depósitos de placeres (Richter, 1969).

En relación con las cotículas del Suroeste de Badajoz hay que considerar varios hechos tales como: su localización en la base de una serie transgresiva, su composición química, la estrecha relación con rocas de afinidad volcánica y con las mineralizaciones de Mn-Fe, que sugieren un depósito de carácter sedimentario y una posible doble fuente para los elementos metálicos. El Mn y el Fe podrían ser tanto de origen exhalativo-volcánico, como debido a meteorización y lixiviación de los materiales de zócalo formados en su mayor parte por rocas espiliticas (Ruiz de Almodóvar y Galán, 1984). En definitiva, se trataría de sedimentos silíceo-arcillosos fuertemente enriquecidos en Mn y con ausencia de carbonatos, depositados en un ambiente relativamente oxidante.

El metamorfismo da lugar a la paragénesis fundamental de las cotículas compuesta por espesartita, cuarzo y óxidos de Fe y/o Ti y a la formación de minerales tales como jacobosita, rodonita, cummingtonita manganésifera y piroxangita en las mineralizaciones asociadas. La escasez de óxidos en las cotículas puede deberse, de acuerdo con Roy (1965), a que el Mn no está en exceso respecto a otros componentes de la roca (Al_2O_3 , fundamentalmente), por lo que se consume prácticamente en su totalidad en la formación de espesartita.

La formación de espesartita requiere una estricta composición química de la roca, caracterizada por un alto contenido en SiO_2 y en Al_2O_3 , y una elevada proporción de Mn con respecto a otros cationes divalentes. Además, el Mn tiende a incorporarse al granate antes que a otros silicatos ferromagnesianos en función de la estructura cristalina (Mn/Mg+Fe en el granate > cloritoide > clorita > biotita). Así, las altas relaciones Mn/Fe y Mn/Mg existentes en las cotículas (200 a 800 veces superiores a los de la pizarra promedio), unido a sus elevados contenidos en SiO_2 y Al_2O_3 , posibilitan la formación de granate espesartítico con absoluta preferencia a la de otros silicatos ferromagnesianos.

Además del quimismo de la roca, la composición del granate está condicionada por la fugacidad de oxígeno en lo que se refiere a la proporción de Fe^{2+} . Los trabajos experimentales de Hsu (1968) y Keesman et al. (1971) han confirmado que la estabilidad del granate almandínico está estrechamente relacionada con la fugacidad de oxígeno, de modo que para que el

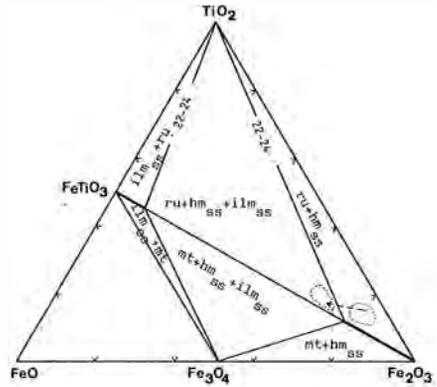


Fig. 9. Evolución de los óxidos de Fe y/o Ti en el sistema $FeO - Fe_2O_3 - TiO_2$, a temperaturas superiores a las de la reacción magnetita + rutilo = hematites s.s. + ilmenita s.s. hm_{ss} = titanohematites, ilm_{ss} = ferri-ilmenita, ru = rutilo, mt = magnetita.

contenido en Fe^{2+} en el granate sea elevado se requieren condiciones reductoras. Por el contrario, la actividad del Mn^{2+} está poco afectada por valores elevados de la fugacidad de oxígeno, de tal forma que la espesartita es estable para valores altos de fugacidad, como los que define la asociación buffer hematites-magnetita. Por tanto, en condiciones altas de fugacidad de oxígeno, como las de las cotículas aquí estudiadas, y a pesar de tratarse de rocas bastante ricas en Fe, sólo una pequeña cantidad de este elemento es incorporado al granate (2'5-3% de FeO).

La temperatura de formación del granate espesartítico puede ser estimada a partir de los trabajos experimentales de Matthes (1961) y de Hsu (1968). Granates de composición análoga a los aquí estudiados fueron sintetizados por Matthes (1961) a temperaturas de $410^\circ C$ y a bajas presiones (200-1500 atm.). Hsu (1968) indica una temperatura mínima de estabilidad de la espesartita coexistente con hematites comprendida entre $390^\circ C$ a 1 Kb de presión y $420^\circ C$ a 3'5 Kb. Por tanto, de acuerdo con la composición de los granates estudiados, parece adecuado estimar una temperatura mínima de formación de unos $400^\circ C$.

Las características texturales de los granates de las cotículas, junto a la evolución de la relación Mg/Fe desde el centro de los cristales a la periferia, indican que el crecimiento del granate fue esencialmente postcinemático y en condiciones progradas de metamorfismo.

De acuerdo con los campos de estabilidad y

evolución de los óxidos de Fe y/o Ti en el sistema $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Fig. 9), se puede deducir que el conjunto de los óxidos presentes en las muestras estudiadas han evolucionado en unas condiciones de temperatura superiores a las marcadas por la reacción magnetita+rutilo = titanhematites+ferrianilmenita. Dicha reacción se produce a temperaturas del orden de 400°C , aunque no está totalmente precisada debido al efecto de posibles sustituciones de Fe y/o Ti por otros elementos (Rumble III, 1976). Asimismo, teniendo en cuenta el diagrama de la Fig. 9 y las relaciones texturales de los óxidos, la formación de la asociación titanhematites+ferrianilmenita+rutilo puede ser explicada a partir de la asociación hematites/titanhematites+rutilo, a través de un cambio en la fugacidad de oxígeno hacia valores algo más bajos, de

acuerdo con la reacción hematites/titanhematites+rutilo = ferrianilmenita + O_2 (Fig. 9). Para unas determinadas condiciones de presión y temperatura esta asociación rutilo+titanhematites+ferrianilmenita es invariante.

Tomando el margen probable de temperaturas comprendido entre 400 y 450°C , y teniendo en cuenta que el efecto de la presión es casi despreciable, la asociación de óxidos presentes indicaría unos valores de fugacidad de oxígeno más probables de $24\text{-}22$ ($-\lg f\text{O}_2$) para la asociación titanhematites+ferrianilmenita+rutilo y unos valores superiores a $22\text{-}20$ ($-\lg f\text{O}_2$) para la asociación titanhematites+rutilo, de acuerdo con los diagramas de estabilidad de los óxidos de Fe y/o Ti en relación con la fugacidad de oxígeno y la temperatura (Westra, 1970; Spencer y Lindsley, 1981).

REFERENCIAS

- Arriola, A.; Eguiluz, L.; Fernández-Carrasco, J. y Garrote, A. (1984). *Individualización de diferentes dominios y unidades en el anticlinorio de Olivenza-Monesterio*. 3ª Reunión G. O. M. (1981). Cuad. Lab. Xeol. Laxe. 8, 147-168.
- Buddington, Q. F.; Fahey, V. y Vlisidis, A. (1963). *Degree of oxidation of Adirondack iron oxide minerals in relations to petrogeny*. J. Petrol. 4, 138-169.
- Derby, O. A. (1901). *Manganese deposits of the Queluz district, State of Minas Gerais, Brazil*. Amer. J. Sci. 18.
- Clifford, T. N. (1960). *Spessartine and magnesium biotite in coticule bearing rocks from Mill Hollow, Alstead Township, New Hampshire, U.S.A. A Contribution to the petrology of metamorphosed manganiferous sediments*. N. Jb. Mineral. Abhdl. 94, 1369-1400.
- Fermor, L. L. (1909). *The manganese ore deposits of India*. Geol. Surv. India Memoir. 37, 610 pp.
- Hoppe, A.; Hoffman, C. y Ottemann, J. (1983). *Spessartine in proterozoic quartzites of eastern Brazil*. N. Jb. Mineral. Mh. 1983. 529-536.
- Hsu, L. C. (1968). *Selected phase relationships in the system Al-Mn-Fe-Si-O-H: A model for garnet equilibria*. J. Petrol. 9, 40-83.
- Karamata, S.; Keesmann, J. y Okrusch, M. (1970). *Ein paragonit-führender Granatquarzit im Raum Bresovica. Südserbien*. N. Jb. Mineral. Mh. 1979, 1-19.
- Keesman, I.; Matthes, S.; Schreyer, W. y Seifert, F. (1971). *Stability of almandine in the system FeO-(Fe₂O₃)-Al₂O₃-SiO₂-(H₂O) at elevated pressures*. Contrib. Mineral. Petrol. 31, 132-144.
- Kramm, U. (1976). *The coticule rocks (spessartine quartzites) of the Venn-Stavelot massif, Ardennes, a volcanoclastic metasediment?*. Contrib. Mineral. Petrol. 56, 135-155.
- Matthes, S. (1961). *Ergebnisse zur granatsynthese und ihre beziehungen zur natürlichen granatbildung innerhalb der pyralspit-gruppe*. Geochim. Cosmochim. Acta. 23, 233-294.
- Ramdhor, P. (1969). *The ore minerals and their intergrowths*. Pergamon Press. Oxford.
- Renard, A. (1878). *Sur la structure et la composition minéralogique du coticule*. Mém. Cour. et Mém. des Sav. Acad. Roy. Belg. 16.

- Ritcher, D. (1969). *Aachen und Umgebung. Nordeifel und Nordardennen mit Vorland. Sammlung geol. Führer* 48, 187 pp. Berlin-Stuttgart: Gebr. Bornträger.
- Roy, S. (1965). *Comparative study of metamorphosed manganese protomorphs of the world—the nomenclature of gondites and kodurites*. *Econ. Geol.* 60, 1238-1260.
- Roy, S. (1981). *Manganese Deposits*. Academic Press. London.
- Roy, S. y Purkait, P. K. (1968). *Mineralogy and genesis of the metamorphosed manganese silicate rocks (Gondite) of Gowari Wadhona, Madhya Pradesh, India*. *Contrib. Mineral. Petrol.* 20, 86-114.
- Ruiz de Almodóvar, G. (1983). *Mineralizaciones de Mn-Fe y de W en el área de Oliva de la Frontera (Suroeste de Badajoz)*. *Geología y Génesis. Tesis Doctoral*. Univ. de Granada, 249 pp.
- Ruiz de Almodóvar, G. y Galán, E. (1984). *Mineralizaciones de manganeso-hierro del suroeste de Badajoz (Zona de Ossa Morena)*. *I Congr. Español de Geología*. T-II, 643-657.
- Rumble III, D. (1976). *Oxide minerals in metamorphic rocks*. In: *Oxide minerals. Rumble III, D. (Ed)*, Mineral. Soc. Am. Short Course Notes, 3, R/1-R/20.
- Sastri, G. G. K. (1963). *Note on a chrome and two manganese garnets from India*. *Mineral. Mag.* 33, 508-511.
- Schiller, E. A. y Taylor, F. C. (1965). *Sperssartite-quartz rocks (cotucules) from Nova Scotia*. *Amer. Mineral.* 50, 1477-1481.
- Spencer, K. J. y Lindsley, D. M. (1981). *A solution model for coexisting iron-titanium oxides*. *Amer. Mineral.* 66, 1189-1201.
- Torres Ruiz, J.; Vellilla, N. y Fenoll Hach-Ali, P. (1982). *Granates espartinicos y óxidos de Fe y de Ti en rocas metamórficas triásicas del Complejo Nevado-Filábride (España)*. *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.* 38, 629-640.
- Wedepohl, K. H. (1969). *Handbook of Geochemistry*. v.1, Springer-Verlag. Berlin.
- Westra, L. (1970). *The role Fe-Ti oxides in plurifacial metamorphism of alpine age in the south-eastern Sierra de los Filabres, SE Spain*. *Academisch Proefschrift*, Vrije Univ. Amsterdam. 82 pp.
- Williams, F. M. y Kennan, P. M. (1983). *Stable isotope studies of mineralisation on the Leinster granite margin and some observations on its relationship to cotucule and tourmalinite rocks in the aureole*. *Mineral. Deposita* 18, 399-410.
- “Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985”.

ESTUDIO DE LAS RELACIONES DE Co/Ni EN DIFERENTES FACIES DE PIRITA DE LA "CUARCITA DEL CRIADERO" EN LA CONCESION DE ALMADEN (CIUDAD REAL)

A. Moreno Gutiérrez, J.B. Alvarez Martín

Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid.
Ciudad Universitaria de Cantoblanco 28034. MADRID

ABSTRACT.— In the "Criadero Quartzite" of Almadén the presence of pyrite is a regional feature. Nodules, pyritknollen, disperses and framboids are the most common types of pyrite. All the studied samples are characterized by a low Co/Ni ratio, less than one. Moreover cobalt and nickel contents are strongly correlated and they have not a wide dispersion. From these geochemical parameters it is possible deduce a sedimentary genesis for the studied pyrite.

Key words: Almaden, pyrite, cobalt, nickel.

RESUMEN.— En la "Cuarcita del Criadero" de la Concesión de Almadén la presencia de piritita es un hecho regional. Se presenta fundamentalmente en las siguientes facies: nódulos, cuyo eje mayor se dispone paralelamente a la estratificación de la roca; esferulas, perfectamente circulares; diseminada; en masas irregulares y también de aspecto framboidal. Los valores de las concentraciones de cobalto y níquel; el cociente inferior a uno entre ambos elementos, para todas las muestras estudiadas, independientemente de su facies y situación litológica, y el valor de una buena correlación positiva entre dichos elementos nos permite suponer un origen singenético sedimentario para la piritita estudiada.

Palabras clave: Almadén, piritita, cobalto, níquel.

Introducción

En la Concesión de Almadén la piritita, aunque cuantitativamente subordinada al cinabrio, es un constituyente habitual de la Cuarcita del

Criadero. Sus cristales están constituidos de un corazón macromosaicado de "Rogenpirita" rodeado por una aureola de crecimiento automórfico (Arnold, Maucher y Saupé, 1973). Ni los corazones ni las aureolas han sufrido la menor cataclasis en ningún momento de su historia.

En las últimas décadas se han obtenido gran cantidad de datos de concentraciones de elementos traza en pirititas procedentes de diferentes entornos genéticos, algunos de ellos se han reconocido como indicadores de la génesis del mineral. Cobalto y níquel y, fundamentalmente, su cociente en las pirititas recibe especial tratamiento en este sentido. En función de ello se ha discriminado entre pirititas biogénicas, volcánicas o hidrotermales. Hegemann (1943), Cambell y Jorkovsky (1968, 1969), Loftus-Hill y Solomon (1967), Bralía y col. (1979) y otros autores han aplicado y confirmado la eficacia de las relaciones Co/Ni en la determinación del origen de pirititas que no han sido térmicamente afectadas.

Marco geológico

Almadén se encuentra situado dentro de la zona "Lusitánico-Alcúdice" de Lotze (Lotze, 1945). La secuencia sedimentaria consiste en dos series diferentes separadas por la transgre-

sión Sarda. La más antigua es de edad pre-Ordovícica y sobre ella, de forma discordante, reposa la serie Paleozoica que se inicia con la Cuarcita Armoricana. Esta última serie corresponde a una facies epicontinental y se encuentra formada por alternancias de pizarras y areniscas, en la cual se pueden distinguir otros tres horizontes curcíticos. Uno de ellos, situado en el Llandoverly, denominado Cuarcita del Criadero, mantiene un control litoestratigráfico de la mineralización de cinabrio.

Durante el depósito de la serie Paleozoica han tenido lugar procesos volcánicos cuya mayor intensidad se ha producido en el Silúrico y Devónico. Dichos procesos han dado lugar a la formación de numerosos sills que aparecen interstratificados en la serie sedimentaria. Los materiales corresponden a basaltos con textura microlítica-porfídica o bien, diabásica, en los paquetes masivos. Se trata de un volcanismo submarino de tipo explosivo.

La Orogénesis Hercínica ha dado lugar a dos fases de plegamiento, dando origen a las primeras de ellas a pliegues asociados a la única esquistosidad regional existente (Soler y Hernández, 1980). La existencia de sedimentos estefanienses subhorizontales, discordantes sobre el resto de los niveles paleozoicos, indica que las fases principales son anteriores a esta edad.

Selección de muestras y métodos de estudio

La Cuarcita del Criadero no es homogénea y está constituida por dos niveles areniscoso-cuarcíticos, denominados Cuarcita superior e inferior, respectivamente, separados entre sí por un nivel mucho más pizarroso que recibe el nombre de pizarra intermedia.

La Cuarcita inferior es el nivel que tiene un mayor carácter cuarcítico mientras que la superior se puede dividir, a su vez, en dos partes, una superior y otra inferior, presentando la primera un mayor carácter cuarcítico y constituyendo una serie detrítica grano creciente.

La presencia de pirita en la Cuarcita del Criadero es un hecho regional y se ha observado su existencia en todos los niveles. Se han identificado como facies más comunes de su presentación las siguientes:

- masas aisladas de forma irregular cuyo diámetro mayor no suele sobrepasar los 3 cm.
- nódulos, cuyo eje mayor, que raramente suele exceder de 3 cm., se encuentra, habitual-

mente, dispuesto de forma paralela a la estratificación de la roca.

- esferulas, perfectamente circulares, cuyos diámetros se mantienen, por lo general, inferiores a 5 mm.

- rellenando fracturas de la roca; acompañando, a veces, al cuarzo o al carbonato.

- en relación con estratificaciones de materia carbonosa.

- diseminada en la matriz de la roca. En este caso no es raro observarla con hábito cúbico. A veces forman franjas perfectamente delimitadas.

- framboidal o pseudoframboidal.

Las muestras de pirita elegidas han sido tomadas de testigos correspondientes a cuatro sondeos que han cortado la Cuarcita del Criadero en puntos distintos y cuya situación dentro del marco geológico se puede ver en la fig. 1.

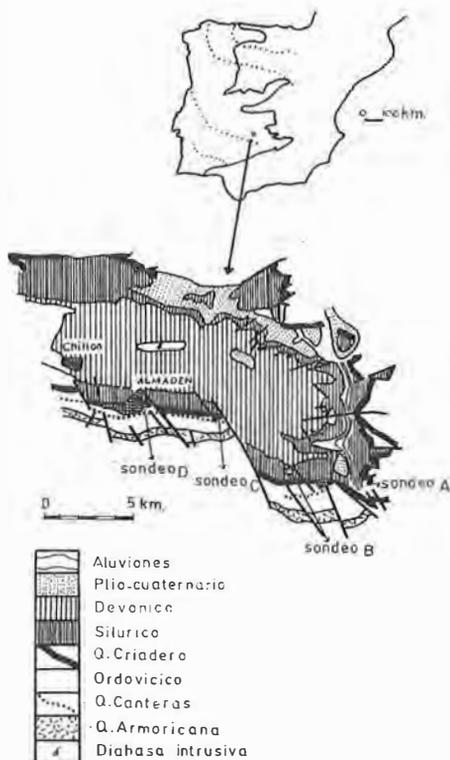


Fig. 1. Esquema geológico (según Almela, Alvarado, Felgueroso y Quintero, 1962) y localización de los cuatro sondeos.

Las facies de las muestras estudiadas, enumeradas correlativamente del 1 al 10, su situación dentro de los distintos niveles de la Cuarcita del

Tabla I

MUES-TRA	SONDEO	NIVEL DE LA C. CRIADERO	LITOLOGIA	FACIES DE PIRITA
1	A	C. sup. (p.i.)	psammofilita-micronsa-mmofilita	Masas aisladas de forma irregular y de hasta dos centímetros de diametro mayor.
2	A	Piz. int.	psammofilita-micronsa-mmofilita	Nódulos de hasta dos centímetros de diametro mayor con abundantes corrosiones y su eje mayor situado paralelamente a la estratificación de la roca.
3	A	Piz. int.	psammofilita	Nódulos idénticos a los anteriores con un diametro ligeramente mayor.
4	B	C. sup. (p.i.)	psammita	Masas irregulares aisladas cuyo diametro mayor se aproxima a los dos centímetros.
5	B	C. sup. (p.s.)	psammita	Nódulos con un diametro mayor de hasta tres centímetros.
6	C	C. inf.	psammocuarcita	Masas con cierta tendencia a la forma nodular.
7	C	C. inf.	psammocuarcita	Cristalitos diseminados en la roca con tendencia al hábito cúbico.
8	C	C. inf.	psammocuarcita	Colonias de esférulas de pirita que no superan los dos milímetros de diametro.
9	D	C. sup. (p.s.)	psammocuarcita	Cristales, de hábito cúbico, que se agrupan formando franjas de un centímetro de ancho.
10	D	Piz. int.	psammita-psammofilita	Nódulos de dos o tres centímetros de diametro mayor rodeados por una corona de pirita diseminada.

C.- cuarcita, (p.s.)- parte superior, (p.i.)- parte inferior

Criadero y la litología de la roca encajante se recoge en la Tabla I.

Todas las muestras de pirita seleccionadas corresponden a zonas de la Cuarcita del Criadero estériles en mineralizaciones posteriores, fundamentalmente cinabrio, en prevención de que los fluidos mineralizantes hayan podido provocar un descenso en las concentraciones de cobalto (Vokes, 1969) y por consiguiente una disminución en los cocientes resultantes de Co/Ni.

En el tratamiento de la muestra el primer paso ha sido la extracción de la pirita de la roca encajante que la contenía. Debido a que por necesidades de análisis se requiere una cantidad mínima de 0.5 g. de pirita, las muestras elegidas corresponden a facies de dicho sulfuro, en términos litológicos concretos, que después del proceso de extracción permiten reunir la cantidad mínima de muestra necesaria para el análisis.

Primeramente se somete la roca a un proceso de molienda en mortero de ágata y posteriormente se elimina la fracción arcillosa de la misma en medio acuoso. Los granos de cuarzo, los minerales pesados y las láminas de mica se separan de los cristales de pirita mediante la utilización de líquidos de diferente densidad y el empleo de un micropanner. El último proceso de purificación de la muestra se lleva a

cabo mediante selección manual con la ayuda de un binocular.

La pirita así extraída es atacada químicamente con objeto de proceder a su puesta en disolución dado que las concentraciones existentes de cobalto y níquel se han determinado utilizando la absorción atómica como técnica analítica instrumental.

El ataque químico se ha llevado a cabo mediante una fusión alcalina con carbonato sódico, carbonato potásico y nitrato potásico (Burriel, Lucena y Arribas 1970).

Resultados y discusión

Si bien autores como Hegemann (1943), Cambel y Jarkovsky (1969), Loftus-Hill y Solomon (1967), Bralia y col. (1979) y Pandalai y Col. (1983) han señalado en sus trabajos que cocientes de Co/Ni superiores a uno, para pirita, indican un origen ígneo de las mismas; haciendo particular referencia a los trabajos de Price (1972) se puede establecer que:

a) Las piritas de origen sedimentario se caracterizan por bajas concentraciones en cobalto y níquel, y, fundamentalmente, por un bajo valor de su cociente que suele ser inferior a uno. El valor medio encontrado para este último se suele aproximar a 0.63. Además los contenidos de ambos elementos suelen estar fuertemente

correlacionados.

b) Las piritas de origen hidrotermal presentan concentraciones altamente variables en cobalto y níquel; así como, grandes fluctuaciones en sus relaciones. Price (1972) da un valor medio de 1.17 para el cociente de estos elementos en este tipo de pirita. El valor medio de un yacimiento determinado suele ser superior a uno pero inferior a cinco.

c) Las piritas de origen volcánico se caracterizan por una proporción de Co/Ni que oscila entre 5 y 50. Las concentraciones de cobalto suelen ser muy altas (486 p.p.m. de valor medio) y las de níquel suelen ser inferiores a 100 p.p.m.

Cambel y Jarkovsky (1968, 1969) comparando piritas que han sufrido un metamorfismo de medio o de alto grado, han encontrado que estas últimas presentan una pérdida de níquel y por tanto un incremento de la relación Co/Ni.

Como ya se ha indicado anteriormente las determinaciones de cobalto y níquel se han llevado a cabo por absorción atómica, recogién-dose los resultados obtenidos en la Tabla II. En dicha tabla también se indican los parámetros estadísticos más representativos de las distintas poblaciones de valores.

Tabla II

MUESTRA	Co	Ni	Co/Ni
1	93	156	0,59
2	214	399	0,54
3	116	195	0,59
4	35	68	0,51
5	60	139	0,43
6	51	54	0,94
7	147	234	0,63
8	60	108	0,56
9	92	168	0,55
10	149	170	0,88
\bar{X}	102	169	0,62
σ	56	98	0,16
C.V. (%)	54	57	25,80

C.V.- coeficiente de variación

Los valores obtenidos, tanto para níquel como para cobalto, siguen distribuciones de tipo Log-normal (Fig. 2). Los coeficientes de variación son muy semejantes para ambos elementos reflejando una dispersión estadística muy similar de sus valores.

Las concentraciones de cobalto y níquel para cada una de las muestras estudiadas se han

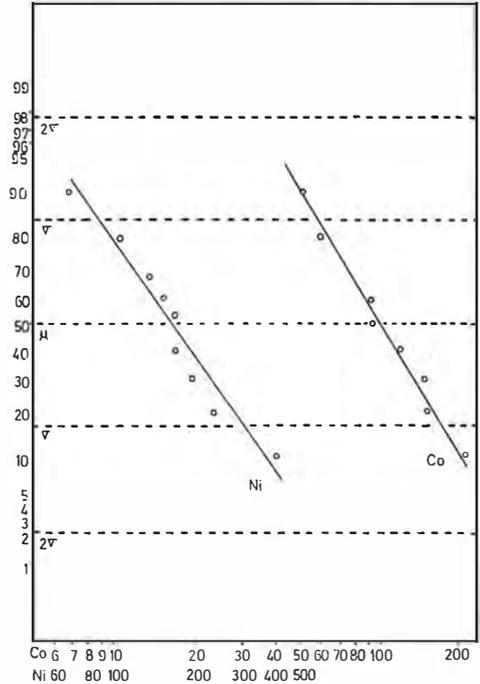


Fig. 2. Distribución log-normal de las poblaciones de valores de cobalto y níquel.

representado gráficamente en el diagrama de nube de puntos de la Fig. 3, junto al valor medio que para las piritas de origen sedimentario da Price (1972).

Si bien, de una forma general, los valores encontrados son superiores a los valores medios dados por otros autores, esto es consecuencia derivada de unos fondos regionales más altos tanto en níquel como en cobalto para esta zona (Moreno Gutiérrez, 1985).

Dado que el metamorfismo que ha afectado a la zona de estudio no ha sobrepasado la epizona, se puede suponer, de acuerdo con Hagemann (1943) y Cambel y Jarkovsky (1978), que este fenómeno no ha producido alteraciones en las relaciones de Co/Ni.

Todas las muestras estudiadas, independientemente de la facies que presente la pirita y de su situación dentro de los distintos niveles de la Cuarcita del Criadero; así como, de su vinculación litológica con los diferentes términos de la serie psammo-pelítica, presentan valores del cociente Co/Ni inferiores a uno. El valor medio del mismo es de 0.60, estando el rango de medidas comprendido entre 0.43 y 0.94.

Níquel y cobalto se encuentran fuertemente correlacionados en las muestras tratadas, pre-

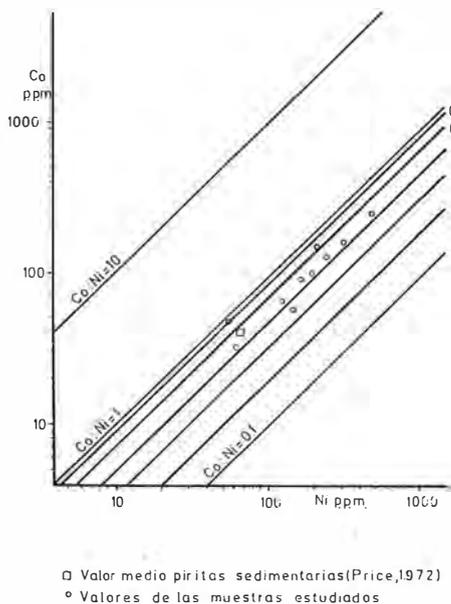


Fig. 3. Diagrama de nube de puntos que muestra la correlación existente entre cobalto y níquel.

sentando un valor de + 0.93 ($p < 0.001$) el coeficiente de correlación lineal de Pearson.

Teniendo en cuenta las consideraciones hechas en el texto, por otros autores, y los valo-

res encontrados; fundamentalmente, los rangos de las concentraciones de cobalto y níquel, la buena correlación positiva entre ambos elementos y el valor inferior a uno de sus cocientes, se puede pensar en un origen singenético sedimentario para la pirita de la Cuarcita del Criadero en las zonas estudiadas.

La génesis de la pirita estudiada converge con los resultados obtenidos por Saupe (1973) y Calvo Calvo y Guilemany (1974), basados en las relaciones isotópicas de S^{34}/S^{32} , para piritas de la Cuarcita del Criadero.

Agradecimientos

Deseamos expresar nuestro más sincero agradecimiento a la Dirección de Minas de Almadén en las personas de su Presidente, Excmo. Sr. D. José Manuel Romero Alvarez; Consejero Director General, D. José María Oliveros Rivas; Director de Investigación, D. Anselmo Torres Lombos y Director de Producción D. Arturo Espa Butigies. También queremos agradecer al Dr. D. Angel Hernández Sobrino, Jefe del Servicio Geológico de la Mina, sus continuas atenciones y sus interesantes aportaciones en el terreno científico.

BIBLIOGRAFIA

- Arnold, M.; Maucher, A. y Saupe, F. (1973). *Diagenetic pyrite and associated sulphides at the Almadén Mercury mine, Spain. Ores in sediments, International Union of Geological Sciences, Serie A, n.º 3. VIII International Sedimentological Congress*, Heidelberg 1971. Berlin-Heidelberg (Spring. Verlag).
- Bralia, A.; Sabatini, G. y Troja, F. (1979). *A revaluation of the Co/Ni ratio in Py as geochemical tool in ore genesis problems. Evidences from Southern Tuscany piritic deposits*. Min. Deposita 14, 353-374.
- Burriel, F.; Lucena, F. y Arribas, S. (1970). *Química analítica cualitativa*. Editorial Paraninfo.
- Calvo Calvo, F. A. y Guilemany, J. M. (1974). *Mineralogénesis del mineral de mercurio de Almadén. I Congreso Internacional del mercurio*. Barcelona I, 189-199.
- Cambel, B. y Jarkovsky, J. (1968). *Geochemistry of Nickel and Cobalt in Pyrotines of different genetic types*. Int. Ged. Congr. 23rd. Sess. Prague.
- Cambel, B. y Jarkovsky, J. (1969). *Rare elements in Pyrite deposits of the western carpathians in connection with genetic problems of mineralization*. In problems of Geochemistry, vol. I, 266-282.
- Hegemann, F. (1943). *Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrite*. Z. Angew. Mineral. 4, 122-139.
- Hernández Sobrino, A. (1984). *Estructura y génesis de los yacimientos de mercurio de la zona de Almadén*. Tesis Univ. Salamanca, 120 pp., sin publicar.
- Loftus-Hills, G. y Solomon, M. (1967). *Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis*. Mineral. Deposita 2, 228-242.
- Lotze, F. (1945). *"Zur Gliederung der Varisziden der Iberischen Meseta"* Geotekt Forsch, 6: 78-92.

- Moreno Gutiérrez, A. (1985). *Estudio sedimentológico, geoquímico y metalogénico de los sondeos VO-4, E-7, PL-1 y RN-2 de la Concesión de Almadén*. Tesis Univ. Autónoma Madrid, 419 pp. Sin publicar.
- Pandalai, H. S.; Majunder, T. y Chandra, D. (1983). *Geochemistry of Pyrite and Black sales of Amjhore*, Rohtas District, Bihar, India. Mineral Deposita.
- Price, B. G. (1972). *Minor elements in Pyrites from Smithers Man area, B. C. and exploration applications of minor elements studies*, Thesis Univ. of British Columbia, 270 pp. Unpublished.
- Saupé, F. (1973). *La geologie du gisement de mercure d'Almadén (Province de C. Real, Espagne)*. Sciences de la Terre, Nancy; Mém. n° 29, 342 pp.
- Vokes, F. M. (1969). *A review of the metamorphism of sulphide deposits*. Earth Sci. Rev. 5, 99-143.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

DATOS SOBRE MINERALIZACIONES DE MANGANESO EN ASTURIAS

G. González Castro, J. Loredó Pérez y J. García Iglesias

Departamento de Metalogenia. Escuela de Ingenieros de Minas. Oviedo.

ABSTRACT.— In northwestern Asturias (Spain), particularly in the Trevías-Luiña area, there are abundant manganese mineralizations, worked in ancient times but abandoned at present. The mineralizations are small veins or irregular pockets related to the paleozoic terrains.

In most cases they are supergenic deposits related to zones with great secondary permeability. Several of these mineralizations appear in zones where volcanic materials are altered and showings the mineralization concentrates by weathering.

The studied here are aligned in two bands from Soto de Trevías to Cadavedo (Villanueva and Cadavedo mineralizations) and from Brieves to Concha de Artedo (Oré, Muñás, and Luiña mineralizations).

The main constituents of these mineralizations are Pyrolusite and Manganite. The different mineralizations are very similar in both morphologic and geologic characteristics and genetic conditions.

Key words: manganese, supergenic deposits, Asturias.

RESUMEN.— En la zona noroccidental de Asturias, en particular en el área Trevías-Luiña, existen abundantes mineralizaciones de manganeso, explotadas en el pasado y abandonadas en la actualidad. Se trata de pequeñas mineralizaciones de carácter bastante superficial y con morfología filoniana o de bolsadas irregulares, en relación con terrenos paleozoicos.

En la mayoría de los casos presentan características de depósitos supergénicos, asentados en relación con zonas de mayor permeabilidad secundaria. Algunas de estas mineralizaciones aparecen en zonas donde existen materiales volcánicos que podrían justificar una fuente endógena del manganeso, al cual remueve y concentra posteriormente la meteorización.

Las mineralizaciones estudiadas se encuentran alineadas en dos franjas que van desde Soto de Trevías a Cadavedo (mineralizaciones de Villanueva y Cadavedo), y desde Brieves a Concha de Artedo (mineralizaciones de Oré, Muñás y Luiña).

Estas mineralizaciones, constituidas fundamentalmente por Pirolusita y Manganita, son muy similares tanto en lo referente a características morfológicas y ámbito geológico, como a génesis.

Palabras clave: manganeso, yacimientos supergénicos, Asturias.

1. Introducción

Si bien España es un país deficitario en manganeso, las manifestaciones de este elemento en el territorio nacional son muy numerosas, aunque de escasa importancia, en general.

Los yacimientos más importantes se encuentran en las provincias de Huelva y Ciudad Real, en ambos casos en relación con volcanismo.

En Asturias, las mineralizaciones de manganeso son abundantes, particularmente en las áreas "Trevías - Luiña" y "Covadonga - Sierra de Cuera"; algunas de estas mineralizaciones, aunque de pequeñas dimensiones, fueron objeto de explotación en el pasado, estando todas paradas en la actualidad.

En el presente trabajo se pretende realizar un estudio de algunas de estas mineralizaciones en la zona noroccidental asturiana, en particular en el área "Trevías - Luiña", en los municipios de Luarca y Cudillero, consistente en la locali-

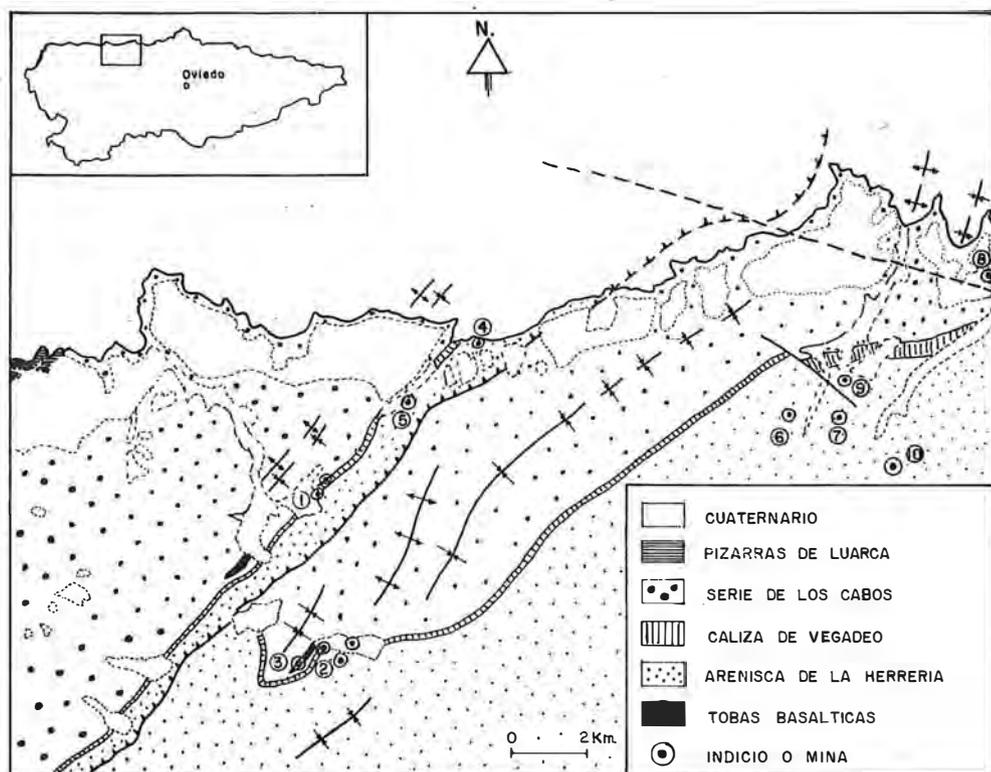


Fig. 1.- Esquema geológico y situación de mineralizaciones, simplificado de Julivert et al., (1977) y Marcos y Arboleya (1976).
 ① Villanueva, ② Muñas, ③ Ore, ④ Ribón, ⑤ Cadavedo, ⑥ Cipiello, ⑦ Argatón, ⑧ Monte Dosal, ⑨ San Cosme, ⑩ Orderias.

zación de antiguas explotaciones e indicios y su estudio morfológico y mineralógico, para poder llegar a establecer hipótesis sobre su modelo genético. Algunas de estas mineralizaciones ya han sido objeto de estudios en el pasado por autores como Suárez Murias (1897) o Adaro y Junquera (1916).

2. Ambito geológico

Las mineralizaciones de manganeso estudiadas se encuentran situadas en la zona noroccidental de la región asturiana. Esta zona está constituida por materiales del paleozoico inferior —en particular Cámbrico y Ordovícico inferior y medio— recubiertos en casi su totalidad por depósitos cuaternarios y en algún punto terciarios, discordantes sobre el substrato paleo-

zoico (Figura 1).

La sucesión estratigráfica (Marcos y Arboleya, 1976) está constituida por cuatro formaciones, que de muro a techo son:

– Areniscas de la Herrería: Formación de más de 200 m. de espesor, perteneciente al Cámbrico inferior y constituida esencialmente por areniscas feldespáticas de grano grueso con intercalaciones de pizarras.

– Caliza de Vegadeo: Por encima de las Areniscas de la Herrería se sitúa esta formación carbonatada, cuyo espesor es de unos 100 m. y que pertenece al Cámbrico inferior.

– Serie de los Cabos: Se trata de una potente formación detrítica de más de 4.000 m. de espesor, formada por sedimentos clásticos. Su edad comprende desde el final del Cámbrico inferior hasta avanzado el Ordovícico inferior.

– Pizarras de Luarca: El tramo basal, que es el que aflora en la zona, está constituido por pizarras negras con intercalaciones de cuarcitas, y corresponde al Ordovícico inferior-medio.

Los niveles volcánicos que se encuentran en los tramos inferiores de la Serie de los Cabos, en el área de estudio, están poco caracterizados, por la dificultad de encontrar afloramientos y por la importante alteración que éstos presentan. Farber y Jaritz (1964) hablan de episodios volcánicos ácidos y básicos, pero sin llegar a sacar conclusiones precisas sobre el tipo concreto de rocas originales. En ocasiones aparecen como niveles verdosos y muy blandos, de rocas muy alteradas, con algunos restos de plagioclasas, biotitas muy alteradas y decoloradas, cuarzos de naturaleza volcánica, carbonatos secundarios, sulfuros, etc.

Por su parte, Marcos y Arboleya (1976) al referirse al vulcanismo de la zona, hablan en términos generales de la presencia de tobas de naturaleza riolítica o riodacítica, así como de rocas metabásicas de tipo espilitico o espilitoqueratófido, que aparecen interestratificadas con los tramos inferiores de la Serie de los Cabos.

Más al techo de la serie y ya en el tránsito a las pizarras de Luarca, se han caracterizado niveles análogos de rocas relativamente frescas obtenidas por sondeos, que aunque corresponden a una zona algo alejada, se correlacionan con episodios de alcance regional. En este caso, las rocas volcánicas correspondientes serían de naturaleza basáltica y andesítica (García Iglesias et al., 1985).

En lo referente a la geología estructural se puede considerar como más representativo el "cabalgamiento de Allande", y una estructura, al este del citado cabalgamiento, constituida por pliegues anticlinales y sinclinales que en conjunto forman un gran sinclinorio.

3. Mineralizaciones de manganeso

Las mineralizaciones del área "Trevías-Luina" que han sido tenidas en cuenta para la elaboración del presente trabajo son:

- Villanueva
- Muñás
- Oré
- Ribón
- Cadavedo
- Cipiello
- Argatón
- Monte Dosal
- San Cosme
- Orderías

En su conjunto todas estas mineralizaciones se encuentran dispuestas según dos franjas de terrenos que van desde Soto de Trevías a Cadavedo (Villanueva, Ribón, Cadavedo) y desde Brieves a Concha de Artedo (Oré, Muñás, Cipiello, Argatón, Monte Dosal, San Cosme, Orderías).

3.1. Geología local

La sucesión estratigráfica correspondiente a la mineralización de "Villanueva" está constituida por terrenos cámbricos (Areniscas de la Herrería, Caliza de Vegadeo y tramos inferiores de la Serie de los Cabos); la estratificación general presenta una dirección SW-NE. Discordante sobre los terrenos cámbricos y ocupando fundamentalmente vaguadas producidas por erosión, se encuentra un horizonte constituido por arcillas abigarradas atribuidas al Plioceno. Estas arcillas, que en algún punto pueden llegar a alcanzar espesores considerables, son ricas en hierro y manganeso.

Las mineralizaciones de "Muñás" y "Oré" se encuentran en una sucesión muy similar a la anteriormente descrita para "Villanueva". Como particularidad más notable se puede destacar la presencia de rocas volcánicas interestratificadas en los tramos basales de la Serie de los Cabos.

"Ribón" se localiza en una zona de brecha asociada a una fractura vertical en las cuarcitas de la Formación "La Herrería". También en esta Formación, en los tramos superiores de la arenisca y muy próximo al contacto con la Caliza de Vegadeo, se presentan indicios de manganeso en Cadavedo, sobre los que existe una galería de reconcimiento.

En "Cipiello" y "Argatón" siguen siendo las areniscas y pizarras de la Formación "La Herrería" el encajante de la mineralización, que para el caso concreto de "Argatón" se encuentran intensamente fracturadas.

La mineralización de "Monte Dosal" se halla relacionada con una zona de brecha situada entre las areniscas de la Herrería y la Caliza de Vegadeo, en la que aparecen intercalaciones de pizarras.

Finalmente "San Cosme" y "Orderías" se encuentran ligadas espacialmente a una zona de fracturas que afectan a niveles de areniscas, pizarras y cuarcitas pertenecientes a la Formación "La Herrería".

3.2. Morfología

La morfología de las mineralizaciones es generalmente en forma de bolsadas irregulares y de diversa importancia, tanto en lo referente a tamaño como a riqueza en manganeso. Es el caso de mineralizaciones como "Villanueva", "Oré" o "Muñas".

En especial, en las mineralizaciones tipo "bolsada", abundan las texturas características de dominios supergénicos, con concreciones y masas oquerosas, costras, etc., que presentan marcadas estructuras coloformes, en donde el mineral de manganeso engloba abundante material detrítico proveniente de la meteorización de las rocas encajantes (cuarzo, carbonatos y arcillas, fundamentalmente).

También pueden presentar morfología filoniana, en relación con zonas de fracturación o de brechas. A este tipo responden las mineralizaciones de "Monte Dosal", "Argatón", "San Cosme", "Orderías" y "Ribón". En el caso de "Monte Dosal", se observa en el afloramiento del frente de la Concha de Artedo, cómo la mineralización se sitúa en una zona muy mecanizada (con fuerte permeabilidad secundaria), al techo de una brecha que está en contacto con areniscas cuarcíticas.

3.3. Paragénesis y sucesión

Los minerales de manganeso son: Jacobsita, Manganita, Pirolusita y Psilomelana (Figura 2); la estructura general de la mineralización es

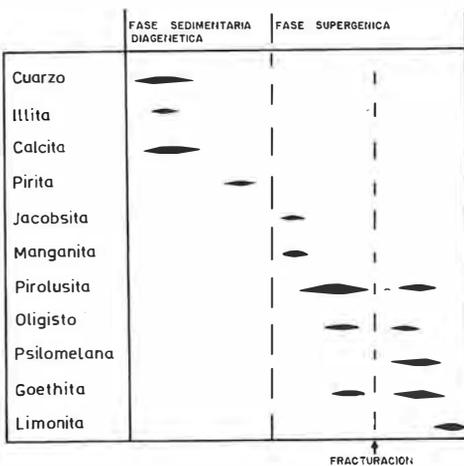


Fig. 2.- Sucesión paragenética

una matriz de Pirolusita que engloba cristales de Manganita y Jacobsita (ésta última mucho menos abundante), que están siendo sustituidas por Pirolusita, de forma que en amplias zonas de las muestras estudiadas no quedan más que restos de Manganita en la matriz de Pirolusita (Figura 3.a). Este mineral también se encuentra rellenando fracturas como componente exclusivo. Dentro de la paragénesis, pues, la Pirolusita aparece como el componente de formación más tardía (Figura 3.f).

Incluido en la masa mineralizada formada por Pirolusita-Manganita se observan cristales aislados de Pirita, con diferente grado de transformación en Goethita.

Acompañando a los minerales de manganeso también se encuentran otros minerales de hierro como Oligisto y Goethita, ésta muy abundante, además de Limonitas como minerales de alteración superficial.

Entre los minerales transparentes de la paragénesis, el Cuarzo es el más abundante. En zonas constituidas por una roca silíceea, la mineralización penetra aprovechando huecos y fracturas, así como los espacios intergranulares (Figura 3.d).

Cuando el mineral de manganeso es preponderante, se observan cristales de Cuarzo detrítico, pequeños y redondeados, incluidos en la masa mineralizada.

En zonas de Carbonatos se observa cómo éstos están siendo sustituidos por la mineralización de manganeso (Pirolusita-Manganita) (Figura 3.c).

Otro mineral transparente que aparece con frecuencia ligado al mineral de Manganeso, es la Illita. Se presenta en forma de pequeños cristales de forma tabular, orientados siguiendo la dirección dominante de la textura que ofrece a veces la mineralización (Figura 3.b), y que suele ser paralela a las estructuras generales (tanto de las capas como de las fracturas longitudinales).

3.4. Elementos traza

Para la determinación de elementos traza en el mineral de manganeso, se han realizado análisis químicos por absorción atómica de muestras representativas de mineral de manganeso correspondiente a las diferentes mineralizaciones estudiadas.

Los elementos analizados han sido: Pb, Zn,

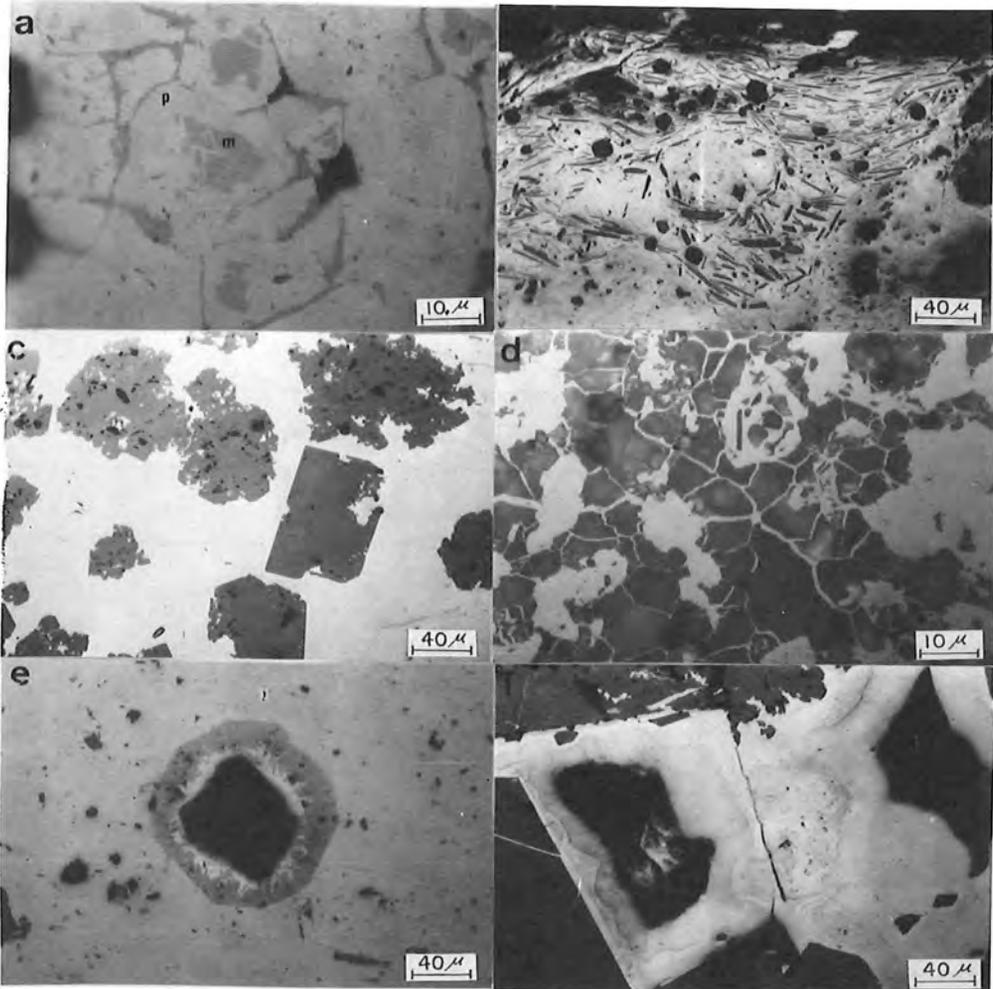


Fig. 3.- Algunos aspectos microscópicos de las mineralizaciones de manganeso.

- a) Pirolusita (p) sustituyendo a Manganita (m) a partir de los planos de clivaje (Muñas).
 b) Illita (i) en una matriz de Pirolusita-Manganita, mostrando textura fluidal orientada según la dirección de mineralización (Muñas).
 c) Mineralización de Manganeso (Pirolusita-Manganita) sustituyendo a carbonatos (Ore).
 d) Mineralización de Manganeso (Pirolusita-Manganita) penetrando en una roca cuarcítica (Muñas).
 e) Pirolusita (p) sustituyendo a Manganita (m) en torno a un hueco. Todo ello incluido en una fina matriz de Pirolusita-Manganita (Villanueva).
 f) Mineralización coliforme de Manganeso -esencialmente Pirolusita- desarrollada en huecos de una matriz formada por granos de Cuzco y carbonatos (Ore).

Cu, Ni, Al, Ca (Cuadro I) y aunque el número de muestras analizadas es insuficiente para sacar conclusiones definitivas sobre su carácter geoquímico, sí se pueden hacer algunas observaciones al respecto:

- Resaltan contenidos elevados en Ni y Cu en tres de los cinco puntos estudiados.

- Los mayores contenidos en estos elementos, y también en Zn, corresponden a mineralizaciones (Oré y Muñas) en las que es evidente

la relación espacial con rocas volcánicas interestratificadas en los tramos basales de la Serie de los Cabos, cuya situación es muy próxima a las mineralizaciones.

- Los datos reseñados ofrecen ciertas semejanzas con otros correspondientes a diferentes yacimientos de afinidad volcánica. Por ejemplo, en cuanto a contenidos en Pb, Zn y Cu, con los obtenidos por Ruiz de Almodóvar y Galán (1984) para las mineralizaciones de Fe-Mn del

Procedencia MUESTRA	Ni (p.p.m.)	Cu (p.p.m.)	Pb (p.p.m.)	Zn (p.p.m.)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Ca O (%)
ORE	6993	1974	200	180	5,3	2,3	0,11
MUÑAS	5029	1480	200	200	2,7	0,9	0,21
VILLANUEVA	—	822	290	—	3,1	2,6	0,22
CIPIELLO	—	164,5	100	150	4,1	0,9	0,11
RIBON	707	329	100	150	6,1	0,4	0,13

Cuadro 1º. Análisis químico de mineral de manganeso correspondiente a diferentes mineralizaciones

área de Zahínos (Zona de Ossa Morena) en Badajoz.

– También cabe señalar que los contenidos obtenidos para los elementos Ni y Cu son muy elevados para tratarse de mineralizaciones de tipo estrictamente sedimentario.

4. Interpretación genética

Entre las características que apoyan la hipótesis de un origen supergénico de estas mineralizaciones pueden citarse:

– Tanto si la morfología de las mineralizaciones es de tipo filoniano neto como si se presentan en forma de bolsadas irregulares, las mineralizaciones son en todos los casos superficiales, sin continuidad importante en profundidad.

– Las mineralizaciones se presentan, frecuentemente, con unas texturas y estructuras típicas de yacimientos de formación supergénica.

– La paragénesis de estas mineralizaciones está constituida esencialmente por Pirolusita y Manganita, minerales típicos de este tipo de yacimientos, que engloban abundante material procedente de la meteorización de las rocas encajantes (cuarzo, carbonatos, arcillas).

El manganeso removilizado por la meteorización se depositaría así en zonas deprimidas del paleorrelieve –rellenando huecos de disolución en el nivel carbonatado, o bien en zonas de importante permeabilidad secundaria –fracturas y brechas–, formando entonces mineraliza-

ciones con morfología filoniana más neta.

El ciclo geoquímico del manganeso es muy similar y afín al del hierro, lo que justifica el carácter generalmente mixto de estos depósitos, que normalmente están constituidos por óxidos de ambos metales, dominando en ocasiones el manganeso y las más de las veces el hierro.

Sobre la fuente del manganeso, se necesitaría más datos para sacar conclusiones. Sin embargo, la existencia de un vulcanismo bien establecido en los tramos inferiores de la Serie de los Cabos, ya mencionado, la relación espacial evidente de rocas volcánicas y mineralizaciones en algunos puntos (Oré, Muñás y Villanueva), así como los datos sobre elementos traza que llevan a pensar en una fuente de afinidad volcánica, permiten suponer que la removilización y concentración supergénica de dicho elemento se realiza a partir de materiales volcánicos más o menos inmediatos. Este supuesto, que parece coherente con los datos disponibles, deberá ser contrastado con los sucesivos trabajos conducentes a mejorar el conocimiento de las rocas volcánicas.

5. Conclusiones

El conjunto de mineralizaciones de manganeso en el área “Trevías-Luiña” (Zona noroccidental de Asturias) presenta unas características muy similares en cuanto a niveles a los que

están asociadas, que corresponden al Cámbrico inferior (Areniscas de la Herrería, Caliza de Vegadeo y tramos inferiores de la Serie de los Cabos), morfología de la mineralización (filones o bolsadas irregulares) y mineralogía (Piro-lusita-Manganita fundamentalmente).

Estas mineralizaciones presentan contenidos altos en Mn y Fe, con leyes variables del mineral, que pueden oscilar entre 35%Mn - 10%Fe (mineral de manganeso) y 6%Mn - 44%Fe (mineral de hierro), dentro de las zonas explotadas o investigadas.

En base a las características morfológicas, estructurales, texturales y mineralógicas que presentan se puede considerar que se trata de concentraciones de origen supergénico, formadas por el manganeso removilizado —al que acompaña el hierro en mayor o menor medida— que se introduciría en zonas de mayor permeabilidad secundaria, precipitando en forma de óxidos.

En primera aproximación, el origen del manganeso cabría relacionarlo con la presencia de materiales volcánicos diversos intercalados en los términos basales de la Serie de los Cabos, que podrían ser la fuente primaria endógena del manganeso. Esta relación sería más evidente para aquellos casos en que la presencia de rocas volcánicas inmediatas es manifiesta (Muñás, Oré, Villanueva), y más problemática en el resto.

Por último, y desde un punto de vista económico, cabe decir que la importancia de estas mineralizaciones es mínima, resultando impensable —a la luz de los datos disponibles y de la actual situación del mercado internacional— un aprovechamiento industrial de los mismos.

Agradecimiento: Damos las gracias al supervisor anónimo por sus sugerencias críticas, que se han tenido en cuenta para la redacción definitiva del presente trabajo.

BIBLIOGRAFIA

- Adaro, L. de; Junquera, G. (1916). "*Criaderos de hierro de España*". Mem. Inst. Geol. España, Tomo II (Criaderos de Asturias).
- Farber, A.; Jaritz, W (1964). "*Die geologie des westasturischen Küstengebietes zwischen San Esteban de Pravia und Ribadeo (NW Spanien)*". Geol. Jb., 81, 679-738.
- García Iglesias et al. (1985). "*Mineralizaciones de afinidad volcánica en el área de S. Martín de Oscos, Asturias (Hacia la definición de una provincia vulcano-sedimentaria en la zona astur-occidental leonesa)*". Trabajos de Geología (en prensa).
- González Castro, G. (1984). "*Estudio de mineralizaciones de Manganeso en la zona occidental de Asturias*". Proyecto Fin de Carrera. E.T.S. Minas. Oviedo. 82 p., 7 pl. (inédito).
- Julivert, M. et al. (1977). "*Mapa geológico de España, 1:50.000*". Hoja nº 12. IGME.
- Ruiz de Almodóvar, G.; Galán, E. (1984). "*Mineralizaciones de Manganeso-Hierro del Suroeste de Badajoz (Zona de Ossa Morena)*". I Congr. Esp. Geol., T. II, 643-657.
- Suarez Murias, J. (1897). "*Los criaderos de manganeso de Asturias*". Mem. Ing. Jefe Cuerpo Minas. Oviedo.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

EL "STOCK" GRANODIORÍTICO DE GARLITOS (BADAJOZ) Y LAS MINERALIZACIONES FILONIANAS ASOCIADAS

M. Alarcón (1); P. Fenoll Hach-Alí (1); E. Pascual (2); J. Rodríguez Gordillo (1)

(1) Departamento Cristalografía-Mineralogía y Departamento Investigaciones Geológicas del C.S.I.C.
Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

(2) Sección de Geología de la Rábida. Universidad de Sevilla. Palos de la Frontera (Huelva)

ABSTRACT.— Geological, petrological, geochemical and mineralogical data indicate that the Garlitos stock is a type I granodiorite, which intruded at high temperature (approximately 1000°C), during the Middle Carboniferous, according to a superficial emplacement model related with previous fractures aligned N120.

The ores are related to fractures later than the intrusion of granodiorite and are composed of copper-lead-zinc sulfides. They are epithermal to mesothermal deposits, usually related to the local granitoid rocks, but in the Garlitos area they appear to be related to non-outcropping granitic bodies, probably type S.

Key words: granodiorite, petrogenesis; hydrothermal veins, copper-lead-zinc sulfide, Badajoz, Spain.

RESUMEN.— A partir de los datos de geología, petrología, geoquímica y mineralogía se pone de manifiesto que el "stock" de Garlitos es una granodiorita tipo I, que intruyó a alta temperatura (1000°C aproximadamente), según un modelo de emplazamiento superficial relacionado con fracturas previas, de dirección N120, durante el Carbonífero medio.

Los indicios mineros encontrados están relacionados con fracturas posteriores a la intrusión de la granodiorita y están constituidos por sulfuros de cobre-plomo-cinc. Son depósitos hidrotermales de temperatura media a moderada, ligados a las rocas granitoides de la zona, si bien, en el área de Garlitos parecen estar relacionados con cuerpos graníticos, no aflorantes, de tipo S probablemente.

Palabras clave: granodiorita, petrogenesis; filones

hidrotermales sulfuros cobre-plomo-cinc, Badajoz, España.

Introducción y contexto geológico

En los alrededores de Garlitos, a unos 20 Km al NW de Almadén, se localizan una serie de indicios mineros que pueden presentar un cierto interés económico. Existen diversos estudios de esta zona realizados por Fernández Carrasco (1972), Barrera Morate (1974) y Blachere (1978), entre otros, que son de carácter fundamentalmente petrológico, pero hasta el momento no se han establecido claramente las posibles relaciones entre las rocas ígneas de la zona y las mineralizaciones metálicas encajadas en ellas. Por ello, en este trabajo se intenta completar aquellos aspectos que podrían ser de interés en la prospección y exploración de dichos indicios, basándose en nuevos datos petrológicos, químicos y de paragénesis de las metalizaciones.

El área estudiada, situada en Sierra Morena Central, pertenece a la provincia de Badajoz, junto al límite suroeste de la provincia de Ciudad Real, y forma parte de los materiales correspondientes a la Zona Centro-Ibérica según Julivert et al. (1974).

El stock granodiorítico aquí estudiado, en el que se encuentran las mineralizaciones citadas,

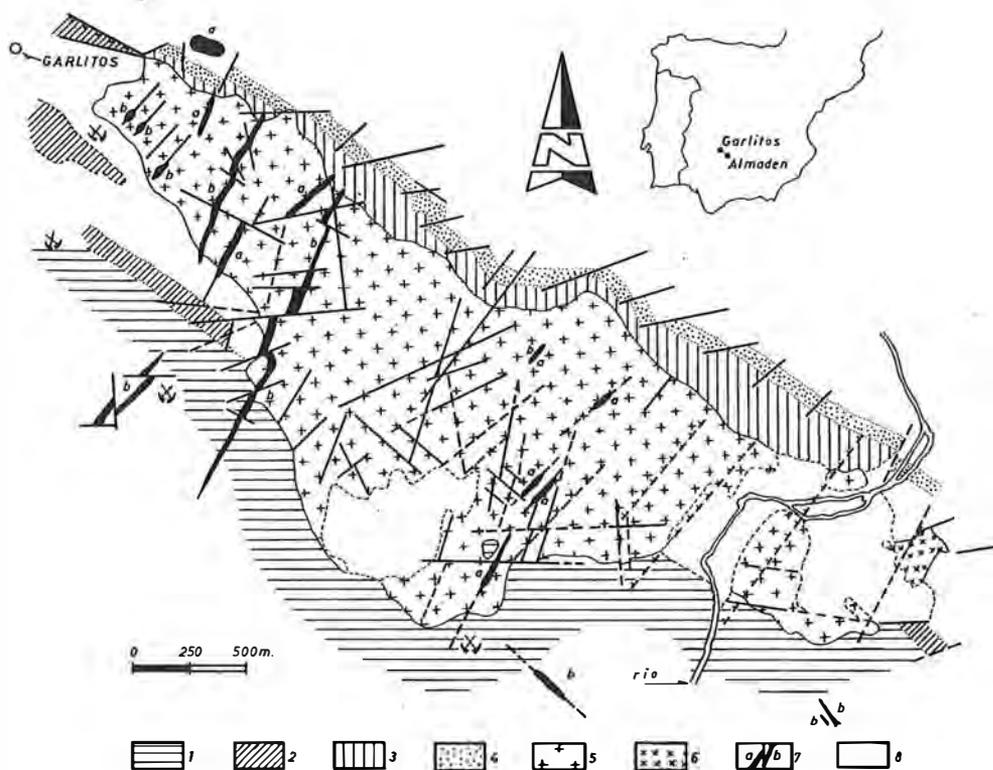


Fig. 1.- Esquema geológico de la zona de Garlitos: 1) Pizarras y grauwacas. Alcudiense (Precámbrico); 2) Cuarcitas, areniscas y pizarras (Ordovícico); 3) Alternancia de pizarras y grauwacas (Silúrico); 4) Cuarcitas (Devónico); 5) Granodiorita; 6) Cuarzodiorita; 7a) Diques de rocas ígneas; 7b) Filones hidrotermales; 8) Materiales Cuaternarios.

está localizado en las proximidades de Garlitos, en la zona Sur del sinclinorio de Almadén, en relación con materiales de edad Ordovícico a Devónico inferior, y en la zona del anticlinal de Alcudia, en relación con materiales de edad Precámbrico.

En la figura 1 se da un mapa de la zona estudiada con la cartografía esquemática de los materiales que afloran, así como la localización de las fracturas que los afectan y los diques y filones mineralizados.

En dicha zona se han podido diferenciar, en relación con la primera fase de plegamiento Hercínico, los siguientes rasgos estructurales:

a) Pliegues anticlinales y sinclinales de dirección N120E, con gran continuidad en dirección, flancos rectos y fuertes buzamientos.

b) Pliegues subsidiarios, presentes en la cuarcita del Devónico inferior, que muestran su plano axial casi normal a la dirección del eje del pliegue mayor.

c) Fallas inversas, de dirección N120E y buzamiento casi vertical. Ligados también a esta fase, pero en una etapa distensiva, aparecen a su vez fracturas de dirección N130E y buzamientos casi verticales, en las que encajan diques de composición variada.

En relación con la tectónica distensiva posterior a la segunda fase de plegamiento Hercínico, aparecen una serie de fracturas, que cortan al stock granodiorítico, de dirección N20-40E y buzamientos de 70-80° W, ocupadas en su mayor parte por diques de distinta naturaleza, fracturas de dirección N80E y buzamientos casi verticales que cortan y desplazan a las anteriores y otras más tardías de orientaciones N50E y N130E.

Petrología

La zona de Garlitos, como se observa en la figura 1, presenta a grandes rasgos dos grupos

de rocas ígneas: granitoides y subvolcánicas. Las rocas granitoides están formadas por una amplia variedad de tipos petrográficos y se encuentran en mayor extensión, mientras que las subvolcánicas son mucho más escasas. En relación con las primeras se han podido distinguir los siguientes tipos:

Granodioritas. Son las rocas más abundantes en la zona estudiada. Muestran textura granuda, de grano fino (1-3 mm) y están constituidas por plagioclasa zonada, feldespato potásico, biotita, cuarzo y ortopiroxeno en cantidades variables pero presente en casi todas las muestras estudiadas. La secuencia de cristalización se esquematiza en la figura 2. Como minerales accesorios aparecen circón, apatito y menas metálicas. La turmalina se la encuentra en venillas, como accesorio en forma de granos dispersos en la roca, y también como mineral secundario junto con epidota y filosilicatos que proceden de la alteración de feldespatos.

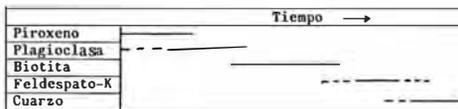


Fig. 2. Secuencia de cristalización de los minerales mayoritarios de la granodiorita de Garlitos

A escala macroscópica se trata de una roca esencialmente homogénea, cuyas heterogeneidades de detalle han sido estudiadas, previo muestreo sistemático, mediante análisis modal y análisis químico. A escala del afloramiento se puede distinguir una zona de grano más fino que constituye una facies de borde, caracterizada por su estructura fluidal y textura porfídica, con gran cantidad de enclaves metamórficos (de contacto), y una composición mineralógica idéntica a la de la granodiorita. Los fenocristales de esta facies de borde son ortopiroxenos que muestran aureolas de reacción a biotita del mismo modo que ocurre en la facies granodiorítica s.s., aunque el hecho es más conspicuo en las facies de borde.

Otro rasgo de interés de la granodiorita, más claro en la facies de borde, es la presencia de cavidades miarolíticas, constituidas por turmalina, carbonatos y a veces epidota, lo que sugiere un bajo contenido en volátiles, puesto que la saturación de esos componentes se produce a baja presión (Fig. 3).

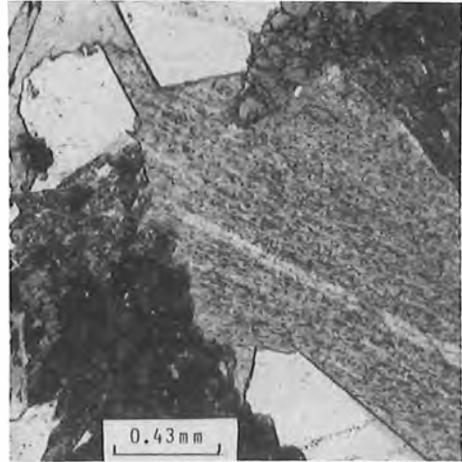


Fig. 3. Microfotografía de cavidad miarolítica: intercrecimiento de carbonatos y turmalina

La granodiorita contiene también un cierto número de enclaves, más abundantes en la facies de borde. La mayor parte de ellos son bloques de hasta 15 cm de diámetro y están constituidos por andalucita, biotita, mica incolora, plagioclasa y anfíbol de la serie de la actinolita. Su textura, en la que se conserva una foliación, y su asociación mineral, permiten relacionarlos con las rocas encajantes. No obstante, algunos de estos enclaves contienen plagioclasa, ortopiroxeno, hercinita y cordierita, y sus bordes de contacto con la granodiorita que los engloban son de reacción, en contraste con los citados anteriormente. Es posible que en este caso estos enclaves reflejen las condiciones existentes en la zona de generación magmática.

Cuarzodioritas. Se trata de un pequeño stock que aflora en una extensión de unas siete hectáreas, en el extremo SE del stock granodiorítico. Son rocas de carácter porfídico, con tamaño de grano de 5-7 mm para los fenocristales y del orden de 1 mm para la matriz. Están constituidas por ortopiroxeno (ferrohiperstena), biotita, plagioclasa zonada (An_{60-40}) y cuarzo. Las relaciones de reacción entre el ortopiroxeno y la biotita son iguales a las descritas en las granodioritas (Fig. 4). Además, los fenocristales son exclusivamente de ortopiroxeno y plagioclasa, lo que sugiere una estrecha relación con la granodiorita y su secuencia de cristalización. Es de interés también destacar que la relación con términos más básicos es un carácter propio de las asociaciones graníticas de tipo I (Chappel y

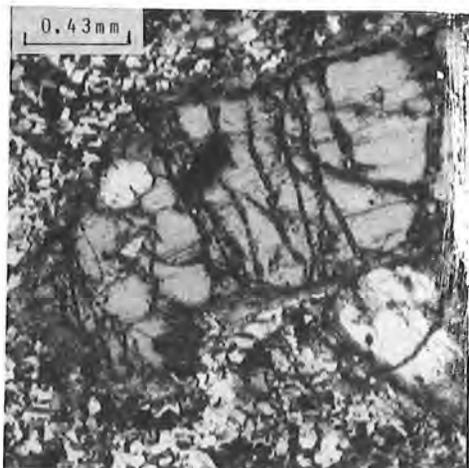


Fig. 4. Textura porfídica de la cuarzodiorita: cristales de ortopiroxeno con bordes alterados a biotita



Fig. 5. Zona de fractura greisenizada con turmalina abundante

White, 1974; Pitcher, 1982).

Rocas filonianas asociadas. En el interior del stock granodiorítico se encuentran numerosos cuerpos filonianos de composición no granítica s.s. que corresponden a los siguientes tipos:

- Rocas aplíticas, con textura microgranuda, compuestas por cuarzo, feldespato potásico, albita ($An_{0.5}$), biotita y turmalina; se localizan en fracturas dentro de la granodiorita y suelen presentar filoncillos de cuarzo que cortan a dichas facies aplíticas.

- Rocas pegmatoides que aparecen en forma de filones muy estrechos y cortos, exclusivamente en la facies de borde al NE del stock granodiorítico. Están compuestas por intercrecimientos gráficos de cuarzo y feldespato alcalino, siendo apreciable la proporción de biotita y turmalina hacia el centro del filón.

- Greisen, que se encuentran en todo el stock granodiorítico, asociados a numerosas zonas de fractura (Fig. 5). Cuando alcanzan mayor volumen la roca granotoidea parece una brecha con matriz de color gris oscuro debido a la abundancia de turmalina. Están constituidos por cuarzo xenomorfo, que conserva rasgos texturales de feldespatos, turmalina muy abundante, a veces incolora y otras zonada con pleocroismo verde-azulado, plagioclasa fuertemente sericitizada y biotita totalmente cloritizada.

Existen además venas de cuarzo con turmalina que afloran con direcciones N20 y N50 que presentan relaciones genéticas con dichos greisen:

Diques ígneos asociados. Existen tres tipos fundamentalmente:

- Diques con fenocristales de piroxenos y composición cuarzo-andesítica. Afloran a 1 Km al SE del stock granodiorítico, con dirección 135 E y 3 m de potencia. Constan de biotita, plagioclasa, ortopiroxeno, apatito, circón y cuarzo. Sus relaciones con las facies granodioríticas no son claras, pero composicionalmente se podrían relacionar, sin esfuerzo, con rocas plutónicas semejantes a las cuarzodioritas.

- Diques con fenocristales de piroxeno y composición riódacítica. Afloran al S del stock granodiorítico, con dirección 120 E, potencia de 4 m y corrida visible de unos 250 m. Su asociación mineral es semejante a la de los anteriores, pero con feldespato potásico en la matriz y mayor abundancia modal de plagioclasa y cuarzo. También se pueden relacionar, sin problemas, con la composición habitual de la granodiorita.

- Porfidos dacíticos, que afloran en diques de direcciones N35/80W, con potencias máximas de 4 m y longitud máxima de 1500 m. Contienen fenocristales de cuarzo, plagioclasa y biotita, con matriz microgranuda, suelen presentar micas incoloras como producto de alteración. Al contrario de los dos tipos anteriores, no parece fácil su comparación con las rocas plutónicas descritas. Son, además, los únicos diques que cortan el stock granodiorítico en la zona NW de la Fig. 1.

Rocas ígneas subvolcánicas. Aparecen dos grupos diferenciados, sin ninguna relación genética con las rocas granitoides:

- Diques de basalto, encajados en la granodiorita, con dirección N35/85NW constituidos por plagioclasa y pseudomorfos de minerales

máficos, entre ellos olivino.

- Sills de composición camptonítica, con anfíbol kaersutítico, pseudomorfos de olivino, biotita, apatito y plagioclasa intersticial.

Metamorfismo de contacto. La granodiorita de Garlitos está rodeada al S-SE por pizarras y grauvacas de la serie Alcudiense, mientras que el resto está en contacto con pizarras, grauvacas y cuarcitas de edad Ordovícico inferior - Silúrico superior. Ocasionalmente corta también a pizarras y a diques de carácter básico. En general, produce una aureola de contacto estrecha, lo cual explica el hecho de que en trabajos anteriores (Fernández Carrasco, 1972) se le asignara un grado de metamorfismo bajo. Sin embargo, aparte de la recrystalización producida en las rocas cuarcíticas, sin transformaciones minerales importantes, se han encontrado, en las zonas de contacto con los diques de carácter básico, asociaciones de hiperstena-diópsido-anfíbol marrón (kaersutita?)-plagioclasa-biotita-mica blanca-menas opacas. En las zonas de contacto con las pizarras y grauvacas se ha encontrado la asociación diópsido-hiperstena-anfíbol-plagioclasa-cuarzo-biotita-seudomorfos de cordierita.

En conjunto, tal como pone de manifiesto Miyashiro (1973), hay una convergencia entre las asociaciones encontradas y las que corresponderían a ciertas facies de granulita. Barrera Morate (1974), basándose en esto, interpreta la generación de las rocas ígneas en relación con ese metamorfismo granulítico. No obstante, la ausencia de ortoanfíbol y de texturas migmatíticas excluyen esa posibilidad (Winkler, 1976). Las texturas de las rocas de contacto de la granodiorita no son granulíticas (Fig. 6).

Por tanto, y de acuerdo con las paragénesis encontradas, las rocas metamórficas de contacto podrían haber alcanzado una temperatura mínima próxima a los 700°C a una presión máxima de 1 Kb, en condiciones propias de las facies de corneanas piroxénicas (Winkler, 1976).

Mineralizaciones

Las manifestaciones metalogénicas de la zona de Garlitos se presentan invariablemente en fracturas, lo cual les confiere una morfología filoniana. Aparecen, generalmente, como filones arrosariados de dirección variable y buzamientos verticales o subverticales, con estruc-

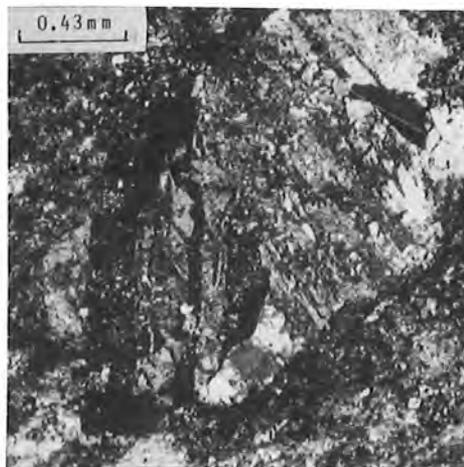


Fig. 6. Ortopiroxeno y clinopiroxeno pseudomórficos de olivino en rocas de la aureola de contacto del stock granodiorítico.

tura brechoide. Dichas fracturas están encajadas tanto en las rocas sedimentarias como en las rocas ígneas existentes en la zona.

En las rocas sedimentarias la mineralización se presenta cortando a las rocas independientemente de su edad y naturaleza, sin que la litología de la roca encajante presente relación visible con la mineralización, y ocupando los huecos producidos por las distintas etapas de fracturación post F-2, preferentemente las de dirección N80E.

En las rocas ígneas presentes en la zona, las mineralizaciones están más relacionadas con la granodiorita y los diques de cuarzo andesíticos que han sufrido una fracturación posterior. La dirección preferente de estas fracturas, que en la mayoría de las veces son consideradas únicamente como pequeños indicios dentro de la granodiorita, suele ser N35E.

La mineralogía de estas metalizaciones es bastante homogénea, aunque varían las proporciones de las fases que componen las paragénesis, llegando en algunos casos a desaparecer alguna de ellas, como ocurre con la esfalerita dentro del stock granodiorítico.

En la Fig. 7 se da la secuencia paragenética de las fases encontradas, deducida a partir de sus relaciones texturales, así como de sus características individuales (Fig. 8).

De acuerdo con los trabajos de Barton y Skinner (1967), y basándose en la asociación arsenopirita+pirita encontrada y la ausencia de

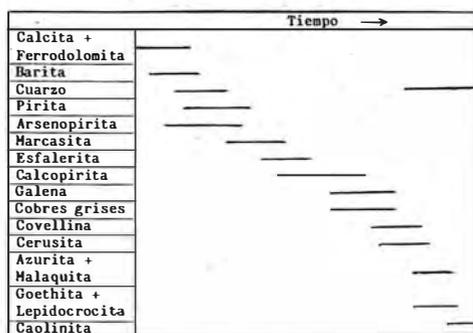


Fig. 7. Secuencia de cristalización paragenética de las metalizaciones hidrotermales

pirrotina, se ha deducido que la posible temperatura máxima de formación de estas mineralizaciones sería de unos 500°C a 1 Kbar de presión.

Por otra parte, el porcentaje de SFe existente en la esfalerita, determinado por DRX y análisis químico, del orden del 18%, el hecho de que dicha esfalerita aparece siempre asociada con pirita y la ausencia de pirrotina, han permitido estimar la temperatura mínima de formación por encima de los 250°C (Scott y Kissin, 1973).

Por tanto cabe deducir que los filones mine-

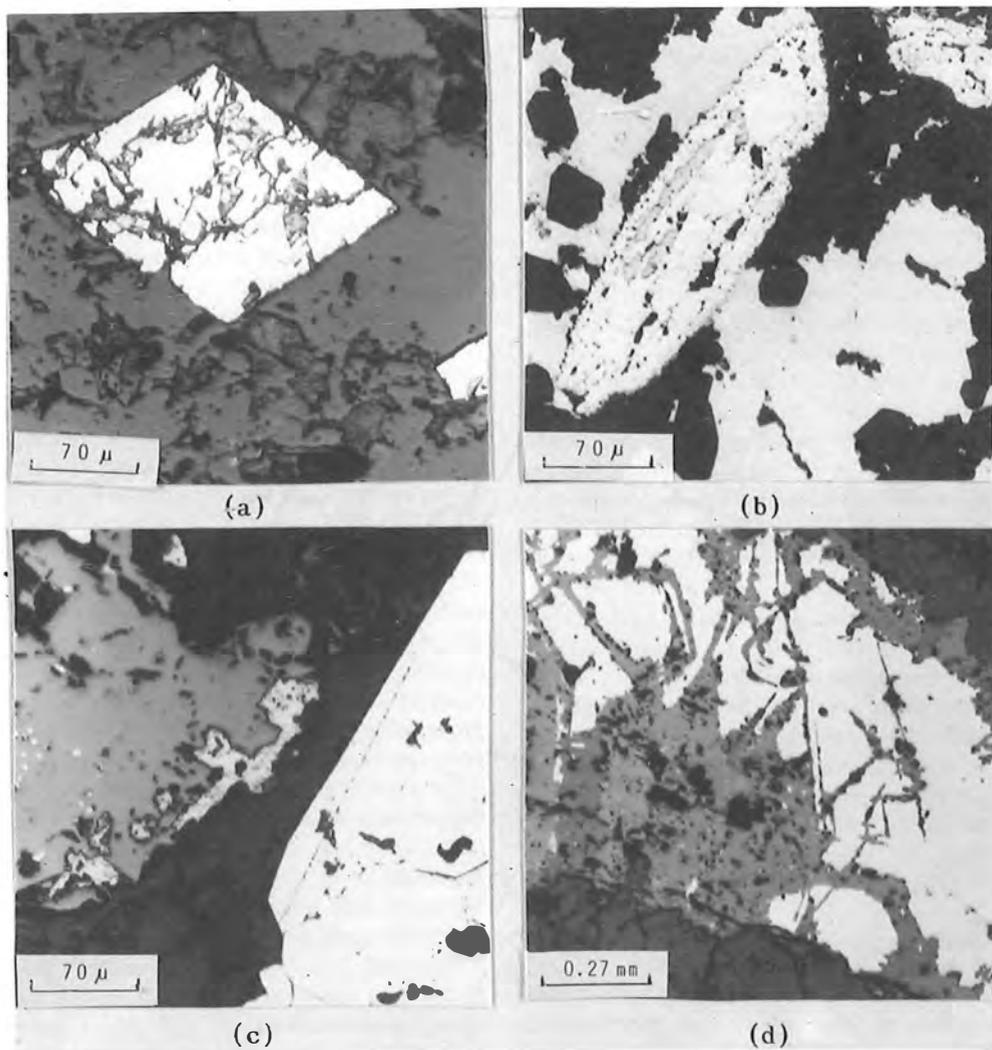


Fig. 8. a) Cristal idiomorfo de arsenopirita. b) Cristal xenomorfo de marcasita junto con intercrecimiento de galena y cuarzo. c) Pirita corroída por cuarzo junto con esfalerita xenomorfa, que presenta pequeñas inclusiones de calcopirita. d) Galena rellenando fracturas en cuarzo y reemplazada por cerusita.

realizados de la zona de Garlitos corresponderían a las manifestaciones hidrotermales tardías inherentes a la cristalización magmática de las rocas granitoides existentes en la zona y podrían clasificarse como mesotermales a epitermales.

Geoquímica

Con objeto de establecer la posible zonación del stock granodiorítico, se han analizado una

serie de muestras mediante absorción atómica. En la Tabla 1 se recogen los datos correspondientes a dichos análisis y en la Tabla 2 se dan los resultados de la composición normativa CIPW con objeto de clasificar los granitoides según los parámetros de Chappel y White (1974).

En la Fig. 9 se han representado los datos de la composición normativa CIPW y del análisis modal de dichas muestras en el diagrama QAP

Tabla 1
Análisis químico de muestras del stock granodiorítico de Garlitos y filones adyacentes.
GA-47 granito greisenizado, MA-127 roca filoniana riódacítica. Ma-120 dique dacítico.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	H ₂ O
MA-16	63.57	16.26	0.29	3.78	2.73	0.07	2.24	3.71	3.54	0.55	1.75
MA-34	64.94	15.70	1.00	2.60	2.35	0.06	2.94	2.27	3.75	0.56	1.68
MA-112	70.01	13.60	1.31	2.77	2.36	0.06	1.33	2.27	2.73	0.58	1.70
*MA-127	64.43	15.77	1.33	2.87	2.68	0.07	2.58	2.58	3.91	0.61	1.90
MA-38	68.48	14.79	0.70	2.61	2.05	0.05	2.48	1.97	3.73	0.56	1.30
GA-51	66.89	15.96	1.00	3.22	2.42	0.06	2.75	3.32	3.90	0.50	1.51
MA-22	64.10	16.26	1.17	2.60	2.48	0.07	2.96	2.39	3.97	0.56	1.56
MA-20	65.32	16.22	1.69	3.05	2.87	0.07	2.93	2.77	3.71	0.23	1.53
MA-133	64.20	15.35	0.81	3.55	3.80	0.06	3.73	3.42	2.79	0.31	0.50
GA-90	63.06	16.57	0.96	4.37	2.44	0.02	2.23	4.03	4.02	0.32	2.42
GA-01	67.58	15.23	0.35	2.71	2.05	0.04	1.90	2.41	4.45	0.19	2.12
MA-81	62.62	16.20	1.08	2.93	2.70	0.08	2.95	3.82	3.89	0.26	1.95
*GA-47	70.09	16.13	1.88	1.26	2.45	0.08	0.68	2.44	0.83	0.52	1.93
GA-91	67.37	14.79	0.82	2.77	1.96	0.04	2.34	2.99	3.94	0.47	1.27
MA-25	66.43	15.55	0.72	3.15	2.66	0.07	2.93	3.15	3.82	0.56	1.51
MA-89	65.07	15.51	1.11	2.34	2.54	0.07	2.74	3.11	3.65	0.44	2.18
MA-44	62.88	15.28	0.80	2.24	2.19	0.06	2.57	4.04	4.11	0.25	3.63
MA-79	63.93	15.05	0.53	3.03	2.84	0.05	2.38	2.31	4.25	0.44	2.24
GA-33	64.31	16.18	0.67	2.43	2.12	0.06	2.46	3.79	3.82	0.45	2.13
*MA-120	64.86	15.98	1.08	2.32	2.23	0.05	0.78	4.15	4.13	0.52	2.12
MA-2	63.01	16.21	1.41	2.49	2.48	0.05	2.93	3.85	3.75	0.55	1.80
MA-10	68.10	14.78	1.15	2.43	2.15	0.05	2.03	3.55	4.53	0.45	1.43
MA-108	65.55	16.20	1.02	2.41	2.19	0.06	1.80	3.91	3.78	0.66	1.50
GA-93	63.40	16.64	0.74	3.86	3.58	0.06	2.94	3.64	3.32	0.65	1.75
GA-119	62.61	17.64	1.13	3.14	3.37	0.07	2.77	3.72	3.25	0.61	0.90
GA-89	66.00	16.40	0.84	2.08	1.58	0.04	1.30	3.72	3.88	0.50	2.17
GA-70	61.39	16.27	1.34	3.33	3.35	0.06	2.75	3.82	3.26	0.51	2.49
MA-8	63.94	16.14	0.82	3.25	2.25	0.05	1.86	3.84	3.66	0.43	1.96
MA-145	62.63	17.74	1.15	2.08	1.60	0.05	1.31	4.01	3.97	0.38	0.98
MA-101	64.50	16.25	0.98	2.43	2.17	0.05	1.78	3.96	3.73	0.30	2.26
MA-109	64.96	15.22	0.88	2.15	2.95	0.05	2.42	4.59	2.36	0.50	2.55
MA-71	68.14	14.37	0.61	1.88	1.41	0.05	1.17	3.80	4.17	0.39	2.45
MA-84	68.31	11.87	0.42	2.42	2.08	0.04	1.76	2.00	3.17	0.37	2.68
MA-26	69.21	14.09	0.64	2.62	2.16	0.05	2.61	2.05	2.33	0.37	2.05
GA-37	64.57	15.22	0.85	2.88	2.28	0.09	2.56	2.19	3.75	0.53	3.02
MA-146	65.91	16.18	0.57	3.85	2.86	0.05	2.01	2.75	4.48	0.50	1.66

de Streckeisen (1976). Las discrepancias entre ambos diagramas se debe, entre otras razones que se discutirán más adelante, a que la norma CIPW no se aproxima mucho a la moda de las rocas ígneas.

Por otra parte, los diagramas de correlación binaria de Harker (1909) no ofrecen buenos resultados, a excepción de la pareja $Al_2O_3 - SiO_2$, aunque sorprende su fuerte pendiente negativa (Fig. 10a). Sin embargo, utilizando los

diagramas de Miyashiro (1974) se obtienen mejores resultados (Fig. 10b), lo que permite clasificar claramente a la granodiorita dentro del grupo de las rocas calcoalcalinas.

Otros datos de interés deducidos de los análisis químicos son el alto contenido en MgO, en hiperstena normativa y en corindón normativo. Los dos primeros son respectivamente congruentes con una alta temperatura de formación (White y Chappel, 1977) y la presencia de

Tabla 2
Norma C₁P.W. (Hutchinson, 1974),
correspondiente a las composiciones químicas de la Tabla 1

Muestra	Q	OR	AB	AN	HY	MT	IL	C	I
MA-16	16.94	20.92	31.39	11.11	12.59	0.42	1.04	2.25	
MA-34	26.10	22.16	19.21	14.58	9.11	1.04	1.06	2.56	
MA-112	38.42	16.13	19.21	6.60	9.33	1.18	1.10	4.49	
MA-127	23.31	23.10	21.83	12.80	10.24	1.22	1.16	2.60	
MA-38	32.87	22.04	16.67	12.30	8.43	0.96	1.06	3.00	
GA-51	26.97	23.05	19.63	13.64	10.42	1.22	0.95	2.92	
MA-22	23.50	23.46	20.22	14.68	9.40	1.09	1.06	2.65	
MA-20	25.10	22.63	20.39	15.08	8.73	1.12	0.47	2.53	
MA-133	17.59	16.49	28.94	18.29	14.72	1.17	0.59		0.77
GA-90	12.77	23.75	34.10	11.06	12.78	1.39	0.61	1.53	
GA-01	27.42	26.30	20.39	9.43	9.48	0.51	0.36	2.99	
MA-81	13.22	22.99	32.32	14.63	11.01	1.16	0.49	0.34	
GA-47	47.19	4.90	20.65	3.37	7.04	0.91	0.99	9.98	
GA-91	25.27	23.28	25.30	11.61	8.60	1.04	0.89	1.35	
MA-25	21.31	22.57	26.65	14.54	10.89	1.04	1.06	0.91	
MA-89	21.99	21.57	26.31	13.59	9.33	1.00	0.84	1.46	
MA-44	13.72	24.29	34.18	11.42	8.13	0.88	0.47		1.08
MA-79	22.90	25.11	19.55	11.81	11.47	0.77	0.84	2.32	
GA-33	17.76	22.57	32.07	12.20	8.49	0.90	0.85	1.34	
MA-120	18.63	24.40	35.11	3.87	8.39	0.99	0.99	3.26	
MA-2	14.91	22.16	32.58	14.54	9.20	1.13	1.04	0.49	
MA-10	21.14	26.77	30.04	10.07	8.48	1.04	0.85	0.35	
MA-108	19.51	22.34	33.08	8.93	9.21	0.99	0.11	2.40	
MA-93	14.98	19.62	30.80	14.58	15.31	1.07	0.09	1.71	
GA-119	15.73	19.20	31.48	13.74	12.45	1.24	1.16	2.97	
GA-89	23.23	22.93	31.48	6.45	6.45	0.85	0.95	3.72	
GA-70	13.76	19.26	32.32	13.64	12.84	1.35	0.97	1.46	
MA-8	18.17	21.63	32.49	9.23	10.19	1.18	0.82	2.48	
MA-145	17.71	23.46	33.93	6.50	6.64	0.94	0.72	4.46	
MA-101	18.60	22.04	33.51	8.83	8.81	0.99	0.57	2.46	
MA-109	18.46	13.95	38.84	12.01	9.97	0.88	0.95	0.71	
MA-71	24.38	24.64	32.15	5.80	5.91	0.72	0.74	1.48	
MA-84	36.09	18.73	16.92	8.73	8.67	0.61	0.70	1.95	
MA-26	37.89	13.77	17.35	12.95	9.05	0.93	0.70	3.45	
GA-37	26.87	22.16	18.53	12.70	9.47	1.08	1.01	2.90	
MA-146	21.57	26.47	23.27	9.97	12.90	0.83	0.95	3.15	

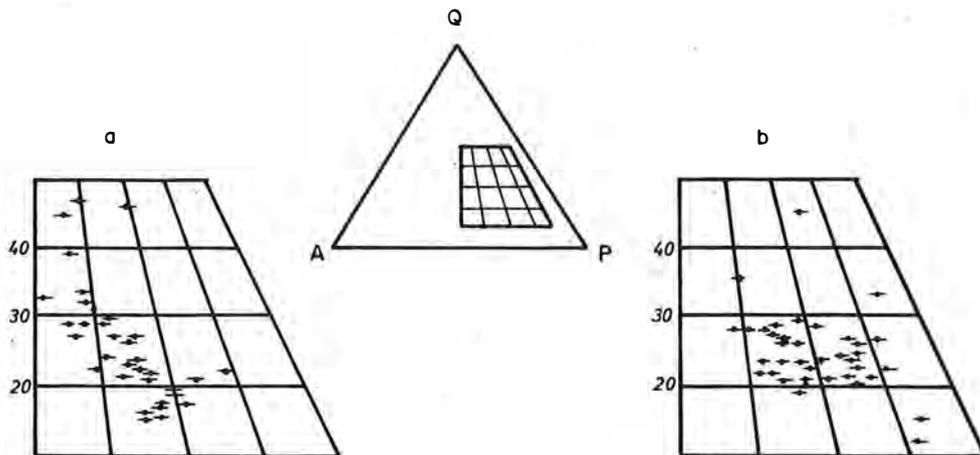


Fig. 9. Localización de las muestras del stock granodiorítico de Garlitos en el diagrama de Strekeison (1976), según (a) su composición normativa y (b) composición modal.

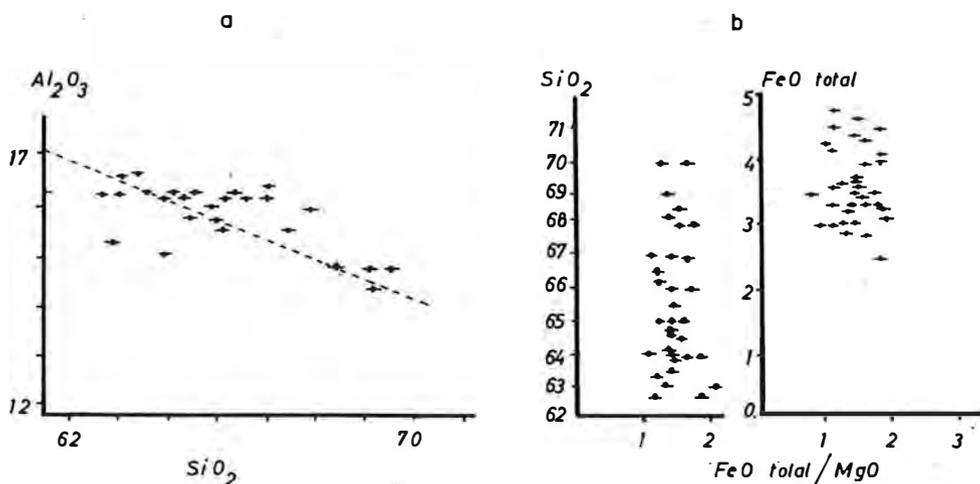
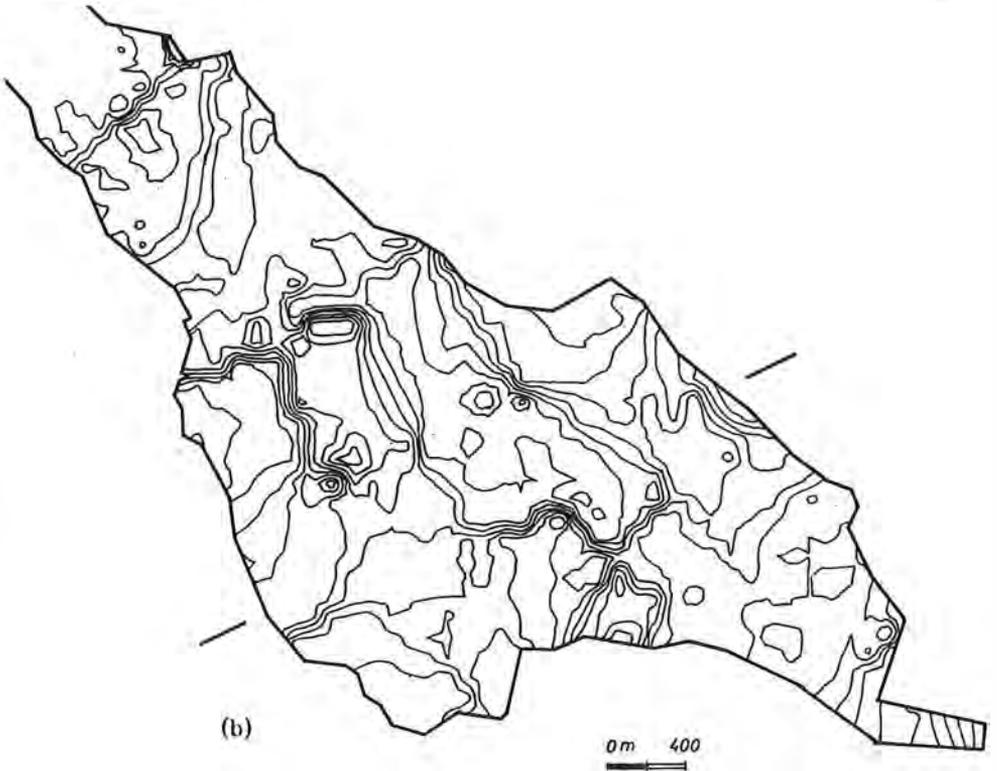
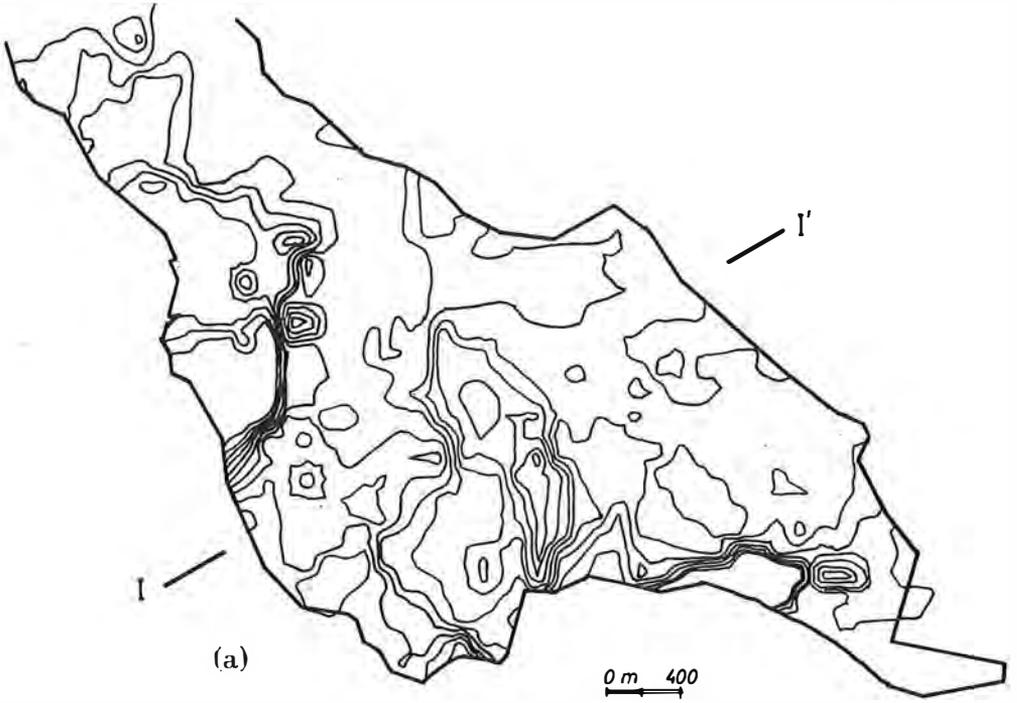


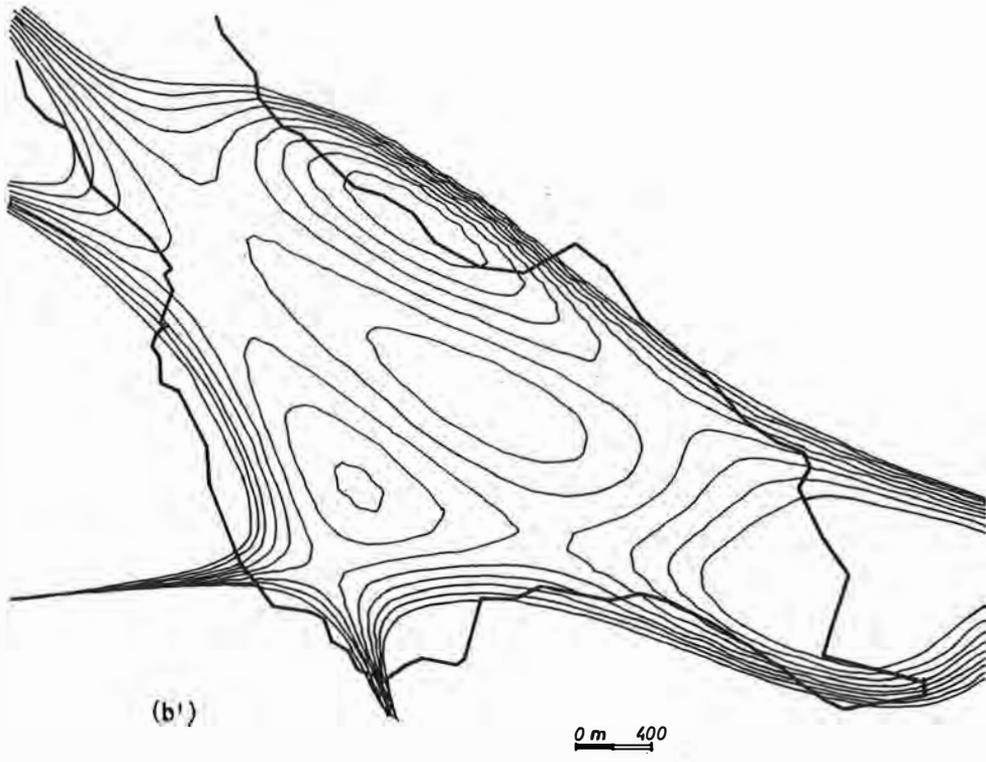
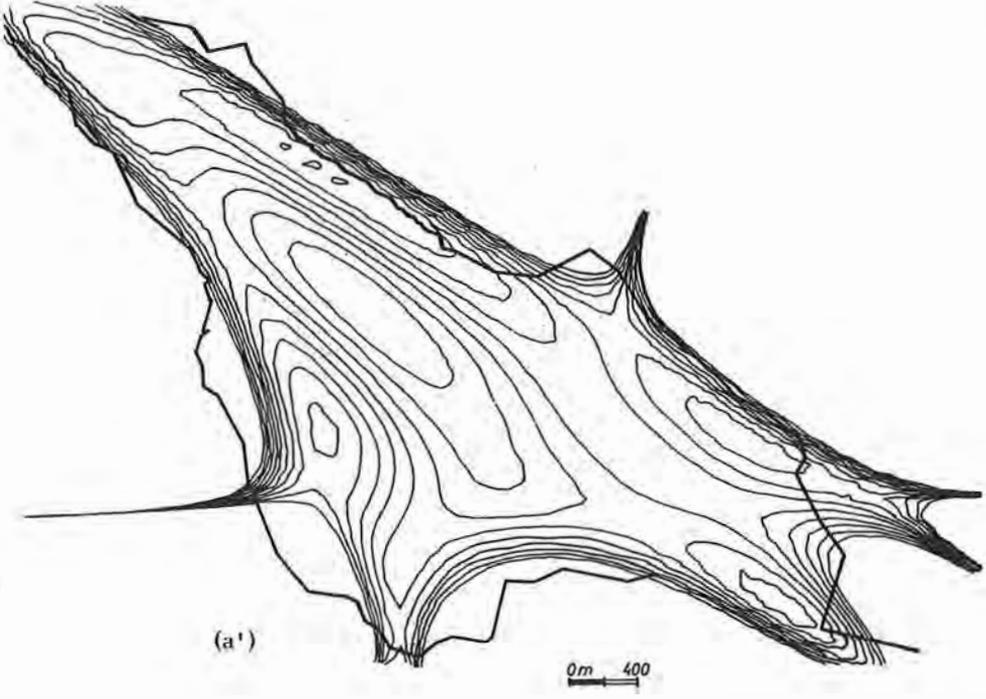
Fig. 10. Diagramas de correlación para las muestras del stock granodiorítico de Garlitos según (a) Harker (1909) y (b) Miyashiro (1974).

piroxenos en cantidades variables en la totalidad de las muestras estudiadas, mientras que el alto contenido en corindón normativo no se explica ni por la existencia de minerales peraluminicos (mica blanca, silicatos de aluminio, etc.) ni por el grado de alteración de las muestras. Es muy probable que ello se deba a la presencia de minerales secundarios, sobre todo turmalina, como lo sugiere el hecho de que los valores máximos de corindón normativo se corresponden con granitos fuertemente greisinizados (muestra GA-47 de la Tabla 2). La tur-

malización, en el caso de las turmalinas ricas en aluminio (recuérdese el color de las turmalinas de los greisen) sería además responsable de la dispersión de elementos químicos en los diagramas de Harker y de la correlación negativa de la pareja $Al_2O_3 - SiO_2$, única claramente observada.

Por último, a partir de los datos petrográficos de contaje de puntos (análisis modal) y de los análisis químicos de la granodiorita, se han elaborado mapas de distribución y de análisis estadístico de tendencias para el cuarzo, plagiocla-





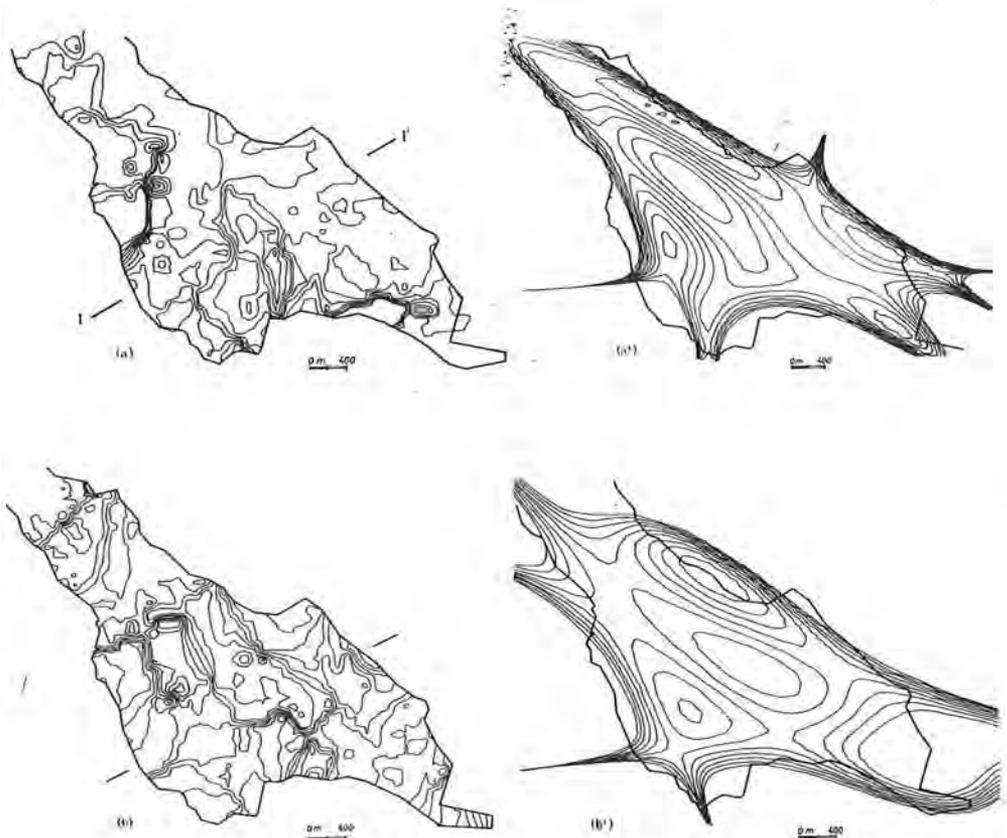


Fig. 11. Mapas de: (a) zonación modal del stock respecto al cuarzo; (b) zonación respecto a la sílice; (a') análisis de tendencias de los valores modales respecto al cuarzo; (b') análisis de tendencias respecto a la sílice.

sa, feldespato potásico y biotita, así como para la SiO_2 , Na_2O , K_2O , MgO y CaO . En la Fig. 11 se esquematizan dichos mapas para el caso de la sílice y el cuarzo, y en la Fig. 12 se puede observar la variación de distribución del cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico y biotita según la dirección NE-SW. En ambas figuras se pone de manifiesto la evidencia de pulsos magmáticos sucesivos, correspondientes a una zona central de carácter más ácido y otra más básica que rodea a la anterior. Se observa, además, que las dos zonas tienen una distribución alargada en la dirección de la máxima elongación del stock granodiorítico, así como el hecho de que la geometría actual de la zonación puede estar complicada por la existencia de otros cuerpos magmáticos no aflorantes en la región estudiada, como se verá más adelante.

Consideraciones finales y discusión

De todo lo anteriormente expuesto se pueden constatar los siguientes hechos:

- La presencia de cavidades miarolíticas y la existencia de bordes enfriados, así como la escasez de agua en la roca granítica (inferior al 6%) corroborada por la ausencia casi total de pegmatitas, junto con el alto contenido en MgO , la secuencia de cristalización observada y el metamorfismo de contacto, parecen indicar que la intrusión del stock granodiorítico tuvo lugar a escasa profundidad y a elevada temperatura.

- Se observa la existencia de una estrecha relación entre la cuarzodiorita y la granodiorita, mientras que no existe una clara relación entre los diques ígneos y la granodiorita, ni

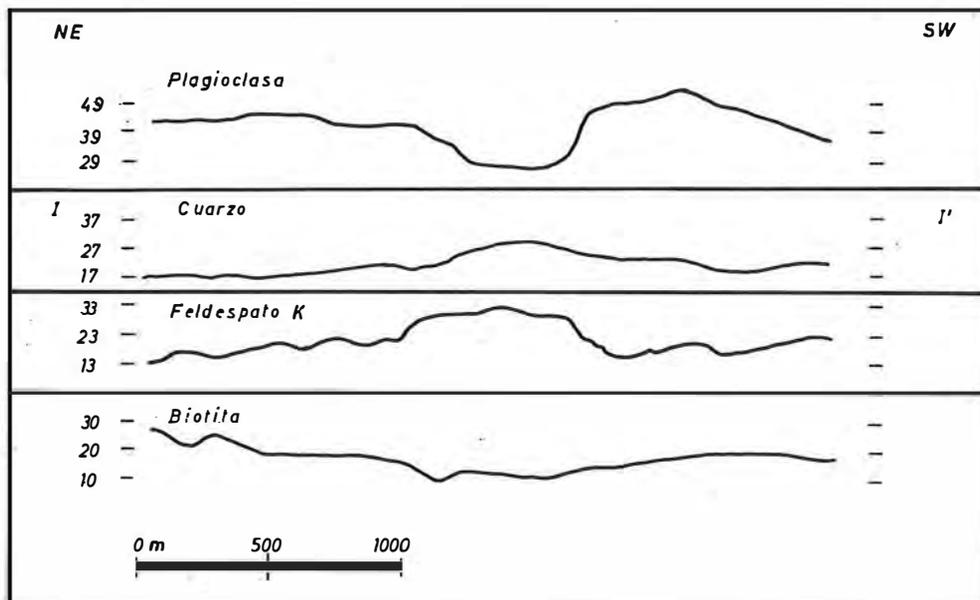


Fig. 12. Variación del porcentaje de minerales modales deducidas de los mapas de zonación según la dirección NE-SW en la zona de mayor extensión del stock granodiorítico (I-I' de la Fig. 11).

tampoco parecen encajar los greisen con el cuerpo intrusivo pobre en agua.

— Por otra parte la dispersión de los diagramas de Harker y el alto contenido en corindón normativo no corresponden a los caracteres generales de una granodiorita sino más bien a los de granitos de tipo S (Chappel y White, 1974; Pitcher, 1982), ya que la granodiorita debe corresponder al tipo I, al menos por los siguientes caracteres: asociación con diorita (gabros?) y predominio de biotita y magnetita. En el mismo sentido que el corindón normativo, también es discordante el parámetro $Al/(Na+K)$.

— La explicación del carácter errático de ciertas correlaciones de elementos y la presencia de enclaves han sido interpretadas por algunos autores (Fernández Carrasco, 1972; Barrera Morate, 1974) como fenómenos de asimilación. Sin embargo, de los resultados obtenidos en el presente trabajo se ha observado que existen máximos de abundancia de cuarzo que no están relacionados con la situación de antiguos niveles de cuarcita de la serie y que la distribución de ortopiroxeno y/o sus pseudomorfos es homogénea en toda la granodiorita, no estando, por tanto, relacionada su concentración máxima con la aparición de los diques básicos existentes en la granodiorita. Además, los diques dacíti-

cos que también contienen enclaves ricos en ortopiroxeno, están constituidos sistemáticamente por fenocristales precoces, fáciles de distinguir de los piroxenos de las corneanas, por lo que la asimilación de rocas básicas y/o corneanas tampoco parece lógica.

En nuestra opinión, las variaciones mineralógicas y químicas, junto con el resto de los datos petrográficos, admiten una explicación única basada en la existencia de un cuerpo granítico no aflorante con caracteres de granito tipo S, lo cual explicaría conjuntamente:

La existencia de abundantes zonas enriquecidas en volátiles (greisen, etc.) en una granodiorita de bajo contenido en agua.

La presencia de diques con secuencias de cristalización claramente diferenciadas de la granodiorita.

La dispersión de los diagramas químicos de variación de Harker, salvo para la Al_2O_3 , como consecuencia de una turmalinización generalizada, y la correlación negativa de ésta puesto que la turmalina es, posiblemente, muy rica en Al_2O_3 .

Las anomalías de los parámetros $Al/(Na+K)$ y corindón normativo.

Conclusiones

El stock granodiorítico de Garlitos no se ha

formado in situ, y presenta, a gran escala, un alargamiento subparalelo a las estructuras hercínicas dominantes. El tipo de emplazamiento es permisivo y pasivo, estando favorecido por la existencia de una fractura preexistente de dirección N120E.

Las rocas encajantes no presentan influencia de la acción mecánica producida por la intrusión granítica, pues los contactos son netos sin fenómenos de cataclasis y los xenolitos de la roca de caja existentes en el granito son escasos y angulosos con aureolas de reacción leves o inexistentes.

Las condiciones del emplazamiento, deducidas de los datos suministrados por las paragénesis del metamorfismo de contacto producido por la intrusión granítica, serían, para la zona de contacto, del orden de 1Kbar de presión y unos 700°C, mientras que la temperatura de la roca granítica en el momento de su emplazamiento sería del orden de 1050°C según Winkler (1976) o algo superior, del orden de 1170°C según Cox et al. (1979).

La alta temperatura «liquidus» para las rocas granodioríticas del stock de Garlitos indica (Maale y Wyllie, 1975) que la roca granítica no pudo cristalizar a partir de un magma completamente líquido, generado por anatexia cortical. Parece más lógico pensar, de acuerdo con sus parámetros geoquímicos, que se haya generado en niveles profundos de la corteza, a partir de una fuente ígnea y posiblemente con la influencia de fundidos provenientes del manto superior.

Se pone de manifiesto que, aparte de la existencia o no de una zonación composicional de las rocas graníticas, transversal a la estructura de la cadena hercínica, existe una probable superposición, en el mismo espacio, de magmas graníticos de fuente y evolución distinta. La habitual relación de granitos prealuminicos del tipo S con dos micas y mineralizaciones de Sn-W ligadas a albitas y/o greisen que existen a escala regional (Corretgé, 1983) y mundial (Pitcher, 1982), sugiere que los magmas responsables de la formación de greisen en las fracturas del área estudiada no pueden ser del tipo I asignado al stock granodiorítico que aflora. El contenido en H₂O de este, muy inferior al usual en asociación con greisen, apunta en el mismo sentido.

Por último, los filones metalizados encontrados en la zona de Garlitos son manifestaciones hidrotermales tardías, propias del proceso de cristalización magmática de las rocas granitoideas, con temperaturas de formación comprendidas entre los 500°C y 250°C.

Agradecimientos

A Minas de Almadén y Arrayanes S. A. por todas las facilidades y ayudas obtenidas en la realización de este trabajo, así como el permiso para la publicación de estos datos. Asimismo, los autores agradecen las sugerencias y supervisión de este manuscrito a la Prof. Dr. M. Muñoz.

BIBLIOGRAFIA

- Barrera Morate, J. L. (1974). *El stock granodiorítico con hiperstena de Garlitos y el problema charnoquítico*. Bol. Geol. Min. 85-86, 718-724.
- Barton, P. B.; Skinner, B. J. (1967). *Sulfide mineral stabilities*. In H. L. Barnes. Ed., "Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. Holt, Rinehart and Winston Inc. New York. p. 236-333.
- Blachere, H. (1978). *Etude géologique et minérale de la région de Chillón. El Borracho (Synclinal d'Almadén) Ciudad Real*. Thèse de l'Université de Paris-Sud.
- Chappel, B. W.; White, A. J. R. (1974). *Two contrasting granite types*. Pacific Geology, 8, 173-174.
- Corretgé, L. G. (1983). *Las rocas graníticas y granitoides del Macizo Ibérico*. En Tomo Jubilar J. M. Ríos. I.G.M.E. p. 569-612.
- Cox, K. G.; Bell, J. D.; Pankhurst, R. J. (1979). "The interpretation of igneous rocks". George Allen & Unwin. London.
- Fernández Carrasco, J. (1972). *Estudio geológico de un sector situado al noroeste de Almadén. Ciudad Real*. Tesis Licenciatura. Univ. Granada.
- Harker, A. (1909). "The natural History of igneous rocks". Macmillan. New York.

- Hutchinson, Ch. S. (1974). *"Laboratory Handbook of petrographic techniques"*. Wiley & Sons. New York.
- Julivert, M.; Fontboté, J. M.; Ribeiro, A.; Conde, L. (1974). *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares*. Cont. Mapa Tect. Europa. I.G.M.E.
- Maaløe, S.; Wyllie, P. S. (1975). *Water content of a granite magma deduced from the sequence of crystallization determined experimentally with water-undersaturated conditions*. Contrib. Mineral. Petrol. 52, 175-191.
- Miyashiro, A. (1973). *"Metamorphism and metamorphic belts"*. George Allen & Unwin. London.
- Miyashiro, A. (1974). *Volcanic series in island arcs and continental margins*. Am. Journ. Sci. 274, 321-355.
- Pitcher, W. S. (1982). *Granite type and tectonic environments*. In Hsu Ed., *"Mountain building processes"*. Academic Press. London, p. 19-40.
- Scott, S. D.; Kissin, S. A. (1973). *Sphalerite composition in the Zn-Fe-S system below 300°C*. Econ. Geol. 68, 475-479.
- Streckeisen, A. (1976). *To each plutonic rock its proper name*. Earth Sci. Rev. 12, 1-33.
- White, A. J. R.; Chappel, B. W. (1977). *Ultra-metamorphism and granitoid genesis*. Tectophisics. 43, 7-22.
- Winkler, H. F. (1976). *"Petrogenesis of metamorphic rocks"*. Springer-Verlag. New York.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

ESTUDIO DEL "STOCKWORK" ASOCIADO A LA APOFISIS ADAMELLITICA DE LOGROSAN (CACERES, ESPAÑA)

J. Guijarro Galiano (1), J. Monseur Lespagnard y A. Gutiérrez Maroto (1).

(1) Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias,
Universidad Autónoma de Madrid

ABSTRACT.— The stanniferous ore deposit of Logrosan, is formed by numerous lodes of quartz with cassiterite and sulphides which branch out in the form of a stockwork and which cross the adamellitic apophysis of the San Cristóbal Mountains.

The main purpose of this study is to emphasize the importance of the tectonic metalotect which, together with the plutonic metalotect, has contributed to the formation of these mineralizations.

Four types of lodes have been observed in the adamellitic stock and are the result of the filling of late hercynian wrench faults with NW-SE (type I), NE-SW (type III), E-W (type IV) and N-S (type II) directions.

The lodes of types I and IV are unproductive, those of type II unproductive or with few mineralizations and those of type III constitute the real stanniferous ore deposit.

From a detailed study of different areas of this apophysis which are well suited to macroscopic observations, the chronological order of the different generations of fractures filled in subsequently with quartz associated or not with mineralizations and corresponding to the four above-mentioned types of lodes has been the following: I, II, III and IV, although a certain simultaneous formation of the lodes of types II and III is sometimes observed. It is precisely this last observation which could justify the large number of fractures which have led to the formation of the lodes with mineralizations of type III, since the simultaneous appearance of two systems of fractures (N-S and NE-SW) favoured the rising of the ore fluids.

On the other hand, from the whole of his character-

istics (paragenesis, ex-solution textures, greisenification, homogenization temperature of the primary fluid inclusions in the quartz of the lodes), it is deduced that the stanniferous ore deposit of Logrosan belongs to the pneumatolytic hydrothermal classic type.

Key words: stockwork, pneumatolysis, hydrothermalism, tin, adamellite, Logrosan.

RESUMEN.— El yacimiento estannífero de Logrosán está constituido por numerosos filones de cuarzo mineralizados en casiterita y en sulfuros, que se anastomosaban en forma de stockwork y que atraviesan la apófisis adamellítica de la Sierra de San Cristóbal.

El objeto principal de este trabajo es el de subrayar la importancia del metalotecto tectónico que, junto con el plutónico, ha contribuido a la formación de estas mineralizaciones.

Se han reconocido cuatro tipos de filones, encajados dentro del stock adamellítico, que corresponden al relleno de fracturas tardihercénicas con direcciones NO-SE (tipo I), NE-SO (tipo III), E-O (tipo IV) y N-S (tipo II).

Los filones de los tipos I y IV son estériles, los del tipo II estériles o débilmente mineralizados y los del tipo III constituyen el verdadero yacimiento estannífero.

Gracias a un estudio detallado en varias áreas de esta apófisis, que se prestan bien para las observaciones macroscópicas, el orden de aparición de las diferentes generaciones de fracturas —reellenas posteriormente por cuarzo asociado o no a mineralización y dando los cuatro tipos de filones mencionados— ha

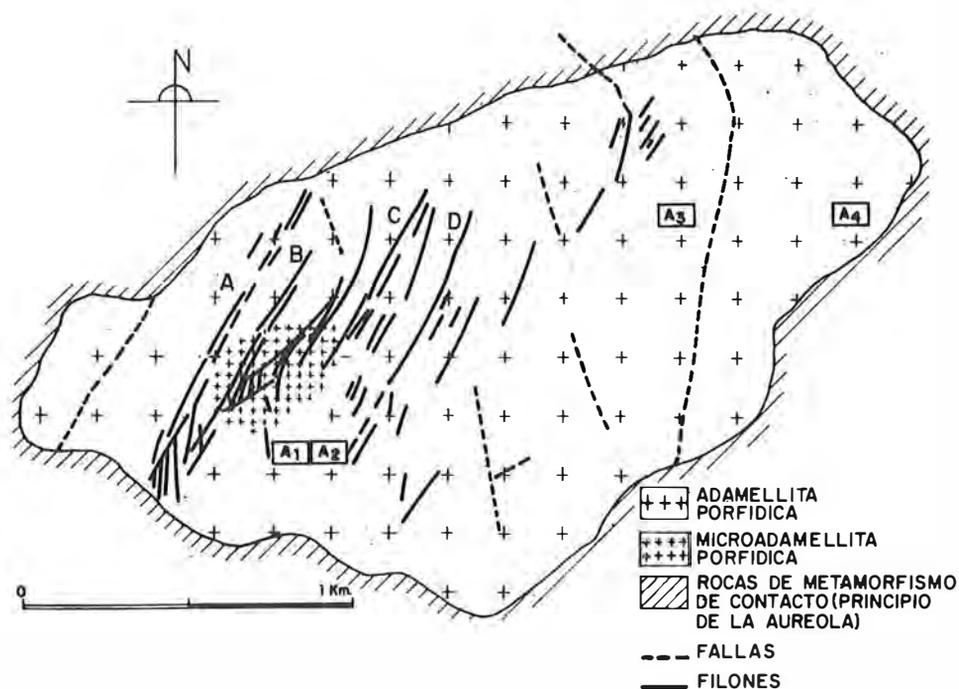


Fig. 1. Distribución esquemática de los filones explotados para estaño en la apófisis adamellítica del Cerro de San Cristóbal (Logrosán) (Filones estudiados A, B, C y D) (tipo III) y localización de algunas de las áreas (A1, A2, A3, A4) donde se han observado los tipos de filones que participan del stockwork.

sido el siguiente: I, II, III y IV aunque se nota a veces una cierta simultaneidad de formación entre los tipos II y III. Es precisamente esta última observación la que podría explicar el mayor número de fracturas que han dado lugar a la producción de los filones mineralizados del tipo III, ya que la aparición simultánea de dos sistemas de fracturas (N-S y NE-SO) favorece la ascensión de los fluidos mineralizadores.

Por otra parte, el estudio de la paragénesis, de ciertas texturas, de la greisenificación en el contacto de los filones y de la temperatura de homogenización de las inclusiones fluidas primarias en el cuarzo de los filones permite clasificar el yacimiento estannífero de Logrosán, del tipo clásico neumatolítico hidrotermal.

Palabras clave: stockwork, neumatolisis, hidrotermalismo, estaño, adamellita, Logrosán.

I. Introducción

La apófisis adamellítica de Logrosán (fig. 1), motivo de nuestras investigaciones, se encuentra situada geográficamente en Extremadura, al S. E. de la Provincia de Cáceres y geológicamente en la Zona Central Ibérica (Julivert, et al., 1974).

Las rocas sedimentarias, que rodean a dicha apófisis, se integran en una serie monótona pizarroso-grauváquica, azoica y metamorfizada que pertenece al Precámbrico superior (Alcudense) - Infracámbrico.

La serie sedimentaria está afectada por un metamorfismo regional que no sobrepasa nunca la facies de esquistos verdes y la intensidad alcanzada por el metamorfismo de contacto se halla entre el grado bajo y medio de presión y temperatura (Winkler, 1974).

Desde el punto de vista magmático, se ha establecido que la cristalización de la microadamellita porfídica ha sido posterior a la de la adamellita porfídica, pero que los dos fenómenos no se sucedieron muy separados en el tiempo, debido a la similitud de los procesos (mismo orden y mismas fases de cristalización) que se produjeron a partir de un mismo magma granítico original.

También se ha subrayado la evolución mineralógico-geoquímica desde la facies intrusiva gruesa hacia la facies intrusiva fina, fenómeno evolutivo que, bajo la influencia de varios fac-

tores, conduce a la concentración de las mineralizaciones ligadas al plutón adamellítico (Guijarro, 1982).

En cuanto al contexto tectónico de Logrosan, Rossi (1975) ha puesto de manifiesto, a partir de la fotografía aérea que, del estudio estadístico de la fracturación del Cerro de San Cristóbal, se pueden señalar cuatro direcciones de importancia variable (N 35°, N 300°, N 55° y N 355°); además, los sistemas de filones encajados dentro del stock adamellítico mineralizados o estériles, se reparten en cuatro grupos principales (sin orientación preferencial; N 25° a N 40°; N 170° a N 180° y N 110° a N 130°).

En el presente estudio, subrayaremos la importancia del metalotecto tectónico que, junto con el plutónico, ha contribuido a la formación de las mineralizaciones.

2. Estudio de la fracturación

En la apófisis adamellítica de Logrosan, se han observado cuatro tipos de fracturas (Fig. 2) que posteriormente han sido rellenadas por cuarzo asociado o no a mineralización dando cuatro tipos de filón (I, II, III y IV), de longitud comprendida entre 1 y 10 m. y que participan de un "stockwork".

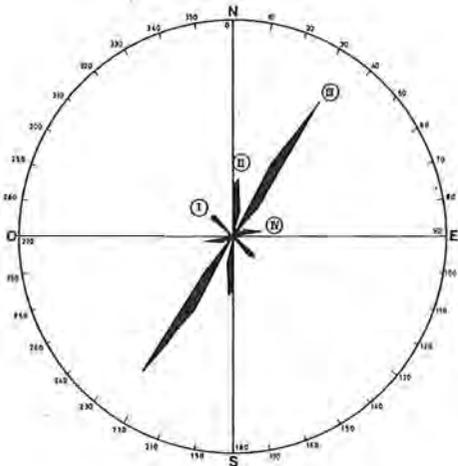


Fig. 2. Diagrama indicando la dirección y la frecuencia de los filones en la apófisis adamellítica de Logrosan.

El conjunto de estos sistemas de fracturas o de "décrochements" son de edad tardihercínica, situándose la fracturación entre 305 M. A. (edad media de los plutones alcalinos) y 270 M.

A. (Permico inferior). El análisis estructural indica que estos "décrochements" resultan -en el SO del Macizo Hesperico (SO de España)- de una compresión N-S (Arthaud y Matte, 1975).

De estos sistemas, el más importante es el sistema de fracturas conjugadas con direcciones NO-SE (correspondientes a las de los filones del tipo I) y NE-SO (correspondientes a las de los filones del tipo III) que han seguido jugando durante el Mesozoico y el Terciario. Ligados a estas fracturas se encuentran con gran frecuencia sistemas de diaclasas distribuidos por todo el bloque hercínico ibérico. Estos accidentes han dado lugar a diques de diabasas pigeoníticas (Torre de Assunção, 1949, 1951; Torre de Assunção y Correia Perdigo 1962; García de Figuerola, 1963, 1965) favoreciendo la intrusión de granitos calcoalcalinos tardíos y produciendo cizallamientos y milonitizaciones en las rocas hercínicas (Parga, 1969).

Las direcciones de estos sistemas encajan en un esquema de "décrochements" tardihercínicos producidos en el desmantelamiento de la Península Ibérica al final de las fases orogénicas hercínicas (Vegas, 1975).

En cuanto al sistema de dirección N-S (correspondiente a la de los filones del tipo II) y E-O (correspondiente a la de los filones del tipo IV) se caracteriza sobre todo por movimientos verticales (Parga, 1975).

Gracias a un estudio detallado en varias áreas (solamente cuatro de las diez áreas examinadas durante el trabajo de campo y que aparecen en la Fig. 1, han sido retenidas en el presente estudio) de esta apófisis que se prestan bien para definir la distribución y las características macroscópicas (dirección; espesor; longitud; importancia de la turmalinización; abundancia relativa de cuatro minerales: arsenopirita, calcopirita, casiterita y estannina) de estos filones, el orden de aparición de estos últimos ha sido establecido de la manera siguiente: I, II, III y IV.

El tipo I (Fig. 6, tabla IV) corresponde a filones estrechos de 1 a 5 cm de espesor, poco numerosos (10% del total de filones), estériles, sin turmalina o fuertemente turmalinizados y de dirección N-40° a N-50° O.

Estos filones han sido recortados por los de las generaciones siguientes (filones de los tipos II, III y IV) como se puede observar en la área A4 (Fig. 6).

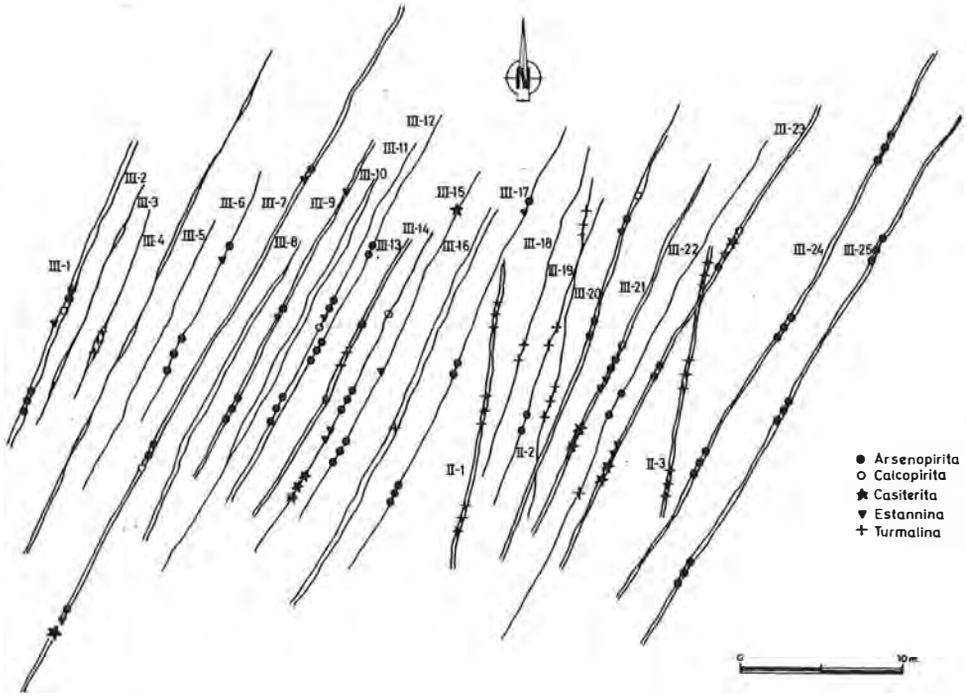


Fig. 3. Distribución de los filones de los tipos II y III en el área A1.

Tabla I
Características de los filones de los tipos II y III en la área A1.

Tipo de Filones	II		III																											
Numero de Filones	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25		
Dirección	N#E	N10E	N#E	N24E	N33E	N25E	N25E	N28E	N28E	N30E	N30E	N30E	N30E	N30E	N30E	N32E	N32E	N32E	N32E	N38E	N28E	N25E	N30E	N30E	N32E	N36E	N26E	N30E	N36E	
ESPAESOR	< 1 cm.					+																								
	1-5 cm.		+																											
	5-10 cm.	+																												
	10-40 cm.																													
	> 40 cm.																													
LONGITUD	< 1 m.																													
	1-10 m.																													
	10-20 m.	+																												
	> 20 m.																													
TURMALINIZACION	Sin																													
	Debil																													
	Media	+	+	+																										
	Fuerte	+	+	+																										
MINERALIZACION	Sin	+	+	+																										
	Debil																													
	Media																													
	Fuerte																													

● Arsenopirita ○ Calcopirita ★ Casiterita ▲ Estannina

El tipo II (Fig. 3, 4 y 6; tablas 1, 2 y 4) se caracteriza por filones con cuarzo lechoso, de longitud variable (1 a 2 m. o mayor de 20 m), estériles o muy débilmente mineralizados casi

siempre con arsenopirita, más anchos (5 a 10 cms, 10 a 40 cm) y más abundantes (20% del total de filones) que los del tipo I y de dirección N-S.

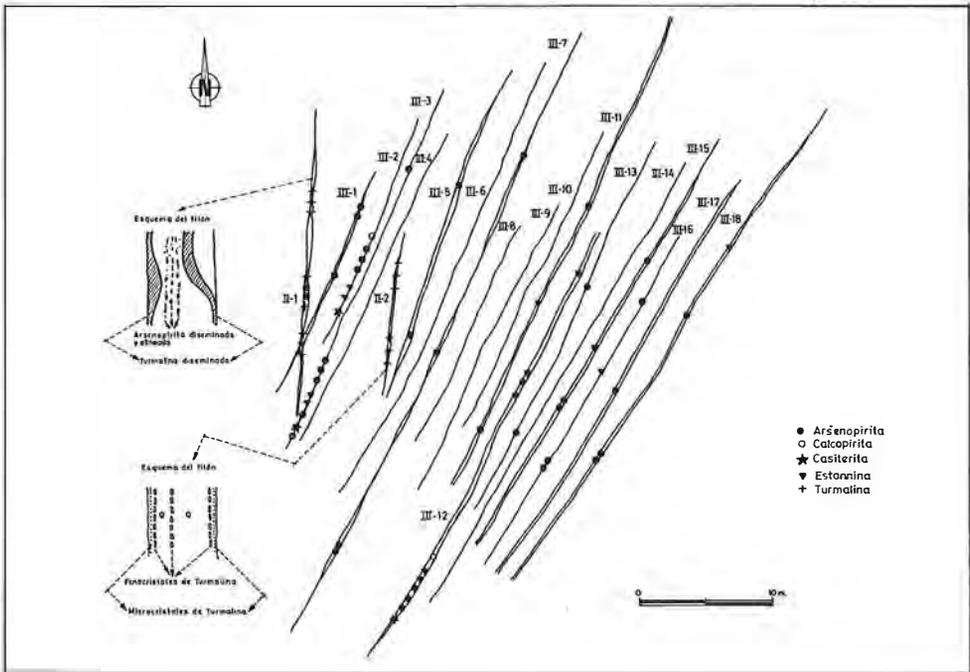


Fig. 4. Distribución de los filones de los tipos II y III en la área A2.

Los filones de este tipo se han formado después de los filones del tipo I pues los recortan (Fig. 6); por el contrario son cortados por los del tipo III y IV (Fig. 6) aunque algunas veces parece que los filones del tipo II cortan a los del tipo III (Fig. 3). Por lo tanto, la producción de las fracturas de los tipos II y III ha sido bastante simultánea aunque algo posterior en el caso de las fracturas del tipo III.

Los filones del tipo II están débil a fuertemente turmalinizados, produciendo incluso turmalinización en el granito encajante. Así, en ciertos filones se dispone la turmalina paralela a las paredes del filón según varias bandas que dan el aspecto característico; en algunos casos se disponen primero microcristales de turmalina en las paredes del filón y luego hacia el centro van cristalizando fenocristales (Fig. 3), lo cual produce una cierta zonación interna en los filones. Otras veces, la turmalina se dispone en bandas que atraviesan el filón, lo cual indica que las soluciones tardías, ricas en boro, se infiltraron también a lo largo de las fracturas de dirección N-35°E objeto del examen que damos a continuación.

El tipo III (Figs. 3, 4, 5 y 6, tablas 1, 2, 3, 4) va ligado a los filones más abundantes en el seno del stock adamellítico de Logrosan (60%

del total de filones) que se presentan con anchuras variables (desde menos de un centímetro hasta más de 40 cm), longitudes relativamente importantes (10 m; generalmente de 10 a 20 m. y más de 20 m.) y dirección N-35° E.

Los filones aparecen mineralizados tanto en casiterita como en sulfuros y constituyen en realidad el yacimiento estannífero propiamente dicho (asociado a la apófisis adamellítica de Logrosan) del Cerro de San Cristóbal.

A veces la adamellita encajante, atravesada por estos filones, se encuentra afectada por el fenómeno de greisenificación que se traduce microscópicamente por una fuerte silicificación, moscovitización y sericitización, que hacen prácticamente ausentes la biotita y los feldspatos (lámina: fig. 1, 2, 3, 4 y 6); además el tamaño de grano del greisen disminuye con respecto a la adamellita sana.

Los filones se presentan generalmente sin turmalina o se hallan débilmente turmalinizados (lámina: Fig. 5).

En la área A4 (Fig. 6) se observa claramente que los filones del tipo III son posteriores a los filones de los tipos I y II mientras en el área A1 (Fig. 2) los filones del tipo II cortan a los del tipo III como ya mencionamos anteriormente.

El tipo IV se refiere a filones estrechos (1 a 5

Tabla II
Características de los filones de los tipos II y III en el área A2.

Tipo de Filones		II.		III																		
Numero de Filones		1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Direccion		N4E	N5E	N28E	N29E	N30E	N32E	N28E	N30E	N32E	N30E	N32E	N32E	N34E	N32E	N32E	N34E	N32E	N32E	N32E	N32E	
ESPESOR	< 1 cm.															+						
	1-5 cm.				+	+	+		+		+	+	+				+		+			
	5-10 cm.		+	+							+				+			+		+	+	
	10-40 cm.	+							+							+			+		+	+
	> 40 cm.																					
LONGITUD	< 1 m.																					
	1-10 m.																					
	10-20 m.		+	+	+								+									
	> 20 m.	+				+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
TURMALINIZACION	Sin			+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Debil																					
	Medio	+																				
	Fuerte	++	++																			
MINERALIZACION	Sin		+					+		+		+	+	+			+					
	Debil	●		●	★	○	★	○	●		●				●	▲	○	●		▲	●	●
	Medio	●		●	▲	▲	▲			●				●	▲	▲		●	●	●	●	●
	Fuerte			●	●										●							●

● Arsenopirita ○ Calcopirita ★ Casiterita ▲ Estannina

cm) de longitud variable (de 1 a 10 m. y de 10 a 20 m.), poco abundantes (sólo el 10% del total de los filones) sin mineralización ni turmalina y de dirección N-70° E. Estos filones son claramente tardíos pues recortan todos los filones anteriores (Fig. 6).

3. Estudio de la mineralización y de las inclusiones fluidas

3.1. Mineralización

Aunque son varios los autores que han tra-

tado de las mineralizaciones del stockwork del Cerro de San Cristóbal en Logrosan (Hernández Pacheco, 1902; Espina, 1907; Hernández Sampelayo, 1950; Arribas, 1979; Gumiel, 1981) relativamente pocos (Ramírez, E. 1953, 1971 y 1974; Sos Baynat, 1958, 1962a, 1962b, 1967, 1979, Rossi, 1975) han investigado detalladamente este yacimiento.

De la mineralización contenida en los filones del tipo III, se puede decir sintéticamente lo siguiente (Guijarro, Monseur y Gutiérrez; 1984):

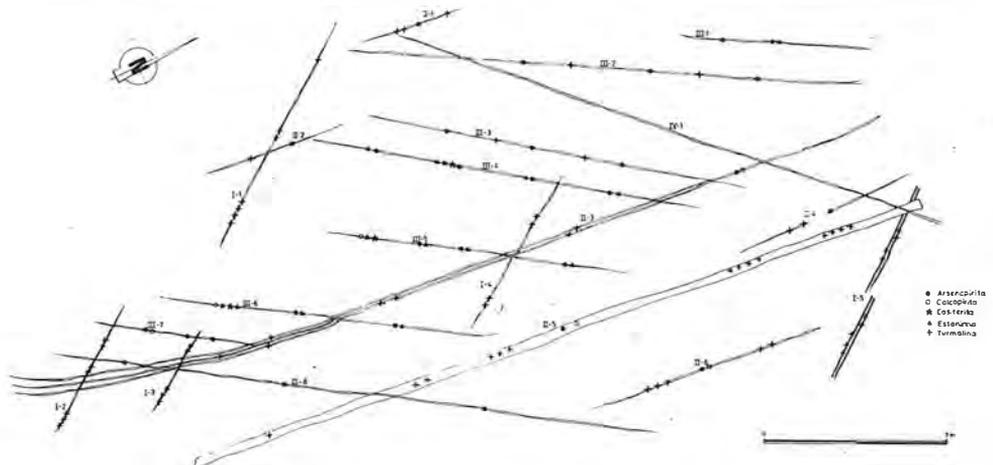


Fig. 5. Distribución de los filones del tipo III en la área A3.

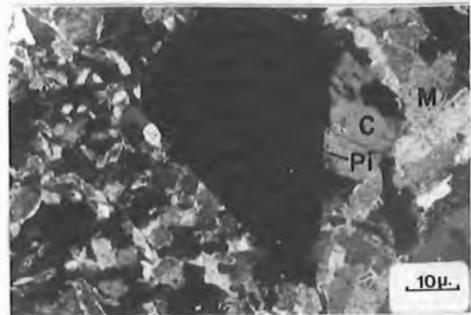
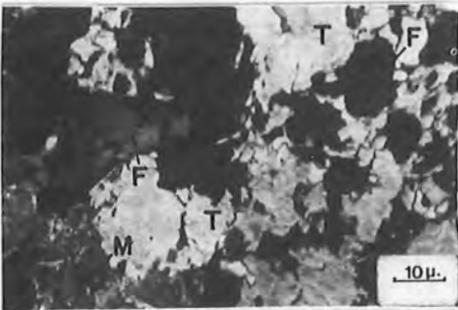
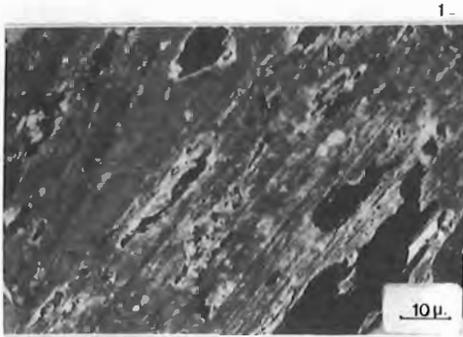
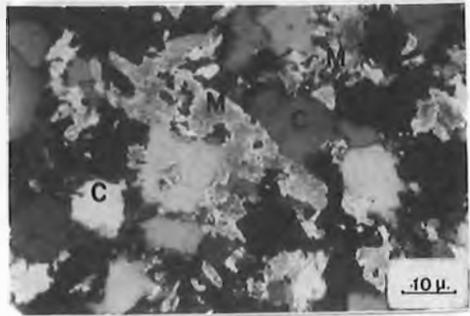
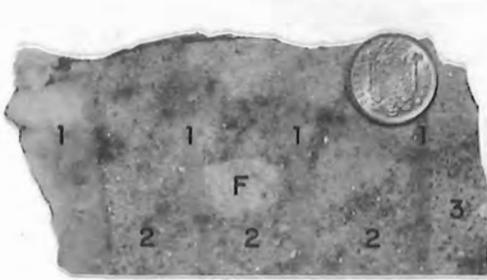


Lámina I: fenómeno de greisenificación

1.— 1(filones de cuarzo del tipo III). 2 (zonas greisenificadas). 3 (microadamellita sana). Presencia de un relicto de un cristal de feldespato (F) sericitizado. 2.— Silicificación (C) y moscovitización (M) - (L.D) (N.C). 3.— Moscovitización (M) de las biotitas - (L.D) (N.C). 4.— Sericitización (Se) de los feldspatos - (L.D) (N.C). 5.— Turmalinización (T) de los feldspatos (F) y de las micas (M) - (L.D) (N.C). 6.— Mineralización de sulfuros (Pi = pirita). asociada al greisen (C = cuarzo; M = moscovita) - (L.D) (N.C).

N.B.: M.M. = muestra macroscópica; L.D. = lámina delgada; N.C. = nicole cruzados.

- La paragénesis completa -o sea en total 23 minerales- establecida a partir del estudio microscópico de las muestras recogidas en el conjunto de cuatro filones (Fig. 1), aparece de la manera siguiente según la abundancia relativa de cada mineral: arsenopirita (11-80%), estannina (1-74%), casiterita (1-32%), calcopirita (a^{ausente}) - 24%), escorodita (2-9%), covellina (4-6%), varlamofita (a-5%), blenda (a-4%), molibdenita (a-3%), rutilo (a-1%), calcosina (a-1%), pirita (a-i^{indicios}), pirrotina (a-i), cubanita (a-i), bismuto nativo (a-i), bismutinina (a-i), schapbachita (a-i), marcasita (a-i), galena

(a-1), freislebenita (a-i), pirargirita (a-i), goethita (a-i) y digenita (a-i).

- Según el filón considerado la paragénesis es diferente y sus constituyentes se presentan en proporciones variables. Así, solamente aparecen arsenopirita, casiterita, estannina como minerales primarios y covellina y escorodita como secundarios en todos los filones. Por otra parte, a título indicativo, el número máximo de minerales en un mismo filón es de 21 (filón A. Fig. 1) y mínimo 7 (filón B. Fig. 1) sobre el total de 23.

En cada filón el porcentaje de casiterita -

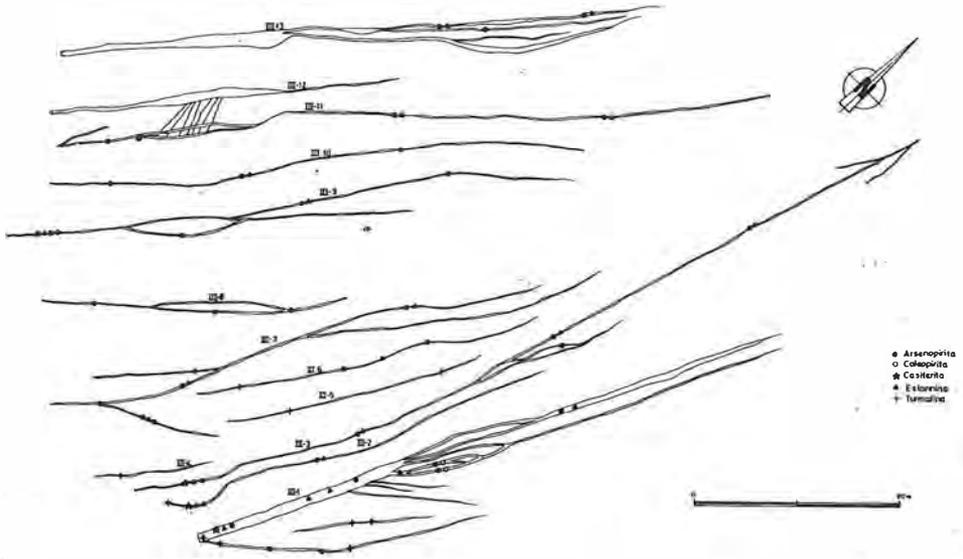


Fig. 6. Distribución de los filones de los tipos I, II, III y IV en la área A4.

Tabla III
Características de los filones del tipo III en el área A3.

Tipo de Filones		III												
Número de Filones		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Dirección		N74E	N32E	N78E	N30E	N38E	N76E	N40E	N32E	N32E	N40E	N32E	N32E	N32E
ESQUELETO	< 1 cm.													
	1-5 cm.	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+
	5-10 cm.	+	+	+				+			+			
	10-40 cm.												+	+
	> 40 cm.	+											+	+
CINTURÓN	< 1 m.													
	1-10 m.													
	10-20 m.				+									
	> 20 m.	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
HIERRO-TITANIO	Sin	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Debil	+	+											
	Media													
HIERRO-TITANIO	Sin			+	+	+							+	
	Debil	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+
	Media	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+
HIERRO-TITANIO	Sin													
	Debil	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+
	Fuerte	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+

● Arsenopirita ○ Calcopirita ★ Casiterita ▲ Estannina

objeto de explotación en el pasado— es casi siempre inferior al porcentaje del conjunto arsenopirita-estannina.

– El orden de cristalización de los minerales primarios para el filón (filón A. Fig. 1) que contiene la paragénesis más completa es:

Rutilo, casiterita, arsenopirita, molibdenita, bismuto nativo, bismutinita, schapbachita, galeña, pirrotina, estannina, calcopirita, blenda, cubanita, pirargirita, piritita y marcasita.

Y como minerales secundarios aparecen:

Varlamofita, escorodita, calcosina, covellina

y goethita.

– La presencia de cristales diminutos y muy abundantes de calcopirita en el seno de la estannina corresponde a una textura de exsolución que indica una temperatura del orden de 500° C.

– En algunos filones del tipo III, la mineralización se observa con una estructura zonada disponiéndose la casiterita en las paredes del filón mientras los sulfuros y la turmalina aparecen en el centro. También se nota que en algunos filones del mismo tipo, la turmalina se dispone por una parte en el centro del filón y por otra fuera, recortándolo y poniéndose con dirección N-S, lo cual nos indica una cierta simultaneidad en la cristalización de la turmalina tanto en los filones del tipo II como durante la formación de los filones del tipo III.

3.2. Inclusiones fluidas

Mediante una platina calentadora modelo Leitz 350, se ha determinado la temperatura de homogeneización en el cuarzo contenido en los diferentes tipos de filones.

Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

– La temperatura de formación del cuarzo de los filones, establecida a partir de inclusiones primarias, aumenta primero progresivamente del tipo I al tipo III, pasando de 228-242° C

Tabla IV
Características de los filones de los tipos I, II, III y IV en el área A4.

Tipo de Filones		I					II						III								IV	
Numero de Filones		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	1	
Díreccion		N42W	N40W	N40W	N40W	N32W	N6E	N6E	NS	NS	NS	NS	N34E	N34E	N35E	N35E	N35E	N34E	N34E	N34E	N45E	
ESPESOR	< 1 cm.																					
	1- 5 cm.	+	+	+	+	+	+	+				+		+	+	+	+	+	+	+	+	
	5- 10 cm.									+			+									
	10- 40 cm.										+											
	> 40 cm.																					
LONGITUD	< 1 m.																					
	1- 10m.	+	+	+	+	+	+			+		+	+				+	+	+			
	10- 20m.													+	+	+					+	+
TURBAMINERIALIZACION	> 20 m.								+		+										+	+
	Sin												+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	Debil	+					+	+			+			+	+							
	Media	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+										
MINERIALIZACION	Fuerte	+	+	+	+	+				+	+											
	Sin	+	+	+	+	+				+	+											+
	Debil						●	●	●	○	○	○	○	●	●	●	★	★	★	○	○	○
	Media												●	●	●	●	▲	▲	▲	●	●	●
Fuerte																						

○ Arsenopirita ○ Calcopirita ★ Casiterita ▲ Estannina

(tipo I estéril) a 332-345° C (tipo II poco mineralizado) para alcanzar más de 350° C en los filones bien mineralizados (tipo III); luego la temperatura disminuye a 318-338° C durante la formación del cuarzo de los filones estériles del tipo IV.

Las inclusiones fluidas de origen secundario, alineadas en pequeñas fracturas dentro del cuarzo, son abundantes y sus temperaturas de homogeneización presentan valores bastante constantes en los filones del tipo II (236-254° C) y III (238-242° C) y IV (238-240° C).

4. Conclusiones

1º El sistema de filones de cuatro tipos (I, II, III, IV), observados en el stock adamellítico de Logrosan, corresponden al relleno de fracturas tardihercínicas.

2º Basándonos en los tipos de filones observados, el orden de fracturación es generalmente I, II, III y IV aunque se nota a veces una cierta simultaneidad de formación entre los tipos II y III. Y es precisamente esta última observación la que podría explicar el mayor número de fracturas que han dado lugar a la

producción de los filones mineralizados del tipo III que constituyen en realidad el yacimiento estannífero propiamente dicho del Cerro de San Cristóbal; en efecto, la aparición simultánea de dos sistemas de fracturas (según las direcciones N-S y N.E.-S.O.) ha favorecido la ascensión de fluidos mineralizadores.

3º De las características de la mineralización del tipo III (paragénesis; ciertas texturas de exsolución; greisenificación de la adamellita en el contacto de estos filones) y el estudio de las inclusiones fluidas primarias en el cuarzo del conjunto de los filones que da el rango aproximado de temperatura de los fluidos mineralizadores, se deduce que el yacimiento de Logrosan es del tipo pneumatolítico-hidrotermal.

4º El metalotecto (Laffitte, Permingeat y Routhier, 1965) tectónico, puesto claramente en evidencia en este trabajo, ha contribuido - junto con el plutónico (Guijarro, 1982)- a la formación de las mineralizaciones tanto en casiterita como en sulfuros asociados a la apófisis adamellítica de Logrosan.

BIBLIOGRAFIA

Arribas, A. (1979). *Mineral paragenesis in the variscan metallogeny of Spain*. *Studia Geologica*, XIV, 225-260.

Arthaud, F. y Matte, Ph. (1975). *Les décrochements tardihercyniens du Sud-Ouest de l'Europe. Géometrie et essai de reconstitution des conditions de la déformation. Tectonophysics*, 25, 139-171, Elsevier Scientific

- Publishing Company. Amsterdam.
- Espina, L. (1907). *Minas de Logrosan. Descripción de los yacimientos. Estadística Minera*. Madrid.
- García de Figuerola, L. C. (1963). *El dique diabásico del norte de Extremadura*. Notas y Comuns. Inst. Geol. Min. España, 77, 129-164. Madrid.
- García de Figuerola, L. C. y Parga, J. R. (1968). *Sobre los ortoneises de Traguntia-Juzbado (Salamanca) y su significación tectónica*. Acta Geológica Hispánica, III H. 3, 69-72.
- Guijarro Galiano, J. (1982). *Las mineralizaciones de W-Sn ligadas a los plutones graníticos de Trujillo y Logrosan (Cáceres - España)*. Tesis doctoral. Fac. Ciencias Univ. Autónoma, Madrid 510 p.
- Guijarro Galiano, J.; Monseur Lespagnard, J. y Gutiérrez Maroto, A. (1984). *Mineralizaciones estanníferas asociadas a la apófisis adamellítica de Logrosan (Cáceres - España)*. I Congreso Español de Geología. Tomo II, 479-484.
- Gumiel, P. (1981). *Essai sur la classification typologique des principaux gisements de Sn-W d'Estremadure (Espagne)*. Chronique de la recherche minière. Centre d'Etudes Géologiques et minières, 49^e année - n.º 463, 5-26, París.
- Hernández Pacheco, E. (1902). *Los filones estanníferos de Cáceres y su comparación con los de otras regiones*. Bol. Soc. Esp. Hist. Nat. Madrid.
- Hernández Sampelayo, P. (1950). *Yacimientos españoles de Sn y W*. II Congreso Nac. Ing. Madrid.
- Julivert, M., Fontbote, J. M., Ribeiro, A. y Conde, L. (1974). *Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares*. Inst. Geol. y Min. de España. Madrid 113 p.
- Laffitte, P., Permingeat, F. y Routhier, P. (1965). *Cartographie métallogénique, metallotecte et géochimie régionale*. Bull. Soc. Franc. Minér. Crist., LXXXVIII, 3-6, París.
- Parga, J. R. (1969). *Spätvariszische Bruchsysteme im Hesperischen Massiv*. Geologische Rundschau, Band, 59, 323-336. Stuttgart.
- Ramírez, E. (1953). *Proyecto de investigación y estudio de los yacimientos wolframo-estanníferos de España*, Not. y Comn. del Inst. Geol. y Min. de España, núm. 31.
- Ramírez, E. (1971). *Mapa geológico de España. Escala 1.200.000 Hoja núm. 51. Cáceres*. Inst. Geol. y Min. de España, Madrid.
- Ramírez, E. (1974). *Ensayo de un análisis de posibilidades de mineralizaciones de la provincia de Cáceres*, Bol. Geol. Min. LXXXV, 171-181.
- Rossi, Ph. (1975). *Géologie et géologie du Cerro San Cristóbal, Logrosan (Cáceres - España)*, Thèse doct, 3^e cycle, Univ. París - Sud. Orsay.
- Sos Baynat, V. (1958). *Las facies morfológicas de las casiteritas de Logrosan*. Univ. Barc. Fac. Cienc. Homenaje al Dr. Partillo Vázquez.
- Sos Baynat, V. (1962a). *Sobre la tectónica sinclinal en el Silurico de Extremadura*. Brev. Geológica Asturiana, n.º 1-4 - Oviedo.
- Sos baynat, V. (1962b). *Recapitulaciones de las características mineralogénicas de la Extremadura Central*. Brev. Geológica Asturiana. Oviedo.
- Sos Baynat, V. (1967). *Geología, mineralogía y mineralogía de la Sierra de San Cristóbal, Logrosan (Cáceres)*. Mem. R. Acad. Ciencias Ex. Fis. y Nat. Madrid.
- Sos Baynat, V. (1979). *Los hábitos frecuentes en las casiteritas de Logrosan (Cáceres)*. Bol. Soc. Esp. Miner.
- Torre de Assunção, C. (1949). *Sobre uma intrusão dolerítica no Antracólito do Baixo Alentejo*. Bol. Soc. Port. Cienc. Nat. 2, ser 2, H. 1, Lisboa.
- Torre de Assunção, C. (1951). *Os doleritos pigeoníticos de quimismo pacífico do sul de Portugal*. Bol. Mus. Lab. Min. Geol., Fac. Cienc. Univ. Lisboa 19, Lisboa.
- Torre de Assunção, C. y Correia Perdigo, J. (1962). *Sobre o prolongamento do alinhamento filoniano dolerítico de Odemira-Vidigueira até Ougela*. Comm. Ser. Geol. Portugal, 46, 349-363. Lisboa.
- Vegas, R. (1975). *Wrench (transcurrent) fault System of the southwestern Iberian Peninsula, paleogeographic and morphostructural implications*. Geologische Rundschau, Band 64. 266-278. Stuttgart.
- Winkler, H. (1974). *Petrogenesis de rocas metamórficas*, H. Blume Edic. 346 p. Madrid.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

LAS PEGMATITAS GRANITICAS DE SAN PEDRO SISTEMA CENTRAL ESPAÑOL

J. González del Tanago

Departamento Petrología. Facultad Ciencias Geológicas Universidad Complutense. Madrid 28040

ABSTRACT.— The “Macizo de San Pedro” pegmatites constitute a united of small bodies that comprise into schists and orthogneiss. Its origin is connected with the granitoids of “Los Remedios”.

Some of these pegmatites are zoned. It is possible to differentiate a border zone, wall zone, intermediate zone and core.

The principal minerals are: quartz, plagioclase, feldspar, biotite, muscovite, tourmaline and fluorapatite. In an accessory manner, there can appear beryl, topaz, garnet, zircon, niobiantantalite, uraninite, isokite, minerals of P, some sulfids, etc.

Is considered an emplacement with a depth of 3 Kb, with a temperature close to 660° to begin the pegmatite process. In the biggest pegmatite bodies one might recognise a replacement phase that produces principally albite and muscovite.

Key words: pegmatites, Spain, Central Spanish Mountains.

RESUMEN.— Las pegmatitas del Macizo de San Pedro, forman un conjunto de pequeños cuerpos que intruyen en esquistos y ortogneises. Su origen está relacionado con los granitoides de Los Remedios.

Algunas de estas pegmatitas están zonadas, pudiéndose distinguir las zonas de borde, externa, interna y núcleo.

Los minerales fundamentales son: cuarzo, plagioclasa albitica, feldespato potásico, biotita, turmalina y fluorapatito. Accesoriamente pueden aparecer berilo, topacio, granate, circón, niobiotantalita, uraninita, isokita, fosfatos de Mn y Fe, algunos sulfuros y minerales de alteración.

Se considera una profundidad de emplazamiento de 3 Kb y una temperatura próxima a 660° para el

principio del proceso pegmatítico. En los mayores cuerpos se reconoce la existencia de una etapa de reemplazamiento con neoformación principalmente de albita y moscovita.

Palabras clave: pegmatitas. Sistema Central Español.

Encuadre geológico

El macizo de San Pedro, situado al N.E. del pueblo de Colmenar Viejo (Madrid), está formado en su mayor parte, por un conjunto de materiales para y orto derivados, afectados o emplazados durante la Orogenia Hercínica.

Los materiales más antiguos, están representados por una serie de esquistos, en donde se intercalan algunas pequeñas bandas de anfibolitas y rocas de silicatos cálcicos.

Sobre este conjunto, intruyen dos unidades diferenciables de ortogneises glandulares: el ortogneis de El Hortigal y el ortogneis de San Pedro (González del Tanago, 1981).

Posteriormente, pero dentro de esta Orogenia, intruyeron los granitoides de Los Remedios, que forman una agrupación de pequeños cuerpos alóctonos, de carácter granítico a granodiorítico y discordante respecto a los citados ortogneises. Estos granitoides en general poco diferenciados, entran por sus características dentro de los denominados palingenéticos o de tipo “S” (González del Tanago y Bellido, 1981).

Una de las características más acusadas de estos granitoides, es su carácter peraluminico, así como una gran riqueza en volátiles lo que origina por una parte, la aparición en los mismos de moscovita como fase primaria o muy temprana (siempre más abundante que la biotita) y por otra parte, la formación de cavidades mirolíticas y diferenciados pegmatíticos que se van a emplazar tanto en los propios granitoides, como en el encajante.

Cabe también resaltar la abundancia en estos granitoides de procesos tardimagmáticos tales como: moscovitización, albitización, turmalinización, topacificación, cloritización, etc.

Por último, conviene considerar, por la influencia indirecta que ejercen sobre el macizo de San Pedro, los plutones graníticos biotíticos de Colmenar Viejo y Navalafuente, netamente posteriores a todo el conjunto anterior y mucho más evolucionados que los granitoides de Los Remedios. Estos plutones, desarrollan un metamorfismo de contacto sobre las series anteriores, con formación a veces de andalucita y esporádicamente espinela.

Una serie de diques de materiales porfiroides, así como todo un cortejo filoneo que incluye pequeñas mineralizaciones hidrotermales, están relacionados con estos granitos citados y completan el cuadro petrológico del macizo de San Pedro.

Las pegmatitas del Cerro de San Pedro. **Generalidades**

Las pegmatitas graníticas de este Macizo, están constituidas por una serie de cuerpos zonados, de mineralogía más o menos compleja y distribuidos aparentemente de una manera irregular por todo el área, aún cuando sus afloramientos sean más numerosos en la Zona E del Macizo.

El origen de estas pegmatitas fue relacionado por González del Tanago y Bellido (op. cit.), con la serie de granitoides de Los Remedios. De este modo, las pegmatitas aparecen normalmente como cuerpos discordantes y con carácter intrusivo dentro de las series encajantes. No obstante a veces su emplazamiento se produce según direcciones preferenciales de esquistosidad, produciéndose entonces una aparente concordancia, hecho que es más visible en las emplazadas en los esquistos.

La dirección de este emplazamiento es variable, entre 10° y 80°, aún cuando entre 30° y 75°, estén comprendidos el 80% de los cuerpos reconocidos.

Su forma generalmente es lenticular, pudiendo adoptar otras morfologías, tales como esferoidales, tabulares, etc., presentando a veces apófisis y arrosamientos.

La longitud oscila entre decímetros y llega a 40 m. en una pegmatita cuyo tamaño puede considerarse excepcional. La potencia es muy variable, oscilando entre centímetros y aproximadamente 11 m. Lo normal sin embargo, es que no sobrepasen los 2 m. en su parte más ancha.

En las pegmatitas de mayor tamaño, se puede observar una zonación más o menos completa, que puede sintetizarse de la siguiente manera:

- Una zona de "borde", correspondiente a un enfriamiento más rápido, de textura aplítica y con algunos fenómenos de interacción con la roca de caja. Normalmente esta zona falta a menudo o tiene muy escaso desarrollo.

- Una zona "externa", generalmente bien desarrollada, caracterizada por un progresivo aumento del tamaño de los cristales de cuarzo y feldespatos. Las partes periféricas de esta zona, están formadas por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, micas y turmalina.

En las partes más internas de esta zona, son frecuentes los crecimientos "gráficos" cuarzo-feldespáticos. Son también comunes y típicos los cristales biotíticos muy alargados, que pueden llegar a medir varios cm. de longitud y para los cuales ya señaló Fersman en 1931, un intervalo característico de temperatura de cristalización entre 600 y 700°.

- Una zona "intermedia", cuya característica principal es el gran tamaño de los cristales, generalmente de cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa albitica. Hay también moscovita y en menor medida biotita.

Ocasionalmente se presenta en esta zona, berilo, topacio y fosfatos tales como fluoropatio, triplita y en menor medida isokita. Como minerales minoritarios a veces se observan sulfuros, circón, etc.

En alguno de los cuerpos pegmatíticos y en esta zona intermedia, aparecen pequeños núcleos de morfología más o menos esferoidal, tamaño decimétrico y compuestos fundamental-

mente por cloritas, fosfatos e incluso granate. La aparición de estos núcleos, por otra parte comunes en pegmatitas, ha sido interpretada en este caso, como causada probablemente por la inmiscibilidad de una fracción enriquecida en fósforo y empobrecida localmente en sílice, que ha cristalizado en las primeras etapas pegmatíticas y a cuya causa se debe su enriquecimiento en elementos máficos.

– Por último cabe señalar la zona de “núcleo”, constituida predominantemente por cuarzo blanco, que en determinadas áreas adquiere tonalidades rosadas.

Esta zonación descrita, está mejor representada en los cuerpos de mayor tamaño, pudiendo no obstante llegar a faltar total o parcialmente en alguno de ellos, lo que origina contactos de la zona interna con el encajante, carencia de núcleos, etc.

A veces sin embargo, esta disposición más o menos concéntrica, está alterada localmente por procesos evolutivos tardipegmatíticos de reemplazamiento, que producen como luego veremos, un reajuste en algunas fases minerales. Estos reemplazamientos, lógicamente solo se producen en los cuerpos de mayor tamaño, con mayor capacidad para la retención de fluidos que puedan desequilibrar determinadas zonas del cuerpo pegmatítico ya consolidado, produciéndose neozonaciones que cortan o modifican a las zonas anteriormente formadas.

Además de estos fenómenos descritos, autogenerados por la propia pegmatita o incluso con nuevos aportes de fluidos pero siempre en relación con el proceso pegmatítico general, cabe también considerar los pequeños efectos que sobre estas pegmatitas, han tenido las intrusiones de los plutones de Colmenar Viejo y Navalafuente y su cortejo filoneano.

En este orden de ideas, si bien es cierto que estos cuerpos granítico biotíticos tienen un carácter muy diferenciado y son pobres en volátiles, no es menos cierto la existencia de diques y fracturas, que se han generado o han sufrido procesos hidrotermales indudablemente vinculados a estos plutones graníticos, lo que en algún caso ha dado lugar a la formación de curzo con reducidas mineralizaciones de wolframio y arsenopirita y en otros a rellenos de fractura con formación de sulfuros P.B.G. acompañados de fluorita o baritina.

Solamente cuando algunos de estos diques o

fracturas con procesos hidrotermales asociados, se relaciona con algún cuerpo pegmatítico, aparecen en éste, señales de estos procesos, consistentes fundamentalmente en la cloritización de biotitas con cristalización paralela de cuarzo y de sulfuros, principalmente pirita.

El pequeño volumen de estos diques, la relativa escasa profundidad de emplazamiento, así como el haber sufrido por estas causas un rápido descenso de su temperatura, condicionan la dificultad de los mismos, para producir en estas pegmatitas alteraciones de mayor cuantía. Por otra parte, no se conocen (quizá por no aflorar) pegmatitas afectadas por la aureola del metamorfismo de contacto de los plutones de Colmenar Viejo y Navalafuente.

Mineralogía de las pegmatitas

La mineralogía de estos cuerpos pegmatíticos, es en general, monótona y pobre. Sus componentes fundamentales son el cuarzo, feldespato potásico y plagioclasa albitica y, en menos proporción, moscovita, biotita y turmalina. Ocasionalmente, sobre todo en aquellas pegmatitas que tienen mayor desarrollo, pueden aparecer otras fases minerales, como berilo, topacio, fosfatos, etc.

Por regla general, todos los minerales aparecen bastante tectonizados, observándose en muchos de ellos sombras de presión y otros efectos mecánicos.

Varias de estas pegmatitas fueron objeto de reconocimiento y explotación para el beneficio de feldespatos y wolframio. No obstante su pequeño volumen, hizo inviable su minería.

Los datos analíticos que acompañan a alguno de los minerales que a continuación se describen, han sido obtenidos, mediante EDAX, FRX o vía húmeda y constituyen un avance, dentro de un trabajo en curso más amplio, sobre la geoquímica de estas pegmatitas.

Cuarzo

Todas las pegmatitas del Cerro de San Pedro son marcadamente excedentarias en sílice, por lo que el cuarzo es muy abundante, llegando a ser la fase que predomina en las partes más internas de los mismos. Por regla general, constituye cristales alotriomorfos y de manera oca-

sional relacionado con procesos tardíos, se pueden observar formas idiomorfas que llegan a alcanzar varios centímetros. En algunas zonas del núcleo adquiere tonalidades rosadas y en contacto con minerales radioactivos se oscurece notablemente, hecho que se interpreta como producto de alteraciones en su red cristalina.

En alguna pegmatita, existen algunas concreciones o recubrimientos botroidales de calcedonia, ocasionados por un aporte rápido de sílice en condiciones probablemente de menor profundidad y desconectados del proceso pegmatítico.

Feldespatos potásico y plagioclasa

Ambos muy abundantes, se presentan en cristales de hábito y tamaño variable, que forman a veces masas policristalinas, de considerable dimensión. En el feldespato potásico, muy a menudo microlina, suelen ser normales las peritizaciones que forman texturas en parche o venas. Igualmente existen procesos de albitización. La escasa adularia observada es de génesis posterior y rellena pequeñas diaclasas o forma estrechas venas.

La plagioclasa tiene un carácter muy albitico ($An = 5$, como valor medio), formando cristales subidiomorfos, maclados polisintéticamente y con alteraciones moscovíticas a veces muy importantes, que se disponen según planos cristalográficos determinados.

Micas

La biotita suele aparecer de manera dispersa, principalmente en las zonas más periféricas, donde puede estar parcial o totalmente cloritizada o moscovitizada. También forma agrupamientos en la zona intermedia junto con fosfatos, circón, etc., encontrándose entonces bastante transformada a clorita.

La moscovita es mucho más abundante y se presenta a menudo constituyendo agrupaciones o monocristales de contornos más o menos idiomorfos, dispersos en el cuerpo pegmatítico, que pueden llegar a alcanzar varios cms. En la zona intermedia de algunas pegmatitas junto con berilo se agrupa en formas radiales.

Existe otro tipo de moscovita de grano mucho más fino, con una textura muy típica, formada en la etapa de reemplazamiento, que constituye un bandeado de espesor variable entre las masas albiticas cristalizadas en esta etapa y las zonas pegmatíticas anteriormente formadas.

Estos bandeados pueden a veces prolongarse dentro del cuerpo pegmatítico no reemplazado.

Los cristales de este tipo de moscovita, suelen disponerse perpendicularmente al contacto.

Hay que señalar por último, las pseudomorfizaciones moscovíticas de muchos minerales tales como feldespatos, turmalina, berilo y sobre todo de topacio, que en la mayoría de los casos aparece totalmente moscovitizado.

Algunas características geoquímicas de estas moscovitas puestas de manifiesto por González del Tanago (1981) no evidencian diferencias fundamentales entre ellas, siendo de destacar en general su muy bajo contenido en litio, que nunca sobrepasa el 0,12%.

Berilo

Mineral común en alguna de estas pegmatitas, sobre todo en aquellas en las que se ha desarrollado suficientemente la zona intermedia.

Atendiendo a su génesis, hay que distinguir dos etapas diferentes de formación de berilo.

La primera de ellas está ligada al proceso pegmatítico s.s., mientras que la segunda está asociada a los fenómenos posteriores de reemplazamiento.

El primer tipo, mayoritariamente representado, tiene en muestra de mano un aspecto turbio y una coloración verdosa amarillenta. Generalmente se presenta en individuos aislados o formando agrupaciones paralelas, e incluso radiales y siempre con un acusado idiomorfismo. Aunque normalmente desarrolla sólo las caras del prisma, de manera ocasional aparecen cristales en donde pueden reconocerse los pinacoides y a veces otras caras, como las (1121) y (1011). Frecuentemente alcanza dimensiones considerables (hasta 90 cm. de longitud medidos en una agrupación paralela y 50 cm. de diámetro en un monocristal).

Presenta inclusiones de cuarzo y más raramente de circón e incluso de niobiotantalita. Puede estar parcialmente moscovitizado,

habiéndose observado aunque muy esporádicamente, reemplazamientos de berilo por feldespato potásico.

Su contenido en hierro es bajo, (todo como $\text{FeO} = 0.18\%$) y solamente contiene cantidades menores de Mn, Rb, Cs, Ca y K.

El berilo tardío generado en las zonas de reemplazamiento, forma pequeñas agrupaciones policristalinas de aspecto bacilar, con mucha menos turbidez que llega incluso a la transparencia. Ocasionalmente estas masas pueden tener huecos rellenos parcialmente por un entramado de cristales aciculares y milimétricos de este mineral.

Topacio

Solamente se ha constado su presencia en tres cuerpos pegmatíticos, en donde forma masas policristalinas de contornos subidiomorfos, que pueden llegar a medir algunos cms. En muestra de mano tiene una coloración azulada, aunque normalmente está total o parcialmente pseudomorfizada por moscovita, quedando entonces restos de topacio dentro de una masa moscovítica de grano fino y color amarillento.

Granate

Muy poco frecuente dentro de las pegmatitas, donde generalmente está relacionado con las masas de clorita y fosfatos. De color rojizo, cuando está alterado presenta pátinas negruzcas muy acusadas. Sus principales inclusiones son de biotita y apatito.

La relación Fe/Mn varía bastante de unos yacimientos a otros, aún cuando siempre tiene una zonación normal con progresivo enriquecimiento de manganeso hacia los bordes, donde el componente espesartítico puede llegar a igualar al almandínico.

Turmalina

Muy frecuente en casi todos los cuerpos pegmatíticos, presenta transformaciones a veces muy notables a minerales micáceos (moscovita y ripidolita). Normalmente forma cristales idiomorfos, más frecuentes en la zona externa, que pueden disponerse perpendicularmente al contacto.

La formación de turmalina en el encajante (a igual que moscovita), relacionada con el proceso pegmatítico es un hecho muy frecuente en el Macizo de San Pedro, si bien de importancia cuantitativa pequeña.

Circón

Mineral de amplia distribución en estas pegmatitas, aunque su importancia dentro de las mismas sea pequeña. Cabe distinguir un primer tipo de circón incluido en biotita, donde desarrolla halos pleocróicos y que cristalizó indudablemente en las etapas pegmatíticas más precoces (entre 650 y 600), de otro tipo de génesis posterior que es mucho más abundante, aunque sin pasar lógicamente de un carácter accesorio.

En este caso, el tamaño de sus cristales es mucho mayor, observándose bien en individuos aislados o bien formando costras o venas que pueden alcanzar varios cms. de longitud.

Estas formaciones de circón, suelen aparecer a veces en las partes periféricas de las agrupaciones micáceas, formando pequeñas bandas, que se disponen entre moscovita y biotita de un lado y albita de otro.

En otras ocasiones ocurre en pequeñas venas centimétricas rodeadas de albita o feldespato potásico.

Igualmente se ha constatado la presencia de circones milimétricos incluidos dentro de berilo o asociados a la moscovita, turmalina y niobio-tantalita. Normalmente se observa la presencia de micas de uranio, relacionadas con todos estos circones.

El hábito de estos cristales, corresponde al tipo "L5" definido por Pupin y Turco (1981) al que asignan estos autores una temperatura de formación de 600°.

Aún cuando la tipología del circón según estos autores puede estar también controlada por factores químicos, (balance aluminio/álcalis, etc.), de las relaciones texturales con otros minerales de la pegmatita, sí parece desprenderse que estos circones se han formado a temperaturas algo inferiores a las asignadas por estos autores, del orden de 550° como máximo.

Se ha determinado un moderado porcentaje de hafnio en su composición, variable entre 1.49% y 1.54%.

Apatito

Este mineral está bastante difundido en estas pegmatitas. Un estudio por DRX de los diversos tipos de apatitos observados ha permitido agrupar sus difractogramas en dos poblaciones diferentes bien definidas, que responden según los patrones A.S.T.M. a un "fluorapatito" s.s. y aun intermedio entre éste y el hidroxapatito.

Cabe en principio suponer que esta variación se debe a una diferente proporción de grupos OH y F en el apatito, encontrándonos, pues, ante una clase de apatitos de contenido medio en flúor y otra de contenido más alto.

Estas diferencias estructurales se corresponden perfectamente con la variada morfología, aspecto y minerales asociados a estos apatitos, lo que hace pensar en un enriquecimiento del flúor hacia los estadios finales pegmatíticos e incluso continuado más allá de estos, acompañando a los procesos de reemplazamiento, donde los hubo.

Al primer grupo, de bajo contenido en flúor, pertenecen las pequeñas masas de apatito blanquecino verdoso, dispersos por los cuerpos pegmatíticos y cuyo aspecto externo recuerda vagamente al berilo. Por otra parte todos los apatitos en relación con la posible alteración de la triplita y los que forman las agrupaciones junto con la clorita pertenecerían al grupo de los fluorapatitos s.s.

Isokita

De fórmula general $\text{CaMg}(\text{FPO}_4)$ fue descrita por primera vez por Deans y Mac Connel (1955) en las carbonatitas de Isoka, Rhodesia del Norte. Posteriormente fue encontrada junto con triplita en las pegmatitas de Slavkov, Bohemia, por Fisher (1957) y en Portugal por Deans y Mac Connel (1958), reemplazando a triplita.

La isokita es un fosfato poco común que fue localizado en España por primera vez en estas pegmatitas (González del Tanago, 1981), presentándose siempre asociado al fluorapatito e intercreciendo con él. Su presencia, muy escasa, está relacionada con las etapas pegmatíticas más tardías.

El análisis de esta isokita por Edax, ha dado valores de MgO entre 8.79% y 11.28%, y de CaO entre 28.69% y 32.61%. Los contenidos en Fe y Mn son bajos, no habiendo pasado nunca de $\text{FeO} = 1.01\%$ y $\text{MnO} = 0.39\%$.

Otros Fosfatos

Solamente en algún cuerpo pegmatítico se presentan de manera dispersa, algunas bolsadas de triplita que pueden llegar ocasionalmente a pesar decenas de Kgs. Estas masas tienen contornos irregulares y presentan tonalidades diversas que pasan del castaño negruzco a un asalmonado claro.

Están a menudo zonadas y presentan bandeados con abundantes cambios de color. Igualmente pueden presentar costras y fracturas alteradas a óxidos de hierro. En ocasiones sus bordes están alterados a materiales de color ocre, constituidos fundamentalmente por fluorapatito. El aporte de calcio necesario para esta reacción, parece que puede estar originado por reajustes producidos en la etapa de reemplazamiento y no por procesos supergénicos (Heinrich, 1951).

En otras ocasiones y probablemente debido a alteraciones hidrotermales se ha formado en cavidades internas de estas bolsadas de triplita, fosfatos hidratados, de entre los cuales el más común es la fosfosiderita, que forma pequeñas concreciones de color rosado a violáceo intenso. Más rara vez se han originado bandas de cristales aciculares, milimétricos y amarillentos de beraunita y otros fosfatos secundarios de Fe y Mn.

La relación Fe/Mn de la triplita suele estar siempre próximo a 1, predominando los términos más ricos en Fe de color castaño. El CaO contenido generalmente es bajo (menor de 1%).

Otros fosfatos de Fe-Mn pertenecientes a la serie triploidita-wolfeita, son más bien escasos, presentando intercrecimientos que hacen difícil su exacta identificación. Cabe por último aludir a la presencia de un fosfato de Al, Ca, Fe y Mn que forma cristales milimétricos blancos, aislados o agrupados, que tapizan una fractura sobre triplita. Su difractograma difiere en principio sustancialmente de los fosfatos reconocidos hasta la fecha, debido a lo cual su identificación como especie ya determinada o nueva, no ha sido posible por el momento.

Niobitantalita

Esporádicamente y siempre conectado con procesos tardipegmatíticos, se presenta este mineral en relación con moscovita y circón, e

incluso como inclusiones en berilo muy tardío.

Forma siempre cristales idiomorfos a subidiomorfos en crecimientos generalmente paralelos, intercalándose a veces entre ellos capas de moscovita.

Un análisis de este mineral ha dado el siguiente resultado $Ta_2O_5 = 55,09$, $Nb_2O_5 = 39,18$, $FeO = 4,12$ y $MnO = 0,93$. Se han observado también pequeñas cantidades de titanio, que podrían interpretarse como inclusiones de rutilo. Por otra parte, no se ha detectado en los mismos en cantidades apreciables la presencia de wolframio.

La relación pues $Ta_2O_5 : Nb_2O_5$ es de 1.40, estando de acuerdo con lo establecido por Smirnov (1974), característica de este tipo de yacimientos y de su profundidad de emplazamiento.

Wolframita

Su presencia es escasa y forma pequeñas agrupaciones diseminadas, con hábito tubular y relacionadas a menudo con sulfuros.

Minerales de Uranio

Los minerales primarios de uranio son muy poco frecuentes en estas pegmatitas y solamente la uraninita, y de manera muy ocasional, ha sido reconocida.

Aparece en pequeñas bolsadas de algunos centímetros de diámetro, formando masas policristalinas, rodeadas generalmente de plagioclasa de color rojizo muy característico. Solamente el núcleo se conserva más o menos inalterado, puesto que las partes periféricas están totalmente transformadas a minerales secundarios amarillentos, entre los que cabe destacar por su abundancia la becquerlerita.

Ochoa (1976) cita también en estas pegmatitas la presencia de uraninita incluida en biotita.

La autunita y torbeninita son minerales frecuentes aunque siempre en escasa cantidad, rellenando pequeñas diaclasas o intercalándose entre minerales micáceos. Ciertas veces están asociados a los circones y núcleos biotíticos.

Sulfuros y otros minerales

La pirita es muy común en algunos de estos cuerpos pegmatíticos, formada tanto en los últimos estadios pegmatíticos como en una etapa

posterior de carácter hidrotermal. Es también frecuente la arsenopirita y más rara la calcopirita. Se ha constatado también la presencia de blenda, probablemente asociada a una etapa posterior o incluso inducida por fenómenos hidrotermales posteriores, desconectados del proceso general pegmatítico.

La fluorita, muy rara, sólo se ha observado tapizando alguna grieta.

La aparición de casiterita y sobre todo de schelita dentro de estas pegmatitas es muy incierta y aunque ha sido señalada en alguna de ellas en su época de explotación, no ha sido constatada por nosotros.

Hay que señalar por último la existencia de diversos minerales de alteración supergénica entre los que cabe citar la escorodida, pirolusita, diversos óxidos de hierro, carbonatos de cobre, etc.

Evolución de las pegmatitas.

Tradicionalmente, desde Fersman (1931) hasta nuestros días, el proceso de consolidación total de una pegmatita ha sido sintetizado de una manera general en tres etapas marco: etapa magmática-pegmatítica (800° - 600° C.), etapa hipercrítica o neumatolítica (600° - 400° C.) y etapa hidrotermal (400° - 100° C). Los límites aproximados para presiones del orden de 3 Kb, coincidirían con el paso del cuarzo de alta a baja temperatura y con el punto crítico del agua. Entre ambos se desarrollaría una etapa de equilibrio de fases fluidas y otras ya cristalizadas.

En la figura 1, se propone un esquema de los intervalos térmicos de cristalización más probables, de cada uno de los minerales de estas pegmatitas, así como del volumen de roca consolidado en cada etapa, en base a observaciones de campo y consideraciones de estabilidad y solubilidad de los minerales afectados.

Antes de considerar brevemente algunos aspectos del citado esquema, quizá sea necesario comentar algunas de las premisas en las que nos hemos fundamentado para desarrollar el modelo evolutivo de estas pegmatitas.

En primer lugar, se aceptan los modelos propuestos por Fersman (op. cit.), Varlamoff (1959), Schneiderhorn (1961), Uebel (1977) y sobre todo por Jhans y Burnhan (1969) y Jhans (1982), los cuales enfatizan la existencia siempre de una fase acuosa con volátiles a tempera-

SECUENCIA DE CRISTALIZACION DE LAS PEGMATITAS DEL MACIZO DE SAN PEDRO								
ETAPA		PEGMA- TITICA	NEUMATOLITICA		HIDROTERMAL		SUPER- GENICA	
Mineral	Temp.		550	450	350	250		150
CUARZO								
FELDESPATO POTASICO								
PLAGIOCLASA An >5								
ALBITA An <5		- -						
BIOTITA								
MOSCOVITA								
CLORITA								
BERILO		- -						
TOPACIO								
GRANATE		- -						
TURMALINA								
CIRCON								
FLUORAPATITO		- -						
ISOKITA								
TRIPLITA								
WOLFEITA Y AFINES								
FOSFOSIDERITA								
FOSFATO Al. Ca.Mn.Fe.								
FLUORITA								
NIOBIOTANTALITA								
WOLFRAMITA								
URANINITA		- ?	- ?					
BECQUERELITA								
AUTUNITA-TORBERNITA								
PIRITA								
ARSENOPIRITA								
CALCOPIRITA								
BLENDAS								
ESCORODITA								
PIROLUSITA								
MALAQUITA								
TOTAL VOL. PEGM. FORMADO.								

Fig. 1. Secuencia de cristalización

tura supercrítica, coexistiendo con un fundido-silicatado saturado en agua, derivados ambos de un magma de composición granítica, que puede estar saturado o no en el momento de la intrusión.

Se asume también para estas pegmatitas la existencia de una presión confinante durante el proceso de cristalización próxima a 3 Kb, basada en consideraciones petrológicas, mineralógicas y de relación con el encajante (González del Tanago, op. cit.). A estos valores de 3 Kb, la presión ejerce poco control sobre la temperatura de cristalización. En efecto, un aumento o disminución de 1 Kb sobre esta presión, supone solamente el aumento o disminución de 15°C en la temperatura de comienzo de cristalización y apenas tiene influencia en la de comienzo de fusión Jhans (1982). De aquí que un previsible ligero descenso de la presión confinante durante el proceso de consolidación pueda ser obviado sin que ello afecte al esquema en conjunto.

Se considera también que el proceso pegmatítico ha sido cerrado, de tal manera que no ha existido un aporte posterior de nuevos fluidos que haya modificado sustancialmente el equilibrio entre las fases ya cristalizadas y las fases fluidas. Esta consideración se deduce de las observaciones de estos cuerpos pegmatíticos y del estudio mineralógico, los cuales no evidencian en ningún caso, discontinuidades ni cambios bruscos que pudieran hacernos sospechar la existencia de algún nuevo aporte de fluidos significativo, salvo quizá alguna entrada muy pequeña de HF, cuando una buena parte de la pegmatita ya estaba consolidada, hecho que no modificaría el concepto de sistema "cerrado" propuesto.

Hay que añadir también en este sentido que, una vez finalizado el proceso pegmatítico general, el sistema dejó de funcionar como tal. Ya ha sido comentado en otro lugar, los escasos efectos que producen en alguno de estos cuerpos pegmatíticos, la presencia del hidrotermalismo relacionado con el plutonismo más reciente. Es ilustrativo al respecto comprobar cómo un gran dique porfiroide corta y desplaza limpiamente en las cercanías de Los Rencajales a un cuerpo pegmatítico sin producir en el mismo alteraciones apreciables. O también, los escasos efectos que produce una fractura hidrotermalizada en su contacto con una petmatita, traducidos en la formación de calcedonia y

deposición de sulfuros.

Por último, en estos cuerpos, una vez constituida y rellena la cámara pegmatítica, no han existido escapes de fluidos importantes hacia el encajante, hecho evidenciado por la marcada ausencia de zonas aplíticas dentro de estas pegmatitas.

Sentadas estas consideraciones, los datos experimentales en magmas de este tipo proporcionan para la presión considerada de 3 Kb, un intervalo de temperaturas entre el comienzo y el final de la cristalización de 660° y 560° respectivamente (Tuttle y Bowen, 1958); Jhans y Burnham, 1969; Holloway, 1981).

Este intervalo, podría quizá ser ligeramente incrementado debido a la notoria pobreza en litio de estas pegmatitas, aunque ello puede estar compensado por la evidente riqueza en boro e incluso en flúor de las mismas.

En este orden de ideas, los magmas graníticos generadores de las pegmatitas s.s. del Cerro de San Pedro fueron inyectados a temperaturas algo superiores a 660°. Puede también aceptarse en algún caso, temperaturas ligeramente inferiores con parte del magma ya consolidado. Normalmente este magma estaría saturado, puesto que no son frecuentes los cuerpos con texturas mixtas faneríticas y pegmatíticas.

Como ya hemos comentado, la mayoría de estos cuerpos pegmatíticos son pequeños y con una mineralogía simple, sin que se aprecien en los mismos zonas de reemplazamiento. Ello indicaría una reducida actividad de la fase acuosa supercrítica, después de la cristalización total de la fase silicatada (probablemente causada por la corta capacidad calorífica de estos cuerpos, debida a su pequeño tamaño). Los escasos efectos de esta actividad, originan agrupaciones moscovíticas pequeñas y dispersas, que alguna vez se observan dentro de estos cuerpos.

Así pues en la mayoría de los casos, el proceso de consolidación no pasa mucho más allá de los 500°, sin que llegara a existir una fase hidrotermal s.s.

En otras pegmatíticas debido a su mayor tamaño, lo que influye doblemente en el sentido de tener mayor capacidad para retener el calor y mayor oportunidad de desarrollar una fase acuosa supercrítica importante, el proceso de consolidación puede alcanzar fases de menor temperatura, produciéndose incluso antes del agotamiento de la fase silicatada, una abun-

dante interacción entre la parte de la pegmatita ya consolidada y estos fluidos acuosos.

No es fácil distinguir a veces entre reacciones producidas en una u otra etapa, además de que muchas de ellas se dan en ambas.

En algunos casos como en el área de Los Rencajales, se llegan a producir reemplazamientos importantes durante la etapa supercrítica (o "neumatolítica"), debido a las interacciones entre la fase acuosa supercrítica y algunas partes de la pegmatita ya consolidadas. Se producen reajustes y redistribuciones en los feldespatos. El potasio, que es más soluble que el sodio en la fase acuosa, es transportado por ésta, la cual tiene tendencia (debido a su menor densidad) a ocupar las partes más altas de la cámara. Allí forma grandes cristales de feldespato (favorecido su incremento por la menor viscosidad del fluido acuoso y la posibilidad de un aporte rápido de K).

Al mismo tiempo con el sodio ocurre lo contrario. Debido a su menor solubilidad, se desplaza menos y tiende a formar pequeños pero numerosos cristales de albita, los cuales constituyen una masa de aspecto sacaróideo, muy evidente en estas pegmatitas.

Hacia el final del proceso, el volumen de fluidos es pequeño. El mineral potásico que se forma es moscovita que cristaliza en los espacios disponibles, muchas veces entre los límites de los cuerpos neoformados de albita y los de feldespato potásico, formando las ya comentadas bandas de cristales perpendiculares al contacto y que como cabía esperar, tienden a crecer desde las partes más potásicas hacia las más albiticas (más o menos de arriba a abajo) y

también en disminución progresiva en el tamaño de su grano.

Los minerales como biotita, berilio, topacio, turmalina, etc., también son afectados y reemplazados a veces por moscovita (o incluso feldespato potásico, como ya comentamos en algún caso para el berilio). Ello va a producir excesos de berilio, flúor, etc., que van a entrar en la composición de nuevos minerales. Así el berilio, muy controlada su solubilidad por el balance Na/K (Beuss, 1966), vuelve a formar berilio como única fase estable en estas condiciones (González del Tanago, 1984). El flúor forma fluofosfatos (fluorapatito e isokita) e incluso al final, fluorita.

Durante esta etapa también se individualiza la niobiotantalita y se forma nuevo circón.

Siguiendo el proceso y ya por debajo de 400° coexisten una fase acuosa y otra de vapor. Algunas reacciones continúan. El carácter corrosivo de estos fluidos incluso puede incrementarse debido a la existencia ahora, de una fase de vapor Jhans (op. cit.). A esta causa se deben las fuertes corrosiones e hidrolizaciones que presentan algunas veces las moscovitas, fluorapatitos, fosfatos de Fe y Mn, etc.

En esta etapa también terminaron de cristalizar los escasos sulfuros existentes, que ya comenzaron a hacerlo al final de la anterior.

La etapa subcrítica, como hemos visto, tiene poco desarrollo cabiendo por último añadir que las alteraciones supergénicas tienen reducida importancia en estas pegmatitas, formándose en algunas diaclasas, óxidos o carbonatos de manganeso, hierro y cobre principalmente.

BIBLIOGRAFIA

- Beuss, A.A. (1960). *Geochemistry of Beryllium and Genetic Types of Beryllium deposits*. Acad. Sci. U.S.S.R. Moscú, 329 pág. en ruso. Traducción: Freeman and Company 1966.
- Deans, T. Mac Connel J. (1955) *Isokita a new mineral from northern Rhodesia*. Miner Mag. 30, 681-690.
- Deans, T. Mac Connel J. (1958) *Isokita from Mangualde, Portugal*. Miner Mag. 31, 819-820.
- Fersman A.E. (1931) *Les Pegmatites leur importance scientifique et pratique*. Acad. Sci. URSS. Translation Univ. Lovaine. 3 vol.
- Fisher D.J. (1958) *Las pegmatitas del cerro de San Pedro y sus formaciones encajantes*. Tesis
- licen. Univ. Complutense Madrid. 175 pp.
- González del Tanago J. y Bellido F. (1981) *Estudio de los granitoides de dos micas de los remedios y las pegmatitas asociadas*. Cuad. Geol. Ibérica. 7, 295-308.
- González del Tanago J. (1984) *El crisoberilo de las pegmatitas graníticas de la sierra Albarraña, condiciones genéticas y evolución*. I. Congreso Exp. de Gol. Tomo II. 131-145.
- Heinrich E. Wm. (1951). *Mineralogy of triplite*. Amer. Miner. 36, 256-271.
- Holloway J.R. (1981). *Volatile interactions in magmas*. Thermodynamies of mineral and melts. Springer Verlag. Nueva York. 273-293.

- Jhans, R.H. (1982). *Internal evolution of pegmatite bodies*. M.A.C. Short Course, Manitoba. 293-327.
- Jhans, R.H. y Burnann W. (1969). *Experimental studies of pegmatite genesis: (I) a model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites*. Economic Geology. 64, 843-864.
- Ochoa, G. (1976). *Estudio geológico del macizo de San Pedro*. Tesis Doctoral Univ. Zaragoza. 224 pp.
- Pupin, J.P. y Turco G. (1981). *Le circon mineral commun significatif des roches endogenes et exogenes*. Bull Mineral 104. 724-731.
- Schneideröhn, H. (1961). *Die erzalagerstatlen der erde vol II die pegmatite*. Gustav Fisher, Stuttgart, 720 pág.
- Smirnov V.I. (1974). *Economic deposits of URSS*. Moscú, en ruso. Traducción: Pitman Publishing L.T.D. Londres, 3 vol.
- Tuttle O.F. y Bowen N.L. (1958). *Origin of granite in the light of experimental system Na Al S₂O₃ - KAlPS₃O₈-Si₂O₂O*. Geol. Soc. Amer. Mem. 74. 153 pp.
- Uebel P.J. (1977). *Internal structure of pegmatites. Its origin and nomenclature*. N. Jb. Miner. Abh. 131, 85-113.
- Varlamoff N. (1959). *Zoneografie de quelques champs pegmatitiques de l'Afrique centrale et les clasificacions de K.A. Vlassov et de A.I. Ginsbourg*: Soc. Geol. Bergique Annals V. 82, 55-87.

"Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985"

LOS DEPOSITOS DE F-(Pb-Zn) DEL COTO MINERO DE TURON (GRANADA)

F. Gervilla (1); J. Torres-Ruiz (1); J. M. Martín (2); P. Fenoll Hach-Ali (1)

(1) Departamento de Cristalografía-Mineralogía. Departamento Investigaciones Geológicas del C.S.I.C. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

(2) Departamento Estratigrafía. Departamento Investigaciones Geológicas del C.S.I.C. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

ABSTRACT.— The F-(Pb-Zn) deposits of Turón are enclosed within carbonate material of probable Anisian age belonging to the Alpujárride Complex of the Internal Zones of the Betic Cordillera. In these carbonates, deposited in a very shallow restricted platform, lagoonal micrite facies appear to be interbedded with generally dolomitized calcarenite (beach) and/or algal mat (tidal flat) facies.

The ore deposits are always associated with the dolomitized beach and/or tidal flat facies an exhibit an stratiform/stratabound morphology. They are mainly formed by fluorite and galena as ore and dolomite and calcite as gangue. Other minerals to be found are pirite, sphalerite, cerussite, smithsonite, hemimorphite, iron oxides and hidroxides, sulfosalts (enargite and jordanite), quartz and organic matter.

Three types of ore deposits are distinguished in the study area: a) stratiform deposits, b) karstic deposits and c) diagenetic veinlet deposits. The three types of mineralization show a similar mineralogical composition and diagenetic crystallization textures similar to the one found in the country rocks, that display a similar pattern of crystallization in the subsecuent generations.

An early diagenetic origin closely connected with the dolomitization processes affecting the country rocks is proposed for the ore deposits. These deposits are very similar to those found in other areas of the Alpujárride Complex such as Sierra de Baza, Sierra de Lújar, Sierra de Gádor and Benínar.

Key words: F(Pb-Zn) deposits. Alpujárride, complex, Betic Cordillere.

RESUMEN.— Los depósitos de F-(Pb-Zn) del coto minero de Turón están enclavados en materiales carbonatados, de probable edad Anisiense, pertenecientes al Complejo Alpujárride (dominios internos de la Cordillera Bética). Las rocas encajantes están constituidas por carbonatos característicos de medios restringidos de plataforma muy somera. En ellos alternan las facies de "lagoon" s.s. con otras más costeras (de playa y/o llanura de mareas) generalmente dolomitizadas.

Las mineralizaciones están siempre asociadas a las facies dolomitizadas de playa y/o llanura de mareas, y muestran una morfología estratoligada ("stratabound"). Están constituidas esencialmente por fluorita y galena con ganga de dolomita y calcita. Otros minerales presentes son pirita, esfalerita, cerusita, smithsonita, hemimorfita, oxi-hidróxidos de Fe, sulfosales (enargita y jordanita), cuarzo y materia carbonosa.

En el conjunto del área estudiada se han distinguido tres tipos de mineralizaciones: a) niveles estratiformes, b) rellenos de cavidades cársticas, y c) niveles con venas diagenéticas. Los tres tipos muestran una mineralogía similar y texturas de cristalización diagenética análogas a las existentes en la roca de caja y presentan, en conjunto, un marcado patrón secuencial de distintas generaciones de cristalización.

Las principales características de las mineralizaciones y de las rocas de caja parecen indicar que aquellas se formaron durante procesos diagenéticos tempranos, en estrecha relación con los que dieron lugar a la dolomitización. Estos depósitos son similares a los de

la misma naturaleza existentes en otros sectores del Complejo Alpujárride y ampliamente desarrollados en la Sierra de Baza, Sierra de Lújar, Sierra de Gádor, y en el cercano sector de Benívar.

Palabras clave: depósitos F(Pb-Zn), Alpujárride, Cordillera Bética.

Introducción

El coto minero de Turón tiene una extensión próxima a los 2 Km² y está situado al sur del pueblo del mismo nombre en las estribaciones orientales de la Sierra de la Contraviesa (SE de la provincia de Granada) (Fig. 1). Dicho coto minero está caracterizado por la presencia de mineralizaciones constituidas esencialmente por fluorita y menores proporciones de galena con aparición puntual y esporádica de pequeñas cantidades de esfalerita.

Las primeras referencias de explotación minera en la zona se remontan a la época de la colonización fenicia. A principios del presente siglo se vuelve a dar un importante desarrollo de la actividad minera pero sólo para beneficiar el plomo. En 1969, la empresa Minerales y

Derivados S.A. (MINERSA) recuperó las escombreras de fluorita existentes y continuó la extracción de fluorita y galena, cesando su actividad en 1972 tras haber obtenido 25.860 Tm de mineral, con leyes medias aproximadas del 30% en F₂Ca y 1'30% en Pb.

Las mineralizaciones están enclavadas en materiales carbonatados de la cobertera Permo-Triásica del Manto de Lújar, Unidad tectónica inferior del Complejo Alpujárride. Cada Unidad de este Complejo consta de una formación inferior, compuesta esencialmente por metapelitas con intercalaciones cuarcíticas y de edad atribuible al Pérmico-Trias inferior, y de una formación superior, fundamentalmente carbonatada y de edad Trias medio y superior. El tránsito entre ambas formaciones es más o menos gradual. En algunas Unidades los materiales de cobertera descansan discordantemente sobre un zócalo Paleozóico y/o más antiguo, formado por esquistos y cuarcitas. El metamorfismo alpino ha afectado con intensidad variable a los materiales de las distintas Unidades, con grado creciente hacia las Unidades tectónicamente superiores, siendo la Unidad de Lújar,

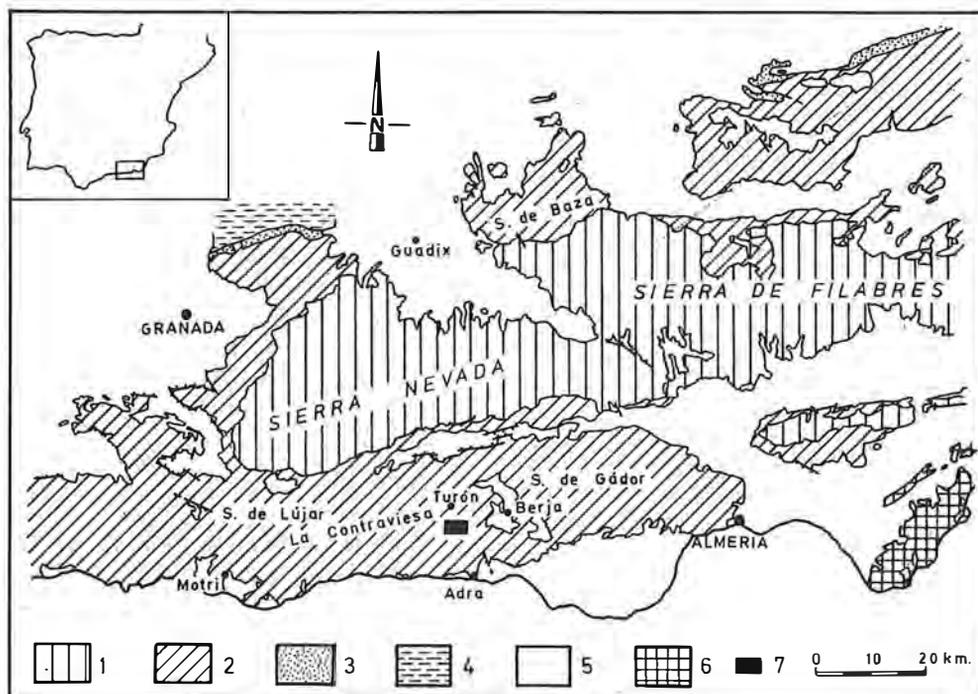


Fig. 1. Localización geográfica y geológica del área estudiada. 1. Complejo Nevado-Filábride; 2: Complejo Alpujárride; 3: Complejo Maláguide; 4: Zonas externas; 5: Materiales postorogénicos (Neógeno-Cuaternario); 6: Rocas volcánicas Neógenas; 7: Área estudiada. Esquema según Aldaya et al. (1979) simplificado.

o su equivalente en otros sectores, la menos afectada.

En este trabajo se describen las principales características de las mineralizaciones y rocas encajantes existentes en este sector y se estudian y discuten los principales factores geológicos que han controlado el depósito de las menas así como su posterior evolución.

Contexto geológico

Las figuras 2 y 3 esquematizan, respectivamente, la estructura y secuencia estratigráfica de los materiales de la Unidad de Lújar en el área del coto minero de Turón. En ambas se indica además la posición de las mineralizaciones.

La formación carbonatada en este sector está constituida esencialmente por calizas y dolomías que presentan facies características de aguas muy someras (Fig. 3), y que en conjunto muestran una evolución transgresiva. A partir de un depósito detrítico continental (tramo A de la secuencia), se desarrolla una sedimentación carbonatada de plataforma restringida, en la que predominan las facies costeras de llanura de mareas y/o playa (tramos C y E) respecto a las facies de "lagoon" s.s. Estas últimas aparecen representadas en las calizas grises del tramo D que muestran abundantísimas huellas de bioturbación y escasos fósiles (megalodónticos, algún gasterópodo, foraminíferos y ostrácos), así como diversos horizontes más detríti-

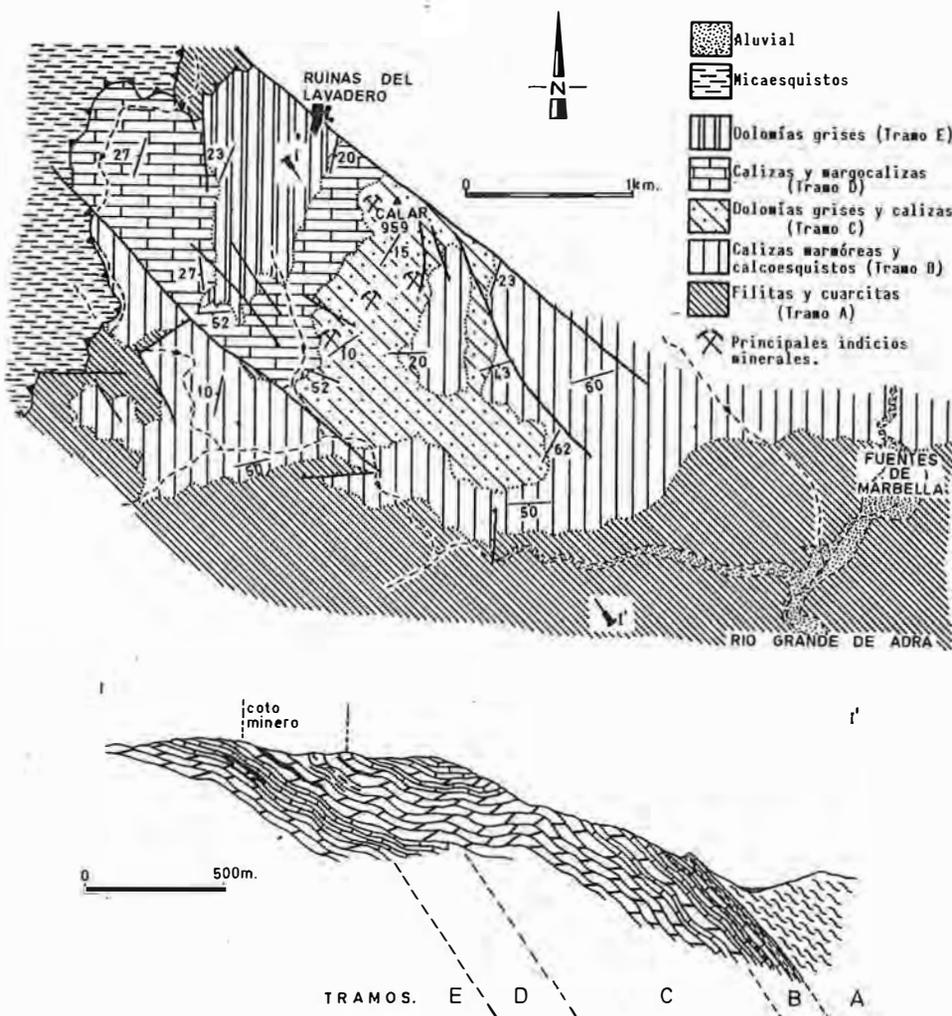


Fig. 2. Mapa geológico y corte del área del Calar de Turón.

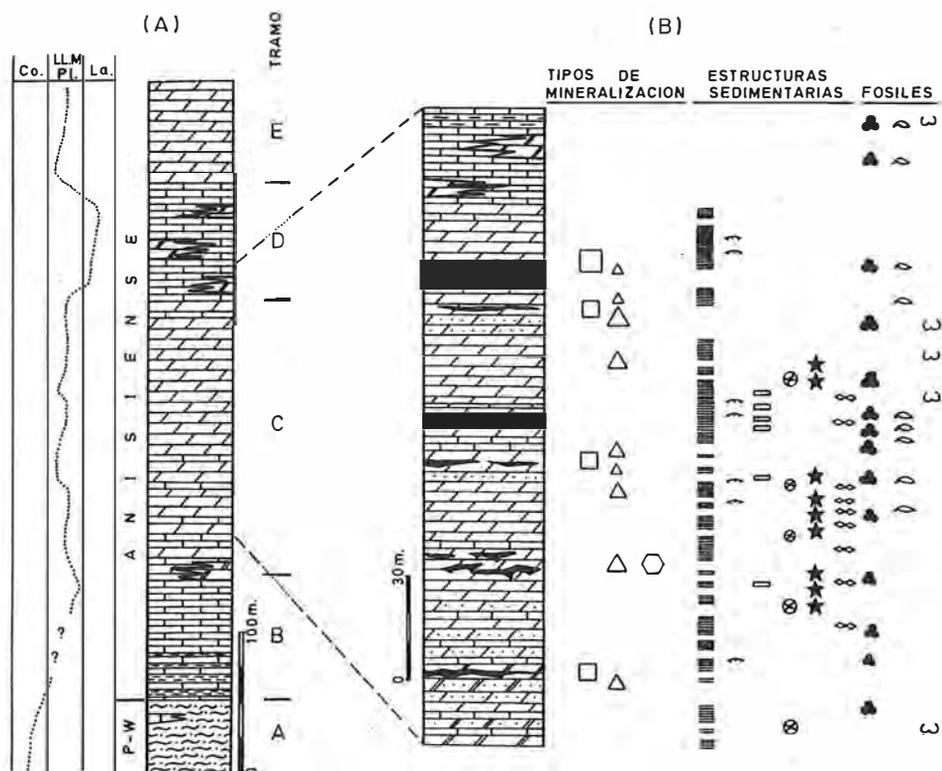


Fig. 3. (A) Serie estratigráfica de la Unidad de Lújar en el área del Calar de Turón. Evolución sedimentaria: Co. Continental; L.L.M.PI. Llanura de mareas y/o playa; La. "Lagoon". (B) Detalle de la secuencia de las rocas encajantes de las mineralizaciones. □ Niveles estratiformes; △ Niveles con venas diagenéticas; ◊ Rellenos de cavidades cársticas; ▨ Mallas de algas; ☉ Estromatolitos; ☉ Lechos de tormenta; ⊗ Oncolitos; ★ Moldes de evaporitas; ∞ "Birdseyes"; ☉ Foraminíferos bentónicos; ☉ Ostrácodos; ☉ Megalodóntidos.

cos (niveles margosos). Las facies de llanura de mareas y/o playa presentan una dolomitización de tipo estratiforme y constituyen las rocas encajantes de la mineralización.

Aunque no se han encontrado criterios paleontológicos, la proximidad de las filitas, con las cuales existe continuidad estratigráfica y estructural, la similitud de estas facies con las de otros cortes bien datados en la Sierra de la Joya (Martin y Braga, en preparación) y la comparación con otras series alpujarrides establecidas en diferentes sectores (Delgado et al. 1981) indican una probable edad Anisiense para estos materiales.

Como se deduce de la figura 2, en el sector estudiado la serie estratigráfica está en posición invertida. Además de los criterios estructurales, dicha inversión está también confirmada por criterios de polaridad estratigráfica, tales como morfologías de estromatolitos y secuencias geo-petales en ritmitas con tres bandas (criterio este

último descrito por Delgado, 1978; Martin, 1980; Fontboté, 1981; etc.). La estructura de conjunto corresponde al flanco invertido de un gran pliegue tumbado (sinclinal) de envergadura kilométrica, vergencia al Norte y dirección aproximada N 45 E. Afectando a esta estructura existe un sistema de fallas de desgarre con dirección N 120 E a N 150 E, de trazado rectilíneo, observándose localmente estrías horizontales en los planos de falla. Muchas de estas fallas han vuelto a jugar más tarde como normales, en una etapa distensiva final. Asociadas a ellas aparece un sistema de diaclasas rellenas de calcita con potencias en ocasiones próximas al metro. Presentan direcciones entre N 90 E y N 160 E, y buzamiento superior a 60°.

Rocas encajantes

Las mineralizaciones más importantes aparecen asociadas a las facies dolomitizadas de llanura de mareas y/o playa que constituyen el

tramo C de la Fig. 3. En la base de dicho tramo predominan las facies de playa (calcarenitas), las cuales incluyen finos lechos de mallas de algas. El nivel mineralizado inferior encaja en rocas con facies calcareníticas constituidas por bancos de espesor superior al metro.

A techo de estos niveles, aparecen facies de llanura supramareal que muestran claros signos de desecación. Dichas facies corresponden indistintamente a micritas, con o sin oncolitos, y a mallas de algas, ambas con abundantes moldes de evaporitas (Fig. 4) y "birdseyes" (Fig. 5). Períodos más o menos intensos de exposición subaérea favorecieron el desarrollo en ellas de pequeñas cavidades cársticas, a su vez rellenas por sedimento marino y que a veces están también mineralizadas. Por encima, en sentido ascendente en la secuencia, los episodios con desecación se hacen más escasos y predominan las facies intermareales, sedimentos laminados por algas o mallas de algas s.s. Estas estructuras presentan, en ocasiones, su aspecto normal constituido por una alternancia rítmica de finos lechos oscuros (de la malla de algas s.s.) y de lechos calcareníticos claros de mayor espesor ("sand storm layers"). Lo más frecuente es, sin embargo, que el conjunto presente un aspecto poco usual, con la malla de algas s.s. rota, lo que hace que en los lechos claros, junto a pelets y bioclastos, se encuentren abundantísimos trozos de esas mallas como intraclastos. Ocasionalmente, incluso la malla de algas s.s. se destruye por completo debido a la acción de tormentas, constituyendo verdaderos lechos intraclásticos.

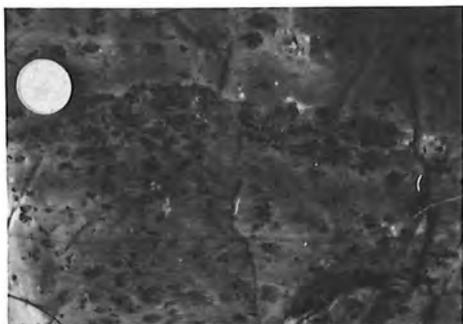


Fig. 4. Moldes de evaporitas.

A distintas alturas en la secuencia de mallas de algas aparecen también intercaladas facies de playa. Estas corresponden a unas dolomías negras de aspecto arenoso que puntualmente



Fig. 5. Facies de "birdseyes" (parte inferior de la foto) desarrollados sobre facies con mallas de algas (parte superior de la foto). Nótese que la serie esta invertida.

presentan estratificación cruzada y más raramente laminación ligada a ripples. Las texturas relicto, visibles en ellas especialmente con el difusor (Delgado, 1977), son del tipo "packestone" a "grainstone", con los granos bastante seleccionados.

Estos granos son en su mayor parte peloides con tamaño de arena fina a media y corresponden a bioclastos más o menos micritizados. Con frecuencia los acompañan algunos intraclastos. Los fósiles que se han podido reconocer, megalodontidos, ostrácodos y diversos foraminíferos bentónicos (Nodosáridos, Aghataminas, Earlandias y Ophthalmidium), no tienen ningún significado bioestratigráfico.

Es hacia la parte más alta de la secuencia de laminitas de algas donde se localizan los tres niveles mineralizados restantes (Fig. 3). El de mayor importancia se sitúa próximo al techo del tramo.

Como resumen, se puede decir que el medio en el que se depositaron los carbonatos que incorporan las mineralizaciones fue costero de

aguas poco profundas y estuvo sometido a períodos de exposición subaérea.

Las rocas encajantes de las mineralizaciones contienen pirita dispersa y cantidades variables de materia orgánica, lo que les confiere un color gris. La dolomitización que las afecta es de tipo estratiforme y preserva en mayor o menor grado las texturas calizas originales, de ahí que sea factible el reconocer las facies primarias. Esta dolomitización es más uniforme en la parte alta del tramo, mientras que en la base del mismo alternan niveles calizos con otros dolomitizados. Puntualmente, y sobre todo en relación con las mineralizaciones, aparecen dolomías de mayor tamaño de cristales, con incipiente desarrollo de ritmitas de cristalización diagenética (franciscanas).

Todo el tramo se encuentra afectado de un modo más o menos intenso por una calcitización tardía. Esta se desarrolla a favor de fracturas pequeñas, así como de forma intergranular y siguiendo las líneas de exfoliación en cristales individuales.

Mineralizaciones

Los diferentes niveles de mineralización (Fig. 3) poseen en general una morfología estratoligada ("stratabound"), distinguiéndose tres tipos:

Mineralizaciones estratiformes de F-(Pb-Zn). Constituyen el tipo más importante y es el que ha sido principal objeto de explotación. Se presentan en forma de lentejones de extensión lateral comprendida entre varios metros a 100 m. y espesores variables entre algunos centímetros y 2-3 metros.

La mineralización encaja predominantemente en dolomías con facies intermareales, y en todos los casos muestra de forma más o menos clara la misma textura que el sedimento original de la roca de caja.

Dicha mineralización está constituida esencialmente por fluorita y pequeñas cantidades de galena.

La fluorita se presenta bajo dos aspectos correspondientes a sendas generaciones de cristalización, en general separadas espacialmente en lechos bien diferenciados, dando lugar a las típicas estructuras en cebra (ritmitas) (Fig. 6). La fluorita I, o de primera generación, está constituida por cristales xenomorfos de grano

fino (50-100 μ) y de color oscuro. Contiene diminutas inclusiones de dolomita, cuarzo, pirita y/o materia orgánica. El color oscuro se debe al contenido en materia orgánica, tanto incluida en los cristales como dispuesta intergranularmente. En el primer caso se presenta dispersa, esencialmente en los núcleos de los cristales, y en algunos casos se dispone siguiendo los planos de crecimiento de los mismos. La fluorita II, o de segunda generación, está compuesta por cristales xenomorfos a hipidiomorfos de tamaño superior a los de la generación I (0.6-2.5mm) y presenta un color blanco. Generalmente está libre de inclusiones o éstas son muy escasas.



Fig. 6. Fluorita con textura de ritmita de cristalización diagenética.

La galena se encuentra sobre todo como pequeñas concentraciones diseminadas de forma irregular y preferentemente localizadas en la zona central de los lechos de fluorita II, o rellenando huecos y fracturas. En el conjunto de la mineralización aparece con mayor frecuencia cerca del muro y del techo de las masas mineralizadas. De forma puntual aparece también como finos niveles (de hasta varios metros de longitud y espesor de algunos centímetros) siguiendo las superficies de estratificación de la roca de caja. El análisis por microsonda electrónica ha puesto de manifiesto que posee una composición química muy pura habiéndose detectado sólo pequeñas trazas de arsénico.

Como minerales primarios minoritarios habitualmente presentes, se han encontrado pirita, esfalerita y varias sulfosales. La pirita está sobre todo como cristales dispersos intergranularmente en la fluorita I, a veces concentrados en determinados lechos y en ocasiones separando la fluorita I de la fluorita II. Sus cristales son de pequeño tamaño (20-200 μ), idiomorfos, con hábito pentagonododecaédrico y en su

mayoría están pseudomorfizados por hematites-goethita. La esfalerita cristaliza en asociación con la fluorita II o como pequeñas inclusiones dentro de la galena. En el primer caso muestra cristales xenomorfos a hipidiomorfos y en ocasiones zonados. De igual forma que para la galena, los análisis de microsonda electrónica indican que posee una composición química muy pura sin cantidades apreciables de elementos traza. Las sulfosales son muy escasas, restringiéndose a diminutas inclusiones dentro de la galena y/o esfalerita. Estudios de microsonda electrónica han puesto de manifiesto la existencia de enargita y jordanita-(geocronita). También, y aunque en una sola muestra, se ha encontrado calcopirita incluida en la galena.

Como minerales secundarios de generaciones tardías de cristalización y típicos de zonas de oxidación, aparecen generalmente oxi-hidróxidos de Fe, cerusita, smithsonita y hemimorfita. Los oxi-hidróxidos de Fe están constituidos por hematites y/o goethita, bien pseudomorfizando cristales de pirita, o cristalizados intergranularmente y en fracturas con típicas texturas coliformes, confiriéndole un color rojo a la roca. La cerusita y smithsonita, la primera mucho más abundante, se presentan como productos de alteración de galena y esfalerita respectivamente. Se disponen en los bordes de los cristales de los sulfuros, penetrando en ellos a través de fracturas y superficies de exfoliación, o cristalizando en huecos próximos. Ambos minerales desarrollan texturas botroidales. La hemimorfita cristaliza en fracturas y huecos en forma de agregados palmeados de cristales tabulares. De forma esporádica y en diminutas cantidades también se han encontrado anglesita, covellina, azurita y malaquita.

Los principales minerales de la ganga son dolomita, calcita y cuarzo. La dolomita, que es el más abundante, se encuentra generalmente asociada con la fluorita I. Las relaciones entre ambos minerales son muy variables de unos puntos a otros. Con frecuencia, la fase minoritaria, la mayoría de las veces constituida por la dolomita, cristaliza como cemento entre los cristales de la fase mayoritaria. La calcita es un mineral tardío que cristaliza en huecos, fracturas, y espacios intergranulares reemplazando parcialmente a la fluorita y/o dolomita. El cuarzo se presenta como pequeños cristales xenomorfos a idiomorfos incluidos en los lechos de fluorita I.



Fig. 7. Fluorita bandeada. Nótese la textura relicto (laminación) en las bandas oscuras (generación I).

La principal y más llamativa textura desarrollada en este tipo de mineralización corresponde a texturas cebra o ritmitas de cristalización diagenética (Levin y Amstutz, 1976; Fontboté, 1981; entre otros). Las generaciones de cristalización de estas ritmitas son similares a las descritas para las mineralizaciones de otros sectores de Complejo Alpujárride (Torres-Ruiz et al. 1985) y quedan esquematizadas en la figura 9. Un hecho a destacar es que en las bandas o lechos oscuros de la generación I se observan rasgos texturales similares, en cada caso, a los que desarrollan los sedimentos originales de las rocas encajantes (facies de laminitas, calcarenitas o micritas) (Fig. 7).

Mineralizaciones en cavidades cársticas

Muestran una gran variabilidad de tamaños y presentan un mayor desarrollo según las superficies de estratificación de las rocas. Su máxima extensión oscila desde el orden decimétrico a una decena de metros y los espesores están comprendidos entre unos pocos centímetros y algo más del metro. En conjunto se desarrollan en determinados horizontes estratigráficos y afectan a rocas dolomíticas de facies supramareales con huellas de desecación, "birdseyes" y moldes de evaporitas.

Gran parte de estas cavidades cársticas están rellenas por mineralización de F-(Pb-Zn) con una composición mineralógica similar a la descrita para las mineralizaciones estratiformes. Sin embargo, desde el punto de vista textural es algo más variada. Además del desarrollo de texturas cebra, la mineralización se presenta también constituida esencialmente por cristales hipidiomorfos de dolomita cementados por fluorita, con pequeñas cantidades de pirita dispersa y galena cristalizada en huecos subredondados. De visu estos rellenos presentan el aspecto de una roca detrítica.

Mineralizaciones en venas diagenéticas. Están preferentemente desarrolladas en determinados horizontes estratigráficos, bien hacia el muro de las mineralizaciones estratiformes, lo más frecuente, o bien en los tramos de las dolomías situadas entre las cavidades cársticas. Estos niveles poseen una continuidad lateral máxima del orden de 15-20 m. y espesores comprendidos entre algunos centímetros y 1'5 m. (Fig. 8).



Fig. 8. Muestra de dolomita con venas diagenéticas rellenas de fluorita (más clara).

Las venas muestran morfologías irregulares y su máxima dimensión tiende a ser subparalela a las superficies de estratificación. Su extensión máxima oscila entre algunos centímetros y varios metros y sus espesores están comprendi-

dos entre varios milímetros y unos 20 cm.

Su composición mineralógica es muy simple y está constituida por fluorita blanca, dolomita y pequeñas cantidades de pirita. En la mayoría de los casos es exclusivamente fluorita, la cual presenta características idénticas a la fluorita II descrita anteriormente en las mineralizaciones estratiformes. Cuando la dolomita está presente es el primer mineral en cristalizar, disponiéndose como una banda simétrica en las paredes de las venas, desarrollando cristales con límites idiomórficos hacia el centro de la vena.

Secuencia general de cristalización

En el conjunto de las mineralizaciones se observa claramente una típica secuencia general de cristalización con independencia de las texturas desarrolladas en cada caso (Fig. 9). La secuencia completa es la marcada en las distintas generaciones presentes en las texturas cebra o ritmitas de cristalización diagenética. Las secuencias de los demás tipos texturales representan secuencias parciales, con el mismo patrón de cristalización entre los distintos minerales. Así, por ejemplo, la secuencia de cristalización de la mineralización en venas diagenéticas se corresponde con la secuencia parcial representada en las ritmitas por la generación II más/menos la generación III.

TIEMPO MINERALES	Diagenesis			Alteración y Cristalización Tardía
	Temprana	Generaciones		
	I	II	III	
Dolomita	—————	—————		
Cuarzo	-----	---		
Pirita	-----	---		
Fluorita	—————	—————		
Esfalerita		-----	---	
Galena			—————	
Calcopirita			(-)	
Sulfosales			---	
Oxi-hidróx.de Fe				-----
Hemimorfita				-----
Smithsonita				-----
Cerusita				-----
Calcita			-----	—————
Anglesita				(-)
Covellina				(--)
Azurita				(--)
Malaquita				(--)

Fig. 9. Secuencia general de cristalización.

Consideraciones finales

Los yacimientos aquí descritos son muy similares (en cuanto a contexto geológico, rocas encajantes, morfología, textura y asociaciones minerales) a otros muchos existentes en el sector central de la Cordillera Bética, dentro del Complejo Alpujárride, tales como los de Sierra de Baza, Sierra Nevada, Sierra de Lújar, Sierra de Gádor y Benínar. Los de Turón y Benínar encajan en rocas carbonatadas de probable edad Anisiense (Martín y Torres-Ruiz, 1985) mientras que el resto de los depósitos citados están incluidos en rocas carbonatadas de edad Ladiniense superior-Carniense inferior. No obstante, el medio ambiente y la evolución de las rocas de caja es similar en todos los casos, tratándose de medios restringidos de plataforma carbonatada muy somera. Así mismo, en la inmensa mayoría de los casos, Las mineralizaciones están asociadas a rocas dolomíticas de morfología estratiforme. Desde el punto de vista morfológico, el principal rasgo a destacar en las mineralizaciones de Turón es la presencia de niveles bien diferenciados de venas diage-

néticas, rasgo este menos desarrollado en los otros sectores.

En el sector estudiado, las características morfológicas de las mineralizaciones, sus estrechas relaciones a determinados horizontes estratigráficos dolomitizados, con tipos específicos de facies (de playa y/o llanura de mareas), parece evidenciar que las mineralizaciones, o al menos la fijación de los elementos que las constituyen, debieron producirse durante procesos diagenéticos tempranos, contemporáneos y relacionados con los que dieron lugar a los procesos de dolomitización. El modelo genético que aquí se propone es, en síntesis, idéntico al descrito en otros sectores por Martín y Torres-Ruiz (1982), Martín et al. (1984) y Torres-Ruiz et al. (1985), aunque los procesos de dolomitización y mineralización no afecten a las mismas facies en todos los sectores. Durante etapas diagenéticas posteriores y en ambiente parcialmente cerrado, las mineralizaciones sufren procesos de cristalización fraccionada dando lugar a diversas texturas diagenéticas, principalmente ritmitas, procesos estos ampliamente descritos por Amstutz y Fontboté (1983); Fontboté y Amstutz (1980, 1983) y Fontboté (1981).

BIBLIOGRAFIA

- Aldaya, F., Garcia-Dueñas, V. y Navarro Vila, F. (1979). *Los mantos Alpujárrides del tercio central de las Cordilleras Béticas: Ensayo de correlación tectónica de los Alpujárrides*. Acta Geol. Hisp. 14, 154-166.
- Amstutz, G.C. y Fontboté, L. (1983). *Observations on the genesis of stratabound Pb-Zn (F-Ba) deposits in carbonate rocks*. Int. Conf. on Mississippi Valley Type Lead-Zinc Deposits. Proc. Vol. Univ. Missouri-Rolla, 536-545.
- Delgado, F. (1977). *Primary textures in dolostones and recrystallized limestones. A technique for their microscopic study*. J. Sediment. Petrol. 47, 1339-1341.
- Delgado, F. (1978). *Los Alpujárrides en Sierra de Baza (Cordillera Bética, España)*. Tesis Univ. Granada 483 pp. (Inédita).
- Delgado, F., Estevez, A., Martín J. M. y Martín-Algarra, A. (1981). *Observaciones sobre la estratigrafía de la formación carbonatada de los mantos Alpujárrides (Cordilleras Béticas)*. Estud. Geol. 37, 45-57.
- Fontboté, J. M., Fontboté, L. y Amstutz, G. C. (1983). *Observations on setting of the strata-bound fluorite (Pb-Zn) deposits in the triassic of the Alpujárrides (Betic Cordillera, Southern Spain)*. In "Mineral Deposits of the Alps and of the Alpine Epoch in Europe", H. J. Schneider, ed. Springer-Verlag, Berlin, 249-258.
- Fontboté, L. (1981). *Strata-bound Zn-Pb-F-Ba deposits in carbonate rocks: New aspects of paleogeographic locations, facies factors and diagenetic evolution. (With a comparison of occurrences from the Triassic of Southern Spain, the Triassic/Liassic of Central Perú and other localities)*. Thesis Univ. Heidelberg, 192 pp.
- Fontboté, L. y Amstutz, G. C. (1980). *New observations on diagenetic crystallization rhythmites in carbonate facies of Triassic of the Alpujárrides (Betic Cordillera, Southern Spain)*. Comparison with other diagenetic rhythmites. Rev. Inst. Inv. Geol. Barcelona. 34, 293-310.

- Fontboté, L. y Amstutz, G. C. (1983). *Facies and sequence analysis of diagenetic crystallization rhythmites in strata-bound Pb-Zn-(Ba-F) deposits in the Triassic of Central and Southern Europe*. In "Mineral Deposits of the Alps and of the Alpine Epoch in Europe", H. J. Schneider, ed. Springer-Verlag, Berlin, 347-358.
- Levin, P. y Amstutz G. C. (1976). *Kristallisation und Bewegung in Erzrhythmiten am Beispiel Triassic-Jurassischer Lagerstätten in Östperu*. Münster. Forsh. Geol. Paläont. 38/39, 111-128.
- Martín, J. M. (1980). *Las dolomías de las Cordilleras Béticas*. Tesis doctoral Secr. Publ. Univ. Granada. núm. 265, 201 pp.
- Martín, J.M. y Torres-Ruiz, J. (1982). *Algunas consideraciones sobre la convergencia de medios de depósito de las mineralizaciones de hierro y plomo-zinc-fluorita de origen sedimentario encajadas en rocas Triásicas de los Complejos Nevado-Filábride y Alpujárride del sector central de la Cordillera Bética*. Bol. Geol. Min., 93, 314-329.
- Martín, J. M., Torres-Ruiz, J., Velilla, N. y Fenoll Hach-Ali, P. (1984). *Paleokarstic Lead-(Zinc)-Fluorite deposits in shallowing upward sequence in the Triassic of the Alpujárrides (Betic Cordillera, Southern Spain)*. In "Singenesi and Epigenesis in the formation of mineral deposits", A. Wauschkuhn, C. Kluth and R. A. Zimmermann ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 438-447.
- Martín, J. M. y Torres-Ruiz, J. (1985). *Stratigraphic, Sedimentological and Petrological Controls on the stratiform and/or strata-bound F-Pb-Zn-Ba deposits of the Triassic of the Alpujárrides (Betic Cordillera, Southern Spain)*. 6th European Regional Meeting of Sedimentology I.A.S. Lleida'85. 277-280.
- Torres-Ruiz, J.; Velilla, N.; Martín, J. M.; Delgado, F. y Fenoll Hach-Ali, P. (1985). *The F-(Ba-Pb-Zn) deposits of the "Sierra de Baza" (Betic Cordillera, Sout-East Spain)*. Bull. Mineral. 108, 87-102.
- Este trabajo forma parte del Proyecto de Investigación N° 968, subvencionado por la Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

MINERALOGIA Y GENESIS DE LOS YACIMIENTOS DE VERMICULITA DEL MACIZO DE OJÉN (SERRANIA DE RONDA, MALAGA)

F. J. Luque del Villar (1), M. Rodas González (1) y M. Doval Montoya (1)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas.
Universidad Complutense 28040 MADRID

ABSTRACT.— The vermiculite deposits studied in this paper are found forming dikes, stock-work or in pockets, within the serpentinized ultrabasic rocks of the Ojén massif. The most common mineral association of the mineralization is: calcic plagioclase, vermiculite and interstratified mica-vermiculite. Other minerals found are: chlorite, zeolites (wairakite), talc and mica.

On the basis of the data taken and from the analysis of the mineralogical composition, two genetic hypothesis for these deposits are established: hydrothermal and supergene.

Key words: Vermiculite deposits, Ojén, Serranía Ronda.

RESUMEN.— Los yacimientos de vermiculita objeto de este estudio se encuentran formando diques, rellenando fracturas o en bolsadas, dentro de las rocas ultrabásicas serpentinizadas del macizo de Ojén. La mineralización se compone en todos los casos de plagioclasas cálcicas, vermiculita e interestratificados mica-vermiculita. Otros minerales presentes son talco, clorita, ceolitas tipo wairakita y mica.

Del conjunto de datos obtenidos en los yacimientos y del análisis de la composición mineralógica se establecen dos hipótesis genéticas, hidrotermal y meteórica, para estos depósitos.

Palabras clave: Vermiculitas, Macizo Ojén, Serranía Ronda.

1. Introducción

Los yacimientos de vermiculita seleccionados

para este estudio están localizados en el macizo de Ojén. Este macizo es uno de los tres afloramientos de rocas ultrabásicas más importantes de la provincia de Málaga. Las características geológicas de estos macizos han sido descritas anteriormente por Luque y Rodas (1985).

Las mineralizaciones estudiadas están en relación con la red de diques de textura pegmatítica, posteriores al emplazamiento de estos macizos y sin relación genética directa con ellos.

Este conjunto de diques está mejor desarrollado en el macizo de Ojén y en el sector occidental del de Ronda, mientras que en el de Carratraca, las dimensiones de estos diques, individualmente, son mayores que en los dos precedentes (Hernández-Pacheco, 1967; Aguilar et al., 1973; IGME, 1978).

Los depósitos de vermiculita encajan en rocas intensamente serpentinizadas y su localización se muestra en la Fig. 1.

2. Métodos de estudio

La mineralogía de los yacimientos ha sido estudiada mediante las técnicas usuales en este tipo de trabajos.

Se ha realizado un estudio petrográfico por microscopía de luz transmitida en las muestras de serpentina y en aquellas muestras de la mineralización que por su consistencia han per-

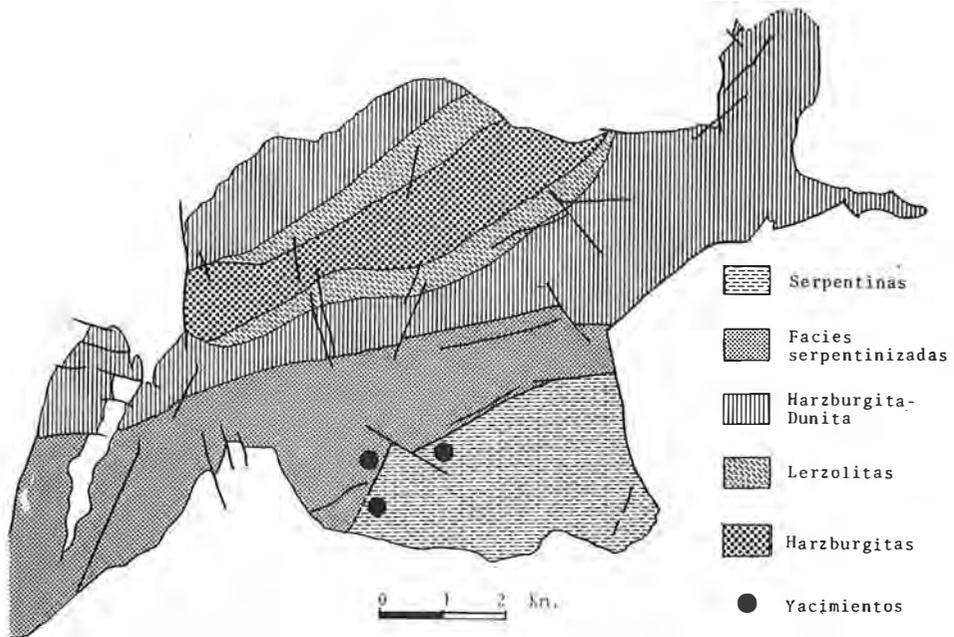


Fig. 1. Esquema geológico general del macizo de Ojén y localización de los yacimientos estudiados.

mitido la preparación de láminas delgadas.

Por DRX se ha efectuado un análisis mineralógico semicuantitativo en todas las muestras. Para ello, se han empleado las técnicas de polvo y A.O. Las muestras de vermiculita se han hecho homoiónicas en K^+ y Mg^{++} , y se han solvatado con E.G. y calentado a $550^{\circ}C$ cuando para la identificación mineralógica ha sido necesario. Se han obtenido espectros de infrarrojos de las vermiculitas de cada yacimiento, utilizando un aparato Perkin-Elmer 580B y preparando las muestras con BrK. La región estudiada ha sido la comprendida entre 4000 y 250 cm^{-1} .

Los análisis químicos han comprendido tanto la determinación de los porcentajes de los elementos mayores en las muestras de vermiculita como el cálculo de la capacidad de cambio de las mismas. En base a estos datos se han calculado las fórmulas cristalquímicas de las vermiculitas.

3. Estudio de los yacimientos

Se han seleccionado tres yacimientos que reflejan tanto las distintas tipologías de los depósitos como las diferentes paragénesis presentes en el macizo de Ojén.

3.1. Yacimiento "Camino Forestal"

Corresponde a un dique de textura pegmatítica de unos 6 m. de potencia, en el que aparecen intercalados nódulos de serpentina (Fig. 2). La vermiculita se encuentra incluida en una masa terrosa con abundantes minerales claros. El tamaño de los cristales de vermiculita oscila entre 1 cm y 5 cm, apareciendo los de menores dimensiones cerca de los nódulos serpentínicos y hacia el contacto S. La roca caja de este yacimiento se encuentra muy serpentinizada.

En la Tabla 1 se da la composición mineralógica de las muestras estudiadas en este yacimiento.

Como puede observarse, el mineral fundamental de la roca caja es la serpentina, acompañada de cantidades variables de talco e indicios de clorita y esmectita. Los nódulos están únicamente formados por serpentina, siendo el talco y la clorita minerales inexistentes o muy accesorios.

La mineralización está formada por vermiculita como mineral mayoritario, existiendo talco e indicios de clorita y mica en la mayoría de las muestras. Acompañando a los filosilicatos aparecen plagioclasas ricas en Ca y en la muestra RF-05 se ha detectado la presencia de una ceo-

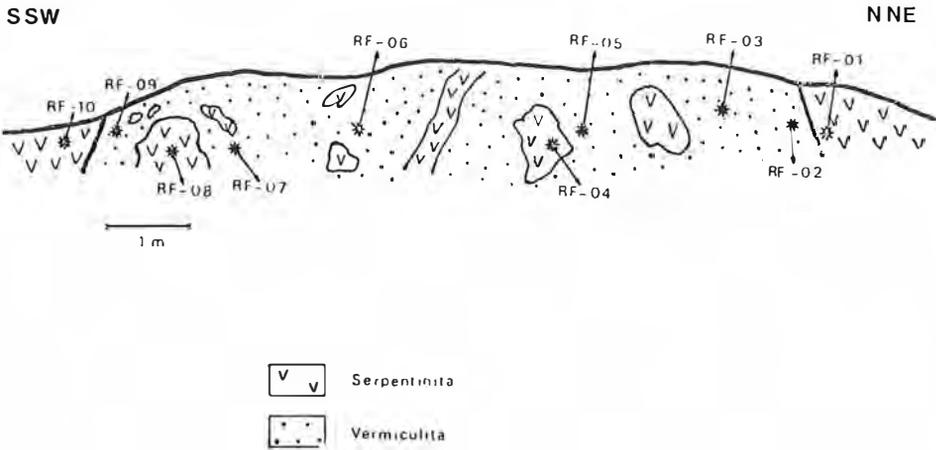


Fig. 2. Corte geológico del yacimiento "Camino Forestal". Localización de las muestras estudiadas.

Tabla I
Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras del yacimiento "Camino Forestal"

Muestra	Serp	Ta	Cl	Vc	Vc _h	Sm	Plg	Mc	Mc/Vc
RF-01	+++	++		(+)					
RF-02		+	(+)	+++	+		+		+
RF-03		(+)	(+)	+++	+		+		+
RF-04	+++								
RF-05		(+)	(+)	++	+		++	(+)	+
RF-06		+	+	+++			+	(+)	+
RF-07			+	+++	+		+	(+)	+
RF-08	+++	(+)	(+)						
RF-09		+	(+)	++		++			
RF-10	+++	+	(+)			+			

+++ (>60%); ++ (30-60%); + (10-30%); (+) indicios.

lita tipo analcima o wairakita (Fig. 3). El espaciado de la reflexión (060) corresponde a una vermiculita trioctaédrica.

En la muestra RF-09 aparece una cantidad

considerable de esmectita trioctaédrica.

Entre los 12'2 y los 12'4 Å suele aparecer una pequeña inflexión en los diagramas de A.O. de las muestras naturales. Esta inflexión se con-

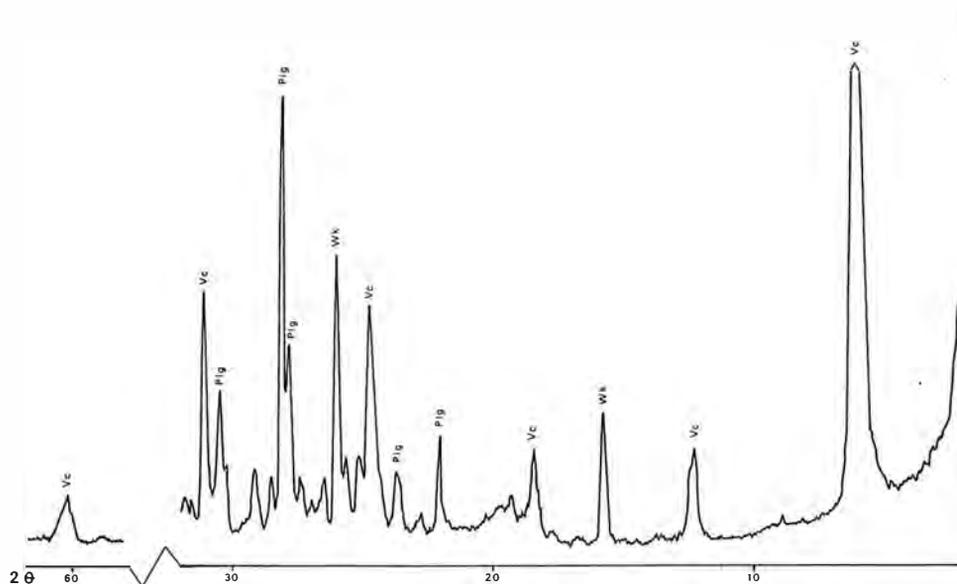


Fig. 3. Diagrama de DRX de la muestra RF-05 (polvo).

vierte en un pico bien definido al saturar la muestra con Mg^{++} y no sufre modificación al solvatar con etilenglicol, colapsando a 10 Å al calentar a 500°C. De todo ello se deduce que esta reflexión corresponde a un interestratificado regular mica-vermiculita (Brindley et al., 1983).

Se han encontrado dos tipos diferentes de vermiculitas en este yacimiento. Por una parte, aparece una vermiculita cuyo comportamiento con los tratamientos es el normal: colapsamiento a 10 Å al calentar y/o saturar con K^+ y no expandible con E.G. Por otra parte, en casi todas las muestras aparece una reflexión de 16'5-16'8 Å al solvatar con E.G. tanto las muestras naturales como las homioónicas. Estos espaciados intermedios entre los correspondientes a vermiculitas con una capa de moléculas de etilenglicol (14 Å) y con dos capas (17 Å) deben interpretarse como producto de una inhomogeneidad en la carga de las láminas de vermiculita, existiendo unas que tomarían una monocapa de moléculas de E.G. y otras que tomarían una doble capa (vermiculitas de baja carga). Al saturar con K^+ , estas "vermiculitas hinchables" colapsan a 10 Å.

Este tipo de vermiculitas capaces de admitir una doble capa de moléculas de E.G., han sido estudiadas por Justo Erbez (1984) y Justo

Erbez et al. (1981) en yacimientos de Badajoz.

En aquellas muestras en las que hay clorita en mayor proporción, se ha determinado el tipo al que corresponde, en base a distintos métodos difractométricos: para el Al^{IV} se ha utilizado la ecuación de Kapezhinskas (1965); el Al^{VI} ha sido calculado por el método de Albee (1962) y el Fe^{2+} octaédrico a partir de la ecuación de Von Engelhardt (1942). Según los datos obtenidos mediante estas ecuaciones, se ha clasificado la clorita según Hey (1954) correspondiendo a la variedad sheridanita.

En la Fig. 4 se muestra el espectro de infrarrojos característico de la vermiculita de este yacimiento. La posición de las bandas indica que se trata de una vermiculita trioctaédrica (Van der Marel y Beutelspacher, 1976).

Los análisis químicos de las muestras de serpentina y vermiculita aparecen en la Tabla II. Entre las serpentinas de la roca caja y de los nódulos se aprecia una concordancia entre los porcentajes de sílice, pero el contenido en MgO es menor en la roca caja (con talco) que en los nódulos (sin talco). Esto indica que la formación de talco conlleva un proceso de silicificación relativa.

La vermiculita de este yacimiento presenta un alto contenido en MgO y TiO_2 y una elevada relación Fe^{3+}/Fe^{2+} . Las pequeñas cantidades de

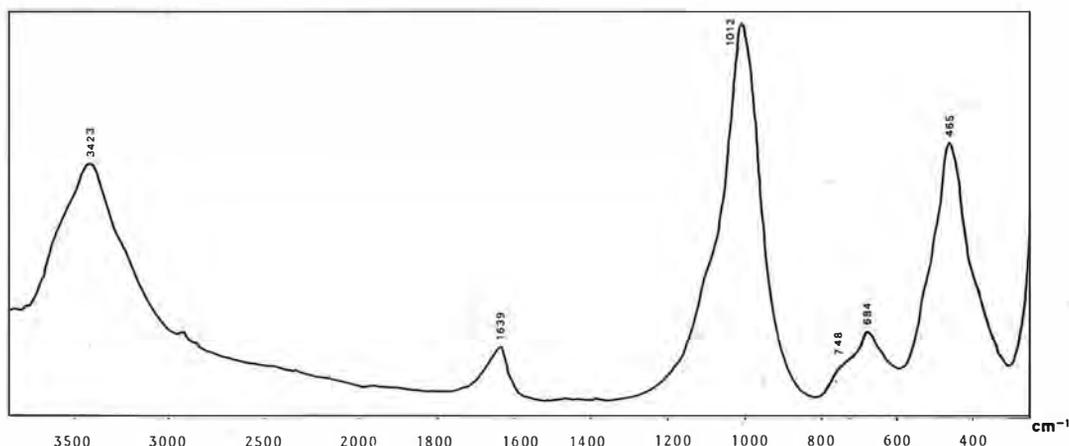
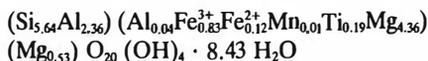


Fig. 4. Espectro de infrarrojos de la vermiculita de la muestra RF-03.

álcalis corresponden a la proporción de mica presente en el interestratificado.

A partir del análisis químico y en base a la capacidad de cambio (106 m.eq./100 gr), se ha calculado la fórmula cristaloquímica de la vermiculita de la muestra RF-03:



La baja capacidad de cambio de la vermiculita puede explicar el anómalo comportamiento

de la misma con etilenglicol. Estas propiedades, características de las esmectitas, hacen que se deban considerar estas vermiculitas como una fase intermedia entre las vermiculitas s.s. y las esmectitas trioctaédricas, que podrían ser los productos finales de la alteración de las vermiculitas.

Esta alteración parece haber llegado a su culminación en uno de los hastiales del yacimiento (muestra RF-09) en donde aparece esmectita junto a vermiculita. El hecho de que aparezca esmectita en la zona más próxima al contacto

Tabla II
Análisis químico de serpentinas y vermiculitas

	<u>RF-03</u>	<u>RF-04</u>	<u>RF-09</u>	<u>RF-10</u>	<u>LR-01</u>	<u>MP-03</u>	<u>MP-07</u>
SiO ₂	35.97	41.18	43.43	42.64	36.09	35.07	44.33
Al ₂ O ₃	12.98	0.51	9.76	0.89	13.60	13.23	33.27
Fe ₂ O ₃	7.08	8.32	8.19	8.51	5.26	7.01	0.30
FeO	0.94	0.97	0.86	0.72	0.69	0.78	0.12
MnO	0.05	0.14	0.14	0.12	0.04	0.04	0.00
HgO	20.96	34.68	17.44	27.22	21.07	20.36	1.01
CaO	0.00	0.00	0.70	1.96	0.70	0.56	14.58
Na ₂ O	0.15	0.05	0.12	0.05	0.15	0.03	1.35
K ₂ O	0.08	0.05	0.15	0.05	0.06	0.05	0.08
TiO ₂	1.66	0.00	0.29	0.00	1.66	2.05	0.00
P ₂ O ₅	0.04	0.02	0.15	0.02	0.03	0.02	0.07
H ₂ O	<u>19.95</u>	<u>13.53</u>	<u>18.93</u>	<u>17.58</u>	<u>20.56</u>	<u>20.04</u>	<u>4.24</u>
	99.86	99.45	100.16	99.76	99.91	99.24	99.35

con la roca caja es lógico, si tenemos en cuenta que esta zona sería la más favorable para la penetración de las aguas meteóricas.

3.2. Yacimiento "Arroyo del Laurel"

La vermiculita se encuentra rellenando fracturas, formando filones que a veces engloban fragmentos de serpentina, alrededor de los cuales parecen concentrarse las láminas de vermiculita más gruesas y de mayor tamaño. Estas láminas son de color castaño-verdoso o verde oscuro y su tamaño varía entre 0.5 y 5 cm. Aunque la orientación de los filones es variable, predominan los de dirección N80°W y buzamiento entre 50°N y 70°N. La potencia de estas vetas oscila entre algunos centímetros y varios decímetros, no superando en ningún caso el medio metro (Fig. 5).

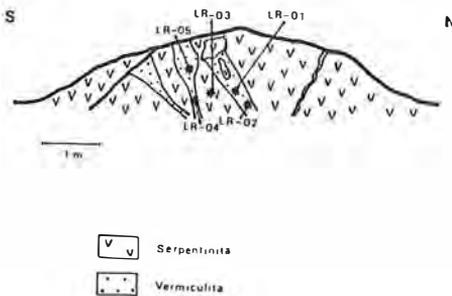


Fig. 5. Corte geológico del yacimiento "Arroyo del Laurel". Situación de las muestras estudiadas.

A partir de los estudios por microscopía óptica y por DRX, se aprecia que la roca caja corresponde a una lerzolita serpentinizada, en la que se conservan numerosos cristales de olivino y piroxenos sin alterar. El principal mineral accesorio es la espinela.

En la Tabla III se resume la mineralogía de las muestras estudiadas en este yacimiento. Como se ve, la mineralización está compuesta por vermiculita como mineral mayoritario, mica, plagioclasa (muy minoritaria) e interestratificados mica-vermiculita. Estos últimos aparecen como pequeños picos o inflexiones en la zona comprendida entre los 11'4 y los 12'6 Å, lo que revela la existencia de una interestratificación irregular (Fig. 6). Empleando las curvas para el análisis de estructuras interestratificadas binarias dadas por Ruiz Amil et al. (1967) se han caracterizado estos interestratificados a partir de los valores correspondientes a las reflexiones de las muestras naturales en A.O. De esta forma, se ha determinado que los interestratificados presentes en las distintas muestras corresponden a los tipos 5/8, 5/9 y 5/10, es decir, a estructuras con igual número de capas de mica que de vermiculita, pero distribuidas con una fuerte tendencia a la segregación.

Los datos obtenidos al saturar las muestras con Mg y con K son similares a los encontrados en la bibliografía para vermiculitas en estas condiciones (Walker, 1975; Brindley y Brown, 1980), si bien al solvatar la muestra potásica

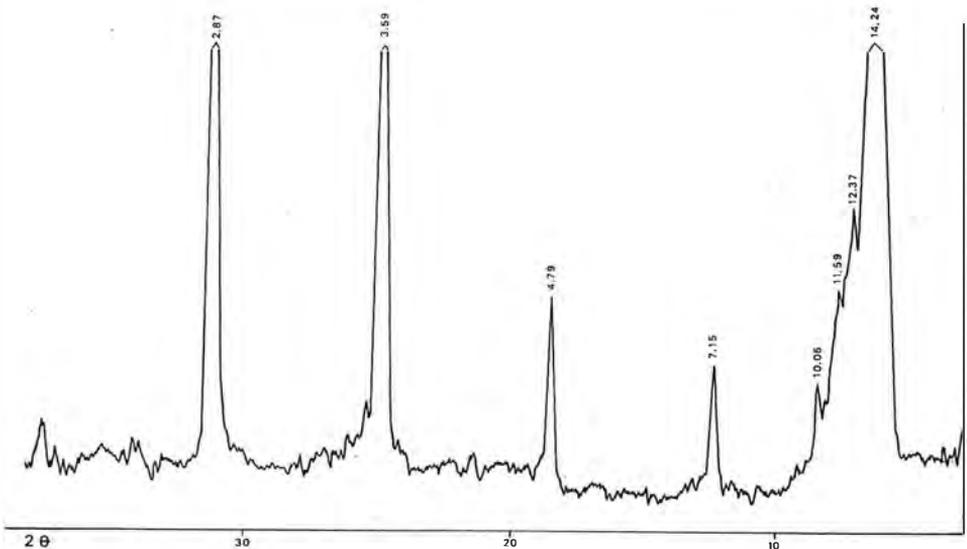


Fig. 6. Diagrama de DRX de la muestra LR-04 (A.O.).

Tabla III

Composición mineralógica semicuantitativa de las muestras del yacimiento "Arroyo del Laurel"

Muestra	Vc	Mc	Mc/Vc	Serp	Plg
LR-01	+++	+	+		(+)
LR-02	+++	+	+		+
LR-03				+++	
LR-04	+++	+	+		(+)
LR-05	+++	(+)	+		

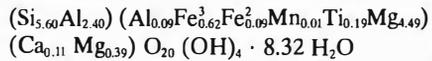
+++ (>60%); ++ (30-60%); + (10-30%); (+) indicios.

con E.G. se produce la distorsión de la estructura, no apareciendo ningún pico bien definido en los difractogramas. Este hecho debe estar condicionado por una cierta dificultad de la estructura para acomodar las moléculas de etilén-glicol, lo que produce la desordenación de la misma.

En el espectro de infrarrojos de la vermiculita de este yacimiento no se observan diferencias significativas en la localización de las bandas con respecto a la del yacimiento anterior, correspondiendo a una vermiculita trioctaédrica.

ca.

Asimismo, la composición química y la capacidad de cambio (101 m. eq./100 gr) concuerdan con la de una vermiculita trioctaédrica:



3.3. Yacimiento "Majar de la Parra"

La vermiculita aparece acompañada de abundantes minerales claros y se presenta formando

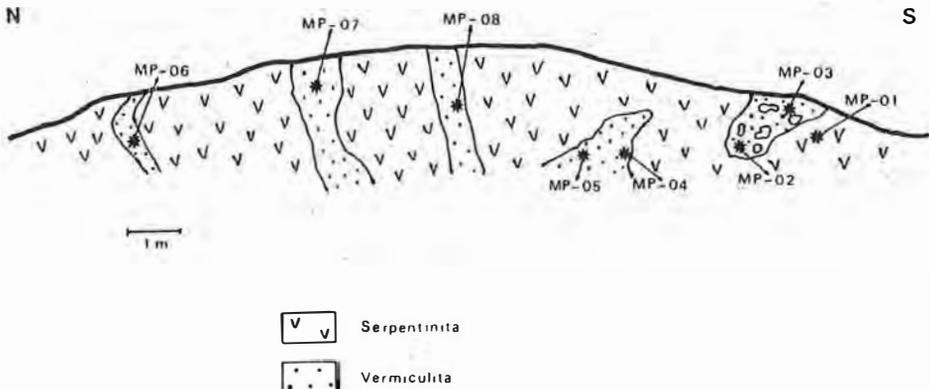


Fig. 7. Corte geológico del yacimiento "Majar de la Parra" y situación de las muestras estudiadas.

bolsadas o diques de contactos muy irregulares, que encajan en serpentinas fuertemente alteradas, mostrando tonos azulados y escasa consistencia (Fig. 7). La dirección de los diques es N220°E y su buzamiento varía entre los 70°S y 80°S.

En la Tabla IV se recoge la mineralogía de las muestras correspondientes a este yacimiento.

Tabla IV
Composición mineralógica semicuantitativa y de las muestras del yacimiento "Majar dela Parra"

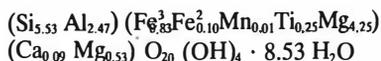
Muestra	Vc	Mc	Mc/Vc	Plg	Serp	Sn
MP-01					+++	*
MP-02	+++	+	+	*		
MP-03	+++	+	+	*		
MP-04	+++	(+)	+	*		
MP-05	+++	+	+	**		
MP-06	+++	+	+	*		
MP-07	**	+	+	**		
MP-08	+++	+	+	*		

+++ (>60%); ++ (30-60%); + (10-30%); (+) indicios.

La roca caja está formada por serpentina, cuya alteración superficial ha dado lugar a la aparición de esmectita. La vermiculita está asociada a plagioclasas cálcicas (muestra MP-07. Tabla II), mica e interestratificados irregulares mica-vermiculita (tipo 5/7 ó 5/8).

El comportamiento de la vermiculita con los distintos tratamientos es similar al mencionado para las vermiculitas del yacimiento "Arroyo del Laurel".

El espectro de infrarrojos y la composición química corresponden a una vermiculita trioctaédrica de fórmula:

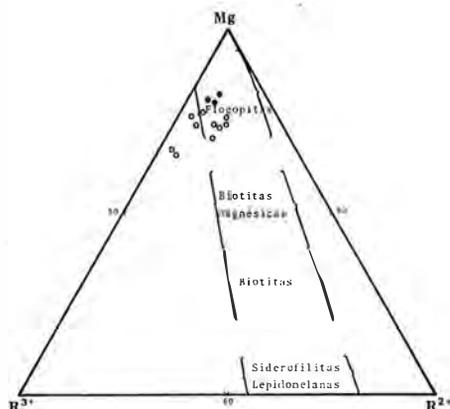


4. Génesis

Dos son los problemas fundamentales que se plantean para establecer la génesis de las vermiculitas. En primer lugar, identificar cuál ha sido

el mineral precursor que ha dado origen a la formación de vermiculita y, en segundo lugar, determinar qué procesos han sido los causantes de esta alteración.

En el diagrama triangular de la Fig. 8 (Foster, 1963) se ha representado la composición de la capa octaédrica de las vermiculitas del macizo de Ojén, obtenida a partir de sus análisis químicos. En él puede observarse que ésta cae dentro del campo de las flogopitas o muy próxima a él, lo que indicaría que tales vermiculitas derivan de micas trioctaédricas tipo flogopita. El carácter trioctaédrico encontrado por DRX y por espectroscopía de infrarrojos estaría de acuerdo con esta interpretación.



o Muestras estudiadas por JUSTO ERBEZ (1984)

* Muestras estudiadas en este trabajo

Fig. 8. Diagrama triangular de Foster (1963). Composición de la capa octaédrica de las vermiculitas del macizo de Ojén.

A partir de la composición de estas vermiculitas, parece deducirse que en la transformación de la mica en vermiculita han podido ocurrir simultáneamente dos procesos: el claro predominio del Fe^{3+} sobre el Fe^{2+} indica que se ha producido una intensa oxidación; sin embargo, su proporción no es suficiente para que este haya sido el único mecanismo que ha actuado, por lo que debe admitirse que también se ha producido un reemplazamiento de K^+ por Mg^{++} en la interlámina.

Una vez establecido el mineral original que ha dado lugar a la formación de la vermiculita, quedan por determinar los procesos responsables del fenómeno de vermiculitización. Para esta discusión se ha optado por separar los yacimientos en dos grupos, según que en sus para-

génesis aparezcan o no minerales de posible origen hidrotermal.

a) El primer caso (yacimientos con minerales hidrotermales) vendría representado por el yacimiento "Camino Forestal", donde la paragénesis está formada por vermiculita, s.l., talco, clorita, plagioclasa cálcica, ceolitas (wairakita) y un interestratificado mica-vermiculita, además de pequeños indicios de mica. La roca caja aparece constituida por serpentina, con cantidades variables de talco.

La génesis hidrotermal ha sido ampliamente discutida en la bibliografía (Basset, 1963) y descartada, en la mayoría de los casos, en función de los datos de estabilidad del mineral. Sin embargo, en el yacimiento "Camino Forestal" existen evidencias de la formación de vermiculita a temperaturas superiores a las de las soluciones meteóricas.

Los datos que podrían apoyar una hipótesis hidrotermal para la formación de la vermiculita de este yacimiento son, fundamentalmente:

- Presencia de minerales típicamente hidrotermales en la paragénesis.

- Evidencia de procesos hidrotermales (serpentinización y talquización) en la roca caja.

La formación de talco, tanto en la roca caja como en el propio yacimiento, ausentes minerales que necesiten fluidos ricos en CO₂ para su formación, parece indicar que se ha producido de acuerdo con la reacción:

$1 \text{ serpentina} + 2 \text{ SiO}_2 \rightarrow 1 \text{ talco} + 1 \text{ H}_2\text{O}$
a temperaturas de unos 350°C (Winkler, 1978), génesis que concuerda con la propuesta por Rodas (1978) para el yacimiento de talco "Rafaela", muy próximo a este depósito de vermiculita.

La clorita parece formada a partir de flogopita, puesto que la composición de ésta, tipo sherdanita rica en magnesio, puede derivar fácilmente de una mica fuertemente magnésica. Por otra parte, el contenido en Al^{IV} y Al^{VI} es muy

similar al encontrado para la vermiculita de este yacimiento. Las condiciones (temperatura y/o aporte de magnesio) de esta transformación serían ligeramente superiores a las de estabilidad de la vermiculita (Boetcher, 1966).

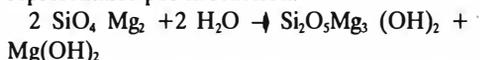
La presencia del interestratificado regular mica-vermiculita puede interpretarse de esta misma forma (Boetcher, 1966).

Asimismo, la alteración de la plagioclasa cálcica a wairakita, se produce en un rango de temperaturas propio de condiciones hidrotermales (250°C-300°C) (Deer et al., 1963).

Como resumen de todo lo anteriormente expuesto, puede decirse que la génesis del yacimiento "Camino Forestal" se ha debido a la alteración de flogopita por fluidos hidrotermales a temperaturas próximas a los 300°C. Puesto que la formación de vermiculita queda inhibida por la presencia en el medio de pequeñas cantidades de potasio (Basset, 1959), el proceso tuvo que ocurrir después de la intrusión de la pegmatita.

b) En cuanto al grupo de yacimientos en los que no aparecen minerales hidrotermales ("Arrollo del Laurel" y "Majar de la Parra"), sus paragénesis están formadas por plagioclasas ricas en calcio, vermiculita, mica (degradada) e interestratificados irregulares mica-vermiculita.

La alteración meteórica de la mica en estos yacimientos provocaría, en una primera etapa, la degradación de la misma, dando lugar a la formación de los interestratificados, y, posteriormente, la aparición de vermiculita. Un proceso como el de la serpentinización, que puede representarse por la reacción:



será una fuente de magnesio y favorecerá, por tanto, la génesis de vermiculita (Robert, 1968). Por ello, puede pensarse que el proceso de vermiculitización en estos yacimientos haya sido sincrónico a la serpentinización meteórica de las peridotitas.

BIBLIOGRAFIA

- Aguilar, M. J.; Aparicio, A.; Crespo, V.; Fuster, J. M.; Reyes, J. L. y Sagredo, J. (1973). *Investigación de níquel en los macizos ultrabásicos de Málaga. Nuevos datos sobre la geología y petrogénesis*. Bol. Geol. Min., 84 (6) 41-66 pp.
- Albee, A. L. (1962). *Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of the chlorite series*. Amer. Min., 47, 851-870 pp.
- Basset, W. A. (1959). *The origin of the vermiculite deposit at Libby, Montana*. Amer.

- Min., 44, 282-299.
- Basset, W.A. (1963). *The Geology of vermiculite occurrences*. Proc. Tenth Nat. Conf. on Clays and Clay minerals. 61-69 pp.
- Boetcher, A. L. (1966). *Vermiculite, hydrobiotite and biotite in the Rainy Creek igneous complex near Libby, Montana*. Clay Min., 6, 283-296 pp.
- Brindley, G. W.; Brown, G. (1980). *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification*. Miner. Soc., London. 495 pp.
- Brindley, G. W.; Zalba, P. E.; Bethke, C. M. (1983). *Hydrobiotite, a regular 1:1 interstratification of biotite and vermiculite layers*. Amer. Min., 68, 420-425 pp.
- Deer, W. A.; Howie, R. A.; Zussman, J. (1963). *Rock forming minerals, vol. 4, Framework silicates*. Longmans, London, 435 pp.
- Foster, M. D. (1963). *Interpretation of the composition of vermiculites and hydrobiotites*. Proc. Tenth Nat. Conf. on Clays and Clay Min., 70-89 pp.
- Hey, M. H. (1954). *A new review of the chlorites*. Min. Mag., 30, 277-292 pp.
- I.G.M.E. (1978 b). *Hoja n° 1066 (Coín) del Mapa Geológico de España a E. 1:50.000. Mineralizaciones en cavidades cársticas*.
- Justo Erbez, A. (1984). *Estudio físico-químico y mineralógico de vermiculitas de Andalucía y Badajoz*. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla. 408 pp.
- Justo Erbez, A.; Pérez Rodríguez, J. L.; Maqueda, C.; Poyato, J.; García Ramos, G. (1981). *Caracterización de minerales laminares de 14 Å, tipo vermiculita*. Bol. Soc. Esp. Min., 2 119-125 pp.
- Kapezhinskias, K. B. (1965). *Composition of chlorites as determined from their physical properties*. Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., Earth Sci. Sect. 164 (Eng. trans.), 126-129 pp.
- Luque, F. J.; Rodas, M. (1985, en prensa). *Características geológicas de los macizos ultrabásicos de la provincia de Málaga*. Jábega (Revista de la Diputación Provincial de Málaga).
- Robert, M. (1968). *Etude expérimentale sur les processus de vermiculitisation des micas trioctédriques. Bilan de l'évolution et conditions de genèse des vermiculites*. Bull. Franc. Argiles, XX, 153-171 pp.
- Rodas, M. (1978). *Estudio mineralógico y genético de los yacimientos de talco de la Serranía de Ronda (Málaga)*. Tesis Doctoral. Univ. Complutense, Madrid. 221 pp.
- Ruiz Amil, A.; Ramírez García, A.; Mac Ewan, D. M. C. (1967). *Curvas de difracción de rayos X para el análisis de estructuras interstratificadas*. Volturna Press, Madrid.
- Van der Marel, H. W.; Beutelspacher, H. (1976). *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier, Amsterdam. 396 pp.
- Von Engelhardt, W. (1942). *Die strukturen von Thuringit, Bavalit und Chamosit und ihre Stellung in der Chloritgruppe*. Z. Krist., 104, 142-159 pp.
- Walker, G. F. (1975). *Vermiculites, In: Soil components, vol. 2, Inorganic components, (J. E. Gieseking, ed)*. Springer Verlag, New York. 155-189 pp.
- Winkler, H. G. F. (1978). *Petrogénesis de rocas metamórficas*. Blume, Madrid. 346 pp.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

MINERALOGIA DE FILOSILICATOS DE LAS METAPELITAS DE LA FORMACION AZUAGA (SE DE BADAJOZ)

A. López Munguira (1); A. García-Cervigón (1) y J. Chacón Montero (2)

(1) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. 06071-BADAJOZ.

(2) Departamento de Geotectónica. Facultad de Ciencias. 18002-GRANADA

ABSTRACT.— In this paper a X-ray diffraction study of the phyllosilicate minerals from the Azuaga Formation is presented. This formation is mainly composed of metapelites and is cropping out along the boundary between the Ossa Morena and the Central Iberian zones.

The major minerals are muscovite ($2M_1$ polytype), quartz and feldspars. Also there are minor amounts of phyllosilicates such as chlorite, kaolinite, smectite and interstratified clay minerals. A very uniform *b*. axis length are found in muscovite ($b. = 9.004 \pm 0.007 \text{ \AA}$), and chlorite ($b. = 9.300 \pm 0.009 \text{ \AA}$), corresponding in this case, to intermediate terms between clinocllore and chamosite en-members.

A metamorphic origin is suggested for chlorite and muscovite, supported by its geological environment and crystallochemical characteristics of them.

Key words: Phyllosilicates, Metapelites. Azuaga Formation, *b*. parameter.

RESUMEN.— Se estudian los filossilicatos, por difracción de rayos X, de la Formación Azuaga, compuesta esencialmente por metapelitas, situada en el límite de las zonas Ossa Morena-Centro Ibérica.

Los minerales mayoritarios son moscovita (politipo $2M_1$, cuarzo y feldespatos. Otros filossilicatos presentes son: clorita, caolinita, esmectita e interestratificados. El eje *b*. de las moscovitas es bastante uniforme ($b. = 9,004 \pm 0,007 \text{ \AA}$), algo parecido sucede con las cloritas ($b. = 9,300 \pm 0,009 \text{ \AA}$). Las cloritas son términos intermedios entre clinocloro y chamosita.

Dado el ambiente geológico y las características cristalquímicas que presentan cloritas y moscovitas induce a pensar que ambas son de origen metamórfico.

Palabras clave: Filossilicatos. Metapelitas. Formación Azuaga. Parámetro *b*.

Introducción y situación geográfica

En este artículo se informa de los primeros resultados acerca de la mineralogía de filossilicatos de la Formación Azuaga. El estudio forma parte de un trabajo más amplio dedicado preferentemente al análisis de minerales laminares, en varios cortes geológicos de las zonas Centro Ibérica y Ossa Morena, en Extremadura, en terrenos cuya edad se supone próxima al tránsito Proterozoico-Cámbrico Inferior.

Las muestras estudiadas se han tomado a lo largo de la carretera de Azuaga a Malcocinado, en los confines surorientales de Badajoz, hojas n° 878 (Azuaga) y 899 (Guadalcanal) del MTNE a escala 1:50.000.

Contexto geológico

La Formación Azuaga (Delgado Quesada, 1971), está constituida por una potente serie, compuesta esencialmente por una alternancia de grauvacas y pizarras, con intercalaciones de cuarcitas pardas y escasos afloramientos de rocas verdes.

Dicha Formación (fig. 1) aflora en el anticlinorio Badajoz-Córdoba, considerado como límite entre las zonas Centro Ibérica y Ossa Morena (Robardet, 1976; Chacón Montero y Pascual, 1979). Al NNE está limitada por el accidente de desgarré sinextroso de Azuaga que la separa de las series miloníticas de alto grado de metamorfismo del anticlinorio Bada-

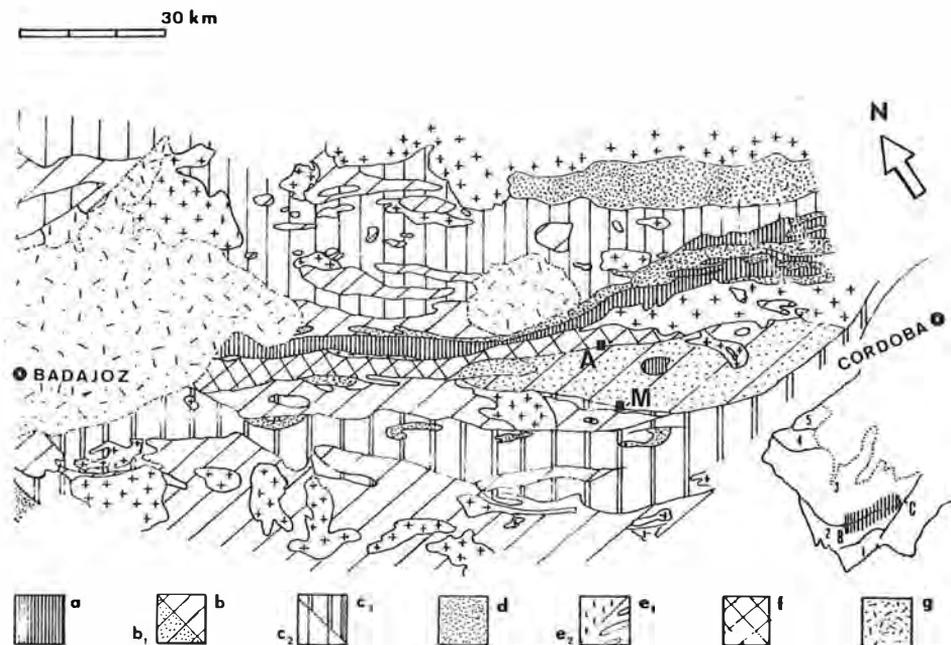


Fig. 1. Esquema geológico del anticlinorio Badajoz-Córdoba. a) Conjunto inferior. b) Conjuntos intermedio, superior y terminal. b) Formación Azuaga. c) 1. Cámbrico a Devónico. 2. Ordovícico a Devónico. d) Carbonífero. e) 1. Cuerpos graníticos s.l. prehercínicos. 2. Cuerpos graníticos s.l. y complejos magmáticos hercínicos. f) Faja blastomilonítica Badajoz-Córdoba. g) Tierra de Barros: cubierta post-orogénica reciente. Esquema tectónico del Macizo Ibérico: 1. Zona Surportuguesa. 2. Zona de Ossa Morena. 3. Zona Centro Ibérica. 4. Zona Astur Occidental Leonesa. 5. Zona Cantábrica. El rayado corresponde al anticlinorio Badajoz-Córdoba. A.: Azuaga, M: Malcocinado. (Chacón, 1981).

joz-Córdoba. Hacia el SW está limitada por la falla de desgarre sinéctico de Malcocinado. A su vez la Formación Azuaga envuelve al núcleo metamórfico de Sierra Albarrana.

La ubicación tectónica de esta Formación aún no se ha establecido de forma definitiva. Podría tratarse de una serie de tipo "Complejo Esquisto Grauváquico" (Zona Centro Ibérica) o bien constituir parte de las series precámbricas más antiguas de Ossa Morena. En el primer caso el afloramiento de la Formación Azuaga podría corresponder a una ventana tectónica y en el segundo constituiría una formación precámbrica, anterior a la "Serie Negra" afectada por un metamorfismo progresivo de edad precámbrica o hercínica (Chacón et al., 1983; Delgado Quesada et al., 1977; Apalategui et al., 1985).

Las únicas dataciones, disponibles hasta ahora, se refieren a microfotofósiles atribuidos al Proterozoico Superior, Rifense Medio-Inferior, de Timofeiev, 1977 (in Chacón, 1979).

La Formación Azuaga se enclava en la zona de clorita y biotita establecida en el dominio de Sierra Albarrana (Garrote, 1976). Esta zona-

ción refleja un metamorfismo regional en gradiente de presiones bajas (Chacón et al., 1979). Las asociaciones mineralógicas predominantes en las metapelitas de la Formación Azuaga incluyen los minerales cuarzo, moscovita, clorita y plagioclasa (Garrote, 1976). Hacia el norte del dominio de Sierra Albarrana, cerca de la falla de Azuaga, aparecen en esta formación afloramientos de extensión reducida, de las zonas de granate y estauroлита-andalucita. Estas zonas metamórficas, y otras de alto grado metamórfico, como las de sillimanita-moscovita y sillimanita-feldespato potásico, alcanzan su desarrollo fuera de la Formación Azuaga, en torno al núcleo cuarcítico de Sierra Albarrana.

Materiales y métodos

El muestreo se ha realizado a lo largo de la carretera Azuaga-Malcocinado, la cual ofrece un corte transversal de la Formación Azuaga. En una primera etapa se tomó una muestra por cada 1000 m. posteriormente se amplió hasta completar una muestra cada 300 m.

El análisis mineralógico por difracción de rayos X se ha realizado con un equipo Philips 1050/81 y PW 1703A, con ánodo de Cu y monocromador de grafito. Las condiciones generales de registro difractométrico han sido preferentemente: 40 KV x 40 mA; veloc. de papel = 10 mm/1° de 2θ ; sensibilidad = $5 \cdot 10^3$ y $1 \cdot 10^4$ cps; CT = 0,5 y 0,2 s; rendija de recepción = 1°.

Para el análisis mineralógico se ha procedido al estudio sistemático de la muestra íntegra y las fracciones de 20-2 μ y <2 μ . Para el semicuantitativo se han utilizado los poderes reflectantes recopilados en Delgado Calvo-Flores et al. (1979).

La determinación del parámetro b. de micas y cloritas se ha realizado en una muestra de roca tallada perpendicularmente a la foliación (Sassi y Scolari, 1974) en las siguientes condiciones:

40 Kv x 40 mA; veloc. de papel = 40 mm/1° de 2θ ; sensibilidad = $2 \cdot 10^3$ cps; CT = 2 s; veloc. exploración = 2° de 2θ min.

Los parámetros químicos de las cloritas se han determinado de la manera siguiente: Aluminio total (Al_{tot}) por el método de Albee (1962) y el hierro octaédrico y brucítico por el método de Nieto et al. (1982) y Nieto (1983).

El contenido de Fe (expresado en % de Fe_2O_3) de las micas blancas se ha determinado por el método de Martin Ramos (1976) y de Martin Ramos y Rodríguez Gallego (1978).

Resultados experimentales y discusión

– Mineralogía de la muestra íntegra.

Los minerales detectados, expresados por orden de abundancia son laminares, cuarzo y feldespatos (Tabla I). Entre los filosilicatos cabe destacar el predominio absoluto de la mica y proporciones muy variables de los minerales con espaciado basal a 14 Å, que en las fracciones finas suele ser esencialmente clorita. Entre los feldespatos se debe citar la presencia sistemática de plagioclasas, acompañadas en algún caso aislado de proporciones menores de feldespato potásico.

– Mineralogía de las fracciones de 20-2 μ y <2 μ .

En ambos casos existe una tendencia general en parte común a la observada en la muestra íntegra. En efecto, los laminares predominan sobre el cuarzo y éste sobre los feldespatos (Tabla I). Las diferencias más significativas son: incremento de laminares,

Tabla I
Análisis semicuantitativo de las distintas fracciones (%)

Muestra	Integra %			2-20 μ			<2 μ		
	Q	Feld.	Lam.	Q	Feld.	Lam.	Q	Feld.	Lam.
A-1	29	14	57	28	20	52	11	8	81
A-2	34	9	57	33	10	56	13	5	82
A-3	30	16	54	31	17	52	12	14	74
A-4	35	11	54	34	14	52	14	10	76
A-5	29	23	48	25	20	55	12	15	73
A-6	38	23	38	35	26	39	14	13	73
A-7	42	22	36	19	30	51	15	12	73
A-8	41	7	52	38	6	55	23	4	73
A-9	43	15	41	24	16	60	20	8	71
A-10	42	12	46	30	15	55	11	13	76
A-11	42	13	45	38	17	45	17	10	73
A-12	49	17	34	33	16	51	16	17	67
A-14	35	12	53	21	14	65	18	8	74
A-15	34	18	48	22	18	60	14	12	74
A-16	36	22	42	28	33	38	16	23	61
A-17	36	13	51	26	14	60	17	8	75

Notas: Q = Cuarzo; Feld. = Feldespatos y Lam. = minerales laminares.

los cuales, como cabría esperar, son más abundantes a medida que disminuye el tamaño de grano, y descenso paralelo del cuarzo. Por el contrario, la concentración de feldespatos aumenta ligeramente en la fracción de 20-2 μ y disminuye en la <2 μ (valores medios: 15, 18 y 11%, en las muestras íntegras de 20-2 μ y 2 μ , respectivamente).

Los filossilicatos encontrados, expresados por orden de abundancia, son: mica, clorita, caolinita, esmectita e interstratificados (Tabla II).

Tabla II
Análisis semicuantitativo de laminares (%)

Muestra	20-2 μ					<2 μ				
	Mosc.	Clor.	K	Esm.	Int.	Mosc.	Clor.	K	Esm.	Int.
A-1	89	tr*	9	tr	2	74	tr*	26	-	-
A-2	79	15	6	-	-	69	25**	6	-	-
A-3	68	30**	tr	tr	-	69	25**	-	6	-
A-4	64	36**	-	-	-	58	37**	4	tr	-
A-5	71	29	-	tr	-	74	26	-	tr	-
A-6	84	2*	9	3	2	65	3*	11	21	-
A-7	95	tr*	-	3	2	84	tr*	10	3	2
A-8	92	8	tr	-	-	88	6	6	-	-
A-9	55	41	4	tr	-	53	33**	12	2	-
A-10	72	17**	3	3	5	59	26**	-	8	7
A-11	85	-	9	2	4	76	3*	12	9	-
A-12	92	tr*	-	-	8	79	tr*	11	4	6
A-14	69	28**	tr	3	-	58	26**	5	11	-
A-15	71	28**	-	tr	-	56	18**	10	2	14
A-16	71	-	11	7	11	41	-	15	18	26
A-17	65	34	tr	tr	-	57	25**	8	4	5
\bar{x}	77,5	16,7	3,3	1,6	2,1	65,2	15,8	10,5	5,6	3,7

Notas: 1. Mosc = Moscovita; Clor = Clorita; K = Caolinita; Esm = Esmectita e Int = Interstratificados.

* Clorita labil; ** Clorita labil + Clorita "normal".

2. La fracción <2 μ se saturó previamente con Mg⁺⁺, con Amberlita ácida IR-120.

Mica. Es el filossilicato dominante en cualquiera de las muestras (Tabla II), generalmente en proporciones iguales o superiores al 50% del total de los laminares (valores medios: 77 y 66% en las fracciones de 20-2 μ y <2 μ , respectivamente). La intensidad de la reflexión a 5 Å es suficientemente grande como para excluir los términos trioctaédricos (Tabla IV). El politipo hallado es el 2M₁, sin descartar la posibilidad de la presencia de algún otro en concentraciones menores.

El parámetro b. calculado a partir de la reflexión 060 es muy parecido en todas las muestras estudiadas (Tabla III). Su valor medio, b = 9,004 \pm 0,007 Å, propio de filossilicatos dioctaédricos, determina el término moscovita y excluye las micas blancas de tipo fengítico (Cipriani et al. 1968). Dicho valor es muy parecido al determinado por Chacon et al., (1980) en la Formación Dehesa del Marqués (b. = 8,999 Å).

A partir de las relaciones I₀₀₄/I₀₀₂ (Martín Ramos, 1976 y Martín Ramos y Rodríguez

Gallego, 1978) se ha determinado el contenido en hierro de las moscovitas (Tabla IV), cuyo valor es relativamente bajo y oscila entre 1,03 y 2,40% de Fe₂O₃ (que corresponde a 0,35 y 0,75 átomos de Fe respectivamente, para un total de 8 cationes octaédricos).

Tabla III
Parámetro b₀ de moscovita y clorita (en Å)

Muestra	Moscovita	Clorita	Muestra	Moscovita	Clorita
A-1	9,016	-	A-8	9,000	-
A-2	8,989	9,284	A-8 ₁₋₁	9,014	-
A-2 ₁	9,007	-	A-8 ₁₋₂	9,015	-
A-2 ₂	9,007	-	A-8 ₂	8,996	9,310
A-3	9,011	9,305	A-9 ₁	9,001	9,298
A-3 ₁	9,008	9,302	A-10	8,996	9,284
A-4	9,008	9,295	A-10 ₁	9,002	-
A-4 ₁	9,008	-	A-10 ₂	9,001	-
A-4 ₂	9,010	9,300	A-10 ₃	8,999	9,302
A-5	9,011	9,316	A-11	8,998	-
A-5 ₁	9,021	-	A-12	9,007	-
A-6	9,008	-	A-12 ₁	9,010	-
A-6 ₁	9,008	-	A-12 ₂	9,011	-
A-6 ₂	9,010	9,309	A-14	8,993	9,304
A-7	9,001	-	A-15	8,994	9,296
A-7 ₁	9,000	9,296	A-16	9,000	-
A-7 ₂	8,992	9,300	A-17	8,998	9,291

Tabla IV
Moscovita - Relación de intensidades y contenido en Fe (en % de Fe₂O₃)

Muestra	I ₀₀₄ /I ₀₀₂	Fe ₂ O ₃
A-1	0,36	1,96
A-2	0,46	1,03
A-3	0,39	1,72
A-4	0,44	1,20
A-5	0,36	1,96
A-6	0,34	2,13
A-7	0,32	2,40
A-8	0,43	1,33
A-9	0,40	1,53
A-10	0,44	1,20
A-11	0,41	1,44
A-12	0,34	2,13
A-14	0,44	1,20
A-15	0,41	1,44
A-16	0,46	1,03
A-17	0,42	1,41

Notas: Medidas realizadas en AO de la fracción de 20-2 μ (MARTÍN RAMOS, 1976 y MARTÍN RAMOS y RODRÍGUEZ GALLEGO, 1978).

El valor medio del índice Kubler (anchura a mitad de altura en la reflexión a 10 Å) es de 2,5 mm, lo cual indica que la cristalinidad de las moscovitas es alta.

Cloritas. Están presentes en casi todas las muestras (Tabla II). Su concentración media es

parecida en las fracciones de $20\text{-}2\mu$ y $< 2\mu$ (17 y 16% del total de los laminares, respectivamente).

La reflexión 060, con espaciado $\approx 1,550 \text{ \AA}$, pone en evidencia su carácter trioctaédrico. La dispersión de valores encontrados es bastante pequeña (Tabla III), habiéndose calculado a partir de ellos el parámetro $b = 9,300 \pm 0,009 \text{ \AA}$.

El tratamiento térmico (Martin Vivaldi y Rodríguez Gallego, 1961), permite comprobar variaciones importantes en las intensidades de las reflexiones ool (fig. 2 y 3) y el desdoblamiento de la reflexión 001 con cierta frecuencia (fig. 2). En efecto, después del calentamiento a 550° C , la reflexión 001 se refuerza notablemente y las 002, 003 y 004 se debilitan drásticamente,

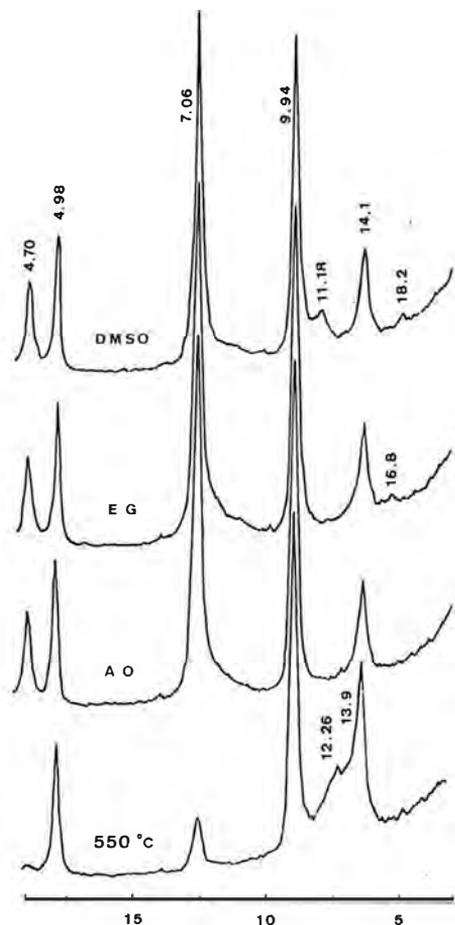


Fig. 2.- Diagramas de difracción de rayos X (radiación $\text{Cu K}\alpha$) de la fracción $< 2\mu$ de la muestra A-4, sometida a distintos tratamientos. Espaciados en Å . AO = Agregado Orientado; EG = Idem solvatado con etilén-glicol; DMSO = Idem, Idem con dimetil-sulfóxido y 550° C = idem calentada a 550° C .

mente, comportamiento propio de muestras con mucho hierro. Adicionalmente el espaciado de la reflexión 001 sufre con cierta frecuencia modificaciones y da líneas en la región de 14 \AA (de $13,9$ a $14,1 \text{ \AA}$) y en torno a 12 \AA (de $11,7$ a $12,2 \text{ \AA}$), bien de forma aislada, bien simultáneamente.

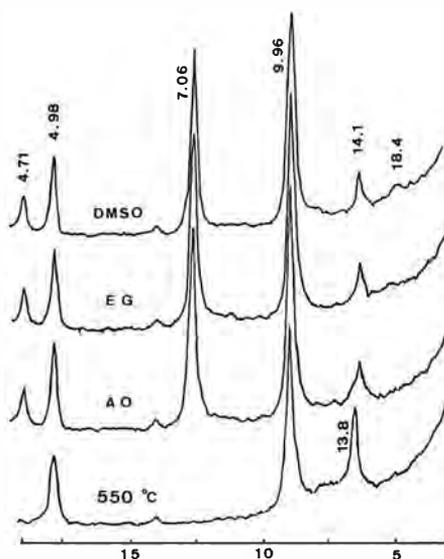


Fig. 3.- Diagramas de difracción de rayos X (radiación $\text{Cu K}\alpha$) de la fracción $< 2\mu$ de la muestra A-5, sometida a distintos tratamientos. Espaciados en Å (Abreviaturas iguales que en la figura 2).

Este último comportamiento permite afirmar la presencia de clorita "normal" y clorita lábil, la cual es más frecuente en la fracción $< 2\mu$ (Tabla II). Cuando coexisten ambas reflexiones -a 14 y a 12 \AA - la intensidad del pico a 12 \AA es mucho menor que la correspondiente a 14 \AA (fig. 2).

A partir de los diagramas de agregado orientado de la fracción de $20\text{-}2\mu$ (Tabla V) se ha calculado la composición química de las cloritas, en aquellos casos en los que las reflexiones basales eran suficientemente intensas. Como puede observarse en dicha tabla, el número de iones Fe^{2+} -suponiendo que el $\text{Fe}^{3+} = 0,14$ de Fe_{tot} (Nieto, 1982) y que el número de cationes octaédricos es igual a 6- en general difiere poco del número de átomos de Mg, por lo cual se puede afirmar, de acuerdo con Bayliss (1975) y Bailey (1980) que estas cloritas tienen una composición próxima al término intermedio entre clinocloro y chamosita.

Caolinita. Se encuentra en la mayor parte de

las muestras. Como cabría esperar, en la fracción $<2\mu$ es más frecuente y más abundante (3 y 10% por término medio, en las fracciones 20- 2μ y $<2\mu$, respectivamente). Sus picos relativamente agudos y su comportamiento con el dimetilsulfóxido inducen a pensar que pueden ser caolinitas relativamente ordenadas.

Esmectita. De igual manera que la caolinita, tiende a concentrarse en la fracción $<2\mu$, donde suele ser un componente constante. Su concentración media es inferior al 2% en la fracción de 20- 2μ y algo mayor del 5% en la $<2\mu$.

Por último cabe destacar la presencia de reflexiones, generalmente débiles, en forma de bandas en torno a 8 Å. Dichas bandas, en las muestras solvatadas con dimetilsulfóxido, tienden a transformarse en reflexiones algo más netas aunque su espaciado no varía, desapareciendo con el tratamiento térmico. Al quedar excluidas las zeolitas, y no aparecer reflexiones en torno a 15 ó 16 Å en las solvataciones con etilenglicol y dimetilsulfóxido, ni variar el espaciado de la reflexión en torno a 8 Å con dichas solvataciones, como para suponer un interstratificado clorita-esmectita, induce a pensar que podría tratarse de algún interstratificado illita-caolinita.

Una de las conclusiones más notables es el hallazgo de una mineralogía sencilla, al menos en lo que a filosilicatos se refiere, y monótona—desde el punto de vista cualitativo—caracterizada por la presencia de moscovita, cuarzo y feldespato y cantidades menores de clorita, caolinita, esmectita e interstratificados. No se han encontrado fengita ni paragonita.

En otras formaciones próximas—núcleo cuarcítico de Sierra Albarrana—se han citado andalucita y sillimanita. La ausencia de estos mine-

rales y de la pirofilita parece indicar una concentración en Al_2O_3 más baja que en otras formaciones próximas, si bien el metamorfismo sufrido es de grado más bajo.

Las cloritas tienen una composición intermedia entre el clinocloro y la chamosita; por su carácter trioctaédrico y su contexto geológico se puede pensar en un origen metamórfico. Asimismo, la moscovita, de carácter dioctaédrico, cuyo politipo es $2M_1$, y su cristalinidad es alta sugieren un origen metamórfico, hecho que viene apoyado por el valor del parámetro $b(9,004 \text{ \AA})$ característico de moscovitas metamórficas de bajo grado. Por otra parte, cabe destacar la notable uniformidad de parámetro b tanto en cloritas como en moscovitas. Dicha uniformidad, en el caso de la moscovita, debe ser indicativo de que los materiales de la Formación Azuaga—al menos en el corte estudiado—han sufrido unas condiciones de presión y temperatura similares.

Por último cabe indicar que los interstratificados, las esmectitas y la caolinita representan episodios de alteración, ulteriores a la recristalización metamórfica, excluyendo el posible carácter heredado ya que durante el proceso metamórfico habrían desaparecido o bien se habrían transformado.

Agradecimientos.

Queremos expresar nuestro agradecimiento a la Caja de Ahorros de Badajoz por la ayuda prestada a uno de los autores (A.L.M.).

Al Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, donde se han realizado los diagramas de difracción de rayos X, y al Prof. Dr. Rodríguez Gallejo, de dicho Departamento, por la lectura crítica de este artículo.

REFERENCIAS

- Albee, A.L. (1962). *Relationships between the mineral association, chemical composition physical properties of chlorite series*. Amer. Mineral. 47, 851-870.
- Apalategui, O; Borrero, J.D. e Higuera, P. (1985). *División en grupos de rocas en Ossa Morena Oriental*. V Reunión de G.O.M. Geol. Min., I.G.M.E., 73-77. Madrid.
- Bailey, S.W. (1980). *Summary of recommendations of Aipea. Nomenclature Committee*. Can. Mineral. 18, 143-150.
- Bayliss, P. (1975). *Nomenclature of trioctahedral chlorites*. Can. Mineral. 13, 178-180.
- Cipriani, C.; Sassi, F.P. and Viterbo-Bassani, C. (1968). *La composizione delle miche chiare in rapporto con le costanti reticolari e col grado metamorfico*. Rend. Soc. Ital. Mineral. Petr. 24, 153-187.
- Chacon, J. (1979). *Estudio geológico del Sector Central del anticlinorio Portalegre-Badajoz-Córdoba*. Tesis Doctoral. Serv. Publ. Univ. de Granada. 2 tomos. 729 págs.

- Chacon, J. (1981). *Las Series Precámbricas de la Zona de Ossa Morena (Macizo Ibérico Meridional)*. Real. Acad. C. Exactas, Fis. y Nat. Madrid. Programa Internacional de correlación geológica. (PICG). 2ª parte. 93-115.
- Chacon, J.; Gómez Pugnare, T. y Visona, D. (1980). *Sobre la existencia de metamorfismo regional hercínico en el anticlinorio Portalegre-Badajoz-Córdoba (Macizo Ibérico Meridional)*. Temas Geol. Min. I.G.M.E., 1ª Reunión sobre la geología de Ossa Morena. pp. 55-68.
- Chacon, J. y Pascual, C (1979). *El anticlinorio Portalegre-Badajoz-Córdoba, divisoria entre las zonas Centro Ibérica y Ossa Morena (SW del Macizo Ibérico)*. Cuad. Geol. 8-9, 21-36.
- Chacon, J.; Oliveira, V.; Ribeiro, A. y Oliveira, J.T. (1983). *Estructura de la zona de Ossa Morena*. Libro Jubilar J.M. Ríos. Geología de España. Tomo I. I.G.M.E. pp. 490-504.
- Delgado Calvo-Flores, R.; Huertas, F. y Linares, J. (1979). *Los suelos del Barranco Hondo (Sierra Nevada) (II)*. Anal. Edaf. Agrobiol. 38. 1555-1572.
- Delgado Quesada, M. (1971). *Esquema Geológico de la Hoja de Azuaga (nº 878)*. Bol. Geol. Min. I.G.M.E. Madrid.
- Delgado Quesada, M.; Liñan, E.; Pascual, E. y Pérez Lorente, F. (1977). *Criterios para la diferenciación de dominios en Sierra Morena Central*. Studia Geológica 12, 75-99.
- Garrote, A. (1976). *Asociaciones minerales del núcleo metamórfico de Sierra Albarrana (Prov. De Córdoba)*. Sierra Morena Central. Memorias e Noticias. Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. Univ. Coimbra. 82, 17-39.
- Martin Vivaldi, J. L. and Rodríguez Gallego, M. (1961). *Some problems in the identification of clay minerals in mixtures by x-ray Diffraction photograph*. I. chlorite-kaolinite (mixtures) Clay Minerals Bull. 4, 288-292.
- Martín Ramos, J. D. (1976). *Las micas de las Cordilleras Béticas. Zonas internas*. Tesis Doctoral. Serv. Publ. Univ. Granada. 244 págs.
- Martín Ramos, J. D. y Rodríguez Gallego, M. (1978). *Variación de las intensidades de las reflexiones basales del sistema Moscovita-Moscovita Fe-Flogopita-Annita en difracción de rayos X*. Anal. Quím. Real Soc. Esp. Fis. Quím. 74, 235-241.
- Nieto, F. (1983). *Las cloritas de las Cordilleras Béticas*. Tesis Doctoral. Serv. Publ. Univ. Granada. 249 págs.
- Nieto, F. y Rodríguez Gallego, M. (1982). *Metodología para el estudio de la clorita en rocas metamórficas*. Soc. Ital. Min. Petr. 38, 1429-1436.
- Robardet, M. (1976). *L'originalité du segment hercynien Subiberique au Paleozoique Inferieur: Ordovicien, Silurien et Devonien dans le Nord de la prov. de Seville (Espagne)*, C.R. Ac. Sc. París. D., 283, 999-1002.
- Sassi, F.P. and Scolari, A. (1974). *The b. value of the potassi white micas as a barometric indicator in low-grade metamorphism of pelitic schist*. Contr. Mineral. petrol. 45, 143-152.

"Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

DISTRIBUCION Y EVOLUCION DE LOS MINERALES DE LA ARCILLA EN AMBIENTES SEDIMENTARIOS DE LA FACIES CUESTA (SECTOR CENTRO-MERIDIONAL DE LA CUENCA DEL DUERO)

M. Pozo (1), M. Caramés (2), M. Doval (2) y M. Rodas (2).

(1) Departamento de Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid.
(2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid.

ABSTRACT.— Sediments of the "Facies Cuesta" named are deposited in a playa lake environment as shown by their mineralogical and petrographical features.

This medium has progressively evolved towards more arid conditions and finally an extensive lacustrine stage has taken place.

Three distinct members can be observed along the all succession, everyone of wich corresponds to a different sedimentation stage.

Lower member: made up of dolomiticrites, gypsum and sepiolite-palygorskite as clay minerals. It corresponds to a saline lake environment.

Medium member: made up by dolomitic muds showing traces of dedolomitization and gypsum calcitization processes, with some detrital interbeddings. Clay minerals assemblage is constituted by illite-smectite-palygorskite-sepiolite-kaolinite. The Medium of deposit is thought to be a "mud flat".

Upper member: characterized by a great increase of the calcite amount related to the formation of calcimorphous soils, containing palygorskite. The top of the sequence culminate with a lacustrine limestone episode with sepiolite as the main clay mineral.

Sepiolite is thought to be neofomed whereas the presence of palygorskite may be attributed to neofomation as well as transformation from detrital minerals processes.

Key words: Duero basin, playa-lake environment, continental carbonates, fibrous clay minerals.

RESUMEN.— El estudio mineralógico y petrográfico

de materiales correspondientes a la Facies cuesta, pone de manifiesto la existencia de un ambiente sedimentario de playa-lake sometido a un progresivo incremento de aridez, que culmina en una fase lacustre expansiva (calizas del páramo).

En la serie estudiada se han diferenciado tres tramos:

Tramo inferior: caracterizado litológicamente por dolomícritas con yesos y la asociación sepiolita-paligorskita-illita-esmectita. Corresponde a un subambiente de lago salino.

Tramo medio: constituido por fangos dolomíticos con incipientes procesos de dedolomitización y calcitización de yesos. Se forman intermitentes niveles detríticos intercalados. Presenta la asociación illita-esmectita-paligorskita-sepiolita-caolinita, en el que dominan de forma episódica minerales heredados y fibrosos. Corresponde a un subambiente de llanura de fangos.

Tramo superior: se caracteriza por un incremento notable en calcita relacionado con procesos que originan suelos calcimorfos y rasgos karsticos. La asociación paligorskita-sepiolita es la característica. Se incluye en este tramo las calizas lacustres que coronan la serie.

De los resultados obtenidos se propone una génesis de paligorskita por transformación de minerales de la arcilla heredados, excepto en el tramo superior en el que al igual que sepiolita en toda la serie, se neoforma.

Palabras clave: cuenca del Duero, playa lake, carbonatos continentales, minerales fibrosos.

1. Introducción

El presente trabajo ha tenido como objetivo el estudio y evolución de la mineralogía de la arcilla en afloramientos ubicados al sur de la provincia de Valladolid. Los materiales estudiados corresponden a la denominada Facies cuesta de Hernández Pacheco (1930) que posteriormente ha recibido otros términos como Serie blanca y gris (García Abbad y Rey Salgado, 1973) y Unidad dolomítica intermedia (Ordoñez et al 1981). Desde un punto de vista litológico, destaca su carácter predominantemente carbonático al que aparecen ligados yesos, arcillas y, de forma más esporádica, niveles silíceos. La mineralogía de arcillas de esta Facies ha sido estudiada por varios autores, destacando en la zona centro-oriental los trabajos de Ordoñez et al (1977, 1980), Pozo y Caramés (1983), Pozo et al (1984) y Pozo y Leguey (1984) y en zonas más meridionales, en Segovia, Marín Pozas et al (1983). En estos trabajos se destaca la variabilidad litológica de esta Facies y la existencia, a veces en contenidos importantes, de sepiolita y paligorskita.

Se estudia, además de la mineralogía de arcillas, los ambientes sedimentarios que, mediante dicho estudio y el petrográfico, pueden deducirse.

II. Localización de las muestras

El área objeto de este trabajo se localiza al sur de la provincia de Valladolid en la zona centro-meridional de la cuenca del Duero. La localización geográfica de la serie estudiada y su entorno geológico se muestran en la figura 1. Esta serie se ha sintetizado a partir de tres cortes litoestratigráficos que han permitido el estudio mineralógico de materiales pertenecientes a la "Facies cuesta" y su contacto a techo con las calizas del páramo. La parte inferior, en su contacto con las Facies detríticas (Facies Tierra de Campos), no ha sido muestreada debido a la existencia de recubrimientos importantes.

En los aproximadamente 40 m. de serie se ha efectuado un detallado muestreo habiéndose diferenciado tres tramos con rasgos litológicos y sedimentarios característicos que, de forma sintética, se describen a continuación (de muro a techo):

a) Tramo inferior (dolomítico-yesífero)

Marca la base de la serie estudiada estando

caracterizado por dolomías incoherentes, a veces nodulosas, que contienen abundantes cristales de yeso lenticular, dispuestos paralela o subparalelamente a la estratificación. Estos niveles dan escaso resalte observándose alternancias de tonos blanco-crema a verdosas y siendo más abundantes los cristales de yeso en los primeros. Es de destacar su disminución a techo del tramo.

b) Tramo medio (dolomítico-arcilloso)

Caracteriza este tramo la existencia de frecuentes intercalaciones de niveles arcillosos en los carbonatos; estos últimos son fundamentalmente fangos dolomíticos en los que se detectan incipientes fenómenos de recrystalización a materiales calcíticos más compactos. Destaca en la zona alta de este tramo la existencia de laminación paralela y de bioturbación por raíces ligadas a los niveles más arcillosos, mientras que en la zona basal es frecuente la presencia de pseudomorfo de yeso calcitizados, fenómeno que aparece, en mayor o menor grado, en todo el tramo.

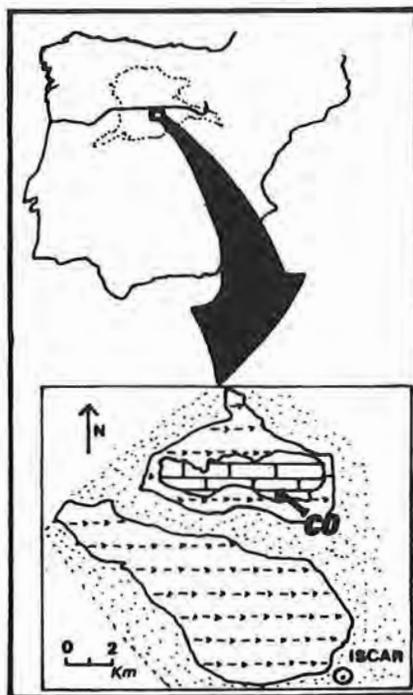
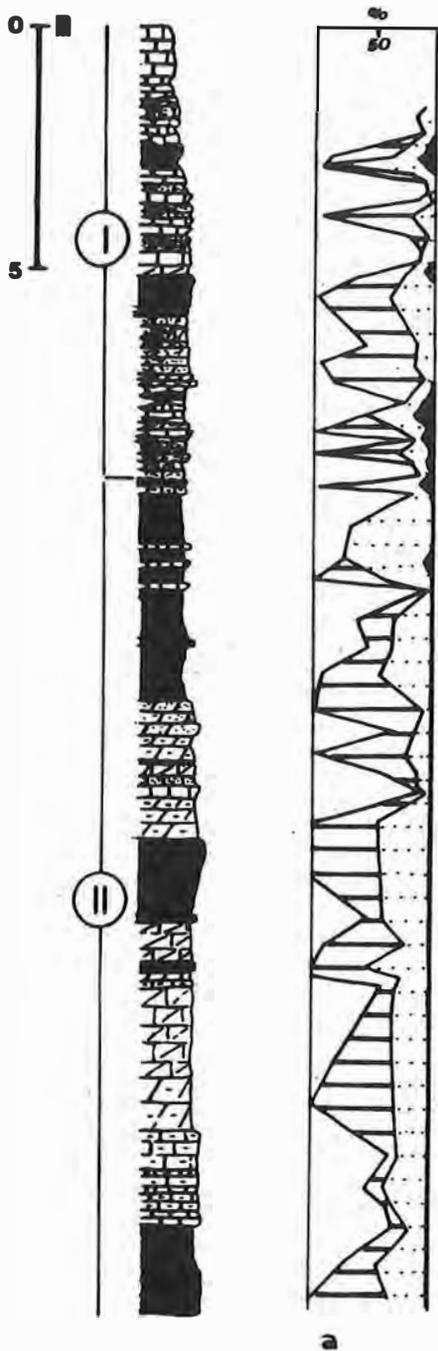


Fig. 1. Localización del área estudiada y esquema geológico según I.G.M.E. (1:200.000). Hoja 29 (Valladolid). a) Materiales detríticos. b) Margas y yesos. c) Calizas. CO. Sección litoestratigráfica estudiada.



c) Tramo superior (dolomítico-calcítico)

Lo forma una alternancia de niveles blanco a beige con diferente compacidad debido a fenómenos de recristalización, en los que se detectan encostramientos y costras carbonatadas que unido a los frecuentes fenómenos de disolución existentes implica unas condiciones hipergénicas importantes. Hacia el techo es frecuente encontrar intercalados niveles finos de lutitas rosáceas a oscuras. Culmina este tramo un paquete de caliza con gasterópodos, fisurada y con fenómenos de karstificación reciente que corresponderían a la caliza del páramo.

La columna litológica y los tramos diferenciados se muestran en la figura 2a.

III. Metodología experimental

El estudio mineralógico y textural de las muestras se ha realizado mediante difracción de rayos X y microscopía óptica. Se ha efectuado diagrama de polvo mediante difracción de rayos X en la mayoría de los niveles muestreados.

Se ha encontrado algún nivel con ostrácodos y foraminíferos. Intercalados en el tramo se detectan fenómenos de exposición subaérea.

Fig. 2. Columna litológica. I. Tramo dolomítico-calcítico. II. Tramo dolomítico-arcilloso. III. Tramo dolomítico-yesífero. (a y b) Distribución mineralógica de la fracción total. Puntos: Minerales de la arcilla. En negro: Cuarzo y Feldespato Rayado horizontal: Dolomita. Sin trama: Calcita.

dos. La radiación utilizada ha sido la $\text{Cu K}\alpha$ con filtro de níquel y la velocidad de exploración de $1^\circ/\text{min}$. En función del tramo y del contenido en minerales de la arcilla se han seleccionado muestras significativas para el estudio del agregado orientado en la fracción $<20\mu$. Entre las muestras seleccionadas un porcentaje muy alto eran carbonatadas por lo que previamente se procedió a la eliminación de los mismos, empleando tratamiento con ácido acético (0,5 N) para las predominantemente calcílicas y en medio clorhídrico (0,5 N) para las dolomíticas. En muestras con contenidos importantes en yeso se procedió a su eliminación mediante lavado con agua caliente.

De las muestras en que se efectuó el agregado orientado, se seleccionaron aquellas con problemas de interpretación, realizándose en las mismas la saturación con Mg^{2+} para que sea este el catión presente en la capa interlaminar y solvatación con etilenglicol según el método de Brunton (1955).

Tras la interpretación de las fases minerales presentes se procedió al análisis semicuantitativo de los mismos empleando los poderes reflectantes de Schultz (1964), Huertas (1969) y Barahona (1974); destacando la dificultad observada en la estimación semicuantitativa de alguna de las muestras, debido al solapamiento de las reflexiones diagnóstico.

El estudio petrográfico de todos los niveles compactos, se ha efectuado en láminas delgadas mediante microscopía. En algunas muestras poco coherentes, pero que por su ubicación requerían una precisión textural, se efectuó la lámina delgada mediante embutido en plástico, previa desecación en nitrógeno líquido y desbaste con petróleo. Dado el carácter carbonatado de la mayoría de las muestras se ha procedido en las mismas a la tinción diferencial de calcita y dolomita con rojo de Alizarina-S según el método de Warne (1962).

IV. Resultados obtenidos

IV-1. Mineralogía.

La representación gráfica de la mineralogía de la muestra total y de la fracción $<20\mu$ (A.O.) se incluyen en las figuras 2b y 3 respectivamente.

Seguidamente se exponen los rasgos mineralógicos principales de los tramos diferenciados.

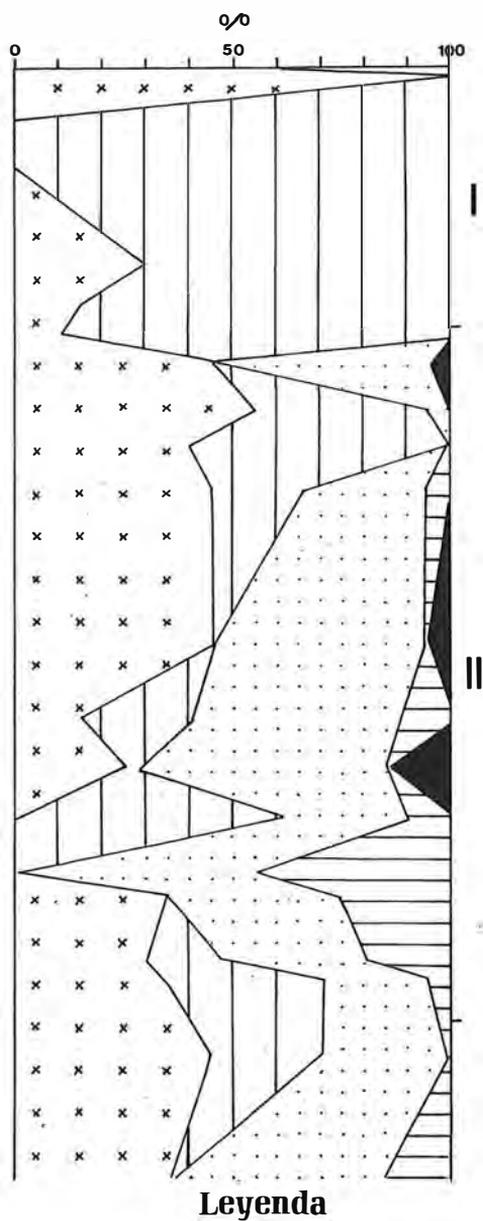


Fig. 3. Distribución de los minerales de la arcilla. (Fracción $<20\mu$).

Mineralógicamente el tramo inferior se caracteriza por la existencia de yesos que pueden superar el 50% del total. Entre los carbonatos domina netamente la dolomita que varía en el rango del 10-65%. El contenido en minerales de la arcilla supera fácilmente en este tramo el 25%, destacando la práctica ausencia de cuarzo y feldespato. Los minerales de la arcilla, que oscilan en porcentajes entre el 5-35%, presentan como asociación característica, sepiolita-paligorskita-ilita y esmectitas. Diagramas característicos del A.O. y glicolado de niveles de este tramo se muestran en la figura 4.

El tramo medio se caracteriza por la abundancia de dolomita, pero con niveles intercalados en los que la calcita puede ser dominante, si bien es frecuentemente que ambas fases coe-

xistan en las muestras. Se observa un incremento a techo del contenido en minerales de la arcilla pudiendo alcanzar en algún nivel el 80%. El contenido en terrígenos es bajo (<5%) salvo a techo del tramo, en que el cuarzo puede alcanzar el 15%. El contenido en minerales de la arcilla varía entre 5-80%, observándose la asociación ilita-esmectita-paligorskita-sepiolita-caolinita, de forma que se aprecia una evolución de ilita y esmectita dominantes en la zona inferior a sepiolita y paligorskita según se asciende en el tramo. La caolinita aparece de forma esporádica ligada a ilita. Difractogramas característicos del A.O. y glicolado de muestras representativas de este tramo se incluyen en la figura 5.

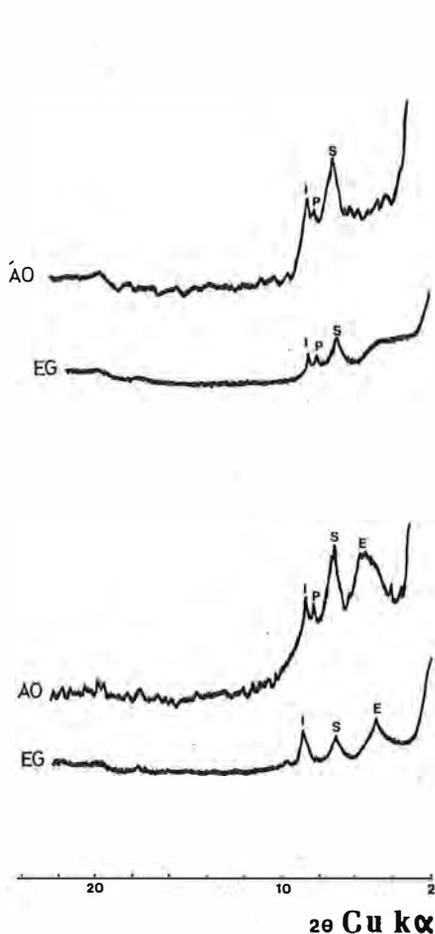


Fig. 4. Diagramas de R-X característicos de niveles del tramo III.

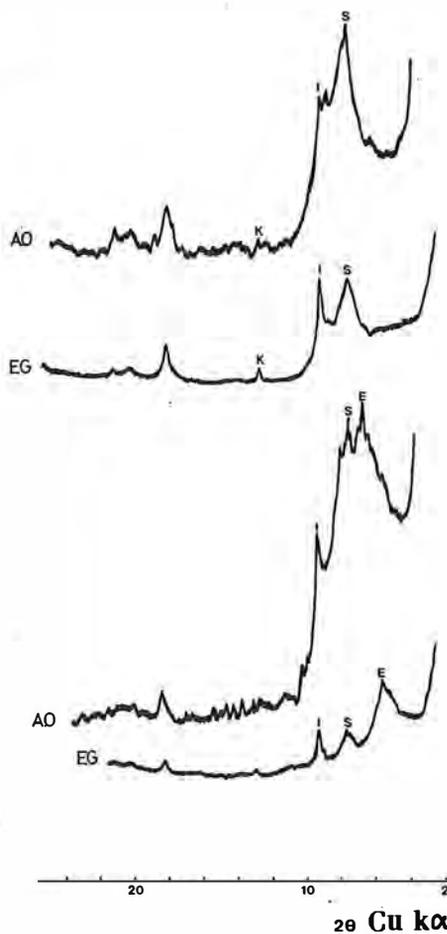


Fig. 5. Diagramas de R-X característicos de niveles del tramo II.

El tramo superior presenta como rasgo mineralógico notable el incremento de la calcita con respecto a la dolomita. Destaca asimismo el bajo contenido en minerales de la arcilla exceptuando un nivel laminado a techo que alcanza un 70%. La mineralogía de la arcilla, que oscila entre 5-70%, está formada exclusivamente por paligorskita y sepiolita, observándose un dominio de la primera excepto en la zona más alta del tramo donde la sepiolita incrementa notablemente. Diagramas característicos del agregado orientado de muestras correspondientes a este tramo se representan en la figura 6.

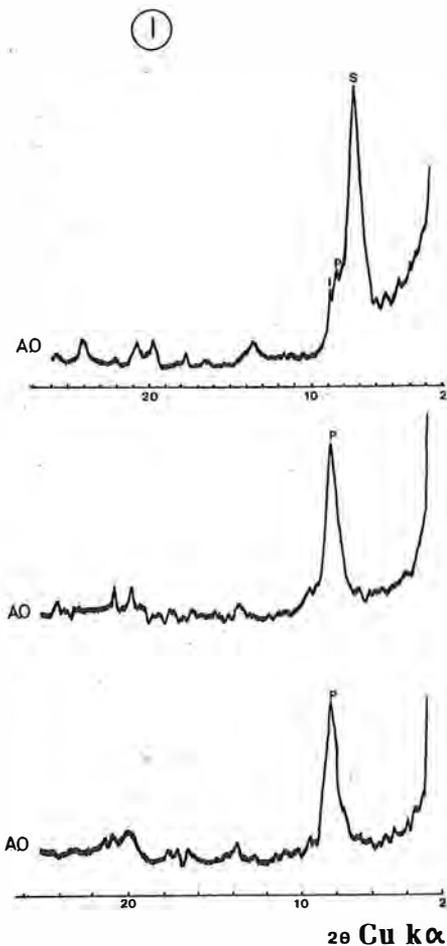


Fig. 6. Diagramas de R-X característicos de niveles del tramo I.

IV-2. Estudio petrográfico

De forma muy sintética se relacionan a conti-

nuación los resultados obtenidos del estudio textural de las muestras.

Los niveles del tramo inferior corresponden a fangos dolomíticos que contienen frecuentemente cristales lenticulares de yeso (Lámina I-a).

El tramo medio presenta, dada su complejidad, numerosas texturas diagenéticas entre las que destacan en su zona basal las de calcitización de yesos y procesos incipientes de dedolomitización (Lámina I-b). Según se asciende en la serie, se detectan fenómenos de exposición subaérea que se ponen de manifiesto como texturas de removilización y brechoideas (Lámina I-c), observándose asimismo fenómenos incipientes de recristalización de calcita a expensas de los fangos dolomíticos.

En el tramo superior se observan fenómenos importantes de dedolomitización (Lám. I-d) así como texturas de desecación y tobáceas, con minerales fibrosos intersticiales (Lám. I-e). Hacia techo las texturas de recristalización (seudoesparitización) son más abundantes destacando entre estas las poikilotópicas, anubarradas de contornos difusos y las formadas por mosaicos de calcita fibrorradiada. En estos niveles recristalizados es frecuente la existencia de minerales fibrosos (Lám. I-f). Culmina este tramo un nivel de biomícritas con gasterópodos, ostrácodos y caráceas, que corresponden a la caliza del páramo.

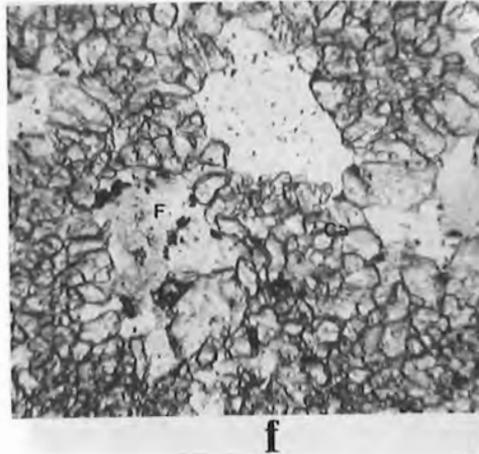
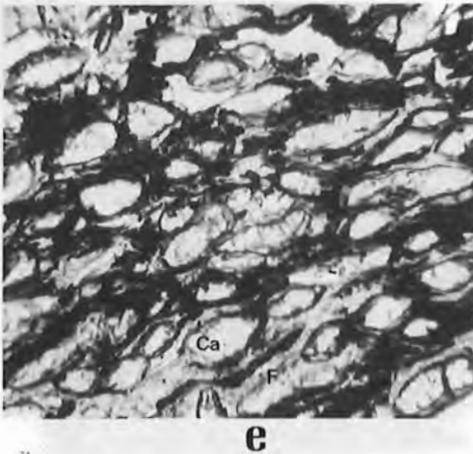
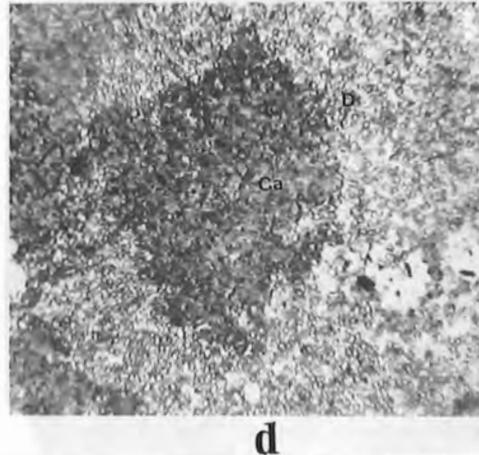
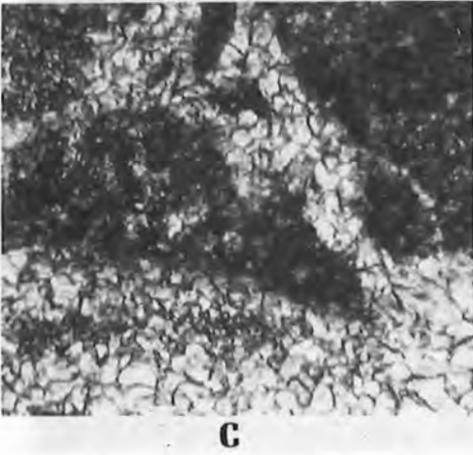
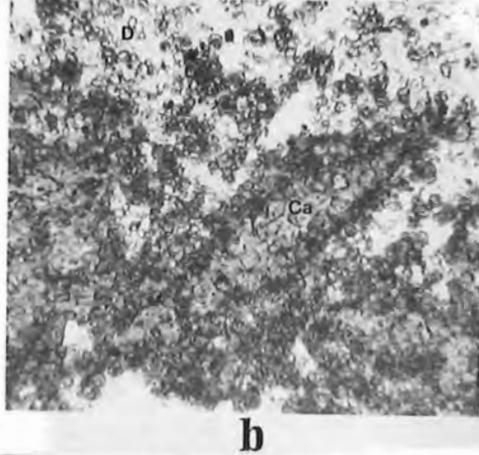
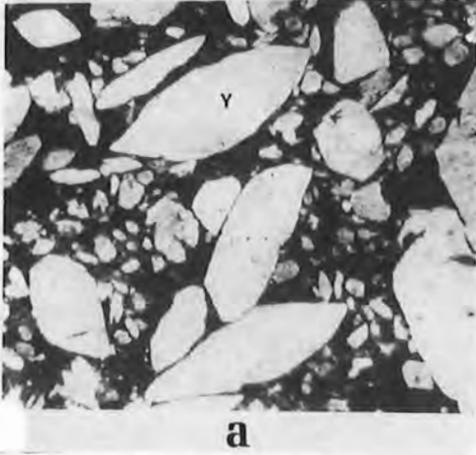
V. Discusión y conclusiones

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la evolución de la mineralogía de la arcilla ligada a un medio de playa-lake, en el que el modelo de sedimentación es similar al observado por Ordóñez et al (1980) en zonas centro-orientales de la cuenca del Duero y por Santos (1984) en la cuenca del Júcar.

En el medio de playa-lake hemos podido diferenciar los siguientes subambientes con procesos genéticos característicos:

Subambiente de lago salino

Su génesis estaría relacionado con la evolu-



Lám. 1a. Dolomicrita con yesos lenticulares. Y: Yeso (x 90).

b. Calcitización de yesos y dedolimitización. Ca: Calcita. D: Dolomita. (x 500).

c. Textura brechoidea (deseccación). (x 90).

d. Dedolomitización de fangos dolomíticos y recristalización de calcita. Ca: Calcita. D: Dolomita. (x 500).

e. Minerales fibrosos de la arcilla intersticiales. Ca: Calcita. F: Fibrosos. (x 500).

f. Calcita recristalizada con inclusiones de minerales fibrosos. Ca: Calcita. F: Fibrosos. (x 500).

ción de un lago con actividad biológica en el que en época húmeda, y como consecuencia de una disminución en la presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$), precipitan carbonatos en forma de fangos calcíticos. En época de aridez con dominio de los fenómenos de evaporación, se origina la precipitación de yesos lenticulares que se disponen en el fondo con cierta orientación. Asimismo la acción de aguas connatas ricas en Mg^{2+} serían las responsables de la dolomitización de los fangos micríticos, dando como resultados las facies de dolomícritos con yesos.

La asociación de minerales de la arcilla y su evolución en la vertical, muestra un incremento notable en paligorskita cuando illita y especialmente esmectita disminuyen; esto nos induce a pensar en una génesis de paligorskita por transformación en el sentido de Trauth (1977). Sepiolita, mineral dominante de esta asociación, se generaría por neoformación.

Sepiolita y atapulgita se han citado frecuentemente como principales minerales de la arcilla en depósitos lacustres calcáreos. En High Plains, Texas y en Nuevo Méjico, Mc Lean et al (1972), encuentran una asociación de este tipo, con sepiolita asociada fundamentalmente con dolomita y paligorskita con calcita. Sugieren que ambos minerales se han neoformado en estos ambientes durante períodos de desecación, determinando la concentración de Mg^{2+} en el medio la asociación mineral que se neoforma.

La asociación sepiolita-esmectita-dolomita-yeso, corresponde con la descrita por Trauth (1977), para el complejo de Blauvac, en el terciario de la cuenca de Mormoiron. Para este autor, la formación de los silicatos magnésicos asociados a las facies yesíferas se debe a procesos de precipitación directa en períodos de desecación.

Subambiente de llanura de fangos

Las características topográficas de las áreas donde se desarrolla el lago salino con pendientes muy bajas, motiva que ligeros descensos en el nivel del lago, dejen expuestas grandes superficies de fangos dolomíticos que serían el

equivalente al "cinturón dolomítico" de Truc (1978), citado en la cuenca del Duero por Ordóñez et al (1980). Como consecuencia de la acción de aguas dulces en estos fangos (que pueden contener yesos intersticiales), se producen fenómenos de dedolomitización con liberación de Mg^{2+} y la calcitización de yesos (seudomorfismo). De forma intermitente se producen aportes terrígenos finos que suministran minerales de la arcilla heredados (illita, esmectitas y caolinitas), los cuales sometidos a condiciones de confinamiento podrían sufrir transformaciones para generar paligorskita, fenómeno que ha sido observado en afloramientos más septentrionales por Pozo y Leguey (1984). La sepiolita se neoformaría ligada a fenómenos de desecación aprovechando soportes porosos. Relacionado con una progresiva aridez se generan suelos calcimorfos y fenómenos kársticos esporádicos que originan texturas diagenéticas similares a las observadas por Calvo et al (1980) en la cuenca del Tajo. En este ambiente, la mineralogía de arcillas está formada exclusivamente por sepiolita y paligorskita. El dominio de paligorskita ligada a los carbonatos hipergénicos con la práctica ausencia de minerales heredados, parece implicar la neoformación de este mineral, génesis que está citada por Singer (1980) en este tipo de ambientes. Sepiolita se neoformaría por desecación en lámina de agua muy somera. Este autor considera la paligorskita como típica de suelos áridos y semiáridos y establece que las condiciones favorables para su formación son un pH alcalino, alta proporción de Si y Mg y baja actividad de aluminio.

Paligorskita y sepiolita aparentemente se forman en depósitos de superficie sometidos a la misma evaporación de soluciones vadasas que favorece la induración de suelos cálcicos (Jones, 1983). Este autor afirma que la formación de paligorskita en estos suelos está favorecida frente a la de sepiolita, que sólo se forma después de que se han extraído de la solución el aluminio coloidal o disuelto.

El episodio lacustre, que culmina la serie estudiada implica un cambio climático importante hacia condiciones más húmedas, que justificaría la génesis de un lago en fase expansiva.

BIBLIOGRAFIA

- Barahona, E. (1974). "*Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evaluación de algunos ensayos de materias primas*". Tesis Doctoral. Univ. Granada. Secre. Public. n° 49. 398 pp.
- Brunton, G. (1955). "*Vapour - pressure glycolation of oriented clay minerals*". Amer. Min. 40, 124-126.
- Calvo, J. P.; García del Cura, M. A. y Ordóñez, S. (1980). "*Fábricas diagenéticas, retrodiagénesis y karstificación en calizas continentales (sector Ne de la cuenca de Madrid)*". Revista del Ito. de Inv. Geológicas. Dip. Prov. Univ. de Barcelona. Vol. 34, pp. 135-148.
- García Abbad, F. J. y Rey Salgado, J. (1973). "*Cartografía del Cuaternario Terciario de Valladolid*". Bol. Geol. y Min. T. 84. IV. pp. 213-227.
- Hernández Pacheco, E. (1930). "*Fisiografía, geología y paleontología del territorio de Valladolid*". Mem. Con. de Invest. Paleont. y Prehist. n° 37. pp. 38-95.
- Huertas, F. (1969). "*Minerales fibrosos de la arcilla: Su genética en cuencas sedimentarias españolas y sus aplicaciones tecnológicas*". Tesis Doctoral. Univ. Complutense de Madrid. 260 pp.
- Jones, B. F. (1983). "*Occurrence of clay minerals in surficial deposits of southwestern Nevada*". Sci. Geol. Mem. 72, 81-92.
- Mc Lean, S. A.; Allen, B. L. and Graig, J. R. (1972). "*The occurrence of sepiolite and attapulgite on the southern High Plains*". Clays and Clay Min., 20. 143-149.
- Martín Pozas, J. M.; Martín Vivaldi, J. L. y Sánchez Camazano, M. (1983). "*El yacimiento de Sepiolita-Paligorskita de Sacramenia, Segovia*". Bol. Geol. y Min. Esp., XCIV-II, 113-120.
- Ordóñez, S.; López Aguayo, F. y García del Cura, M. A. (1977). "*Estudio mineralógico de la secuencia litológica de Torresandino (Terciario continental de la cuenca del Duero)*". Est. Geol., 33, pp. 87-92.
- Ordóñez, S.; López Aguayo, F. y García del Cura, M. A. (1980). "*Contribución al conocimiento del Sector Centro-Oriental de la Cuenca del Duero (Sector Roa-Baltanas)*". Est. Geol. 36, pp. 361-369.
- Ordóñez, S.; García del Cura, M. A. y López Aguayo, F. (1981). "*Chemical carbonated sediments in continental a basins: The Duero Basin*". IAS. 2nd. Eur. Mtg. Bologna, 1981. Abstr.
- Pozo, M. y Carames, M. (1983) "*Sobre la presencia de minerales fibrosos de la arcilla en el sector Central de la Cuenca del Duero (Facies Cuesta)*". Bol. Soc. Esp. Mineralogía, 7, 51-58.
- Pozo, M.; Carames, M. y Fonolla, F. (1984). "*Estudio mineralógico, geoquímico y paleontológico de los materiales de transición de facies fluviales a evaporíticas en el sector de la Cuenca del Duero*". Mat. y Proc. Geol., V. II, pp. 95-113.
- Pozo, M. y Leguey, S. (1984). "*Estudio mineralógico y geoquímico de las facies cuesta en el sector suroccidental de la Cuenca del Duero*". I Congreso Español de Geología. Tomo II, pp. 265-283.
- Santos, J. A. (1984). "*Interpretación de un episodio evaporítico en Valdeganga (Prov. de Albacete)*". I Congreso Español de Geología. Tomo I. pp. 247-258.
- Schultz, L. G. (1964). "*Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*". Geol. survey. Prof. Paper. Vol. 391-C.
- Singer, A. (1980). "*The paleoclimatic interpretation of clay minerals in soils and weathering profiles*". Earth Sci. Rev. 15, 303-326.
- Trauth, N. (1977). "*Argiles evaporitiques dans la sedimentation carbonatee continentale tertiaire (Bassins de Paris, Mormoiron et de Sallinelles Frances, Sbel Ghassoul, Maroc)*". Memoires Serv. Geol. Alsace-Lorraine, 49. 189 p.
- Truc, C. (1978). "*Lacustrine sedimentation in an evaporitic environment: The Ludian (Paleogene) of the Mormoiron basin, southeastern France*". Sp. Public. I.A.S. n° 2. pp. 187-203.
- Warner, S. (1962). "*A quick field or laboratory staining scheme for the differentiation of the major carbonate minerals*". J. Sed. Petrol. 32. p. 29-38.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

MINERALOGIA Y SEDIMENTOLOGIA DE LAS FACIES DISTALES DEL BORDE NORTE DE LA CUENCA DEL TAJO^(*)

Doval, M., (1) Domínguez Díaz M.C., Brell, J.M. (2) y García Romero, E. (1)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Fac. Geología. Universidad Complutense de Madrid

(2) Departamento de Estratigrafía. Fac. de Geología. Universidad Complutense de Madrid

(*) Este trabajo forma parte del proyecto de investigación "Estudio mineralógico, petrológico y sedimentológico de las rocas silíceas y sedimentos asociados en el ámbito del Tethys" del C.S.I.C.

ABSTRACT.— Miocene sediments deposited in the distal part of alluvial fans at the Northern border of the Tajo basin are studied.

Mineralogical and sedimentological data from the studied series show two different sources for these materials, one of them proceeds from igneous rocks and the others from metamorphic rocks of the Central System.

In both sorts of materials, the presence of Mg-minerals as well as the existence of a transition to a mud flat medium can be appreciated.

Nevertheless significant mineralogical differences exist, mainly reported by the presence of high silica, in the series proceeding of igneous rocks.

The differences are supposedly due to petrographical characteristics of both of the source areas that give rise to variations of Si/Al ratio in the detrital supplies to the basin.

Key words: sepiolite, smectite, siliceous rocks, alluvial fan, mud flat.

RESUMEN.— Se describen las características mineralógicas y sedimentológicas de los materiales miocenos situados en la parte distal de las facies de abanicos aluviales del borde norte de la Cuenca del Tajo.

Las series estudiadas presentan orígenes distintos, unas derivan fundamentalmente de las rocas ígneas del Sistema Central y otras de las rocas metamórficas del mismo.

La presencia de minerales magnésicos así como la transición a un medio de llanura fangosa es común en todas las series estudiadas. Sin embargo existen entre

ambos tipos de sucesiones diferencias mineralógicas acusadas que se interpretan como debidas a las diferencias petrográficas de las áreas fuente, que originan variaciones en la relación Si/Al en los minerales detríticos que llegan a la cuenca.

Palabras clave: sepiolita, esmectita, rocas silíceas, abanico aluvial, llanura fangosa.

Introducción

La característica principal que presentan los sedimentos neógenos de la Cuenca del Tajo es de gran variedad de las facies existentes y la complejidad de los cambios de las mismas.

A grandes rasgos, se observa actualmente que los sedimentos miocenos se distribuyen en zonas más o menos concéntricas hacia el centro de la cuenca y con una variación en la horizontal de las facies detríticas marginales a facies evaporíticas. En determinadas etapas se observa cómo unas facies se hacen extensivas sobre otras, originándose secuencias verticales complejas y cambios laterales de facies muy bruscos.

Para los sedimentos detríticos marginales, Riba (1957) y posteriormente Benayas et al. (1960), establecen cuatro tipos de facies principales, que relacionan con áreas fuente de naturaleza distinta. Más recientemente Martín

Escorza (1976), Megias et al. (1980) y Torres et al. (1984) establecen varias unidades para el Neógeno de esta cuenca basándose en distintos criterios.

El primer intento de establecimiento de unidades litoestratigráficas basadas en criterios mineralógicos, es la realizada por Brell et al. (1984). Estos autores distinguen cinco unidades con características mineralógicas diferentes para el Mioceno del sector septentrional de la Cuenca del Tajo, al oeste del meridiano de Madrid. Esta visión es de carácter general, y en el referido trabajo ya se plantea la necesidad de realizar estudios mineralógicos más detallados sobre cada una de las unidades descritas y su extensión hacia otros sectores de la cuenca. Recientemente Doval et al. (1985) caracterizan la mineralogía de las arcillas de las facies evaporíticas centrales de la cuenca en el sector de San Fernando de Henares-Ribas de Jarama.

El objetivo principal de este trabajo es la caracterización mineralógica de la parte inferior de las denominadas "Facies arcósicas", en las que predominan los materiales finos y que corresponden a un ambiente de deposición de la orla distal de los abanicos aluviales del borde del Sistema Central.

Dentro de este conjunto se encuentran sedimentos de composición y características muy variables; niveles de areniscas feldespáticas, chert, niveles de carbonatos, tramos de sepiolita, zeolitas, etc. Materiales que representan tal vez el conjunto de mayor complejidad mineralógica de toda la cuenca, por lo que resulta de especial interés su caracterización y el establecimiento de sus relaciones con la denominada "Unidad de Arcillas verdes", infrayacente a ella, y con los niveles detríticos más groseros de la "Unidad arcósica" situados en su techo.

Situación y características estratigráficas de las series estudiadas:

En la Fig. 1 se representa sobre un esquema geológico la localización de las columnas estudiadas. La zona de estudio se sitúa entre los términos municipales de Paracuellos del Jarama, Torrejón de Ardoz y Coslada. Se ha seleccionado dicha zona basándonos en distintos criterios. Por una parte, porque en ellas existen buenos cortes naturales siguiendo el curso del río Jarama (series de Paracuellos, Barranco de la Pelaya y Barajas), así como los cortes corres-

pondientes a las explotaciones de sepiolita situados en las proximidades del yacimiento de Vicalvaro.

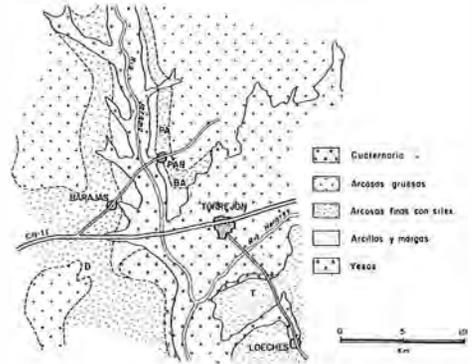


Fig. 1. Situación de las series estudiadas. Columna de Paracuellos (PA) Barajas, (BA), Barranco de la Pelaya (PAR), San Cristóbal (D) y Torrejón (T)

Otro motivo es el comparar series próximas a la denominada "Facies Madrid" por Benayas et al. (1960) (Barajas, Paracuellos, San Cristóbal) con otras próximas a la denominada por Benayas "Facies Guadalajara", para establecer la influencia de las distintas áreas fuente. Por último la zona estudiada se encuentra muy cerca de la zona de San Fernando de Henares-Ribas de Jarama de la que se disponen datos mineralógicos (Doval et al. 1985), lo que permite establecer comparaciones entre ambas.

Todo el conjunto estudiado puede considerarse en su mayor parte como depositado en ambiente de orla distal de una serie de abanicos aluviales coalescentes, que bordean el Sistema Central durante el Neógeno y que progresivamente van progradando hacia el interior de la cuenca. Tanto lateralmente como en el substrato de los materiales anteriores, se encuentra una sucesión de arcillas y margas verdes ("Unidad de Arcillas verdes") cuyo medio de sedimentación corresponde a una zona de llanura fangosa. El contacto entre ambas facies se presenta aparentemente normal, encontrándose niveles de tránsito con características mineralógicas intermedias. En algunos de los cortes estudiados, se incluyen también tramos de la unidad infrayacente ("Unidad de Arcillas verdes") y niveles de las facies arcósicas más groseras suprayacentes, con el fin de observar la evolución mineralógica a lo largo de la columna estratigráfica general. Desde un punto de vista

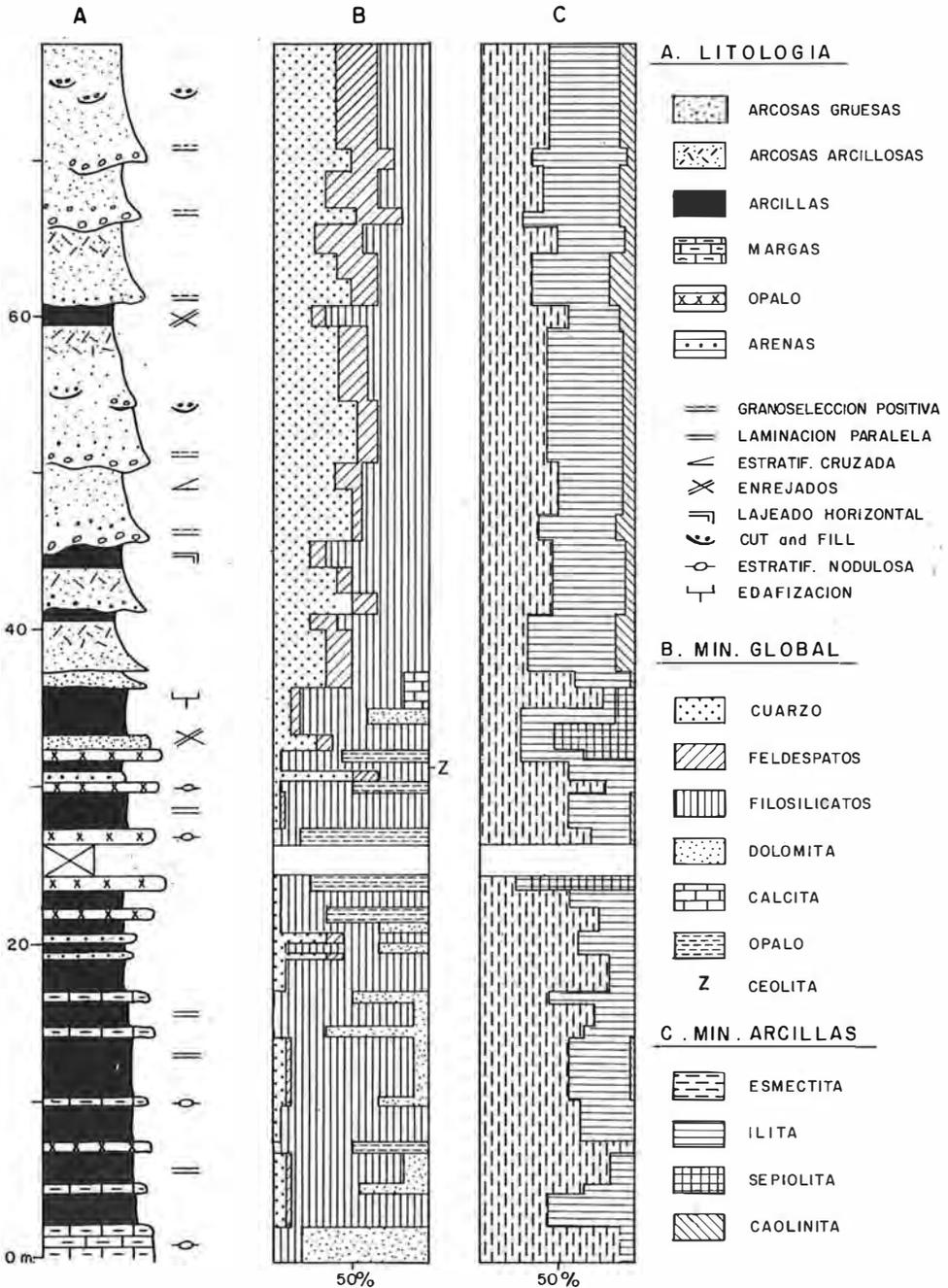


Fig. 2. Serie de Barajas. (A) Columna litoestratigráfica. (B) Mineralogía global y (C) Mineralogía de la Fracción inferior a 20 micras

cronoestratigráfico los materiales estudiados deben ser considerados como pertenecientes al Aragoniense medio y superior (Mioceno

medio), según los datos expuestos recientemente por Alberdi et al. (1983).

La serie de Barajas (BA) está situada en el

cuadrante noroeste de la hoja topográfica número 560 (Alcalá de Henares). Se ha levantado aprovechando los cortes naturales que se encuentran descendiendo desde el Cerro de los Berrocales hasta el río Jarama. El muro de la sucesión se sitúa en la cota de los 610 metros y su techo en la de los 685 metros.

En la Fig. 2 se representa la columna litológica de dicha serie así como las variaciones mineralógicas observadas a lo largo de ella. La parte alta de la sucesión está constituida por unos 40 metros de arcosas, formando una sucesión de niveles con geometría plano paralela y dispuestos en varias secuencias granodecrecientes separadas por cicatrices erosivas con poca continuidad lateral. Presentan una gran pobreza en estructuras internas, observándose sólo algunas estratificaciones cruzadas planares, esporádicas estructuras de "cut and fill", algunos niveles con "cantos arcillosos" de pequeño tamaño, así como algunos depósitos de fondo de canal. Estos sedimentos pueden considerarse por sus características como depósitos de "sheet flood". La parte media de la sucesión está constituida por unos 15 metros de sedimentos arcillosos entre los que se intercalan niveles de rocas silíceas de potencia variable. Se trata de una alternancia de niveles constituidos por sedimentos neoformados y por depósitos finos de decantación, correspondientes a la orla distal de los abanicos aluviales. En algunos tramos se observan enrojecimientos y fenómenos édificos de poca intensidad. Por último, la parte inferior de la sucesión está formada por unos 20 metros de arcillas, margas y dolomías de color gris o verde. Estos materiales se disponen en varios niveles en los que se observa frecuentemente una fina laminación paralela debida a pequeñas variaciones granulométricas o a la existencia de láminas más ricas en materia orgánica. También se observa en algunos tramos fenómenos de bioturbación debida a raíces. Esta parte inferior de la sucesión presenta las características de un ambiente de deposición propio de las llanuras fangosas y corresponde a parte de la denominada "Unidad de Arcillas verdes".

La serie de Barranco de la Pelaya (PAR) se sitúa en el cuadrante noreste de la hoja Topográfica número 559 (Madrid). El muro de la sucesión se encuentra en la cota de los 610 metros y su potencia es de unos 14 metros. Por su posición estratigráfica así como por su proxi-

midad geográfica, esta serie se puede correlacionar con la parte inferior de la serie de Barajas, con la que no existen grandes diferencias sedimentológicas ni mineralógicas. La diferencia más notable consiste en que en esta sucesión existen varios niveles de caliches bastante bien desarrollados entre los que se encuentran pequeñas venillas de analcima. El estudio de esta serie tenía como finalidad observar la evolución hacia el norte de los materiales correspondientes a la "Unidad de Arcillas verdes" de la serie de Barajas. Los resultados obtenidos nos han permitido confirmar que no existen diferencias mineralógicas acusadas. Por este motivo, y dado también el menor desarrollo de esta serie, no hacemos una descripción más detallada de la misma.

La serie de Paracuellos del Jarama (PA) ha sido levantada al norte de esta localidad, en el denominado Cerro de San Miguel. Está situada en el cuadrante sureste de la hoja topográfica número 534 (Colmenar Viejo), su muro se encuentra en la cota de los 640 metros y su techo alcanza los 655 metros de altitud. La sucesión está formada aproximadamente por unos 15 metros de sedimentos en los que alternan materiales arcillosos, rocas silíceas y margas. Como en el caso anterior, el estudio de esta serie tenía como finalidad observar las posibles variaciones mineralógicas hacia el norte de la parte media de la serie de Barajas, con la que es, en parte, correlacionable. El estudio de esta serie nos ha permitido observar que no existen variaciones mineralógicas apreciables de estos materiales hacia el norte, por lo que tampoco hacemos una descripción más detallada de la misma.

La serie de San Cristóbal (D) está situada en el cuadrante noreste de la hoja topográfica número 559 (Madrid). Se ha levantado aprovechando los cortes de antiguas canteras existentes en las laderas orientales del Cerro de San Cristóbal en las que se extraían materiales arenosos. El muro de la serie se encuentra sobre la cota 635 metros y su techo en la cumbre de dicho cerro, situado en los 673 metros de latitud. En la Fig. 3 puede observarse la columna levantada en este punto, así como las variaciones mineralógicas observadas a lo largo de la misma. La sucesión puede dividirse en dos partes que presentan características distintas. Los 23 metros superiores están formados por una sucesión relativamente monótona de arenas fel-

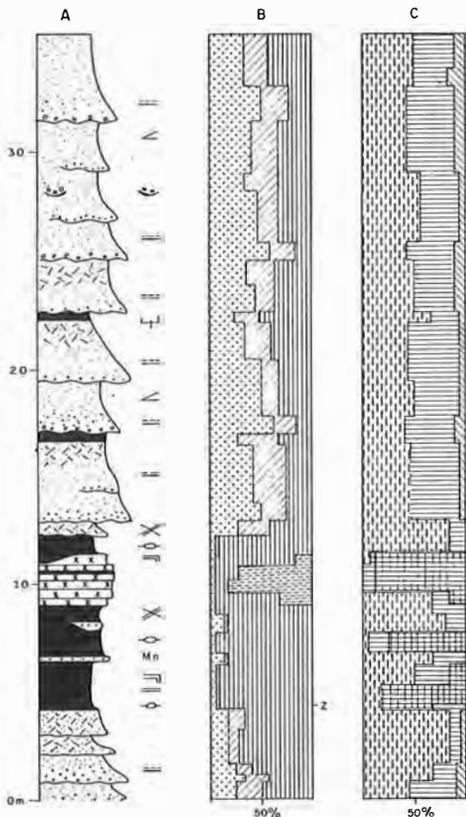


Fig. 3. Serie de San Cristóbal. (A) Columna litoestratigráfica. (B) Mineralogía global y (C) Mineralogía de la fracción inferior a 20 micras. Se ha utilizado la misma leyenda que en la Fig. 2

despáticas con tamaño de grano medio a grueso. La presencia de algunas cicatrices erosivas jalonadas por niveles de gravas permiten individualizar seis secuencias en la sucesión, dentro de las cuales se observa una suave granoselección positiva. Sólo en dos casos, las secuencias finalizan por medio de un tramo limo-arcilloso que presenta indicios de una alteración edáfica de poca intensidad. El techo de las demás secuencias está constituido por sedimentos arenosos de grano fino con abundante fracción arcillosa. Tanto por su posición estratigráfica como por sus características, esta parte de la sucesión es correlacionable con la parte alta de la serie de Barajas descrita anteriormente. La parte inferior de la serie está formada por unos 15 metros de sedimentos predominantemente arcillosos, entre los que se intercalan algunos tramos con contenidos elevados de ópalo. En su muro la serie presenta algunos tramos de natu-

raleza arcósica.

La serie de Torrejón (D) se localiza en el cuadrante noroeste de la hoja topográfica número 560 (Alcalá de Henares). La sucesión se ha levantado aprovechando los cortes efectuados en el cerro de La Granja, con el fin de extraer materiales arcillosos para la industria cerámica. En la Fig. 4 se representa la columna estratigráfica levantada en este punto así como la composición mineralógica de los diferentes tramos reconocidos en ella. El muro de la sucesión se sitúa a una altitud de 620 metros y su techo en la cota de los 672 metros, a partir de los cuales se encuentran en disconformidad unos 10 metros de sedimentos cuaternarios que coronan dicho relieve. La sucesión de materiales terciarios está constituida por unos 50 metros de sedimentos fundamentalmente arcillosos de color gris y rojo. En su mitad superior, entre los niveles arcillosos que presentan una fina laminación paralela, se encuentran algunos tramos de arenas muy micáceas, con tamaño de grano medio a fino. En el interior de estos niveles se observan pequeños ripples de corriente, estratificaciones de tipo "flaser" y frecuentemente granoselección positiva. El contacto entre ambos tipos de sedimentos es claramente erosivo en algunos casos, mientras que en otros el contacto es brusco pero totalmente normal. Excepcionalmente y también en la mitad superior de la serie se encuentran tres niveles margosos de poca potencia. La parte inferior de la sucesión está formada por sedimentos predominantemente arcillosos que contienen intercalaciones bastante continuas de yesos fibrosos y lentejones de yeso sacaróideo o especcular.

Métodos de estudio

El estudio mineralógico se ha realizado básicamente mediante difracción de rayos-X. La metodología empleada ha sido la usual; elaboración de difractogramas de polvo con la muestra homogeneizada y triturada a tamaños inferiores a las 37 micras para la determinación de la mineralogía global y obtención por sedimentación de agregados orientados de las fracciones inferiores a las 2 y 20 micras a partir de una suspensión.

La eliminación de carbonatos se ha realizado con ácido clorhídrico 0,5 N, según el método propuesto por Barahona y Palumbo (1981). El

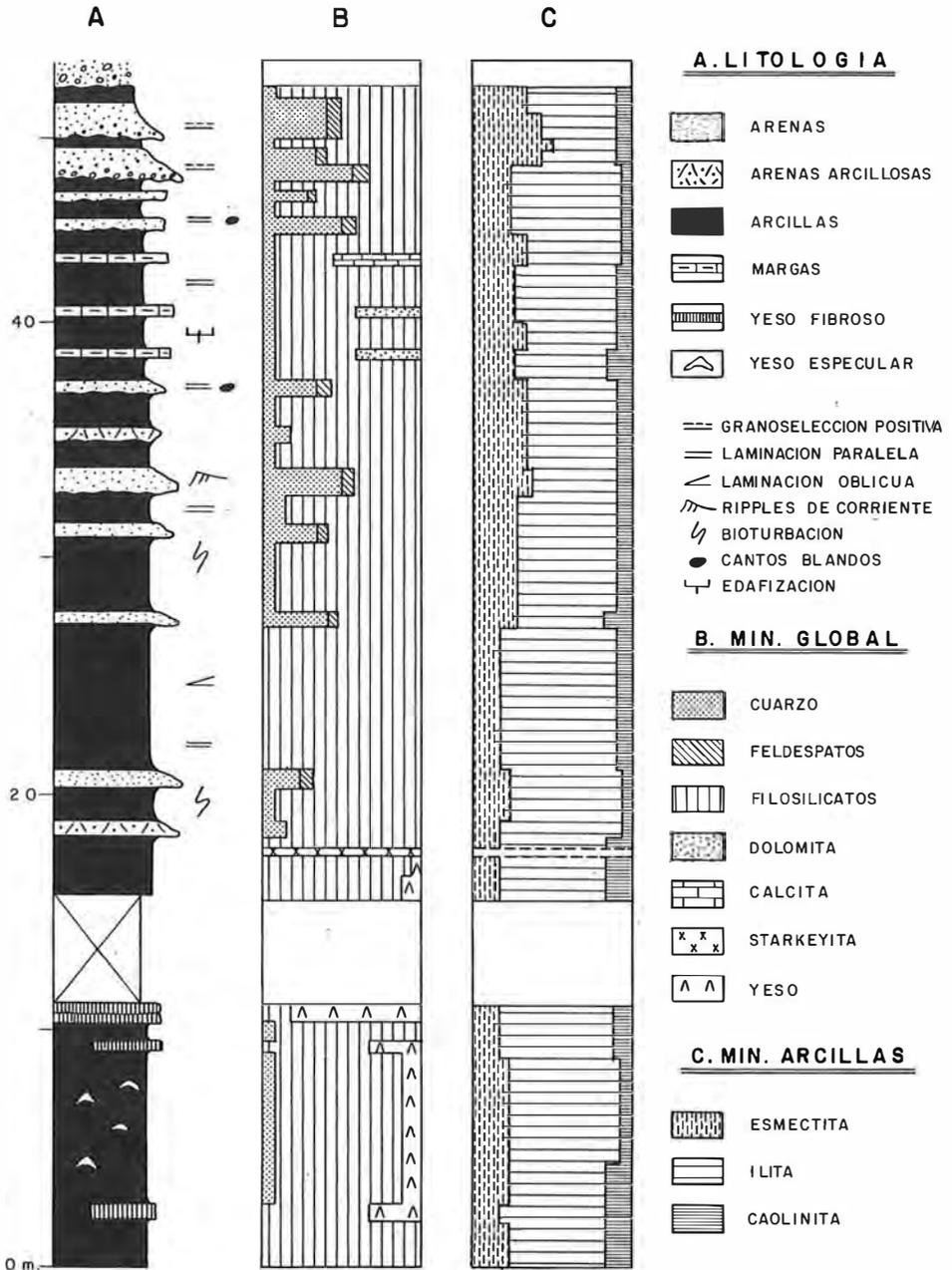


Fig. 4. Serie de Torrejón. (A) Columna litoestratigráfica. (B) Mineralogía global y (C) Mineralogía de la fracción inferior a 20 micras.

yeso se ha eliminado mediante sucesivos lavados con agua destilada a 40 grados centígrados.

Las determinaciones mineralógicas en los agregados orientados se han realizado sobre muestras homioónicas, utilizando los siguientes tratamientos:

- Muestra sódica, solvatada con etilenglicol a 60 grados centígrados durante 48 horas.
- Muestra magnésica, solvatada con glicerol a 100 grados centígrados durante 48 horas.
- Muestra sódica, calentada a 550 grados centígrados durante dos horas.

Los difractogramas se han obtenido con un equipo Philips modelo PW 1130/90, utilizando la radiación $K\alpha$ de cobre y monocromador de cristal curvo de grafito. Las condiciones de trabajo han sido de 35 mA y 25 Kv, rendijas de 1, 0,3 y 1 grados, constante de tiempo 1 segundo, velocidad de barrido de 2 grados/minuto y velocidad de registro de 2 cm/minuto. Además, en los difractogramas de polvo la zona comprendida entre los 58 y 64 grados (2θ) ha sido explorada en las mismas condiciones que propone Desprairies (1983) con el fin de precisar mejor la medida de la reflexión (060) y poder comparar los resultados obtenidos, con los de dicho autor. En estos casos se ha utilizado una velocidad de barrido de 0,5 grados/minuto y una constante de tiempo de 8 segundos.

Para el análisis semicuantitativo en los difractogramas de polvo se han utilizado los siguientes poderes reflectantes propuestos por Schultz (1964): Calcita 1 (a 3,03 Å), Dolomita 1 (a 2,88 Å), Cuarzo 2 (a 3,33 Å), Filosilicatos 0,1 (a 4,45 Å), Yeso 1,5 (a 7,60 Å), Feldespatos 1 (a 3,18 Å) y para el Opalo el de la Cristobalita 0,6 (a 4,07 Å).

En los agregados orientados y para cuantificar los minerales de la arcilla se han utilizado los poderes reflectantes: Caolinita 2 (a 7 Å), Iilita 1 (a 10 Å), propuestos por Schultz (1964), Esmectita 4 (a 17 Å) propuesto por Barahona (1974) y Sepiolita 1 (a 12 Å) propuesto por Van der Marel (1966).

Características mineralógicas:

Desde el punto de vista mineralógico en la serie de Barajas (Fig. 2) pueden distinguirse también tres partes bien diferenciadas. La parte inferior de la serie contiene filosilicatos como constituyentes principales junto con cantidades variables de dolomita que, en algún nivel, pueden llegar a alcanzar el 90% del total. Cuarzo y feldespatos están presentes en general en proporciones inferiores al 5%. El ópalo sólo se ha detectado en uno de los niveles de esta parte de la sucesión. Respecto a los filosilicatos las esmectitas son el mineral dominante, encontrándose la iilita en menor proporción y caolinita e interestratificados iilita-clorita de forma esporádica. Los porcentajes de esmectita oscilan entre el 50% y el 80% en la fracción menor a las 20 micras, aumentando ligeramente en la fracción inferior a las 2 micras. La reflexión

(060) aparece en la mayor parte de los casos como una banda con dos máximos más o menos resueltos entre 1,51 y 1,52 Å. En muy pocas muestras se define como una sola reflexión a 1,52 Å y en estos casos coincide con las muestras que presentan los contenidos más altos de esmectita.

En esta parte inferior de la sucesión las iilitas muestran una anchura considerable de la reflexión a 10 Å, presentando valores próximos a 6 mm. para las condiciones de trabajo empleadas, y además presentan una asimetría bastante acusada, indicio de interestratificación de tipo iilita-esmectita.

La parte media de la serie aparece prácticamente desprovista de carbonatos y presenta varios niveles con contenidos apreciables de ópalo. Los niveles opalinos presentan frecuentemente estructura brechoide, con cuarzo de transformación o cementación y mosaicos de micro a megacuarzo así como calcedonita. En algunas muestras con ópalo se observan secciones de caráceas y morfologías de aspecto algar. En todos los casos se ha caracterizado por difracción de rayos-X como ópalo CT. El cuarzo es también muy escaso en esta parte de la sucesión y los feldespatos aparecen de forma esporádica, aunque en algunos niveles alcanzan contenido de hasta el 25%. En algunos tramos de esta parte se ha detectado analcima. Los filosilicatos son también en su mayor parte esmectitas, aunque asociados a los niveles silíceos aparece como mineral dominante sepiolita. La mayor abundancia de iilita está siempre relacionada con los niveles más detríticos, siendo escasa en los niveles silíceos o cuando hay carbonatos. La determinación del espaciado (060) se ha efectuado en las fracciones finas de las muestras con mayor contenido en esmectita. En todas ellas aparece una banda con máximos mal definidos en torno a 1,49 Å y 1,53 Å. No obstante, en algunas muestras situadas en la parte superior de este tramo de la sucesión se observa un máximo importante a 1,50 Å, que indica la presencia de una fase predominantemente dioctaédrica.

En la Fig. 5 se representa la posición de la reflexión (060) correspondiente a la fracción inferior a las 2 micras de tres muestras con esmectita dominante (>80%). Cada una de estas tres muestras corresponde a una de las tres partes descritas anteriormente; en el nivel inferior sólo aparece un efecto a 1,522 Å. En el

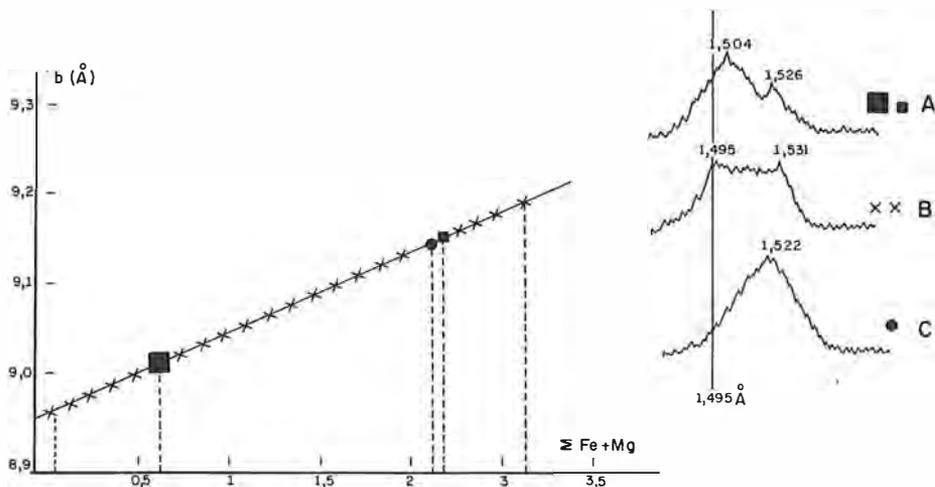


Fig. 5. Posición del parámetro b sobre la recta de regresión de Despraires (1983) de tres muestras de la serie de Barajas y efectos de difracción (060) de las mismas. (A) Muestra de la parte superior, (B) parte media y (C) parte inferior de la misma serie.

nivel medio, aparece una banda con máximos mal definidos en 1,495 Å y 1,531 Å, mientras que en el nivel superior el efecto más intenso corresponde a un espaciado de 1,504 Å, con otro pequeño a 1,526 Å. Los difractogramas en todos los casos se han obtenido a una velocidad de exploración de 0,5 grados por minuto. Estos valores se han representado sobre la recta de regresión propuesta por Despraires (1983). De la observación de la misma, se deduce que el contenido total de hierro más magnesio octaédrico disminuye en la esmectita de muro a techo de la serie, variando de forma inversa al aluminio. Este dato está de acuerdo con los resultados de análisis químicos correspondientes, expuestos en la Tabla 1.

Según Despraires (1983) la presencia de bandas mal definidas indica la presencia de una población mineral de composición variable pero ligada a un ambiente único. De acuerdo con este autor, cabría interpretar a partir de la banda mal definida de la zona intermedia la presencia de fases minerales de composición variable, pero posiblemente resultado de procesos de transformación de diversas magnitudes, mientras que en la zona superior, la presencia de dos fases, una dioctaédrica fundamentalmente y otra trioctaédrica no guardarían la misma relación entre sí.

En la serie de San Cristóbal (Fig. 3) pueden distinguirse dos partes con características mine-

Tabla I. Análisis químicos de las muestras de la serie de Barajas representadas en la Figura 5. (A) Muestra de la parte superior de la serie, (B) correspondiente a la parte media y (C) de la parte inferior de la misma serie.

TABLA I			
	A	B	C
SiO ₂	58,00	58,00	59,00
Al ₂ O ₃	14,56	14,56	7,00
HgO	8,80	10,00	19,80
CaO	1,01	0,63	0,76
Fe ₂ O ₃	5,60	4,71	2,72
Na ₂ O	2,38	2,59	1,58
K ₂ O	1,88	3,00	1,49
Mn ₂ O ₃	0,05	0,05	0,04
P. C.	7,84	6,84	8,00
Total	100,12	100,38	100,39

ralógicas distintas. En la parte inferior los porcentajes de filosilicatos oscilan entre el 60 y 90% en la mayoría de las muestras. Como minerales acompañantes se encuentran el cuarzo en contenidos no superiores al 25% y feldspatos cuyo contenido máximo no rebasa el 15%, principalmente plagioclasas con altos contenidos en sodio. También se encuentran niveles con contenidos variables de ópalo CT. Excepcionalmente en algunos niveles se encuentran zeolitas (mordenita). Respecto a los filosilicatos puede establecerse que la esmectita es el mineral más abundante, alcanzando conte-

nidos de hasta un 75%, acompañada siempre por porcentajes menores de illita (5-35%). La esmectita sólo está ausente o se presenta en pequeños contenidos en los niveles que contienen ópalo y en los niveles con contenidos importantes en sepiolita. La sepiolita se encuentra de forma muy irregular en varios niveles de la sucesión, alcanzando en algunos tramos porcentajes del 90%, mientras que en otros está ausente. Por último se encuentra caolinita de forma esporádica y en pequeña proporción en varios niveles. La posición de la reflexión (060) en los tramos con abundante esmectita indica la presencia exclusiva de minerales dioctaédricos. El test de Greene Kelly (1955) realizado en algunas muestras de esta parte de la sucesión ha confirmado que se trata de esmectita de la serie Beidellita-Nontronita. La relación de intensidades (002)/(001) de la illita oscila entre 0,4 y 0,5, reflejando que la composición de estos minerales es bastante aluminica.

La parte alta de la sucesión, constituida por varias secuencias de arcosas, muestra una proporción elevada de cuarzo y feldespatos que en conjunto pueden llegar a representar el 75% del total. En todas las muestras coexisten feldespatos potásicos y plagioclasas. En cuanto a los filosilicatos, la esmectita continúa siendo el mineral mayoritario alcanzando como término medio valores próximos al 50%. La illita se presenta en contenidos sensiblemente más altos que en la mitad inferior de la sucesión, alcanzando hasta un 45% del total de los filosilicatos. La caolinita se encuentra prácticamente en todas las muestras aunque siempre en pequeños contenidos. En los tramos en que la esmectita es más abundante, se observa en la fracción inferior a las 2 micras que la reflexión (060) se sitúa siempre en torno a los 1,50 Å indicando que se trata de esmectitas dioctaédricas. El test de Green Kelly realizado en algunas muestras indica que se trata de montmorillonita. La relación de intensidades (002)/(001) de las illitas varía entre 0,4 y 0,5, reflejando como ocurre en la parte baja de esta sucesión, que la composición de estos minerales es bastante aluminica.

En la serie de Torrejón (Fig. 4) son los filosilicatos los minerales dominantes en la mayor parte de la sucesión. Como minerales acompañantes se encuentra el cuarzo, generalmente en proporciones no superiores al 15%, y feldespa-

tos, fundamentalmente feldespatos alcalinos, en proporciones no superiores al 10%. Esporádicamente aparecen algunos niveles con contenidos en carbonatos en la mitad superior. En algunos casos es calcita el carbonato presente, mientras que en otros, es la dolomita. También en la parte superior de la sucesión se intercalan unas pasadas de sedimentos arenosos cuyo estudio se ha realizado previa separación en dos fracciones de distinta densidad, en mezclas de bromoformo y alcohol con el fin de obtener una caracterización más precisa. La fracción de mayor densidad, está constituida casi exclusivamente por un mineral micáceo, con elevado orden estructural y una cristalinidad muy elevada, con indicios de caolinita. La anchura a media altura de la reflexión a 10 Å en los agregados orientados solvatados con etilenglicol da valores de 1,5 mm. para las condiciones de trabajo expuestas anteriormente. La relación de intensidades (002)/(001) que se sitúa próxima a 1, así como la posición de la reflexión (060) a 1,51 Å, indican que se trata de una mica dioctaédrica con un elevado contenido en hierro, de tipo celadonita. La fracción de densidad menor contiene illita de baja cristalinidad. La anchura a media altura de la reflexión a 10 Å presenta valores entre 6 y 7 mm. Acompañan a la illita pequeñas cantidades de cuarzo, feldespatos y caolinita. Puede afirmarse, pues, que el nivel mencionado está constituido por mica, como mineral mayoritario, no homogénea en cuanto a composición, pero predominantemente celadonítica, con cuarzo y feldespatos como minerales acompañantes, además de pequeñas proporciones de caolinita.

En cuanto a los filosilicatos, constituyentes mayoritarios en la mayor parte de las muestras, puede decirse que la illita y esmectitas son los más abundantes. En la fracción menor de 20 micras, la illita es el mineral más abundante, alcanzando hasta el 85% del total. Sus variaciones cuantitativas no son muy apreciables a lo largo de la columna aunque parecen ser los porcentajes ligeramente inferiores hacia el techo de la misma. Tanto la relación de intensidades (002)/(001) que varía entre 0,2 y 0,3, como la posición de la reflexión (060) con dos máximos bastante bien definidos en torno a 1,49 Å y 1,52 Å, indican la coexistencia de dos tipos de micas, primando el carácter dioctaédrico hacia el techo de la serie. La esmectita aparece en proporciones menores, no sobrepasando gene-

ralmente el 35%. Sus aumentos se producen a expensas del contenido en illita. La caolinita, en proporciones situadas entre 10-15%, se mantienen bastante constantes a lo largo de toda la serie. La esmectita se encuentra con baja cristalinidad apareciendo sus principales efectos de difracción anchos y con valores muy variables del índice de Biscaye, que oscilan entre 0,35 y 0,80, aunque los valores más frecuentes son de 0,45. Hay que destacar, en los niveles superiores, la presencia de pequeñas cantidades de un interestratificado regular illita-vermiculita. En otras muestras, la asimetría acusada de los efectos de difracción de la illita, indica la presencia de interestratificados irregulares illita-esmectita. La persistencia de efectos en torno a los 12 Å, en los A.O. sometidos a tratamiento térmico de 550 grados centígrados durante dos horas, indican así mismo la presencia de interestratificado clorita-esmectita. En la fracción inferior a 2 micras, se observa una disminución del contenido en illita, paralelamente al aumento del contenido en esmectitas, que llegan a constituir en esta fracción el filosilicato dominante en algunos casos. Es interesante resaltar también que la fracción inferior a las 20 micras de muchas muestras se observa un solo efecto de la reflexión (060), de forma ancha y situado entre 60 grados y 62 grados 2θ , mientras que en la fracción inferior a las 2 micras está constituido por dos, claramente separados y representativos de minerales dioctaédricos y trioctaédricos respectivamente.

Por último hay que destacar la presencia en la parte inferior de la serie de distintos tramos con sulfatos, generalmente yeso y de un nivel poco potente constituido casi exclusivamente por starkeyita ($\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) con pequeñas proporciones de filosilicatos.

Discusión y conclusiones:

La primera observación que llama la atención del análisis comparativo de las muestras estudiadas es la diferencia tan acusada de la Serie Torrejón con respecto al resto de las estudiadas.

No obstante, tanto por su proximidad como por su posición estratigráfica con respecto a las mismas, los sedimentos de dicha serie deberían en principio presentar mayores semejanzas. Las fuertes diferencias mineralógicas observadas deben ser interpretadas como debidas a una

mayor influencia de la denominada "Facies Guadalajara" en ella. Pensamos que esta mayor influencia corresponde sobre todo al mayor carácter micáceo de los sedimentos heredados, que evidenciarían una mayor influencia de los materiales provenientes del área fuente metamórfica. Este predominio de las micas como minerales alogénicos se pone de manifiesto en las intercalaciones arenosas cuyo estudio se ha descrito anteriormente. Por otra parte, de ello se deriva también la existencia de mayores contenidos de hierro en los materiales de partida. Además, en las fracciones inferiores a las 2 micras, la mayor abundancia de esmectitas así como la baja cristalinidad de este mineral pensamos que implica un proceso de transformación de illita a esmectita en la cuenca de sedimentación. Los procesos de transformación de micas han sido citados por numerosos autores, tales como Harder (1972), Trauth (1976), Jones (1985), etc. La formación de esmectitas se favorece como muestra Harder (1972) por la existencia de contenidos importantes de magnesio en el medio. La presencia previa de minerales aluminicos y de elementos alcalinos en el mismo, parece dificultar la evolución hacia minerales de estructura fibrosa, cuya aparición se ve favorecida por contenidos elevados en sílice (Trauth, 1976; Jones, 1985). La aparición de minerales claramente trioctaédricos (además de los dioctaédricos) en la fracción inferior a las 2 micras y el contenido relativamente alto en hierro de los materiales de esta serie indicarían a nuestro juicio procesos de degradación de illitas que evolucionarían, vía captación de magnesio y oxidación de Fe^{2+} hacia esmectitas magnesianas y micas relativamente ricas en hierro, aunque conservando considerables cantidades de alumnio en su estructura. La abundancia de magnesio en el medio de depósito se corrobora por los niveles con dolomita e incluso con sulfato magnésico. Las características sedimentológicas deducidas de las observaciones de campo tanto en los tramos arcillosos como arenosos no canalizados, permiten considerar los sedimentos de la serie de Torrejón como depositados bajo una lámina de agua, cuando menos de forma intermitente. Los episodios de mayor desecación corresponden a la base donde aparecen sulfatos, mientras que hacia el techo es mayor la presencia de detríticos.

En posición estratigráficamente equivalente pero mostrando una influencia mucho más acu-

sada de las rocas ácidas del Sistema Central, se encuentran las series de Barajas, Paracuellos, Barranco de la Pelaya y San Cristóbal.

La mayor proximidad al borde granítico corresponde a la serie de Paracuellos y Barajas, y la que ocupa la posición más central, aunque próxima a las anteriores, es la Serie de San Cristóbal. De estas tres sucesiones, la Serie de Barajas es la más potente, abarcando una zona inferior en la que dominan las esmectitas trioctaédricas junto con las dolomías y una zona media donde se encuentran las intercalaciones de sílice y ópalo. Pensamos que la parte inferior de esta Serie de Barajas podría equivaler a la parte superior de la sucesión del Cerro del Telégrafo descrita por García Santiago (1985), mientras que la zona media de la serie sería correlacionable con las denominadas arcosas distales o arcosas de grano fino, como las que se observan en el Cerro de Almodóvar, en cuyas proximidades se encuentra la Serie de San Cristóbal. La sucesión levantada en Paracuellos correspondería también a esta facies. Las series de San Cristóbal y Barajas evolucionan hacia su techo a unas facies de arcosas más gruesas, en las que no se encuentran intercalaciones de sílex, ni de sepiolita, ni de otros minerales neoformados. En estas series, la asociación de las esmectitas con los niveles más ricos en cuarzo y feldespatos, así como el carácter dioctaédrico de las mismas hacen considerar que en gran medida estos filosilicatos son minerales alogénicos, producidos en el área fuente por alteración de plagioclasas y micas. Procesos de alteración de este tipo han sido citados por numerosos autores a través de diferentes mecanismos, Meilhac y Tardy (1970), Jones y Weir (1983) y Singer (1984). La mayor abundancia de esmectitas en las fracciones finas, el carácter dioctaédrico de las mismas y la presencia de interstratificados illita-esmectita e illita-clorita apuntan hacia procesos de transformación de las micas en presencia de magnesio, evolucionando hacia esmectita.

Podríamos decir pues, que damos a la illita y a la escasa caolinita presente un carácter heredado, mientras que en la génesis de las esmectitas intervendrían distintos factores: herencia y transformación, lo que justifica la disparidad de tipos de esmectitas encontrados en la cuenca.

Asociadas a las facies más detríticas aparecen esmectitas de la serie montmorillonita-beidellita-nontronita, mientras que asociados a las

zonas con menor influencia detrítica aparecen fundamentalmente esmectitas más magnesianas que llegan a ser verdaderas saponitas. Se observa pues, un proceso general de magnesificación de los materiales que llegan a la cuenca de sedimentación. Este proceso de magnesificación debe considerarse que se realiza durante la etapa diagenética precoz. La presencia de sepiolita debe, a nuestro juicio, corresponder en sus niveles más puros a procesos de precipitación química directa. La formación de sepiolita como ya se ha apuntado requiere concentraciones apreciables de sílice o magnesio, así como pH básicos. La presencia de magnesio en el medio de sedimentación, probablemente relacionado con las facies evaporíticas infrayacentes, es un hecho puesto de manifiesto por todo lo que se ha comentado en párrafos anteriores. El hecho de que la sepiolita se encuentre asociada a facies arcósicas, implica que la fuente de sílice radica en estos materiales. Estas concentraciones de sílice pueden derivar de la alteración de feldespatos o de la disolución parcial de los granos de cuarzo más finos que llegan a la cuenca con pH alcalino.

Callen (1984) revisa el ambiente deposicional de sedimentos con sepiolita en facies lacustres y afirma que están siempre relacionados con la presencia de materiales volcánicos, rocas básicas o sedimentos cretácicos ricos en esmectitas. Los yacimientos de sepiolita de la Cuenca del Tajo no corresponden aparentemente a ninguno de estos tres casos, con lo cual pensamos que la hipótesis más sencilla para explicar la fuente de magnesio es la propuesta anteriormente. La génesis de la sepiolita, requiere más que una elevada salinidad una alta relación Si/Mg. La presencia de dolomías y esmectitas ricas en magnesio en los tramos más bajos de la serie pueden ser la causa de un aumento considerable de esta relación, favoreciéndose la formación de sepiolita. En los niveles en donde coexisten sepiolita y esmectita no suele encontrarse ópalo. Además se ha apreciado en estos niveles evidencias de transformaciones mutuas entre ambos minerales. Por una parte, en la fracción inferior a las 2 micras la sepiolita prácticamente desaparece en algunas muestras y presenta cristalinidades muy bajas. Por otra parte en zonas próximas a la de estudio (Cerro del Telégrafo), la microscopía electrónica ha puesto de manifiesto el crecimiento de fibras de

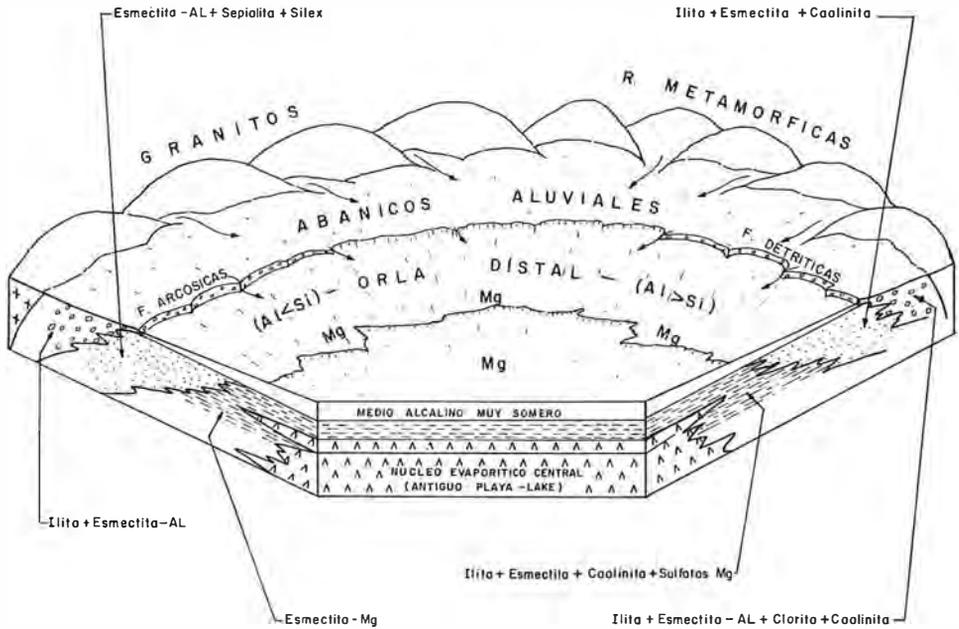


Fig. 6. Esquema de las relaciones entre la composición mineralógica y las distintas facies.

sepiolita sobre cristales de esmectita trioctaédrica y algunos autores (Post y Janke, 1984) en yacimientos como el de Barallat establecen que la sepiolita tiene como origen la transformación de saponitas preexistentes. Esto implica unas condiciones intermedias en los contenidos en sílice. Los datos obtenidos en microscopía sobre los niveles de ópalo (restos de algas, restos de caráceas, estructuras laminares, etc.) indican como en el caso anterior que los procesos han transcurrido, en general, en presencia de una lámina más o menos continua de agua, en un medio situado en la orla de un amplio sistema de abanicos aluviales. Las etapas de máxima desecación corresponderían con la apa-

rición de los niveles de ópalo y sepiolita. En la figura 6, se resume esquemáticamente lo expuesto anteriormente. Por último conviene resaltar, los frecuentes indicios de procesos diagenéticos que se han encontrado y que hasta ahora no habían sido citados en esta cuenca. En la parte media de la serie de Barajas, asociada a niveles arcillosos, aparecen frecuentemente zeolitas, minerales típicamente diagenéticos. Próximos a esta serie, en el Barranco de la Pelaya (serie PAR), se encuentran en materiales arcillosos finos niveles con analcima en porcentajes destacables, así como también en la mitad inferior de la serie de San Cristóbal.

BIBLIOGRAFIA

- Alberdi, M. T.; Hoyos, M.; Junco, F.; López-Martínez, M.; Morales, J.; Sese, C. y Soria, M. D. (1983). *Biostratigraphie et Evolution sédimentaire du Néogene continental de l'aire de Madrid*. Medit. Neog. Cont. Paleov. and Paleocl. Evol. R.C.M.N.S. Interim-Colloquium. pp. 15-18. Montpellier.
- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Univ. de Granada. Secret. de Publicaciones. 398 p.
- Barahona, E. y Palumbo, P. (1981). *La separación de residuo insoluble de rocas carbonatadas*. Tecniterrae, 44, pp. 6-9. Madrid.
- Benayas, T.; Pérez Mateos, J. y Ribá, O. (1960). *Asociación de minerales detríticos en los sedimentos de la Cuenca del Tajo*. Anal. de Edaf. y Agrob., 19 pp. 635-670. Madrid.

- Brell, J. M.; Doval, M. y Carames, M. (1984). *Clay Minerals distribution in the evaporitic miocene sediments of the Tajo basin. Spain. Abst. I Italian-Spanish Congress of Clays and Clay Minerals*. pp. 73-75. Seiano di Vico Equense. Napoli.
- Callen, R. A. (1984). *Clays of the palygorskite-sepiolite group: depositional environment, age and distribution*. Sepiolite-Paligorskite: Occurrences, Genesis and Uses. Elsevier, pp. 1-36.
- Doval, M.; García Santiago, P.; Domínguez Díaz, M. C. y Brell, J. M. (1985). *Mineralogía de las arcillas de las facies evaporíticas de la Cuenca del Tajo*. Trab. Geol. (en prensa). Oviedo.
- Desprairies, A. (1983). *Relation entre le parametre b des smectites et leur contenu en fer et magnesium. Application a l'etude des sediments*. Clay Minerals, 18. pp. 165-175.
- García Santiago, P. A. (1984). *Estudio Mineralógico de las arcillas de las facies evaporíticas de la Cuenca del Tajo*. Tesis de Licenciatura. Fac. CC. Geológicas. Madrid.
- Harder, H. (1972). *The role of magnesium in the formation of smectite minerals*. Chem. Geol., 10, pp. 31-39.
- Jones, B. F. y Weir, A. H. (1983). *Clay minerals of lake Abert, an alkaline saline lake*. Clays and Clay Minerals, 32. pp. 161-172.
- Jones, B. F. (1985). *Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments*. United States Geological Survey Bulletin (In/press).
- Marel, H. W. Van der, (1966). *Quantitative analysis of clay minerals and their admixtures*. Contributions Min. and Petrology, 12, pp. 96-138.
- Martín Escorza, C. (1976). *Actividad tectónica, durante el mioceno de las fracturas del basamento de la Fosa del Tajo*. Est. Geol. 32. pp. 509-522. Madrid.
- Meilhac, A. y Tardy, Y. (1970). *Genese et évolution des séricites, vermiculites et montmorillonites au cours de l'altération des plagioclases en pays temperé*. Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr. 23, 3-4. pp. 145-161. Strasbourg.
- Post, J. L. and Janke, N. C. (1984). *Ballarat sepiolite, Inyo County California*. Sepiolite-Palygorskite: Occurrences, Genesis and Uses. Elsevier. pp. 159-167.
- Riba, O. (1957). *Libret guide de l'excursion C₂. Terrasses du Manzanares et du Jarama aux environs de Madrid*. I.N.C.Q.U.A. (Congress International). Madrid-Barcelona.
- Schultz, L. G. (1964). *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*. U. S. Geological Survey Prof. Paper, 391-C, 31 p.
- Singer, A. (1984). *The paleoclimatic Interpretation of clay Minerals in sediments a reiew*. Earth Science Reviews, 21. pp. 251-293.
- Torres et al. (1984). *Similitud de los procesos sedimentarios del Neógeno en la Cuenca del Tajo y en la depresión intermedia*. I Congreso Español de Geología, 1. pp. 285-300. Segovia.
- Trauth, N. (1977). *Argiles évaporitiques dans la sedimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire*. Sci. Geol. Mem. 49, 189 pp. Strasbourg.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

MINERALOGENESIS DE PALIGORSKITA EN LA ZONA CENTRAL DE LA CUENCA DE MADRID

M. Pozo, J. A. Medina y S. Leguey

Departamento de Geología y Geoquímica, Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid.

ABSTRACT.— Mineralogical data of materials from various environments of Esquivias-Seseña area indicate the presence of several genetic types of paligorskite related to different climatic and tectonic stages. The three palygorskite-types are: a) Hipergenic, related to Mg-rich smectite transformations. b) Diagenetic, as cement in carbonates and as aureola in siliceous levels. c) Lacustrine, associated to desiccation stages with reorganization of geliform phases.

Key words: Madrid basin, lacustrine-paludine environment. Mg-rich smectite. Fabric, palygorskite, Genesis.

RESUMEN.— El estudio mineralógico de materiales de diversos ambientes localizados en la zona Esquivias, pone de manifiesto la existencia de varios tipos genéticos de paligorskita ligados a fenómenos climáticos de tipo sabana y pulsaciones tectónicas. Fundamentalmente se reconocen tres tipos de paligorskita: a) Hipergénica, ligada a fenómenos de transformación de esmectitas ricas en magnesio. b) Diagenética, como cemento en materiales ricos en carbonatos y como aureolas en materiales silíceos. c) Lacustre, ligada a fenómenos de desecación con reordenamiento de fases geliformes.

Palabras clave: cuenca de Madrid, ambiente lacustre-palustre, esmectita magnésiana, fábrica, paligorskita, génesis.

I. Introducción

En las proximidades de Madrid, en relación con sedimentos neógenos, existen depósitos de minerales de la arcilla de tipo sepiolita y paligorskita, que alcanzan en algunos puntos un

desarrollo notable, con varios yacimientos en explotación. Se localizan en una franja de unos 100 Kms. que se extiende desde el E. de la capital hacia el S. E., hasta las proximidades de Toledo, (Galán, E., 1979).

La génesis de estos depósitos está relacionada con la presencia de carbonatos (calcita, dolomita) y minerales de la sílice, habiendo sufrido diversas interpretaciones. Alonso et al. (1961), consideran un origen evaporítico coincidiendo con las etapas finales del relleno de la cuenca terciaria. Tomando como base un modelo de cuenca con tectónica de bloques y rellenos con cambios laterales de facies, propuesto entre otros por Alía, M. y Capote, R. (1971), López Vera (1975), Martín Escorza (1976) y Vaudour (1977), Galán (1979) sitúa estos depósitos en la zona de transición entre las facies centrales de origen químico y las facies detríticas de borde denominadas por Benayas et al. (1960), facies Madrid y facies Toledo, suponiendo también un origen evaporítico para la sepiolita por concentración del Mg a partir de las soluciones acumuladas en el interior de la cuenca.

Megías (1980) y Megías et al. (1983), diferencian a escala de la cuenca tres unidades tectosedimentarias: salina, detrítico-yesífera y terminal fluvio-lacustre, sobre las que se encuentran en discordancia erosiva facies arcósicas, entre las cuales aparecen los niveles de sepiolita. Megías et al. (1982), proponen un modelo de génesis de fibrosos considerando la circula-

ción de aguas en las arcosas, diferenciando facies "on lap" proximales, facies "on lap" distales con fenómenos edáficos policondensados, y precipitación en medio palustre.

Leguey et al. (1984), estudian la mineralogía y geoquímica de arcosas distales con niveles de sepiolita en San Fernando de Henares (Madrid) y Cabañas de La Sagra (Toledo), y comprueban una variación en la composición de las esmectitas de las arcosas, desde beidellitas hasta saponitas aluminicas, en función de la granulometría y de la posición a muro o techo de los niveles de sepiolita. En estos niveles, aunque predomina la sepiolita, la composición es compleja, con restos detríticos, paligorskita, ópalo C-T, calcita y esporádicamente ceolitas, óxidos e hidróxidos de hierro y jarosita. La génesis de la sepiolita tendría lugar en un ambiente de tipo sabana, con charcas efímeras alimentadas por aguas ricas en Si, procedente del drenaje de las arcosas, y el Mg procedente de la disolución de niveles carbonatados y esmectitas magnésicas del S. de la cuenca. En los periodos de desecación precipitarían geles de silicatos magnésicos que por envejecimiento generarían la sepiolita.

Galán y Castillo, (1984), proponen para los depósitos de Vallecas-Vicálvaro y Yuncillos un origen en facies distales de abanicos y "playalake" y para los depósitos más al sur, en Esqui-

vias, Cerro de los Angeles, Pinto, etc., un origen de facies margosas en zonas lacustres.

Las diferencias mineralógicas y texturales entre los depósitos tipo Vallecas y tipo Esquivias, son notables, en los primeros predomina la sepiolita, con restos de detríticos, niveles aislados de carbonatos y sílice en gran parte transformada en cuarzo (Huertas et al., 1971), mientras que en la zona de Esquivias-Valdemoro además de la sepiolita es muy abundante la paligorskita asociada a niveles de sílice y carbonatos.

En el presente trabajo se estudia la mineralogía de la arcilla y su evolución en diversos ambientes de la zona de Esquivias, poniéndose especial atención en la génesis y fábrica de paligorskita.

II. Localización de las muestras y método experimental

II.1. Columnas litológicas

El área objeto de este trabajo se localiza en las cercanías de la población de Esquivias (Toledo), caracterizándose geomorfológicamente por la existencia de pequeñas lomas, de carácter residual, coronadas de materiales resistentes de tipo carbonático-silíceo (Pérez Mateos y

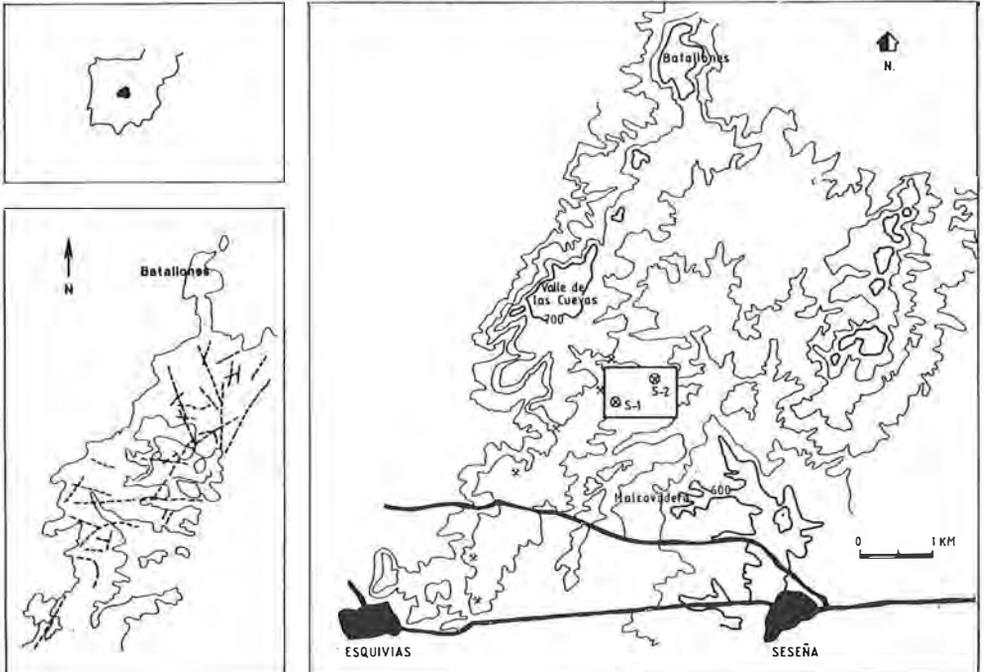


Fig. 1. Localización del área estudiada y esquema de lineaciones fotogeológicas.

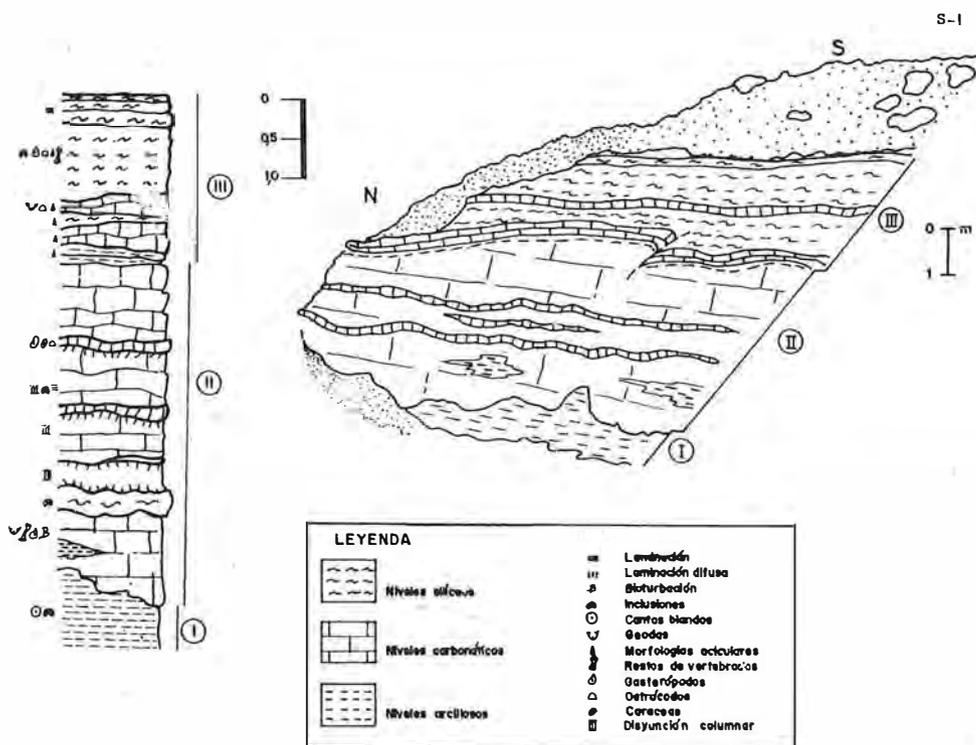


Fig. 2. Corte esquemático y columna litológica de la serie S-1.

Vadour, (1972). El estudio fotogeológico pone de manifiesto la existencia de gran densidad de lineaciones, alguna de las cuales destacan por su morfología curvilínea, que según se ha podido constatar en el campo, están relacionados con fenómenos compresivos y deslizamientos. Desde un punto de vista cartográfico se diferencia muy bien un nivel silíceo superior continuo que puede variar de cota debido a la existencia de bloques desplazados por fracturas, inferiormente se detectan otros niveles silíceos de poca potencia, frecuentemente discontinuos o afectados por fenómenos tectónicos. La existencia de diversas canteras ha permitido levantar columnas litológicas representativas de litofacies, donde la paligorskita está presente. El esquema de la zona estudiada y los puntos de muestreo se localizan en la figura 1.

Columna S-1

Se localiza al norte de la población de Seseña, en las canteras existentes en las cercanías de la carretera que une esta población con la estación de ferrocarril de Yeles-Esquivias, en la zona denominada "Malcovadero". El corte y

columna litológica se muestran en la figura 2, habiéndose diferenciado tres tramos (de base a techo):

Tramo I (arcilloso).

De potencia desconocida está caracterizado por materiales arcillosos de tonos beige con laminación difusa destacando la abundancia de inclusiones, en especial de material arcilloso verdoso, así como las tinciones por óxidos de hierro y manganeso.

Tramo II (carbonático).

En contacto erosivo sobre el anterior, se dispone este tramo carbonatado con una potencia media de 5,7 m. Se diferencia un subtramo basal de canales con importante contenido en carbonatos con alguna lenticula silíceo, en el que destaca la abundancia de inclusiones compactas e intercalaciones lenticulares de material pelítico con visibles fenómenos de transformación. Así mismo se han detectado fragmentos y operculos de gasterópodos, bioturbación y localmente geodas de calcita. Culmina este subtramo un nivel centimétrico duro, con textura pisolítica y fenómenos importantes de silicifica-

ción, que se adapta a la superficie del nivel inferior y que puede presentar ligeros desplazamientos en la vertical debido a la existencia de pequeñas fracturas. El subtramo superior se apoya de forma irregular sobre el anterior, estando caracterizado por materiales carbonáticos poco compactos, de tono marrón con tintes rosáceos. Intercalados hay lentejones calizos centimétricos de contactos muy irregulares. Tanto en la base de este subtramo como en el contacto con la base de los lentejones calcáreos, se observan morfologías de disyunción columnar.

Corona este tramo un nivel de lutita laminada oscura y material silíceo noduloso que se apoya de forma irregular sobre el subtramo anterior, conteniendo impresiones vegetales, ostracodos y opérculos de gasterópodos. Destaca la existencia entre las láminas de morfologías aciculares acumuladas caóticamente.

III (silíceo-calcáreo).

Con una potencia aproximada de 2 m., se caracteriza por la alternancia de niveles silíceos y carbonáticos deleznales de tonos claros, conteniendo frecuentemente morfologías acicula-

res, ostracodos, gasterópodos y en alguno de los niveles restos de vertebrados. Culmina este tramo un nivel silíceo bandeado duro, en el que alternan tonos marrones y negros.

Columna S-2

Situada en la misma zona de canteras que la anterior, el corte y columna litológica se muestra en la figura 3. De base a techo se han diferenciado los siguientes tramos:

Tramo I (silíceo-arcilloso)

Tiene una potencia visible de 3,25 m. La base de este tramo está constituida por un nivel de lutita verde masiva de aspecto cereo, que pierde progresivamente la coloración, tomando aspecto margoso en la zona superior con un nivel pequeño de sílice oscura deformada. Coincidiendo con zonas de fractura aparecen lentejones aislados de carbonatos. Por encima se observa un nivel de lutita verdosa con fenómenos de removilización que dan lugar a la diferenciación de componentes redondeados del mismo material. En contacto irregular y sobre este nivel aparece un banco silíceo de

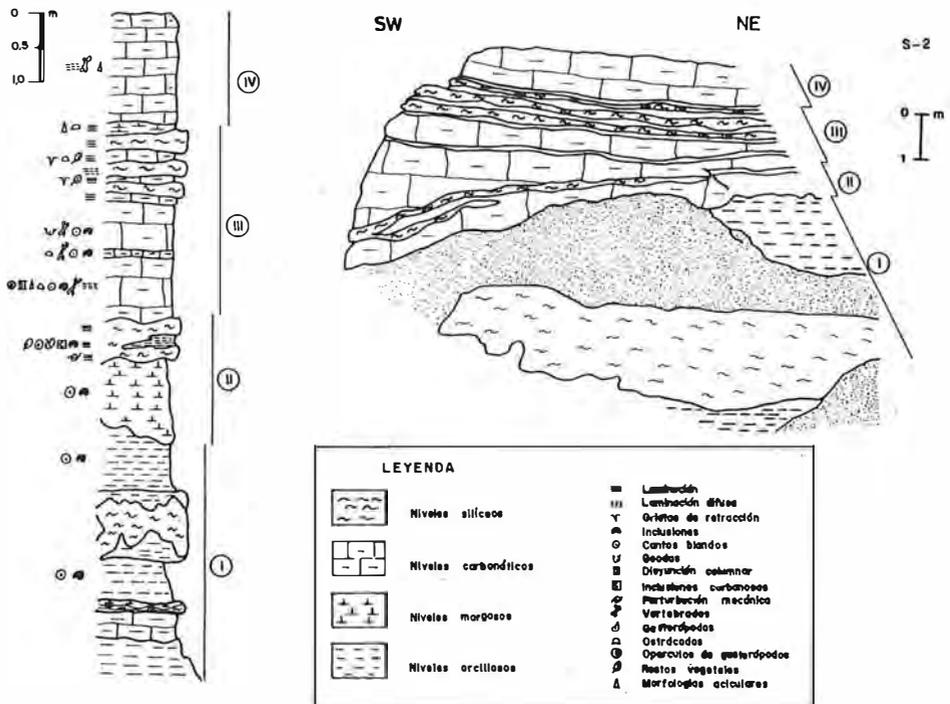


Fig. 3. Corte esquemático y columna litológica de la serie S-2.

0,5-0,8 m, frecuentemente "slumpizado" con una aureola arcillosa de color blanco. Finaliza este tramo un nivel arcilloso de tono beige con inclusiones redondeadas de material arcilloso verde.

Tramo II (margo-silíceo)

Tiene una potencia de 1,9 m, y aparece en contacto erosivo sobre el tramo I. Está formado por materiales carbonáticos de tonos amarillentos con abundantes inclusiones heterogéneas que dan cierto aspecto sefítico. Finaliza con un oscuro nivel silíceo, parcialmente bandeado, con fenómenos de slumping y fallas de compresión, que puede englobar lentejones de lutitas laminadas conteniendo restos carbonizados, fragmentos y opérculos de gasterópodos.

Tramo III (silíceo-carbonático)

Con una potencia de 1,20 m., formado por materiales carbonatados de tonos claros con laminación difusa, e inclusiones subredondeadas de lutitas verdosas y cuarzos detríticos; localmente acumulaciones de ostracodos, detectándose además formas aciculares y restos de vertebrados.

Corona este tramo la existencia de niveles silíceos bandeados de tonos predominantemente oscuros con intercalaciones carbonáticas laminadas que en conjunto dan fuerte resalte. Estos niveles calcáreos que contienen restos de plantas, formas aciculares y ostracodos muestran fenómenos de silicificación preferente en los planos de laminación.

Tramo IV (carbonático)

Con una potencia de 1,60 m., está formado por fangos carbonáticos con laminación difusa que contienen morfologías aciculares y restos de vertebrados.

II.2. Metodología

El estudio de laboratorio de los diferentes niveles muestreados se ha efectuado mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (S.E.M.) y difracción de rayos X en diagramas de polvo y agregados orientados, en muestra total o sobre la fracción $< 20 \mu$.

En ambos se ha efectuado un semicuantitativo de las fases presentes aplicando los poderes reflectantes recopilados por Barahona (1974) y Huertas (1969).

Resultados obtenidos

Mineralogía y texturas

Los rasgos mineralógicos y texturales de los materiales estudiados, según columna litológica y tramos diferenciados, se exponen seguidamente.

Columna S-1

La distribución mineralógica para la fracción total y arcilla se muestra en la figura 4.

Tramo I.

Predominan los componentes arcillosos que pueden alcanzar el 80%. Como minoritarios están presentes cuarzo, ópalo C-T, feldespato, calcita y dolomita, como indicios siderita, hematites y pirolusita.

La mineralogía de la arcilla está formada casi exclusivamente por sepiolita y paligorskita, superando esta última en algunos niveles el 60%. En menor cantidad esmectita e indicios de interestratificados I-Esm y mica.

El estudio petrográfico pone de manifiesto la existencia de texturas de removilización pisolítica o brechoide a veces con cutans. De forma esporádica se detectan cuarzos detríticos y relictos de carbonatos. El material se encuentra sometido a un proceso de silicificación heterogéneo incompleto, fundamentalmente vía fisuras. En forma de aureolas y rellenando discontinuidades minerales fibrosos. (Lam. I-a).

Tramo II

Diferenciaremos dos subtramos, el inferior que se apoya sobre el anterior lo componen materiales carbonáticos (80% calcita) con dolomita, filosilicatos y cuarzo como minoritarios e indicios de siderita, pirolusita y hematites.

En la mineralogía de la arcilla se detectan sepiolita, paligorskita, esmectita, mica, interestratificados e indicios de caolinita.

En lámina delgada se observan texturas micríticas grumelares con desarrollo de morfologías gravelosas, que presentan porosidad fenestral con relleno de cemento esparfítico. Abundan los cementos de tipo drusy, bordeando poros de forma subredondeada. Esporádicamente aparece silicificación puntual y pseudomorfo de yeso. (Lam. I-b).

Intercalado de forma lenticular aparece un

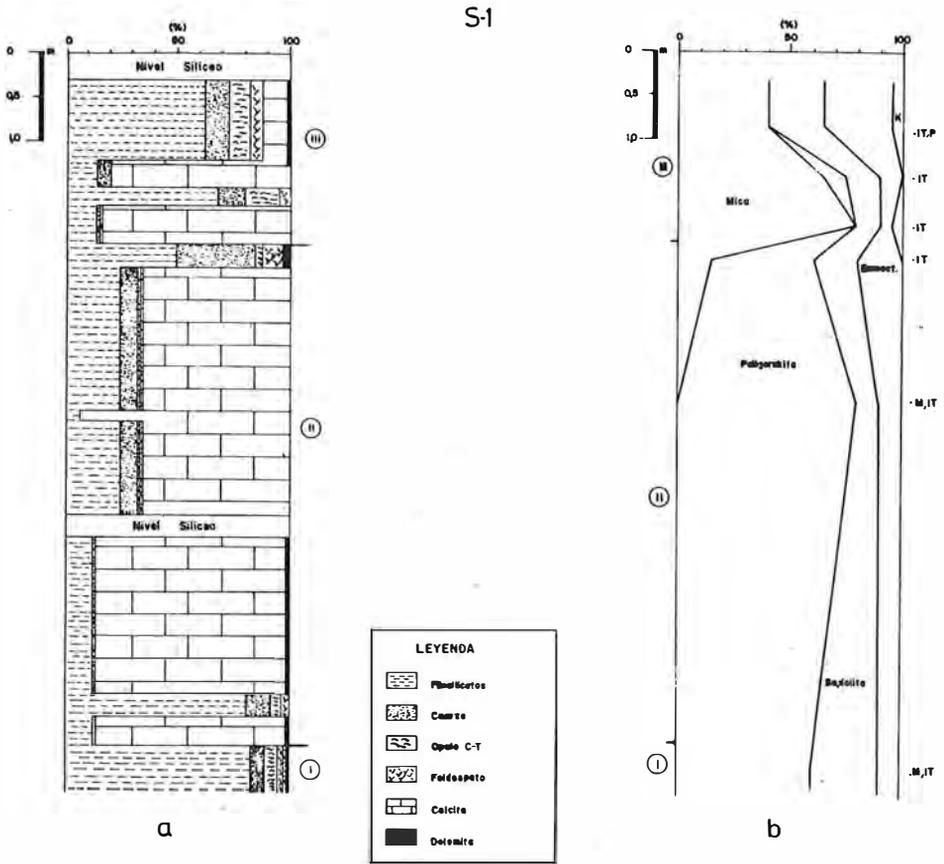


Fig. 4. Mineralogía de la serie S-1. a) Fracción total. b) Fracción < 20 μ. Indicios: IT. Interestratificados. P. Paligorskita. M. Mica.

material arcilloso de composición similar a la del tramo I. Destaca la existencia de indicios de yeso.

Culmina este subtramo con un nivel calcáreo pisolítico silicificado en el que se detectan granos de cuarzo y feldespato con fenómenos de corrosión. La silicificación es opalina si bien de forma puntual se ha detectado calcedonita. (Lam. I-c).

El subtramo superior tiene carácter carbonático, con presencia importante de filosilicatos y cuarzo en porcentajes de 25% y 8% respectivamente, como minerales minoritarios ópalo C-T y feldespato, y a nivel de trazas pirolusita y siderita. Intercalados en este material se observan niveles centimétricos de composición calcítica (90%), que petrográficamente son biomicroesparitas con granos dispersos de cuarzo y feldespato, entre los fósiles destacan ostraco-

dos, caraceas y fragmentos de gasterópodos. La textura es algo caótica con fenómenos de acumulación diferencial de fósiles y laminación irregular detectándose recristalizaciones y silicificación puntual que afecta preferentemente a los aloquímicos. Porosidad fenestral. (Lám. I-d).

A techo y en contacto irregular aparece un nivel de lutita laminada oscura, formada por filosilicatos y cuarzo, y como minoritarios ópalo C-T, feldespato y dolomita, e indicios de siderita y hematites. La mineralogía de la arcilla está constituida fundamentalmente por paligorskita con contenidos importantes de esmectita, sepiolita y mica e indicios de interestratificados I-Esm. El material pulverulento entre las láminas de la lutita son espículas con canal central ópticamente isótropas, típicas de sílice biogénica. (Lam. II-f).

Tramo III

Las características mineralógicas de este tramo se describen en función de la litología, así los tramos carbonáticos se caracterizan por contenidos en calcita que superan el 80% y valores bajos en filosilicatos (15%) y cuarzo (5%), e indicios de feldespato, dolomita y ópalo C-T. Entre los minerales de la arcilla destacan mica, esmectita, sepiolita, kaolinita y paligorskita, e indicios de interestratificados.

Petrográficamente se trata de biomicritas a biomicrosparitas con abundantes restos de diatomeas, o caráceas y ostracodos, así mismo clastos de cuarzo dispersos y fenómenos de silicificación, que se intensifica en el nivel carbonático superior.

Los niveles silíceo-arcillosos se caracterizan por tener como minerales dominantes filosilicatos y sílice (cuarzo + ópalo C-T), como minoritarios feldespato, calcita y dolomita, e indicios de goethita, hematita y bohemita. La mineralogía de la arcilla pone de manifiesto el predominio de mica y esmectita, junto con sepiolita, caolinita y en contenidos menores paligorskita e interestratificados.

Desde un punto de vista petrográfico estos materiales se caracterizan por presentar aspecto caótico y fenómenos de desecación. (Lam. I-e), con acumulaciones importantes de diatomeas espículas y restos vegetales que pueden contener intraclastos y ocasionalmente restos de ostracodos y caráceas.

Culmina este tramo un nivel silíceo bandeado formado por ópalo, con acumulaciones de ostracodos y gasterópodos que se disponen en láminas. Se detectan así mismo granos angulosos de cuarzo y cementaciones de calcedonita.

Columna S-2

La distribución porcentual de minerales en la vertical para la fracción total y para la $< 20 \mu$, se muestra en la figura 5.

Tramo I

Caracterizado por materiales con predominio de minerales de la arcilla. Se diferencia un nivel basal fundamentalmente esmectítico, con sepiolita, paligorskita y mica y como minoritarios cuarzo, feldespato, calcita y dolomita. Las esmectitas son trioctaédricas con $d\text{Å}$ (060) de 1,52. A techo presenta un nivel carbonatado y

otro silíceo ondulado de color oscuro. Le sigue un nivel intermedio con sepiolita paligorskita y esmectita, con cuarzo, ópalo C-T, feldespato, calcita magnésiana e indicios de yeso.

En lámina delgada muestra aspecto brechoidal con algún "coating" y acumulaciones caóticas de diatomeas y restos silíceos, de forma esporádica ostracodos, fragmentos de gasterópodos y algún resto de caracea, silicificación importante. (Lam. I-f). A techo de este nivel banco silíceo de textura gravelosa con abundantes microvénulas que muestran cementaciones de calcedonita y abundantes minerales fibrosos. Este nivel silíceo presenta a muro una aureola arcillosa de sepiolita y paligorskita de excelente cristalinidad con algo de esmectita, calcita, cuarzo y ópalo C-T, y feldespato y dolomita como minoritarios, y a techo una banda de paligorskita.

El nivel arcilloso superior está compuesto por paligorskita dominante, esmectita, e indicios de mica, sepiolita e interestratificados acompañados por cuarzo y feldespato. Petrográficamente se observa brechificación con poros estelares destacando la existencia de abundantes morfologías lenticulares isótropas a veces con cierta orientación y algún cuarzo disperso presente.

Tramo II

Compone la parte inferior de este tramo un nivel calco-arcilloso con cuarzo, ópalo C-T y feldespatos. Entre los minerales de la arcilla domina con más del 90% la paligorskita, algo de esmectita e indicios de mica y sepiolita. La textura es intraclástica, gravelosa, en formas redondeadas de material micrítico grumelar a veces con "coatings", y porosidad lineal de tipo fenestral. Se detecta silicificación incipiente y megacuarzos.

A techo, nivel oscuro con lutita laminada intercalada. Por debajo de la lutita el material es silíceo con abundante materia orgánica que le confiere tono negro, se trata de un ópalo conteniendo gran cantidad de restos vegetales entre los que destacan fragmentos de tejidos, tallos y palinomorfos. Se detecta laminación muy difusa con fenómenos de carga. De forma puntual megacuarzo y calcedonita.

El material arcilloso laminado está compuesto por paligorskita dominante, mica y esmectita, como indicios sepiolita e interestrati-

S-2

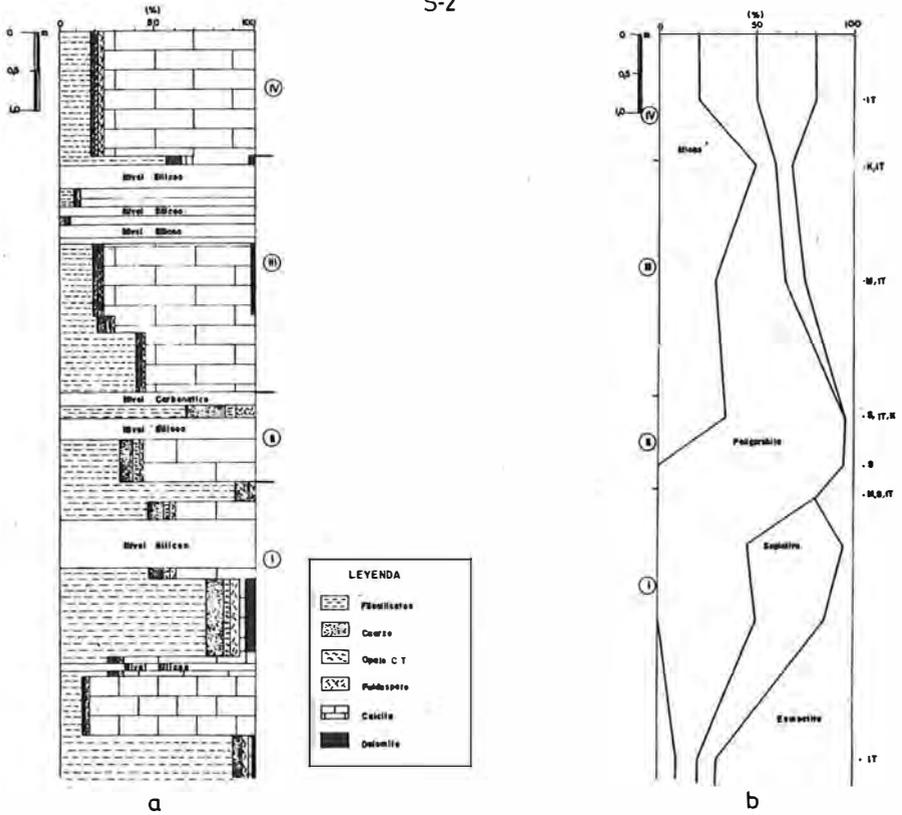


Fig. 5. Mineralogía de la serie S-2. a) Fracción total. b) Fracción < 20 μ. Indicios: IT. Interestratificados. M. Mica. S. Sepiolita. K. Caolinita.

ficados, juntamente con cuarzo, ópalo C-T, feldespato, caolinita e indicios de dolomita. Texturalmente destaca el aspecto laminado que le confiere "nivelillos" con materia orgánica, discontinuos y ondulados que se amoldan a las morfologías preexistentes (chert u ópalo).

Por encima del nivel lutítico y coronando este tramo, se encuentra material carbonático de tipo biomicrita con importantes procesos de silicificación, se observa laminación ondulada y discontinua de tipo festoneada, entre los fósiles destacan ostracodos, gasterópodos, caráceas y pelecípodos. La silicificación es tanto de ópalo como de cuarzo microcristalinos y ocasionalmente formas fibrosas en este último. Afectando a la masa se detectan fisuras en dos direcciones.

Tramo III

Dadas las características de este tramo, dife-

renciamos dos subtramos, uno inferior, que se caracteriza por un contenido importante en calcita (55-75%), que se incrementa de base a techo. Los minerales de la arcilla en contenidos superiores al 20% evolucionan de forma inversa al carbonato, están constituidos por la asociación paligorskita, mica, esmectita, sepiolita con indicios de interestratificados con cuarzo, ópalo C-T y feldespato y en la parte superior dolomita, indicios de pirolusita, goethita y siderita. Los carbonatos oscilan de biomicríticos a biomicroesparíticos grumelares con abundante arcilla, detectándose acumulaciones de diatomeas y ostracodos. Ocasionalmente intraclastos, con cierto aspecto caótico, y poros estelares que generan el inicio de morfologías redondeadas. Silicificación puntual.

El subtramo superior contiene materiales carbonáticos y síliceos. En los niveles carbonatados disminuye el contenido en calcita hacia

los niveles superiores, en tanto que los filosilicatos aumentan, además de estos minerales se identifican como minoritarios cuarzo, feldespato, ópalo C-T y dolomita. La mineralogía de la arcilla para el nivel más arcilloso pone de manifiesto la asociación de mica y esmectita como fases dominantes y como minoritarios paligorskita, sepiolita, e indicios de interestratificados y caolinita.

Desde un punto de vista textural, se trata de biomicritas a biomicroesparitas de ostracodos, fragmentos de gasterópodos y caráceas, posible laminación criptoalgal, y clastos dispersos de cuarzo con fenómenos de corrosión. Silicificación puntual.

Los niveles silíceos presentan texturas laminadas de cuarzo con ópalo y calcedonita, detectándose relictos de carbonatos. Entre la laminación que es festoneada se observan restos de gasterópodos sustituidos por sílice así como materia orgánica en contactos interdigitados.

Tramo IV

Caracteriza este tramo el alto contenido en calcita que supera el 75%. Como minerales asociados, filosilicatos, cuarzo, ópalo C-T y feldespato. La mineralogía de la arcilla se compone de sepiolita y paligorskita como minerales dominantes con cantidades apreciables de esmectita y mica.

Presentan texturas de micritas a microesparitas con diatomeas, restos vegetales y ostrácos. Se detecta bioturbación por raíces y porosidad móldica.

Discusión de resultados y conclusiones

De los resultados obtenidos en el presente estudio, se pone de manifiesto la existencia de paligorskita ligada a diferentes ambientes en la zona de transición fluvio-lacustre, donde los materiales experimentan importantes modificaciones, fundamentalmente de tipo químico, como consecuencia de las oscilaciones climáticas y de la actividad tectónica. Esta actividad tectónica en la región de La Sagra se reconoce con gran claridad en los niveles silíceos (Bustillo y Martín Escorza, (1984)), que aparecen fracturados y deformados.

La superposición de procesos, entre los cuales tienen lugar de manera intermitente etapas erosivas con sedimentación detrítica, etapas de encharcamiento con lámina de agua perma-

nente y etapas de desecación con variaciones del nivel freático, produce importantes modificaciones en los rasgos iniciales de los materiales preexistentes, que a su vez pueden sufrir sucesivas removilizaciones. Estas condiciones se ven reflejadas tanto en la complejidad de la composición mineral de estos materiales, como en su textura y fábrica. Teniendo en cuenta estos hechos, se pueden diferenciar a grandes rasgos tres tipos de procesos, que de mayor a menor importancia cuantitativa, en cuanto a la génesis de paligorskita, serían los siguientes:

a) Procesos hipergénicos

Dan lugar a texturas brechoideas asociadas a fenómenos de desecación con rasgos edafogénicos de desarrollo variable y segregación de sílice. Los minerales fibrosos se desarrollan preferentemente en forma de tapices en las grietas de desecación y de manera más compacta en los glomérulos producidos en la fase de nodulización. (Lam. II-a). El grado de alteración de la esmectita y la disponibilidad de Al, en un medio adecuado, determina el tipo de mineral fibroso generado.

b) Procesos relacionados con actividad tectónica

Se caracterizan fundamentalmente por la presencia de materiales detríticos de composición variable, restos de la fase anterior y materiales carbonatados, que sufren la circulación de aguas, produciéndose fenómenos de removilización y la neoformación de cementos de paligorskita (Lam. II-b).

La oscilación del nivel freático como consecuencia de la actividad tectónica da lugar a la removilización y concentración de la sílice en niveles discontinuos, sobre los que inciden aguas carbonatadas ricas en magnesio, produciéndose aureolas de sepiolita y paligorskita que se desarrollan sobre lepiesferas de cristobalita. (Lam. II-c).

c) Procesos relacionados con ambiente lacustre

Se caracterizan por la existencia de niveles laminados con alternancia de fases silíceas y carbonáticas en los que se desarrollan niveles centimétricos de composición predominantemente paligorskítica.

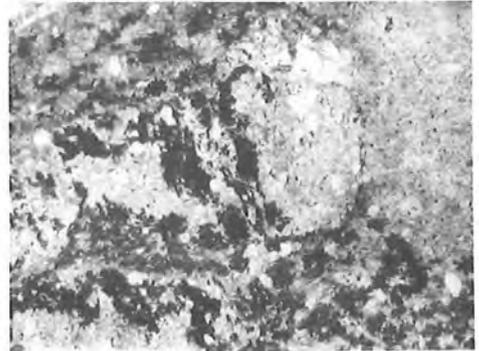
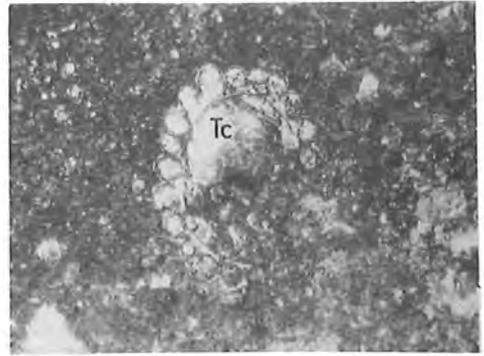
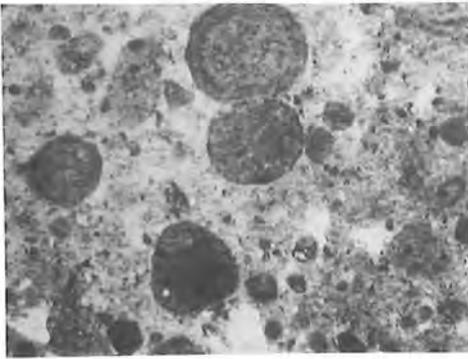
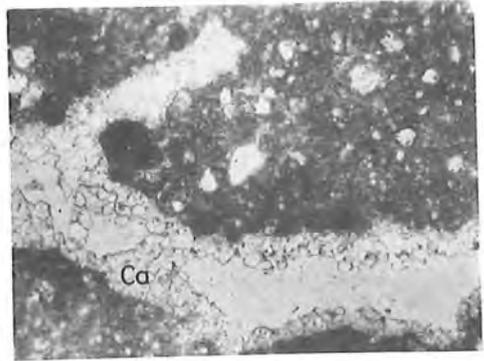
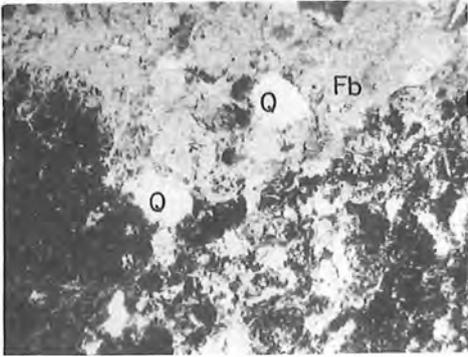


Lámina 1.

- a) Detalle de aureola de minerales fibrosos de la arcilla en material transformado. Q cuarzo. Fb fibrosos. (x300) NII.
- b) Textura grumelar y cementación en porosidad móldica por perforaciones de raíces. Ca calcita. (x300) NII.
- c) Morfologías pisolíticas ligadas a nivel de encostramiento. (x300) NII.
- d) Detalle de carofita en material carbonático micrítico. Tc tallo de carácea. (x300) NII.
- e) Diatomeas removilizadas. S.E.M. (640x).
- f) Morfologías glomerulares de minerales fibrosos y relictos semiopacos. (90x) NII.

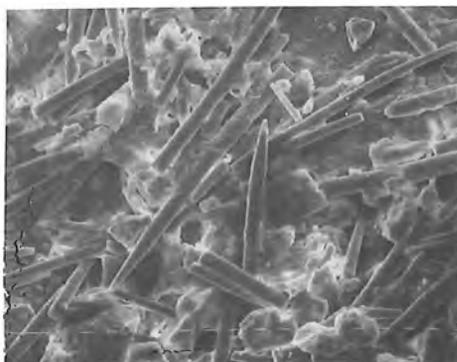
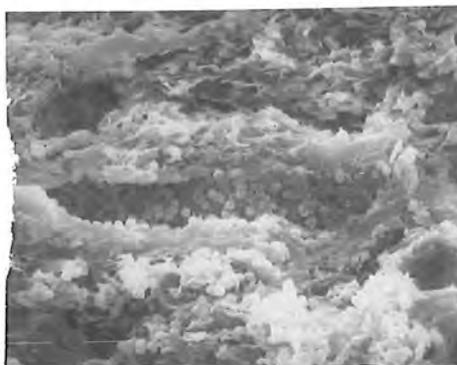
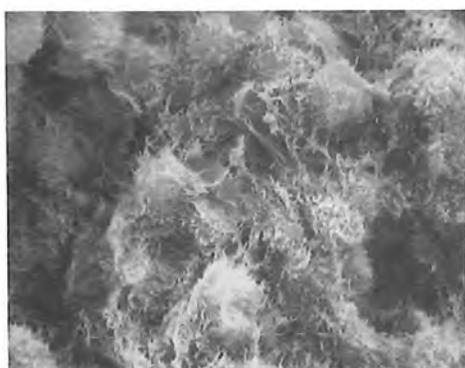
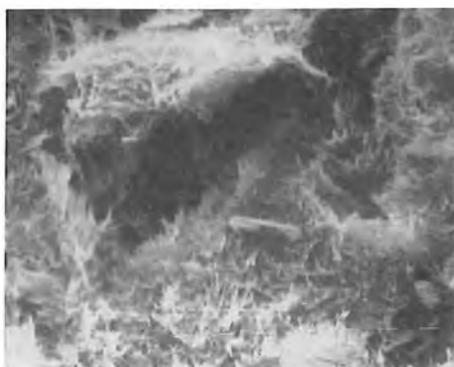
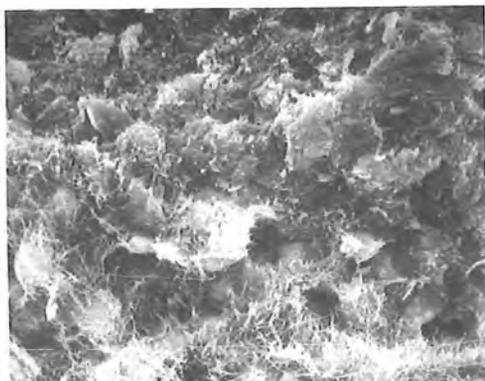


Lámina 2.

- a) Detalle de glomérulos de desecación con neoformación de fibrosos en los intersticios. S.E.M. (x1250).
- b) Agregados de paligorskita cementando materiales detríticos. S.E.M. (x5000).
- c) Diagénesis de paligorskita sobre lepiesferas de cristobalita. S.E.M. (x2500).
- d) Desarrollo interlaminar de agregados de paligorskita que alternan con partículas esféricas de sílice. S.E.M. (x1250).
- e) Detalle de resto vegetal paligorskitezado. S.E.M. (x40).
- f) Formas espiculares síliceas en lutitas laminadas. S.E.M. (x320).

Estos niveles presentan abundantes restos de diatomeas, ostrácodos y caráceas, así como incipientes fenómenos de desecación y removilización con texturas tipo "crumbly" (Freynet, 1974).

El estudio de la fábrica en los niveles laminados pone de manifiesto que los minerales fibrosos se desarrollan preferentemente sobre partículas globulares de sílice, lo que evidencia una fase previa de deposición de la misma, y una segunda etapa de desarrollo de fibrosos en las soluciones concentradas de los incipientes microporos. (Lam. II-d).

La confirmación de la complejidad de los mecanismos que intervienen en la génesis de paligorskita se pone de manifiesto en la necesidad de un soporte con sílice activa que favorece la reacción de las soluciones con aluminio y magnesio. Esto justificaría la existencia en luti-

tas arcóscicas distales de tallos vegetales paligorskitezados. (Lam. II-e).

De todo lo anteriormente expuesto, se deduce la complejidad de mecanismos que pueden dar origen a la formación de paligorskita y que podemos resumir en los siguientes:

1) Presencia de sílice activa a partir fundamentalmente de la alteración de esmectitas trioctaédricas con liberación de magnesio.

2) Movilización de aluminio y sílice a partir de materiales arcóscicos en relación con aguas carbonatadas.

3) Condiciones climáticas, tipo sabana, con estación húmeda donde se favorecen fenómenos de hidrólisis y formación de charcas, con desarrollo esporádico de diatomeas y etapas de desecación con exposición subaérea, donde se generan por concentración de soluciones ricas en magnesio y sílice los minerales fibrosos.

BIBLIOGRAFÍA

- Alia, M. y Capote, R. (1971). *Esquema geológico de la depresión tectónica del Tajo y su borde oriental. I congreso Hispano-Luso-Amer. Geol. Econ.* 1, 1-2.
- Alonso, J. J., García Vicente, J. y Riba, O. (1961). *Sedimentos finos del centro de la cubeta terciaria del Tajo. II Reunión de Sedimentología.* C.S.I.C. Madrid. pg. 21-55.
- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada. Evolución de algunos ensayos de materias primas.* Tesis Doctoral. Universidad de Granada. Serv. Publ. 398 pags.
- Benayas, J., Pérez Mateos, J. y Riba, O. (1960). *Asociación de minerales detríticos en la Cuenca del Tajo.* Anal. Edaf. y Agrob. T-XIX, 635-670.
- Bustillo, M. A. y Martín Escorza, C. (1984). *Estructuras primarias y de deformación en rocas opalinas del Mioceno Medio (Toledo).* I Congreso Español de Geol. T-I. pg. 159-171.
- Freynet, P. (1973). *Petrography and paleoenvironment of continental carbonate deposits with particular reference to the upper Cretaceous and lower Eocene of Languedoc. (Southern France).* Sedimentary Geol. 10, pp. 26-60.
- Galán, E. (1979). *The fibrous clay minerals in Spain. Eighth Conf. on Clay Mineralogy and Petrology.* Teplice 1979. p. 239-249.
- Galán, E. y Castillo, A. (1984). *Sepiolite, paligorskite in Spanish Tertiary Basins: genetical patterns in continental environments. In Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses.* Singer, A. and Galán, E. (edit). Developments in Sedimentology 37. Elsevier 87-124.
- Huertas, F. (1969). *Minerales fibrosos de la arcilla: su genética en cuencas sedimentarias españolas y sus aplicaciones tecnológicas.* Tesis Doctoral. Univ. Compl. Madrid. 260 pp.
- Huertas, F., Linares, J. y Martín Vivaldi, J. L. (1971). *Minerales fibrosos de la arcilla en cuencas sedimentarias españolas. I Cuenca del Tajo.* Bol. Geol. y Min. T-LXXXII-VI. (534-542).
- Leguey, S., Ordóñez, S., García del Cura, A. y Medina, J. A. (1984). *Estudio geoquímico y mineralógico de las facies arcóscicas de la Cuenca de Madrid.* I Congr. Esp. de Geología. Tomo II. pp. 355-371.
- López Vera, F. C. (1975). *Hidrogeología regional de la cuenca del río Jarama en los alrededores de Madrid.* Tesis Doctoral. C. C. Geológicas. U. C. Madrid. Memorias del

- I.G.M.E., 91. 227 pag.
- Martín Escorza, C. (1976). *Actividad tectónica durante el mioceno de la fractura del basamento de la Fosa del Tajo*. Est. Geol. 32, 509-522.
- Megías, A. G. (1980). *Rupturas sedimentarias en cuencas continentales: aplicación a la cuenca de Madrid*. Actas IX Cong. Nac. de Sedimentología. Salamanca.
- Megías, A. G., Leguey, S. y Ordóñez, S. (1982). *Interpretación tectosedimentaria de fibrosos de la arcilla en serie detríticas continentales*. 5º Congr. Latinoamer. de Geol. Actas II. 427-439.
- Megías, A. G., Ordóñez, S. y Calvo, J. P. (1983). *Nuevas aportaciones al conocimiento geológico de la Cuenca de Madrid*. Rev. Mat. Proc. Geol. V. I. pag. 163-191. Univ. Complutense. Madrid.
- Pérez Mateos, J. y Vaudour, J. (1972). *Estudio mineralógico y geomorfológico de las regiones arenosas al sur de Madrid*. Est. Geol. V. XXVIII. (201-208).
- Vaudour, J. (1977). *Contribución a l'étude geomorphologique d'une region méditerranéenne semi-aride: la region de Madrid. Alterations, sols et paléosols*. These. Université d'Aix-Marseille. 266 pp.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

MINERALOGIA DEL PALEOGENO DE LA CUBETA DE MONTALBAN (TERUEL) RELACION CON SU EVOLUCION PALEOGEOGRAFICA

J.M. González López; J. González Martínez; C. Fernández-Nieto y F. López-Aguayo

Departamento Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.

A. Pérez; G. Pardo y J. Villena

Departamento Estratigrafía. Universidad de Zaragoza. 50009 Zaragoza.

ABSTRACT.— Three stratigraphic profiles (Segura de los Baños, Parras del Martín and Mirambueno) belonging to a detritic series with an age comprised between Upper Cretaceous and Lower Oligocene, are studied. These materials belong to alluvial fans with associated lacustrine zones, in some of which (Lower Oligocene) there is develop of evaporites.

The mineralogical composition is: quartz, calcite and phyllosilicates; as accessory minerals appear potassium feldspars, plagioclases and goethite. This mineralogical association can be modified with the dolomite presence in restricted sections of Segura de los Baños and Mirambueno, in this latter profile also appears gypsum.

From the variation of the clay mineralogical association: kaolinite + illite + smectite and interstratified I-S, can be established different sections in all stratigraphic profiles, which are congruent with the sedimentological evolution of the whole. Effectively, these mineralogical changes are consequence of the variation of the source area lithologies and also can be consequence of modifications in the sedimentation environments into the depositional system of one tectosedimentary unity.

Key words: Clay minerals, Sedimentology, Iberian Tertiary.

RESUMEN.— Se estudian tres perfiles estratigráficos (Segura de los Baños, Parras del Martín y Mirambueno) correspondientes a una serie esencialmente detrítica de edad comprendida entre el Cretácico sup. y el Oligoceno inf. Estos materiales corresponden a abanicos aluviales con áreas lacustres asociadas, en algunas de las cuales (Oligoceno inf.) se han producido episodios evaporíticos.

La composición mineralógica global está constituida por filosilicatos, cuarzo y calcita; como minera-

les accesorios aparecen en la mayoría de las muestras feldespatos alcalinos, plagioclasas y goethita. Esta asociación mineralógica se modifica con la aparición de dolomita en un tramo de Segura de los Baños y en el perfil de Mirambueno, en el que también hay yeso.

A partir de la variación de la asociación de minerales de la arcilla: caolinita + illita + esmectita e interstratificados I-S, se establecen diversos tramos en los distintos perfiles, congruentes con la evolución sedimentológica del conjunto. Efectivamente, estos cambios mineralógicos parecen responder de una parte a variaciones en la naturaleza litológica del área fuente, y de otra a alguna ruptura sedimentaria. También pueden reflejar cambios en los ambientes de sedimentación, que van desde proximal a distal, dentro del dispositivo sedimentario de una unidad tectosedimentaria.

Palabras clave: Mineralogía arcillas, sedimentología, Terciario, Ibérica.

I. Introducción

La cuenca terciaria de Montalbán se localiza al N. de la provincia de Teruel (fig. 1A). Está emplazada en la rama aragonesa de la Cordillera Ibérica y constituye la prolongación más oriental de la fosa de Calatayud-Teruel.

Los estudios estratigráficos y sedimentológicos más recientes (Pérez et al., 1983) diferencian dentro del Terciario de este área cinco Unidades Tectosedimentarias de distinto rango (fig. 1B). Los yacimientos de vertebrados y Characeas situados en la cuenca (Crusafont, 1967; Canerot, 1974 y Adrover et al., 1978) permiten afirmar que las cuatro primeras

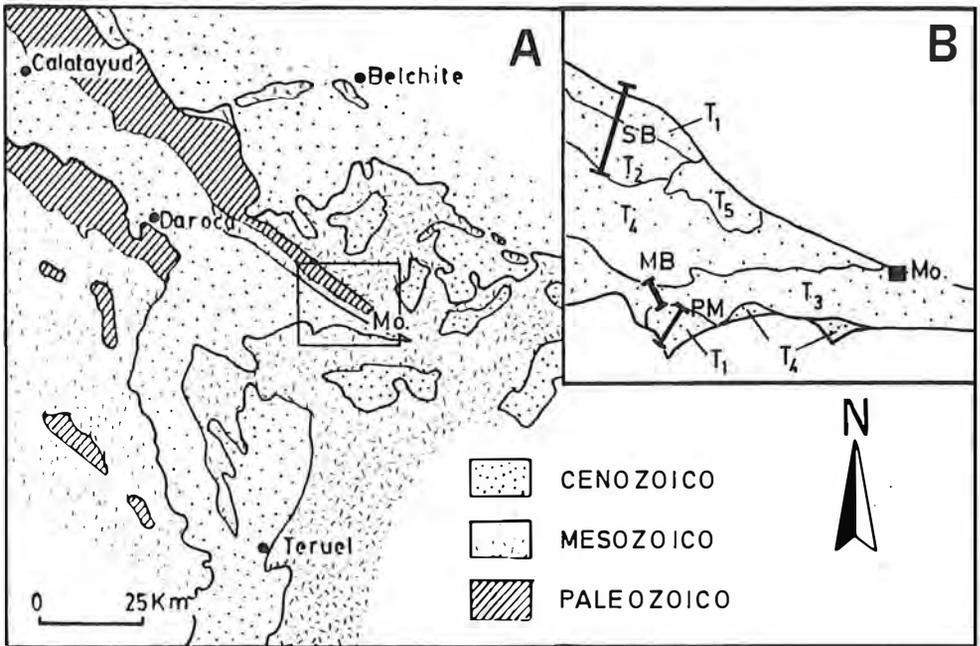


Fig. 1. A: Esquema de situación. B: Esquema cartográfico de las unidades terciarias a partir de Pérez et al. (1983), simplificado. SB: situación del perfil de Segura de los Baños; PM: perfil de Parras del Martín; MB: perfil de Mirambueno, Mo: Montalbán.

U.T.S. abarcan esencialmente el Paleógeno, mientras que la más alta se sitúa en el Neógeno.

Hasta el momento no se han realizado estudios mineralógicos detallados de estos materiales terciarios. A este respecto cabe señalar que los trabajos de Fernández-Nieto et al. (1982) y González y Galán (1984) sobre el Terciario de la Depresión del Ebro, en Muel y Tarazona respectivamente, corresponden a materiales miocenos.

El objetivo de este estudio es la caracterización mineralógica de las unidades más inferiores del Terciario, T_1 , T_2 y T_3 , que abarcan desde el Cretácico terminal al Stampiense.

Estratigrafía de las unidades

Unidad T_1 (Fig. 2)

Litológicamente se trata de una alternancia de areniscas y lutitas con una potencia máxima de unos 230 m. Las variaciones laterales son poco importantes, tendiendo a incrementar la proporción de lutita hacia el W y hacia el sur. El límite inferior de esta unidad es una ruptura sedimentaria que viene dada por un cambio litológico brusco entre el yacente carbonatado

atribuido al Maastrichtiense y los materiales detríticos gruesos de la base de la unidad.

El estudio de las facies y su organización en secuencias elementales, permite establecer para esta unidad el desarrollo de sistemas deposicionales de abanicos aluviales relativamente húmedos de los que se reconocen dentro de la cuenca los segmentos medios y distales. Los primeros se manifiestan como áreas surcadas por cursos entrelazados arenosos, mientras que en los sectores distales se desarrollan extensas llanuras de barro por las que transcurre una red de canales dispersos en los que se desarrollan ocasionalmente *point-bars*.

Unidad T_2 (Fig. 2)

Se trata de un conjunto esencialmente detrítico, integrado por conglomerados monogénicos en la base y poligénicos en el techo, areniscas y lutitas con algunas calizas subordinadas. La potencia máxima de una unidad es de unos 1.000 m. En la vertical presenta una evolución cíclica granodecreciente-granocreciente.

El límite inferior es una ruptura sedimentaria que viene dada por un salto granulométrico brusco sobre la unidad T_1 . El límite superior es una discordancia angular con las unidades suprayacentes.

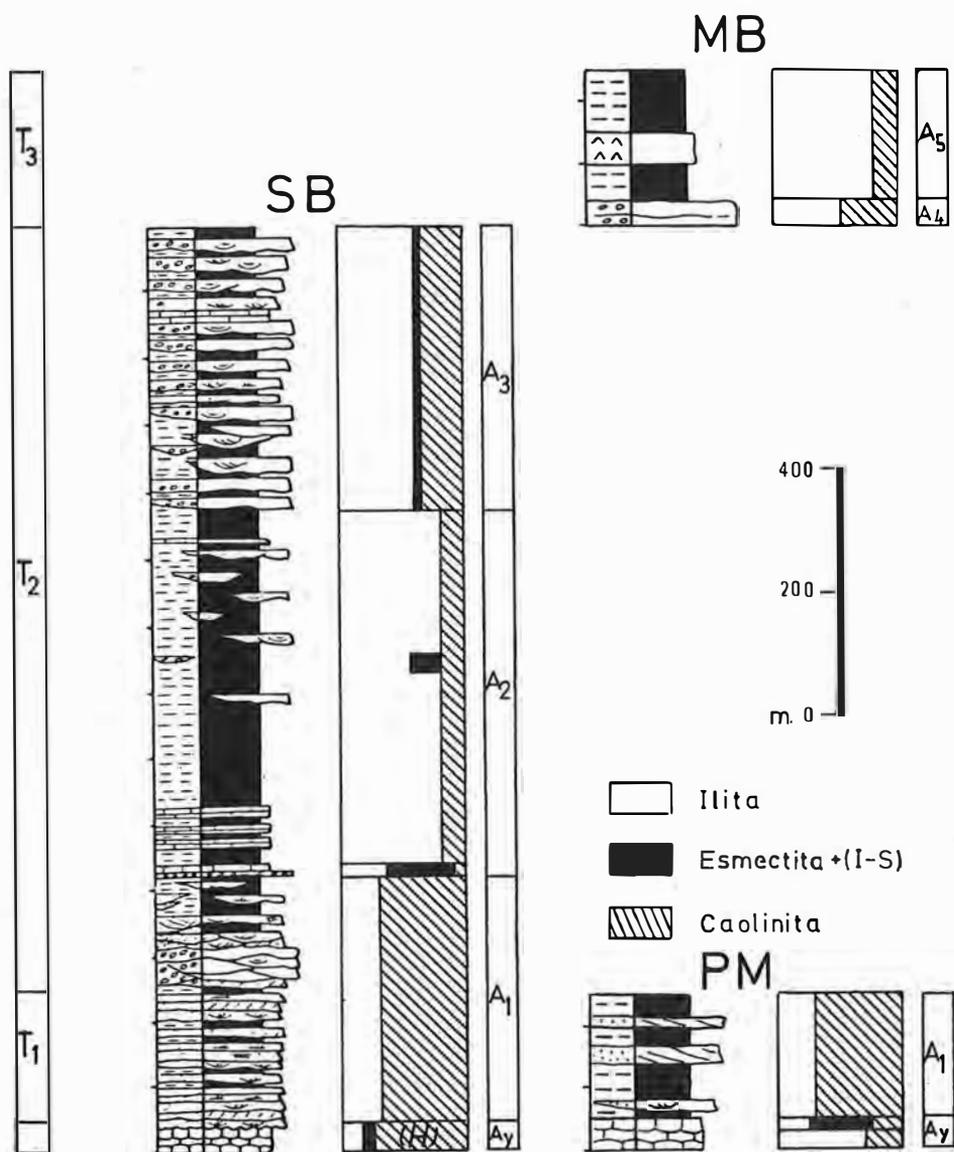


Fig. 2. Perfiles estratigráficos estudiados y evolución mineralógica media.

El hemiciclo inferior de la unidad se interpreta como depósitos de ríos entrelazados que evolucionan a llanuras de barro surcadas por canales de baja sinuosidad, los cuales bordean áreas lacustres. Esta evolución es relacionable con la retrogradación del sistema de abanicos aluviales desarrollados bajo un clima relativamente húmedo.

El hemiciclo superior de la unidad es referible a la progradación de abanicos aluviales en

los que se desarrollan cursos torrenciales entrelazados (**Braided stream**).

Unidad T₃ (Fig. 2)

Está constituida por conglomerados monogénicos (cantos exclusivamente calizos) en los bordes de la cuenca y lutitas, calizas y yesos en áreas centrales. Su potencia máxima es de unos 350 m.

Tabla 1
Análisis mineralógico por DRX

FRACCION < 20 μ

MUESTRA TOTAL

Muestra	Filos.	Q	Cal.	Dol.	Otros	Caol.	Ilita	Esmect.	Interest.
SB-1	54	8	38	-	--	73	25	<5	I-S
SB-2	95	5	--	-	Gth.	85(H)	<5	13	I-S
SB-3	91	9	--	-	Gth.	95(H)	<5	<5	I-S
SB-4	45	50	5	-	--	82	16	<5	I-S
SB-5	3	67	30	-	--	81	19	-	I-S
SB-6	44	46	10	-	--	63	37	-	I-S
SB-7	67	21	11	-	Dip.	76	24	-	I-S
SB-8	49	26	25	-	--	63	37	-	I-S
SB-9	15	61	20	-	Dip., FdK(4)	60	40	-	I-S
SB-10	54	46	--	-	FdK	6	42	52	-
SB-11	49	16	35	-	Gth.	11	79	11	-
SB-12	72	19	--	5	Plg(4)	12	88	-	-
SB-13	32	14	3	51	--	<5	95	<5	I-S
SB-14	54	23	16	7	Plg.	19	81	-	-
SB-15	36	28	20	16	FdK.	14	51	-	I-S(35)
SB-15'	21	23	31	25	Lep.	28	72	ind.	I-S
SB-16	54	25	21	ind.	--	31	69	-	I-S
SB-17	21	45	31	-	FdK(3)	63	33	<5	I-S
SB-18	67	31	2	-	FdK.	26	70	<5	I-S
SB-19	45	5	50	-	--	18	72	10	I-S
SB-20	26	39	31	-	FdK+Plg(4)	50	41	9	-
SB-21	64	25	8	-	FdK+Plg(3)	31	63	6	I-S
PM-1	82	7	5	2	Ys(4)	30	68	ind.	I-S
PM-2	88	10	-	ind.	--	21	13	66	-
PM-3	30	44	19	-	FdK+Plg(7)	79	19	ind.	I-S
PM-4	85	12	3	-	--	73	22	5	I-S
PM-5	68	15	9	-	Gth(5) FdK(3)	82	17	ind.	I-S
PM-6	22	51	23	-	FdK(4)	71	29	ind.	-
PM-7	50	34	13	ind.	FdK.	61	37	ind.	I-S
PM-8	35	48	12	ind.	FdK(4)	70	26	ind.	I-S
PM-9	66	17	15	-	Plg.	70	23	7	I-S
MB-1	52	18	22	4	FdK.	42	55	ind.	I-S
MB-2	57	23	14	2	Plg(3), Ys.	16	84	-	-
MB-3	--	--	--	-	Ys(100)	--	--	-	-
MB-4	77	5	18	-	Ys.	16	80	ind.	I-S
MB-5	68	11	--	14	Ys(6) FdK, Plg	15	80	ind.	I-S
MB-6	73	7	--	15	Ys(5), Plg.	21	77	ind.	-

Filos. = Filosilicatos; Q = Cuarzo; Cal. = Calcita; Dol. = Dolomita; Gth = Goethita;
Dip = Diasporo; FdK = Ortosa; Plg = Plagioclasas; Ys = Yeso; Lep = Lepidocrocita;
Caol. = Caolinita; Esmect. = Esmectita; Interest. I-S = Interestratificados ilita- es-
mectita; H = Haloisita; ind = indicios.

La unidad T₃ aparece en discordancia angular sobre la unidad T₁ en el borde sur de la depresión, y sobre el Mesozoico en el borde septentrional, al este de Montalbán. El límite superior es una ruptura sedimentaria sobre la que se indica la unidad suprayacente.

Las relaciones laterales que antes se han expresado se repiten en la vertical según una megasecuencia cíclica granodecreciente-granocreciente.

Los conglomerados de borde son el resultado de procesos de inundación torrencial (*stream flood*) y flujos de detríticos (*debris flow*), interpretándose en conjunto como depósitos de segmentos proximales y medios de abanicos aluviales. Lateralmente, se produce el paso a llanuras de barro de los segmentos distales y a zonas lacustres con depósitos calcáreos y evaporíticos.

Estudio mineralógico

Las muestras seleccionadas fueron estudiadas sistemáticamente por DRX. Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla nº 1, en la que aparecen el análisis mineralógico semicuantitativo de la muestra total y el correspondiente a los minerales de la arcilla en la fracción menor de 20 micras. En ambos casos se aplicaron los poderes reflectantes recogidos por Barahona (1974). La fracción <20 μ fue obtenida después de la eliminación de carbonatos con ácido acético diluido (2 N) y el correspondiente lavado. En la serie de Mirambueno (MB) la mayoría de las muestras contenían cristales centimétricos de yeso, los cuales fueron separados previamente al análisis mineralógico.

En esta fracción se han medido distintos parámetros cristalquímicos de los minerales de la arcilla, que incluyen:

Medida del parámetro b₀ en illitas, caolinitas y esmectitas, utilizando portamuestras de carga lateral, según la técnica propuesta por Martín Ramos (1976).

Determinación del tamaño de cristalito en caolinitas, reflexión (002), y en illita, reflexión (001). La elección de estas dos reflexiones queda justificada en los trabajos de Cases et al. (1982) y de Weber et al. (1976) respectivamente.

Determinación del grado de orden-desorden en las caolinitas (índice de Hinckley, 1963), con asignación de su politipo probable.

Cálculo de la relación I(002)/I(001) en las illitas y del grado de interestratificación según el

método de Srodoń (1984).

Medida de la reflexión (005) de las illitas para determinar el espaciado basal y consecuente grado de paragonitización.

Determinación del tipo de esmectitas con aplicación del test de Green-Kelly (1952) y medida del índice de Biscaye (1965), V/P, para estudio de su cristalinidad.

Los resultados obtenidos se recogen en la tabla nº 2, excepto los correspondientes a las esmectitas que se comentan a continuación:

La muestra SB-10 contiene una esmectita con índice de Biscaye de (0.85) y un parámetro b medido de 9.013 Å, corresponde a una mezcla de montmorillonita y beidellita.

Las esmectitas en las muestras SB-2 y 19 corresponden a una beidellita, sin que se haya determinado su cristalinidad debido a su escaso contenido.

La muestra PM-2 contiene una esmectita de baja cristalinidad (V/P = 0.55), asignable a una beidellita. El parámetro b₀ medido es de 9.010 Å.

Con carácter complementario se seleccionaron varias muestras para su estudio por microscopía electrónica de barrido, con objeto de poner de manifiesto las morfologías características de la haloisita presente en algunas muestras y obtener información sobre posibles procesos de autigenesis que pudieran haber ocurrido.

Discusión

Los resultados del análisis mineralógico permiten definir una asociación mineralógica para todo el conjunto consistente en:

Cuarzo + calcita + caolinita + illita + interestratificados I-S \pm dolomita \pm yeso \pm esmectita.

La presencia de dolomita queda restringida a un tramo determinado de la columna de Segura de los Baños (SB) y Mirambueno (MB), en esta última aparece también yeso. Por su parte, las esmectitas están ligadas a ciertos niveles de las columnas (SB) y (PM).

Teniendo en cuenta las variaciones de esta asociación mineralógica se pueden establecer en principio tres tramos en la columna (SB), dos en la (MB) y uno en la (PM).

Esta diferenciación en tramos se pone también de manifiesto si se considera exclusivamente la asociación de minerales de la arcilla, cuya variación a lo largo de las columnas es manifiesta (fig. 2). Los porcentajes medios para la asociación: caolinita + illita + esmectita e

Tabla 2
Parámetros cristaloquímicos y tamaño de cristalito (DRX)

ILITA					CAOLINITA		
Muestra	b _o	I ₀₀₂ /I ₀₀₁	Tc (001)(Å)	d(001)	b _o	Tc (002)(Å)	H.I.
SB-1	n. d.	0.39	106	10.007	n. d.	125	0
SB-2	-	-	-	-	8.946	116	0.30
SB-3	-	-	-	-	8.941	88	0.16
SB-4	8.993	0.80	159	9.996	8.932	163	0
SB-5	n. d.	0.37	123	10.000	8.934	135	0.80
SB-6	n. d.	0.34	66	9.982	8.934	135	0.51
SB-7	9.046	0.55	145	9.975	8.969	135	0.51
SB-8	8.985	0.50	114	10.009	n.d.	135	0.54
SB-9	n.d.	0.51	100	9.984	n.d.	135	0.50
SB-10	8.985	0.39	114	10.000	-	163	-
SB-11	9.002	0.20	133	10.000	-	163	-
SB-12	9.004	0.21	123	9.996	-	135	-
SB-13	8.999	0.19	114	10.009	-	-	-
SB-14	9.004	0.25	133	9.984	-	-	-
SB-15	9.006	0.19	153	9.984	-	148	-
SB-16	9.023	0.32	89	9.988	-	148	n.d.
SB-17	n.d.	0.50	114	9.992	n.d.	125	0
SB-18	9.011	0.30	106	9.988	8.955	135	n.d.
SB-19	9.015	0.29	100	9.996	-	148	n.d.
SB-20	9.024	0.57	133	10.000	-	135	-
SB-21	9.006	0.39	133	10.000	-	135	-
PM-1	9.010	0.25	100	9.984	n.d.	116	n.d.
PM-2	n.d.	0.56	145	n.d.	8.953	n.d.	n.d.
PM-3	9.023	n.d.	133	9.992	8.925	125	0
PM-4	8.985	n.d.	160	9.996	n.d.	102	0.31
PM-5	9.000	n.d.	156	9.992	8.953	102	0.40
PM-6	-	0.32	133	9.975	8.947	163	0.60
PM-7	-	0.39	100	9.971	8.951	148	0.48
PM-8	-	0.49	123	9.979	8.943	148	0.76
PM-9	-	0.60	123	10.013	8.941	148	0.66
MB-1	9.014	0.41	114	9.984	n.d.	136	n.d.
MB-2	9.014	0.27	123	9.992	-	-	-
MB-4	8.999	0.27	133	10.005	-	-	-
MB-5	8.998	0.34	127	9.984	-	-	-
MB-6	9.006	0.39	133	9.975	-	-	-

n.d. = no determinado ; H.I. = Indice de Hinckley

Tabla 3
Valores medios de % y parámetros en minerales de la arcilla

TRAMO MINERAL.	ILITA				CAOLINITA						
	%Iilita	%Caol.	%Em+I-S	b ₀	d(001)	T.c.(Å)	(002)/(001)	b ₀	T.c.(Å)	H.I.	
Tramo basal SB (SB-1 a 3)	10	84(H)	6	n.d.	10.007	106	0.39	8.943	110	0.15	A _y
Tramo 2º SB (SB-4 a 9)	28	71	1	9.008	9.991	118	0.51	8.942	140	0.57	A ₁
SB-10	42	6	52								
Tramo 3º SB (SB-11 a 15')	83	15	2	9.000	9.971	128	0.24	—	152	—	A ₂
SB-15	51	14	35								
Tramo 4º SB (SB-16 a 21)	58	36,5	5,5	9.016	9.995	112,5	0.39	8.955	138	n.d.	A ₃
PM-1	68	30	2	n.d.	n.d.	122,5	0.40	n.d.	116	n.d.	A _y
PM-2	13	21	66								
Tramo 2º PM (PM-3 a 9)	25	72	3	9.003	9.998	133	0.45	8.943	134	0.53	A ₁
Mirambueno											
MB-1	55	42	3								A ₄
MB-2 a 6)	80	17	3	9.004	9.989	129	0.34	—	—	—	A ₅

interestratificados I-S, en cada caso, se refleja en la tabla nº 3.

En la columna de Parras del Martin (PM) y hacia su base se reconoce un tramo basal (A_y), no definible previamente por la asociación mineralógica general, ya que aparece esmectita en un porcentaje superior al 50% en el nivel PM-2. Este mismo tramo se pone también de manifiesto en la columna (SB), si bien en este caso, aunque el porcentaje de esmectita es mas pequeño (13%), aparece haloisita utilizable como criterio diferenciador.

Así pues, de acuerdo con todo lo anterior, se pueden definir los siguientes tramos con características mineralógicas diferenciadas:

COLUMNA	A _y	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅
SB	X	X	X	X	-	-
PM	X	X	-	-	-	-
MB	-	-	-	-	X	X

Con objeto de obtener información adicional se han realizado medidas de determinados parámetros cristalquímicos de los minerales de la arcilla; los correspondientes valores medios se recogen también en la tabla nº 3. A este respecto, hay que señalar que los valores del tamaño de cristalito, muy homogéneos para todo el conjunto, vienen a indicar que se trata de minerales heredados, en los que los procesos diagenéticos han tenido poco desarrollo.

Los valores del parámetro b₀ y d₀₀₁ de las ilitas indican escaso o nulo grados de fengitiza-

ción y paragonitización, sin variaciones en relación con los tramos definidos. Por el contrario, la relación I(002)/I(001) si presenta cambios de valor relacionados con la variación de la razón caolinita/ilita.

El tramo basal (A_y) de las dos primeras columnas corresponde a los materiales cretácicos infrayacentes a la primera unidad terciaria.

La existencia de haloisita en el tramo (A_y) de (SB) se puede justificar si se considera que los niveles basales proceden del desmantelamiento de un posible suelo, en el que se produjo una transformación parcial de caolinita en haolisita y en cuya base pudo existir un nivel de concentración con formación de esmectita.

La beidellita del nivel PM-2 puede interpretarse como resultado de un proceso de características similares, si bien en este caso el suelo original debió estar menos drenado, dando lugar a una formación importante de minerales hinchables.

El carácter heredado de los minerales en la situación actual es indudable a partir de las observaciones de microscopia electrónica de barrido (fot. 1). Constituyen los niveles en los que aparecen estos minerales la primera ruptura sedimentaria indicada por Pérez et al. (1983).

El tramo A₁, común a (SB) y (PM), presenta unas relaciones caolinita/ilita favorables al primer mineral, siendo correlacionable en ambas columnas. Corresponde a una etapa de depósito de materiales de un área fuente rica en caolinita.

Este tramo en ambos casos representa a la

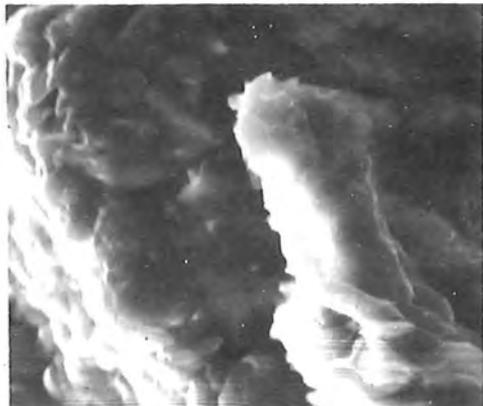


Foto 1. Cristal de haloisita parcialmente roto sobre una matriz de cristales de caolinita (MEB x 1700).

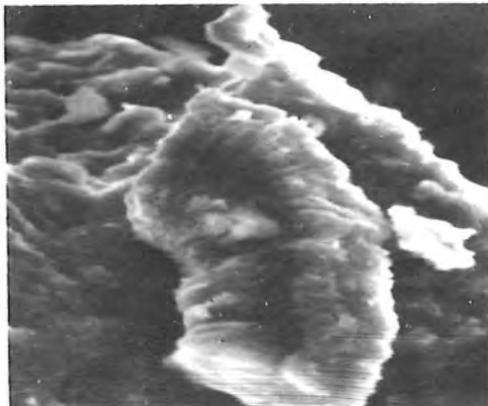


Foto 2. Cristales de caolinita rodados con su estructura característica en acordeón (MEB x 2000).

unidad T₁, en zonas proximales (SB) y distales (PM) de abanicos aluviales. No obstante, en Segura de los Baños este tramo incluye también la parte inferior de la unidad T₂, cuya aparición no se pone de manifiesto a través de cambios mineralógicos, aunque no hay que descartar la posibilidad de que un muestreo más exhaustivo pudiera poner de manifiesto algunos cambios.

El índice de Hinckley medido en las caolinitas de este tramo es asignable a politipos desordenados que varían del pM al pM-T. Tales politipos han sido descritos frecuentemente en medios fluviales con una hidrodinámica elevada (Shutov et al., 1970).

De acuerdo con las relaciones caolinita/ilita se puede suponer que los materiales de la Fm. Utrillas pudieron ser el área fuente más probable. A este respecto, y a partir de los datos de Pardo (com. personal), se han calculado los valores medios del tamaño de cristalito de las caolinitas de esta formación en dos áreas definidas, Segura de los Baños y Escucha-Utrillas, que son de 432 y 451 Å respectivamente. Su comparación con los obtenidos para los afloramientos estudiados, (SB) y (PM), de 152 y 134 Å parece indicar que se trata de minerales heredados que sufrieron un fuerte proceso de deterioro durante el transporte. Tal proceso puede observarse en las fotografías de MEB, donde es frecuente el redondeamiento de los cristales de caolinita (fot. 2 y 3).

El segundo tramo de la columna (SB), denominado A₂, está representado por la aparición en el nivel de base de un porcentaje de esmectita del orden del 50% y por el cambio radical de las relaciones caolinita/ilita. Estos cambios, junto a la aparición de un nivel conglomerático

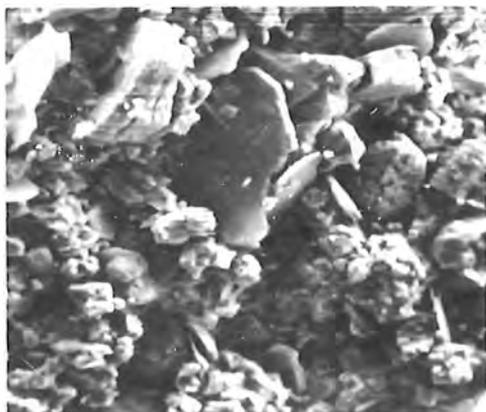


Foto 3. Vista general de uno de los niveles de lutitas. Se observan cristales de caolinita redondeados y rotos (MEB x 1000).

de carácter silíceo, se pueden interpretar como resultado de una variación de la naturaleza litológica del área fuente, en la que se inicia el desmantelamiento de materiales paleozóicos.

La esmectita que aparece en la base de este tramo corresponde a una mezcla de montmorillonita y beidellita y presenta unas características de cristalinidad distintas del resto de las esmectitas. Teniendo en cuenta su posición sobre el nivel de cantos silíceos y su alta cristalinidad, puede interpretarse como mineral de neoformación, originado en un medio de depósito bajo lámina de agua. La mezcla de los dos términos de esmectita pudo ser el resultado de ligeras oscilaciones del pH del medio, de su concentración iónica y de su temperatura, en consonancia con los resultados obtenidos en procesos de síntesis a baja temperatura (Linares, com. personal).

En este mismo tramo aparece dolomita de manera sistemática a partir del nivel SB-12, aunque la aparición de este mineral en este tipo de facies no está bien estudiada, se puede interpretar como resultado de la reacción de carbonatos con aguas ricas en magnesio durante períodos de posible edafización (Sherman et al., 1962) y siempre en la zona de fluctuación del agua.

Estos períodos de posible edafización desarrollados en la llanura de barro están claramente puestos de manifiesto en el nivel SB-15 en el que hay un desarrollo importante de un interestratificado irregular ilita-esmectita (35% probablemente resultante de la degradación de ilita).

Este tramo corresponde a un segmento de la unidad T_2 de máxima distalidad en el sistema de abanicos con gran desarrollo de depósitos correspondientes a llanuras de barro, en las que pueden existir zonas de depósito bajo lámina de agua y desarrollo de suelos. En ambos casos hay procesos de autigenesis mineral de cierta importancia.

El techo de la unidad T_2 evoluciona hacia la implantación de áreas canalizadas de carácter más proximal. En este punto se diferencia un nuevo tramo, A_3 , cuyo inicio viene marcado por la desaparición de la dolomita, mientras que la relación caolinita/ilita varía de forma gradual hasta alcanzar valores intermedios entre los de los tramos anteriores, si bien con oscilaciones importantes de esta razón entre los distintos niveles.

La variación de la asociación mineralógica en esta unidad representa una evolución progradante del dispositivo sedimentario con paso de zonas más distales a zonas más proximales de los abanicos (fig. 3).

El tramo A_4 , base de la serie de Mirambueno (unidad T_3), presenta una relación caolinita/ilita similar al tramo anterior. Se trata de nuevo de un sector canalizado del sistema aluvial.

Finalmente, el tramo A_5 , serie (MB), pre-

anóloga.

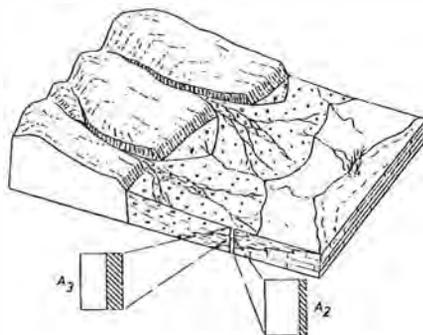


Fig. 3. Evolución progradante del sistema aluvial de la unidad T_2 , y evolución mineralógica correspondiente. Para la unidad T_3 la evolución mineralógica de los tramos A_4 - A_5 es inversa, en un contexto de retrogradación del sistema.

senta una asociación de minerales de la arcilla semejante al A_2 de la serie (SB), lo que parece indicar una convergencia de los ambientes de sedimentación. Efectivamente, esta parte de la unidad T_3 corresponde a una zona de máxima distalidad del sistema de abanicos, con gran desarrollo de llanuras de barro. Por otra parte, esta similitud de la mineralogía puede ser debida también al hecho de que los materiales procedan del desmantelamiento de unidades terciarias con una composición mineralógica

La presencia de dolomita en este tramo es interpretable en forma similar a la del tramo A_2 . No obstante, la presencia de yeso en estos niveles indicaría una evolución hacia un clima más árido. Por su parte, el desarrollo de un nivel de yesos compactos debió corresponder claramente a una fase lacustre de esta zona de máxima distalidad.

La variación de la asociación mineralógica en esta unidad representa una evolución retrogradante del dispositivo sedimentario con paso de zonas más proximales a más distales de los abanicos.

BIBLIOGRAFIA

Adover, R.; Feist, M.; Huguency, M.; Mein, P. et Moissenet, E. (1982) *L'age et la mise en relief de la formation detritique culminante de la Sierra Pelarda (prov. Teruel, Espagne)*. C.R. Acad. Sci. Paris. 295: 231-236.

Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la Provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral Univ. Granada. 398 pp.

Biscaye, P. E. (1965). *Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the*

- Atlantic ocean and adjacent seas and ocean.* Geol. Soc. Am. Bull. 76: 803-832.
- Canerot, J. (1974). *Recherches géologiques aux confins des chaînes Iberique et Catalane (Espagne)*. Trab. de Tesis. Ed. Enadimsa. Serie 5, nº 4.
- Cases, J. M.; Lietard, O.; Yvon, J. et Delon, J. F. (1982). *Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites desordonnées*. Bull. Mineralogie. 105: 439-455.
- Crusafont, M. (1967). *Nuevos datos sobre la edad de los sedimentos terciarios de la zona de Utrillas-Montalbán*. Acta Geol. Hisp. 5: 115-116.
- Fernández-Nieto, C.; González López, J. M. y González Martínez, J. (1982). *Mineralogía de los materiales de la Depresión del Ebro en el sector de Muel (Zaragoza)*. Bol. Soc. Esp. Mineralogía. 6: 63-74.
- González, I. y Galán, E. (1984). *Mineralogía de los materiales terciarios del área de Tarazona-Borja-Ablitas (Depresión del Ebro)*. Est. Geol. 40: 115-128.
- Greene-Kelly, R. (1952). *Irreversible dehydration in montmorillonite*. Clay Mineral Bull. 1: 221-227.
- Hinckley, D. N. (1963). *Variability in crystallinity values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina*. Clays and Clay Minerals. 11: 229-235.
- Martín Ramos, D. (1976). *Las micas de las Cordilleras Béticas. Zonas Internas*. Tesis Doctoral. Univ. Granada. 244 pp.
- Pérez, A.; Pardo, G.; Villena, J. y González, A. (1983). *Estratigrafía y sedimentología del Paleogeno de la cubeta de Montalbán (Prov. Teruel)*. Bol. Real Soc. Esp. Hist. Nat. (Geol.) (en prensa).
- Sherman, G. D.; Schultz, F. and Alway, F. J. (1962). *Dolomitization in soils of the Red River Valley, Minnesota*. Soil Science. 94: 304-313.
- Shutov, V. D.; Alexandrova, V. A. and Losievskaja, S. A. (1970). *Genetic interpretation of the polymorphism of the kaolinite group in sedimentary rocks*. Sedimentology. 15: 69-82.
- Srodoń, J. (1984). *X-ray powder diffraction identification of illitic materials*. Clays and Clay Minerals. 32: 337-449.

"Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

APLICACION DE LA MINERALOGIA A LA CORRELACION DE SERIES ESTRATIGRAFICAS: EL EJEMPLO DEL CRETACICO SUBBETICO

A. López Galindo

Departamento de Cristalografía y Mineralogía y Departamento de Investigaciones Geológicas del
C.S.I.C. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

ABSTRACT.— The lithology, mineralogical composition, some crystallographic parameters and the geochemical data of three eastern, Aptian-Albian sections of the Subbetic Zone have been studied, and the results of these studies were compared with the Fardes Formation, more than one hundred Km to the west. The amounts of the several mineralogical components range in little intervals (65-75% of clay minerals, 17-22% of quartz, 3-17% of calcite, 57-73% of smectites, 25-40% of illite and 1-10% of kaolinite).

The close resemblance of all of the data analysed leads to the conclusion that this formation is not limited to the central part of the Betic Cordillera as the characteristic deposit (originated in "suspended basin" situated on an extensive continental margin) extend to other parts of the Subbetic Zone.

Key words: Stratigraphic correlation, clay minerals, turbidites, anoxic facies, Cretaceous.

RESUMEN.— Se ha estudiado la litología, composición mineralógica, algunos parámetros cristalográficos y datos geoquímicos de tres series subbéticas, situadas en el tercio oriental de la Cordillera Bética y de edad Aptense-Albense, comparándose los resultados obtenidos con los de la Formación Fardes, localizada más de 100 Km al oeste de éstas. Las proporciones de los distintos componentes mineralógicos varían dentro de pequeños intervalos (65-75% de filosilicatos, 17-22% de cuarzo, 3-17% de calcita, 57-73% de esmectitas, 25-40% de illita y 1-10% de caolinita).

La similitud de todos los datos analizados conduce a la conclusión que la citada formación no se limita al tercio central de la Cordillera, pues las condiciones particulares de depósito que en ella concurren

(existencia de "surcos colgados" en un margen continental en extensión) se extendieron a otras áreas de las Zonas Externas Béticas.

Palabras clave: correlación extratigráfica, minerales de arcilla, turbiditas, facies anóxicas, Cretácico.

Introducción

Este trabajo constituye parte de la Tesis Doctoral que el autor realiza sobre la mineralogía y geoquímica de las facies pelágicas oscuras, ricas en arcilla y en materia orgánica, y los depósitos turbidíticos asociados que se acumularon durante el Cretácico medio-superior en las Zonas Externas Béticas. Este tipo de facies está muy extendido en gran variedad de sucesiones pelágicas expuestas en regiones mediterráneas (Arthur & Fisher, 1977; Bernoulli, 1972; Gelati et al., 1982; Pantic & Gauser, 1977) o bien en las secuencias descritas a partir del Deep Sea Drilling Project (Arthur & Natland, 1979; Chamley et al., 1980; Herbin & Deroo, 1979; Thierstein, 1979, entre otros).

Estas facies se depositaron en cuencas con conexiones restringidas con el mar abierto, y serían, en cierto modo, euxínicas. En el caso de las cadenas alpinas del suroeste de Europa, el depósito tuvo lugar en cuencas profundas, limitadas por umbrales pelágicos, situadas a lo largo del margen sur de la placa europea (García-Dueñas & Comas, 1983). En la Zona Sub-

bética, el registro sedimentario del Cretácico medio-superior está constituido por sedimentos pelágicos de naturaleza carbonatada y/o arcillo-

sa. El ambiente de depósito está claramente indicado por la frecuencia de slumps y material redepositado presente en muchos de los aflora-

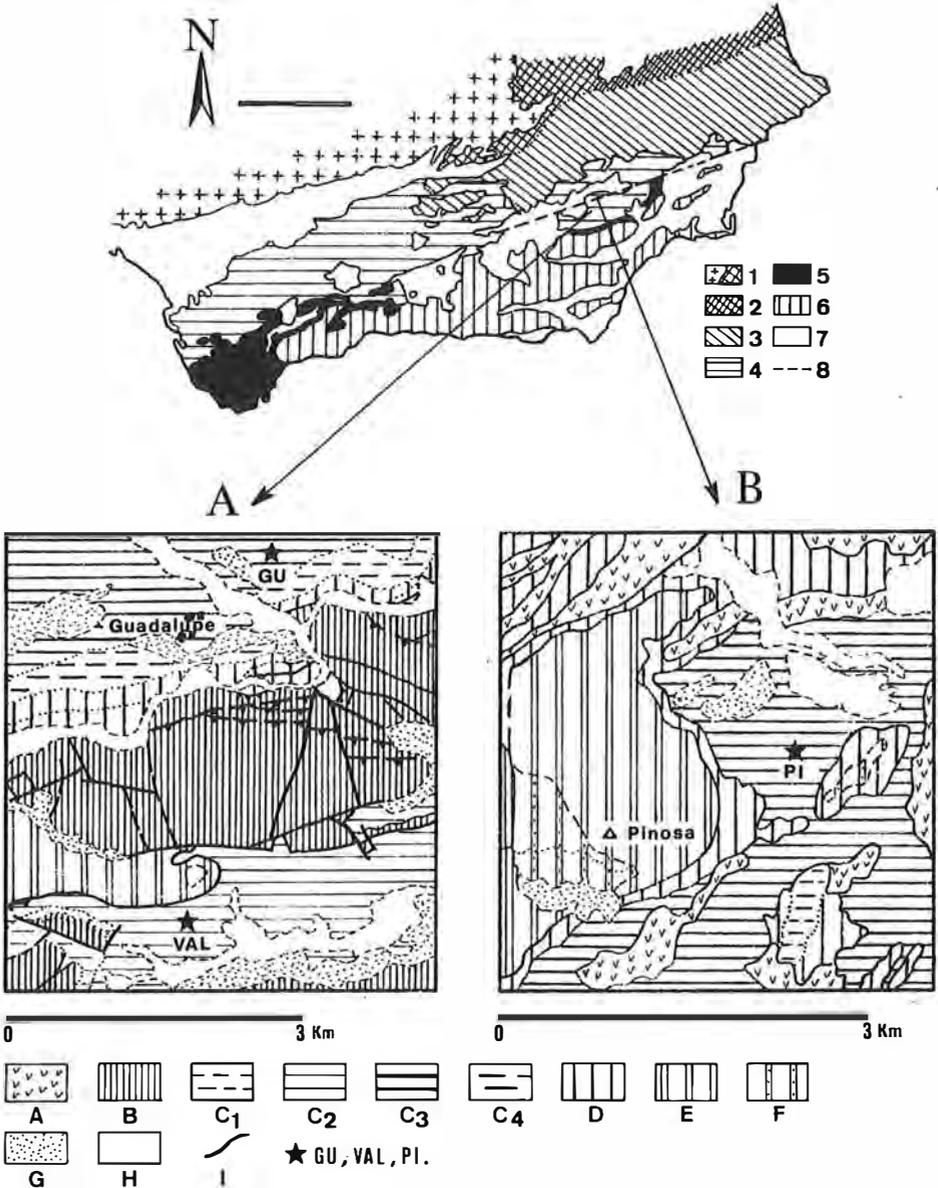


Fig. 1. Localización geológica de los afloramientos estudiados, sobre un esquema simplificado de las Cordilleras Béticas (modificado de Baena, 1974, Baenas et al., (1977) y De Smet, (1984).

1. Meseta Ibérica y su cobertura; 2. Dominio ibérico; 3. Zona Prebética; 4. Zona Subbética y Penibética; 5. "Dominio de los flysh"; 6. Zonas Internas; 7. Neógeno posttectónico; 8. Accidente de Crevillente.
 A, Triásico; B, Jurásico; C₁, Neocomiense penibético; C₂, Aptense-Albense penibético; C₃, Aptense-Albense del Subbético Medio; C₄, Cenomanense-Turonense del Subbético Medio; D, Senonense-Eoceno inferior; E, Eoceno superior-Mioceno inferior; F, Mioceno inferior-medio postmanto; G, Cuaternario (derrubios); H, Cuaternario fluvial; I, Contacto tectónico. GU, Guadalupe; VAL, Valdeinfierno. PI, Pinosa.

mientos. Desde el Aptense-Albense y hasta el Senonense basal, predominan las litologías arcillosas muy oscuras, ricas en materia orgánica y relativamente pobres en foraminíferos planctónicos.

En anteriores trabajos (Comas et al., López Galindo et al., 1984) se abordó el estudio de los afloramientos situados en el tercio central de la Zona Subbética, y más concretamente los relacionados con la denominada Formación Fardes (Comas, 1978). En éste se analizan materiales de tres sucesiones situadas más al este, en una posición paleogeográfica diferente, pero de edad y características semejantes, y se comparan los resultados con los ya obtenidos para la citada formación.

Localización geológica

Se han elegido tres secuencias estratigráficas, “Guadalupe”, “Pinosa” y “Valdeinfierno” que afloran al sur de Caravaca (figura 1). La primera pertenece al Subbético Medio, la última al Subbético Interno y “Pinosa” es de difícil asignación. De Smet (1984) ha propuesto que esta serie está situada en la zona de falla de Crevillente, y se engloba, por tanto, en la megabrecha tectónica originada por la actuación de este accidente de tipo direccional.

Descripción y composición mineralógica de las series

“Guadalupe”

Esta secuencia aflora en las proximidades de la cortijada que le da nombre, al norte de la hoja 1:50.000 de Vélez-Blanco. Aunque Baena et al. (1977) la atribuyen al Subbético s.l., su posición geológica hace suponer su pertenencia al Subbético Medio.

La serie está constituida por una sucesión de margas y micritas de color verde-gris oscuro, junto a arcillas prácticamente libres de carbonatos (figura 2). Su naturaleza plástica hace que el contacto con las demás unidades sea mecánico. Son abundantes los restos de pirita oxidada, junto a natrojarosita y yeso secundarios derivados de la oxidación de los sulfuros primarios. Igualmente hay que destacar la presencia de materia orgánica.

Las intercalaciones detríticas, no muy abundantes, están constituidas por lechos delgados (2-5 cm.) de granos calizos y silíceos que mues-

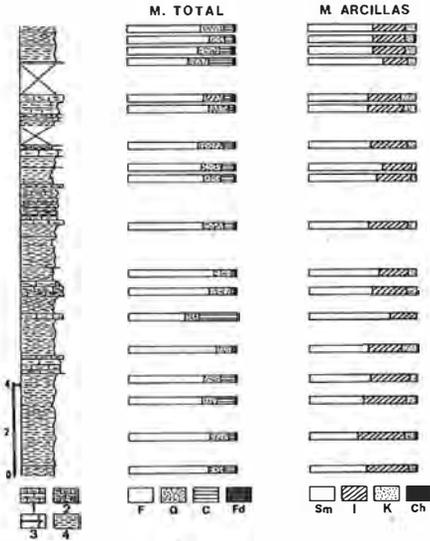


Figura 2. Secuencia estratigráfica y mineralogía del afloramiento de “Guadalupe”. 1, margas; 2, margas arcillosas; 3, intercalaciones amarillentas, ricas en óxidos de hierro; 4, arcillas oscuras, ricas en materia orgánica. F, Filosilicatos; Q, Cuarzo; C, Calcita; Fd, Feldespatos; Sm, Esmectitas; I, Ilita; K, Caolinita; Ch, Clorita.

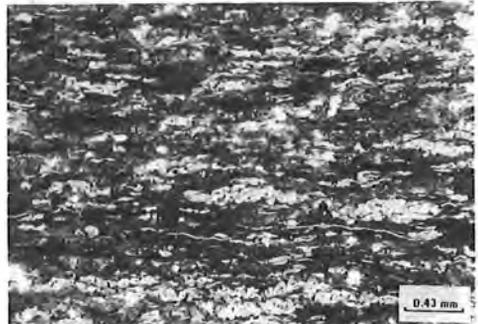


Figura 3. Intercalación turbidítica en la serie de Guadalupe. Obsérvese la laminación paralela originada por los granos de caliza y de cuarzo.

tran laminación paralela, como se aprecia en la figura 3.

La edad de estos materiales es Aptense-Albense.

Mineralogía

Todas las muestras analizadas están constitui-

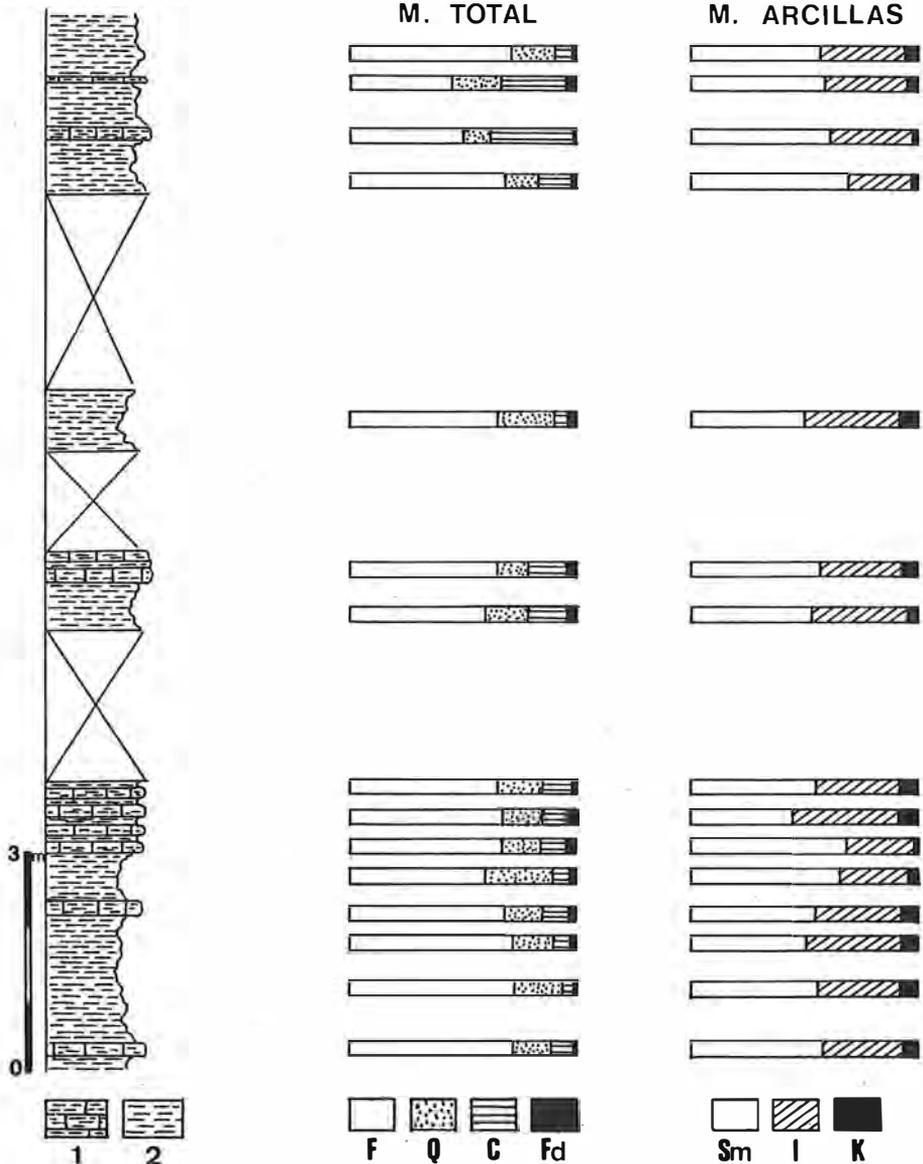


Fig. 4. Secuencia estratigráfica y mineralogía del afloramiento de "Pinosa".

1. arcillas margosas y margas oscuras; 2. arcillas oscuras con materia orgánica. Para los minerales, misma leyenda que la figura 2.

das por filosilicatos, cuarzo, calcita y feldespato. Salvo niveles muy concretos, que se pueden apreciar en la figura 2, el contenido de cuarzo no sobrepasa el 20%, la calcita es inferior al 15% y el feldespato no alcanza el 5%.

El mineral de la arcilla más abundante en la fracción menor de 20 micras es la esmeclita, con un contenido medio del 57%, la caolinita está en una proporción del 10% y el resto es ilita. La clorita sólo se observa en muy contadas

muestras, pero siempre en cantidades despreciables.

"Pinosa"

Las condiciones de afloramiento de esta secuencia, situada al norte de la anterior, son bastante pobres, debido a la facilidad de los materiales para la alteración. No obstante, en puntos concretos, se observa una sucesión monótona de pelitas negro-azuladas (figura 4),

muy blandas y ricas en arcilla y materia orgánica. Son ocasionales las concreciones de goethita y natrojarosita. Las intercalaciones turbidíticas son muy poco abundantes, extremadamente finas, y están constituidas por niveles con cantos pequeños de caliza y de cuarzo.

La microfauna encontrada permite asignarle una edad Aptense-Albense.

Bajo las arcillas negras se pueden observar, localmente, pillow-lavas, que engloban inclusiones de calizas nodulosas titónicas. Dataciones radiométricas asignan una edad Neocomiense a estas coladas (Van der Fliert et al., 1979). De Smet (1984) opina que las lavas representan flujos locales en una cuenca sedimentaria, mientras que para Hermes (1978) están relacionadas con procesos de expansión oceánica.

Mineralogía

Está constituida por filosilicatos (esmeclitas, illita y caolinita), cuarzo, calcita y feldespatos (figura 4). En algunos puntos son frecuentes los nódulos pequeños de óxidos de hierro. El yeso se encuentra diseminado en toda la serie.

Si bien hay diferencias en la composición mineralógica global de unas muestras a otras, ello no se refleja en la mineralogía de arcillas de la fracción menor de 20 micras, que se mantiene más o menos constante a lo largo de toda la secuencia, siendo los valores medios de 59% de esmeclitas, 34% de illita y 7% de caolinita.

“Valdeinferno”

Esta secuencia estratigráfica está bien representada en la Rambla Seca, al oeste del pantano de Valdeinferno, aunque debido a la fuerte tectónica de esta zona, la potencia máxima que se ha podido muestrear perfectamente es de unos 12 metros. Está constituida por margas y arcillas verdes oscuras, con niveles turbidíticos (a veces integrados únicamente por microfósiles, como se puede apreciar en la figura 5) y olistostromas intercalados, formados por calizas oolíticas y micríticas, con estructura gradada, de edad jurásica y cretácica inferior. Son frecuentes los niveles de “oolitos pelágicos”, de naturaleza claramente turbidítica, asociados a arcillas verdes con microfósiles, que rellenan los espacios intergranulares, como muestra la figura 6.

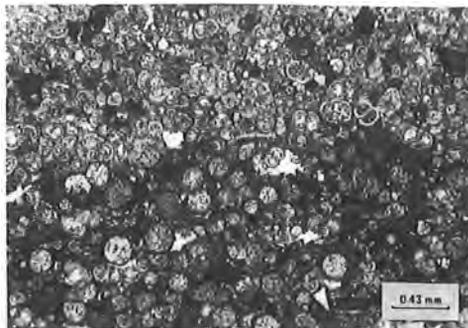


Figura 5. Nivel turbidítico de la serie de Valdeinferno, constituido exclusivamente por microfósiles. Nótese como en la parte inferior se concentran los radiolarios y en la superior los foraminíferos planctónicos.

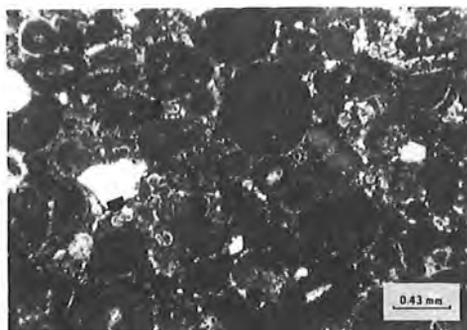


Figura 6. Nivel de “oolitos pelágicos”. La matriz está constituida por arcillas verdes ricas en foraminíferos planctónicos, que se observan bien en la foto (señalados por las flechas).

Mineralogía

Por ser ésta una serie rica en intercalaciones detríticas, se ha analizado la composición mineralógica tanto de las pelitas turbidíticas como de las hemipelagitas. En la figura 7 se han representado gráficamente los resultados. Se observa que todas las muestras están constituidas por minerales de la arcilla, cuarzo, cristobalita de baja t^{\dagger} (lussatita), calcita y feldespato. La proporción de estos componentes es netamente distinta en ambos tipos de pelitas, predominando los filosilicatos (59%) en las hemipelagitas y la calcita (52%) en las pelitas turbidíticas.

Estas diferencias no se reflejan en su mineralogía de arcillas; en la fracción menor de 20 micras únicamente se han encontrado esmeclitas (59%), illita (40%) y caolinita (menos del 5%) y en proporciones semejantes.

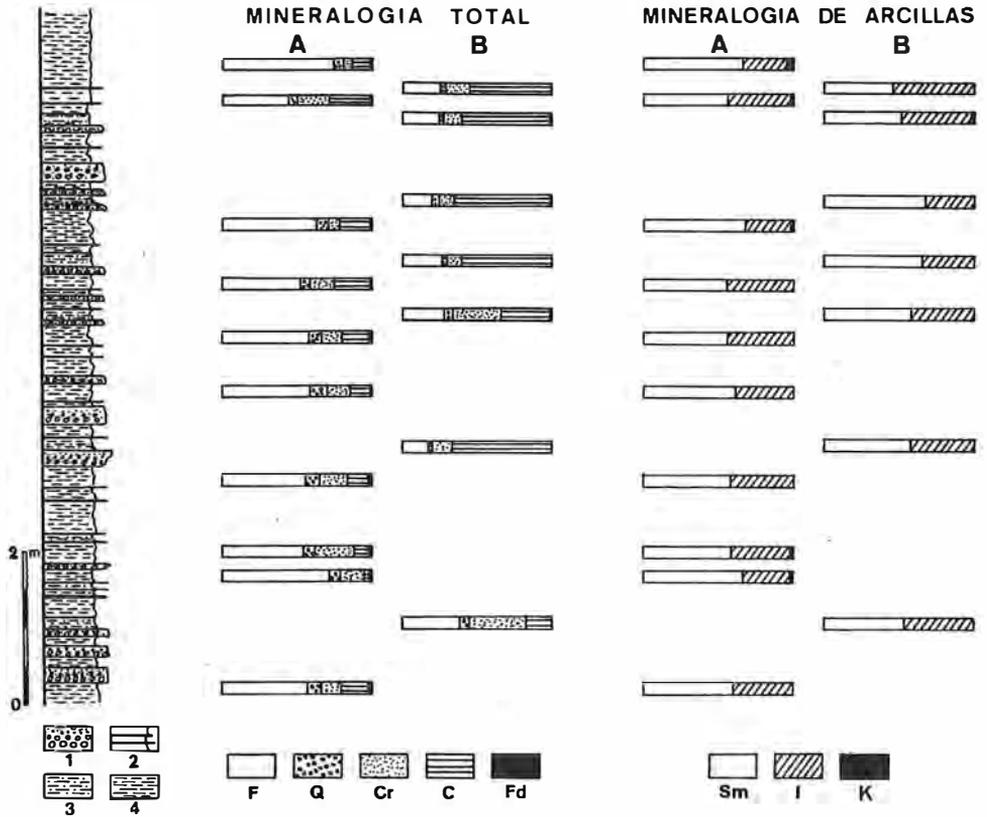


Fig. 7. Secuencia estratigráfica y mineralogía del afloramiento de "Valdeinfierno".

1. calizas oolíticas e intraclásticas de origen turbidítico. Granuloclasificación en capas muy finas, constituidas por oolitos sueltos, oolitos en matriz arcillosa, o bien, margas y micritas turbidíticas;
2. niveles turbidíticos
3. margas y arcillas margosas turbidíticas (nivel e, de Bouma);
4. hemipelagitas de tonalidades oscuras. Para las minerales, misma leyenda que la figura 2. Además, Cr. Cristobalita.

Consideraciones sobre la mineralogía

La composición mineralógica media de las pelitas analizadas en estas tres sucesiones, junto a las pertenecientes a la Formación Fardes, se ha representado en los diagramas triangulares recogidos en la figura 8.

Se puede observar que la proporción de feldspatos y de sílice es constante en todas ellas, y sólo varía el par filosilicatos-calcita. Este hecho podría explicarse considerando únicamente diferencias batimétricas entre las cuencas en que se depositaron estos materiales. Así, la baja proporción de carbonatos en la Formación Fardes se ha interpretado (Comas, 1978; López Galindo, 1984) como debida a un acúmulo bajo el nivel de compensación de la calcita (CCD). En este caso, el material carbonatado (FF(t)) introducido por las turbiditas no se

vería afectado por la disolución a causa de su rápido emplazamiento. Esto explicaría igualmente que las pelitas turbidíticas de la serie de Valdeinfierno (VAL(t)) sean más ricas en carbonatos que las hemipelagitas correspondientes, depositadas por encima, pero próximas, de la CCD. Pequeñas fluctuaciones de este nivel serían la causa de la ausencia de calcita en algunas de las muestras de estas sucesiones (ver figuras 2, 4, 7).

Por otra parte, y como se citó en el apartado anterior, se ha encontrado critobalita de baja t^l en las pelitas de la sucesión de Valdeinfierno.

El origen de este mineral hay que buscarlo en el acúmulo de restos biogénicos silíceos, fundamentalmente radiolarios y espículas de esponjas, en las pelitas, ya que bajo la CCD hay un

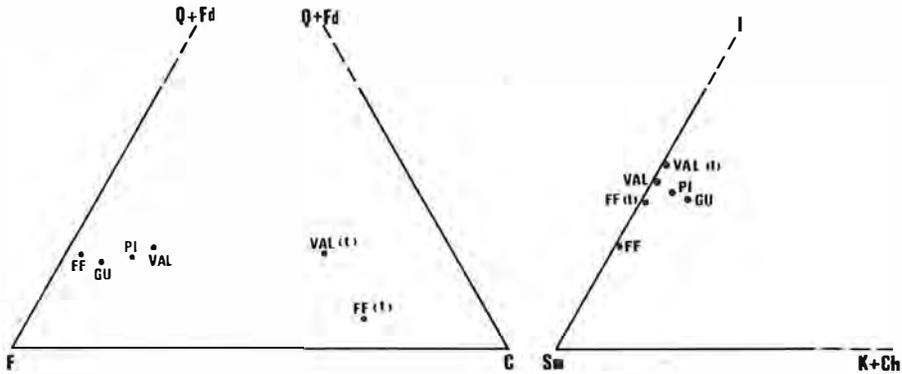


Fig. 8. Representación triangular de la composición mineralógica de las sucesiones estudiadas, junto a la correspondiente a la Formación Fardes.

A. Mineralogía total; F, filosilicatos; Q, cuarzo; Fd, feldespatos; C, calcita.

B. Mineralogía de arcillas; Sm, esmectitas, I, ilita; K, caolinita; Ch, clorita.

FF, Formación Fardes; Gu, Guadalupe; PI, Pinoso; Val. Valdeinfierno; (t), pelitas turbidíticas

aumento selectivo de esqueletos de este tipo que pueden suministrar sílice por disolución. Sin embargo, no hay que descartar el posible aporte de sílice derivado de la alteración de la montmorillonita o incluso el material volcánico, finamente disperso en la arcilla pelágica, como indican Von Rad & Rosch (1974).

El mecanismo invocado para explicar su presencia es una modificación del ópalo, biogénico o no, a cristobalita mediante un reemplazamiento "insitu" (Von Rad, 1979) o bien por un mecanismo de disolución-redepósito (Kastner et al., 1979), sin que hubiera una posterior inversión total a cuarzo como polimorfo más estable, debido a que la diagénesis, en esta sucesión, no fue demasiado importante.

A este respecto, cabe indicar que Sebastian et al. (1984) citan igualmente la existencia de cristobalita en el Miembro I de la Formación Fardes, hecho que indicaría tanto unas condiciones de depósito como un grado de diagénesis semejantes para las dos series. La ausencia de este mineral en Pinoso y en Guadalupe puede ser debida a un doble motivo, bien por falta de restos biogénicos apropiados o bien por una transformación total en cuarzo, como etapa final de la sílice. Considerando la coetaneidad de estas sucesiones, y su localización en un mismo margen continental, parece apropiado pensar en una evolución diagenética desigual para estas series, si bien serían necesarios estudios isotópicos del oxígeno de la cristobalita para determinar su origen, en el sentido que indican Henderson et al. (1971) y Knauth & Epstein (1975).

Los minerales de la arcilla que esencialmente se han encontrado son esmectitas, ilita y caolinita, pues la clorita es minoritaria. Habría que citar también la paligorskita, pero sólo ha sido descrita en la Formación Fardes. Observando el gráfico de la figura 8 se infiere que todas las composiciones se concentran en una misma zona del diagrama triangular, indicando una cierta homogeneidad en la naturaleza, tanto de los aportes terrígenos como de los iones disponibles para la formación de nuevos minerales. En este sentido habría que destacar que no hay variaciones espectaculares en la mineralogía de arcillas entre las capas turbidíticas y las hemipelágicas, ni depende de la abundancia de materia orgánica. Este rasgo coincide con el observado por Chamley & Robert (1982) en black-shales mesozoicas del Atlántico.

Los minerales laminares encontrados pueden tener diversos orígenes, y en particular las esmectitas. Numerosos autores abogan por un origen terrígeno para estos minerales (Debrabant & Foulon, 1979; Chamley, 1979; etc.) formándose en áreas continentales pobremente drenadas, con climas cálidos y húmedos. La no relación existente entre la mineralogía de arcillas y la litología apoyaría esta idea.

Otros autores, sin embargo (ver Von Rad & Rosch, 1972) creen que las altas proporciones de esmectitas se deben a la alteración de cenizas y arcillas originadas en las emisiones volcánicas submarinas. El exceso de SiO₂, Al₂O₃, CaO, Na₂O y K₂O, originado durante los procesos de halmirolisis, se emplea en la formación de minerales autógenos (en nuestro caso, estos

minerales podrían ser la paligorskita de la Formación Pardes y parte de la cristobalita de baja t^2).

Al no observarse prácticamente ningún resto de material volcánico en las proximidades de estas sucesiones, ni en edad ni geográficamente, supongo un origen intermedio para estas esmectitas: originariamente se formaron de forma autógena en un medio distinto, presumiblemente próximo a cuencas submarinas con actividad volcánica de naturaleza básica, sin considerar de qué tipo, y posteriormente fueron transportadas en suspensión por corrientes submarinas, junto a otros minerales terrígenos, hacia su definitivo emplazamiento. La paligorskita tendría un origen similar.

Un avance importante en este sentido se obtendría analizando isotópicamente las esmectitas, tal y como indica Perry (1975) en su trabajo sobre origen de esmectitas submarinas.

En este esquema, la illita, caolinita y clorita probablemente serían heredadas de la erosión continental.

La diferente proporción de los minerales detríticos es fácilmente explicable considerando la proximidad o lejanía del "área fuente" continental, y el efecto de barrera ejercido por los umbrales pelágicos que aportaron los materiales turbidíticos. Así, Guadalupe sería la más próxima al continente, si consideramos la relativa alta proporción de caolinita que contiene, con respecto a las otras secuencias.

Parámetros cristalográficos y datos geoquímicos

La correlación de estas series no sólo debe hacerse considerando la mineralogía, sino teniendo en cuenta además diversos parámetros cristalográficos y cristaloquímicos que pueden indicar condiciones de formación y alteración experimentada durante el transporte y sedimentación de los minerales. Entre ellos podemos citar la cristalinidad, el índice b , y el politipo.

Para la illita, los valores de cristalinidad medidos oscilan entre 0.34 y $0.56^\circ 2\Theta$. Los valores más bajos de este índice coinciden con las series que contienen cristobalita (Fardes y Valdeinfierno), lo que corroboraría la idea de una diagenesis menor para éstas.

El eje b varía entre 8.995 y 9.002 Å, pequeñas diferencias que señalan una composición semejante para las illitas de las cuatro

series.

Respecto a los politipos, se ha precisado los tipos presentes siguiendo las reflexiones indicadas por Bailey (1980) y una proporción aproximada de ellos, ya que no se ha podido determinar con exactitud esta cantidad por el método de Velde & Hower (1963) debido a la alta cuantía de esmectitas en las muestras, que con su reflexión a 2.58 Å enmascaran la correspondiente a la illita. Así, el dominante es el $2M_1$ (más del 90% del total). El politipo $1M$ ha sido encontrado en la Formación Fardes y en Valdeinfierno, y el $2M_2$ en Guadalupe, aunque en cantidades muy pequeñas.

En las esmectitas se ha medido el índice de Biscaye (1965) como indicador de la cristalinidad, y el b como índice del contenido en hierro. Para el primer caso, los valores oscilan entre 0.68 y 0.78. La cristalinidad más baja corresponde a Pinosa y a Guadalupe, hecho que podría indicar una alteración mayor de las esmectitas en su transporte desde las cenizas volcánicas submarinas.

Los valores del b se encuentran comprendidos en el pequeño intervalo 9.025 y 9.029 Å. Para estos valores, Desprairies (1983) señala que se trata de esmectitas aluminicas, con un contenido total de átomos de Fe + Mg entre 0.66 y 0.89 por unidad estructural.

Un último parámetro estudiado ha sido la relación de intensidades entre las reflexiones (100) y (101) del cuarzo, para poder determinar en lo posible el origen, siguiendo el trabajo de Eslinger et al. (1973). Se obtienen valores semejantes para Guadalupe y Pinosa (0.235 y 0.226, respectivamente) que son valores medios para cuarzos de grano fino en sedimentos oceánicos; valores de 0.30 para la Formación Fardes, semejantes a los que los autores anteriormente citados asignan a cuarzos oceánicos y de origen volcánico, y de 0.60 para Valdeinfierno, aunque este valor anormalmente alto se debe a la reflexión a 4.26 Å, atribuida a la tridimita desordenada que forma parte de la estructura de la cristobalita de baja t^2 .

Por otra parte, se ha analizado el contenido de algunos elementos mayoritarios y minoritarios, como último criterio de correlación entre las series que se han analizado en este trabajo. Aunque actualmente se está estudiando la composición química detallada de cada una de las fases que se han determinado, se puede indicar que los valores obtenidos para cada uno de los

elementos considerados son semejantes en las cuatro series. Los contenidos en V, Co, Cr y Ni, elementos de afinidad básica, que se asocian a las esmectitas y a la materia orgánica, hace pensar en una roca de tipo basáltico como roca madre de las esmectitas. Recientes estu-

dios de Sebastian et al. (1984) y de López-Aguayo et al. (1984) sobre la geoquímica de los elementos minoritarios y de los denominados "poco móviles" señalan los basaltos intra-placa como este tipo de roca. Datos sobre algunos elementos se ofrecen en la tabla I, que recoge

TABLA I

<u>CARACTERISTICAS</u>	<u>F. FARDES</u>	<u>GUADALUPE</u>	<u>PINOSA</u>	<u>VALDEINF.</u>
Litología	Arcillas verdes y negras. Turbiditas calcáreas.	Arcillas y margas arcillosas oscuras. Pocas turbiditas	Arcillas oscuras. Pocas turbiditas.	Arcillas verdes y margas. Turbiditas calcáreas.
Mineralogía				
- Cuarzo	20 *	17	17	22 *
- Calcita	3	8	13	17
- Esmectitas	73	57	59	59
- Ilita	25	32	34	40
- Minoritarios	K+Ch	K(Ch)	K	K
- Accesorios	N, Y	N, Y	N, Y	Y
Parámetros cristalográficos				
Ilita: b_0 (Å)	8.995	8.997	9.000	9.002
Cristalinidad	0.44 2θ	0.34 2θ	0.36 2θ	0.56 2θ
Politipo	90% 2M ₁ 10% 1M	90% 2M ₁ 10% 2M ₂	2M ₁	90% 2M ₁ 10% 1M
Esmectita: b_0 (Å)	9.025	9.028	9.025	9.029
I. Biscaye	0.78	0.73	0.68	0.78
Cuarzo: R (100) / (101)	0.30	0.235	0.226	0.61
Datos geoquímicos				
Fe ₂ O ₃ (%)	5.07	5.44	5.98	5.64
MgO (%)	2.22	1.77	1.80	2.19
V (ppm)	65	104	95	64
Co (ppm)	56	71	70	61
Cr (ppm)	90	85	97	89
Ni (ppm)	235	239	202	207

* En estos valores se incluye la cristobalita.

K= caolinita; Ch= clorita; N= natrojarosita; Y= yeso.

todas las características y parámetros comentados hasta ahora.

Conclusión

De la observación detallada de todos los datos ofrecidos en la tabla I se puede llegar a la conclusión que, cuanto menos, estas series se depositaron en situaciones y condiciones parecidas. Esto confirmaría la idea de que la Formación Fardes, en los términos en que originariamente fue definida por Comas (1978) no se limita al tercio central de la Cordillera, sino que las condiciones en que se depositó ("surcos col-

gados" en un margen continental en extensión, con circulación restringida de agua y probable existencia de rocas volcánicas básicas en las proximidades) se extendieron a otros ámbitos de las Zonas Externas Béticas.

Agradecimientos

Quiero mostrar mi gratitud a la Prof. Dra. M^o Carmen Comas, con quien he tenido la ocasión de compartir las jornadas de campo y de discutir las ideas que en este trabajo se han expuesto, y al Prof. Dr. José Rodríguez, por los análisis químicos realizados.

REFERENCIAS

- Arthur, M. A. y Fischer, A. G. (1977). *Upper Cretaceous Paleocene magnetic stratigraphy at Gubbio, Italy, Lithostratigraphy and sedimentology*. Bull. geol. Soc. Am., 88, 367-371.
- Arthur, M. A. y Natland, J. H. (1979). *Carbonaceous sediments in the North and South Atlantic: the role of salinity in stable stratification of Early Cretaceous basins*. In Talwani, M.; Hay, W y Ryan, B. F. (eds.): *Deep Drilling Results in the Atlantic Oceans: continental margins and paleoenvironment*. Maurice Ewing Ser. 3, Am. Geophys. Union, 373-401.
- Baena, J. (1974). *Mapa y memoria explicativa de la Hoja 931 (Zarcilla de Ramos) del Mapa Geológico Nacional 1:50.000*. Plan Magna, Igme.
- Baena, J.; Torres, I.; Geel, T. y Roep, Th. B. (1977). *Mapa y memoria explicativa de la Hoja 952 (Vélez Rubio) del Mapa Geológico Nacional 1:50.000* Plan Magna. IGME.
- Bailey, S. W. (1980). *Structures of Layer Silicates*. In Brindley, G. W. y Brown, G. (eds.): *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, 1-124.
- Bernoulli, D. (1972). *North Atlantic and mediterranean mesozoic facies: a comparison*. In Hollister, C. D. et al. (eds.): *Initial Reports Deep Sea Drilling Project*, XI, 801-822.
- Biscaye, P. E. (1965). *Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic and adjacent seas and oceans*. Bull. geol. Soc. Am., 76, 803-832.
- Chamley, H. (1979). *North Atlantic clay sedimentation and paleoenvironment since the late Jurassic*. In Talwani, W.; Hay, W. y Ryan, B. F. (eds.) *Deep Drilling Results in the Atlantic Ocean: continental margins and paleoenvironment*. Maurice Ewing Ser. 3, Am Geophys. Union, 342-361.
- Chamley, H.; Debrabant, P.; Foulon, J. y Leroy, P. (1980). *Contribution de la minéralogie et de la géochimie à l'histoire des marges nord-atlantiques depuis le Jurassique supérieur (sites 105 et 367 DSDP)*. Bull. Soc. géol. France, XXII, n^o 5, 745-755.
- Chamley, H. y Robert, C. (1982). *Paleoenvironmental significance of clay deposits in Atlantic black shales*. In Schlanger, S. O. y Cita, M. B. (eds.): *Nature and origin of Cretaceous carbon-rich facies*. Academic Press, London, 101-112.
- Comas, M. C. (1978) *Sobre la Geología de los Montes Orientales. Sedimentación y evolución paleogeográfica desde el Jurásico al Mioceno inferior (Zona Subbética, Andalucía)*. Tesis, Univ. Bilbao, 323 pp.
- Comas, M. C.; Ortega Huertas, M.; López Galindo, A. y Fenoll, P. (1982). *Pelitas turbidíticas y pelitas hemipelágicas en la Formación Fardes (Albiense-Cretácico superior, Cordilleras Béticas)*. Cuader. Geol. Iber. 8, 483-498.
- Debrabant, P. y Foulon, J. (1979). *Expression géochimique des variations du paléoenvironnement depuis le Jurassique supérieur sur*

- les marges nord-atlantiques*. Ocean. Acta, 2, n.º. 4.
- De Smet, M. E. M. (1984). *Investigations of the Crevillente Fault Zone and its Role in the Tectogenesis of the Betic Cordilleras, Southern Spain*. Tesis, Vu Vitgeverij, Free University Press, 174 pp.
- Desprairies, A. (1983). *Relation entre le parametre b des smectites et leur contenu en fer et magnesium. Application a l'étude des sediments*. Clay Minerals, 18, 165-175.
- Eslinger, E. V.; Mayer, L. M.; Durst, T. C.; Hower, J. y Savin, S. (1973). *An X-ray technique for distinguishing between detrital and secondary quartz in the fine-grained fraction of sedimentary rocks*. Jour. of Sedim. Petrol., 43, 2, 540-543.
- Garcia Dueñas, V. y Comas, M. C. (1983). *Paleogeografía Mesozoica de las Zona Externas Béticas como borde de la Placa Ibérica entre el Atlántico y la Mesogea*. Act. X Cong. Nac. Sed. Menorca.
- Gelati, R.; Cascone, A. y Paggi, L. (1982). *Le unità stratigrafiche aptiano maastrichtiano delle Proalpi Bergamasche*. Riv. Ital. Palcont. 88, 1, 75-112.
- Heath, G. H. y Moberly, R. Jr. (1971). *Cherts from the western Pacific, Leg 7, Deep Sea Drilling Project*. In Winterer et al. (eds.): Initial Reports Deep Sea Drilling Project, VII, 991-1007.
- Henderson, J. H.; Jackson, M. L. y Syers, J. K. (1971). *Cristobalite authigenic origin in relation to montmorillonite and quartz origin in bentonites*. Clays and Clay Minerals, 19, 229-238.
- Herbin, J. P. y Deroo, G. (1979). *Etude sedimentologique de la matière organique dans les argiles noires cretacées de l'Atlantique Sud*. Docum. Lab. Géol. Fac. Sci. Lyon, 75, 77-87.
- Hermes, J. J. (1978). *The stratigraphy of the Subbetic and Southern Prebetic of the Vélez Rubio-Caravaca area and its bearing on transcurrent faulting in the Betic Cordilleras of Southern Spain*. Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch., 81/1, 41-72.
- Kastner, M.; Keene, J. B. y Gieskes, J. M. (1977). *Diagenesis of siliceous oozes-I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-C transformation an experimental study*. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1041-1059.
- Knauth, L. P. y Epstein, S. (1976). *Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts*. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, 1095-1108.
- López-Aguayo, F.; Sebastián, E.; Huertas, F. y Linares, J. (1984). *Mineralogy and genesis of the bentonites of the "Fardes Formation", Middle Subbetic, Province of Granada, Spain*. Mine. Petro. Acta, in press.
- López Galindo, A. (1984). *Intercalaciones arcillosas en turbiditas: hemipelagitas y pelitas turbidíticas. Interpretación en base a su mineralogía (Cretácico medio-superior, Cordilleras Béticas, Andalucía)*. Tesis Licenciatura, Univ. Granada, 122 pp.
- López Galindo, A.; Comas Minondo, M. C.; Fenoll Hach-Ali, P. y Ortega Huertas, M. (1984). *Pelagic Cretaceous black-greenish mudstones in the southern iberian paleomargin (Subbetic Zone, Betic Cordillera)*. Mine. Petro. Acta, in press.
- Pantic, N. y Gauser, A. (1977). *Palynologische Untersuchungen in Bundnerschiefern (vorlaufige Mitteilung)*. Eclo. Geol. Helv., 70, 59-81.
- Perry, Jr. E. A. (1975). *Submarine smectite genesis as an oceanic magnesium sink. Proceedings of the International Clay Conference, Applied Publishing Ltd., Wilmette, Illinois, 287-295*.
- Sebastián, E.; López-Aguayo, F.; Huertas F. y Linares, J. (1984). *Las bentonitas sedimentarias de la Formación Fardes (Subbético Medio, Provincia de Granada, España)*. Clay Minerals, 19, 645-652.
- Thierstein, H. R. (1979). *Paleoceanographic implications of organic carbon and carbonate distribution in Mesozoic deep-sea sediments*. In Talwani, M. Hay, W. y Ryan, W. B. F. (eds.): *Deep Drilling Results in the Atlantic Ocean: continental margins and paleoenvironment. Maurice Ewing Ser. 3, Am. Geophys. Union, 249-274*.
- Van der Fliert, J. R.; Hebeda, E. H.; Priem, H. N. A.; De Smet, M. E. M. y Verdurmen, E. A. Th. (1979). *Pillow lavas and basic intrusives of Early Cretaceous age in the Cantar area (prov. Murcia), Spain*. Estudios geol. 35, 605-608.
- Velde, B. y Hower, J. (1968). *Petrological significance of illite polymorphism in Paleozoic sedimentary rocks*. Am. Mineral., 48, 1239-1254.
- Von Rad, V. (1979). *SiO₂ Diagenese in tief see*

- sedimenten*. Geol. Rundschau, 68, 3, 1025-1036.
- Von Rad, V. y Rosch, H. (1972). *Mineralogy and origin of clay minerals, silica and authigenic silicates in Leg 14 sediments*. In Hayes, D. E. et al. (eds): Initial Reports Deep Sea Drilling Project, Washington, XIV, 727-751.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

“MINERALOGIA Y ESTRATIGRAFIA DE SEDIMENTOS NEOGENOS DEL CORREDOR DE LA ALPUJARRA (CORDILLERA BETICA, ESPAÑA)”

M. Ortega Huertas (1,2); F. Nieto García (1,2); J. Rodríguez Fernández (2,3) y A. C. López Garrido (2)

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

(2) Departamento de Investigaciones Geológicas del C.S.I.C. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

(3) Departamento de Estratigrafía. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada

ABSTRACT.— The Alpujarra Corridor is a narrow fringe, where Neogene materials out crop. From a geological point of view the Corridor spreads inside an Internal Zone of the Betic Cordillera.

The sediments studied at present work are: 1) “Cádiar sequence”: red colour conglomerates, sands and clays of lower Serravallian age, and micaceous silts with fauna of uppermost Serravallian-lowermost Tortonian age. 2) “Ugíjar sequence”: gypsum marls and silts of lower Tortonian age. 3) “Yátor sequence”: sampled materials are conglomerates with intercalated sands and clays. Two Units have been differentiated: the lower one dated between lower Tortonian and upper Tortonian-Messinian, and the upper one, possibly corresponding to uppermost Miocene-Pliocene.

The following mineral association was observed in the sediments studied: calcite, dolomite, quartz, potassium feldspar, clay minerals (illite, paragonite, chlorite, kaolinite, smectite and mixed-layer illite-smectite). Crystalline and crystalchemical parameters of micas and chlorites are studied by X-ray diffraction in order to know the sedimentary evolution and give data about the source area of materials. From these data and previous mineralogical studies it can be concluded that the source area of the sediments is essentially the Veleta Nappe rocks (graphite micaschists) which is the lower part of Nevado Filábride Complex. Mineralogical study has allowed to determinate the sedimentary environments of studied materials.

Key words: Neogene sediments, Mineralogy, Source area, Alpujarra Corridor, Betic Cordillera.

RESUMEN.— El corredor de la Alpujarra constituye una estrecha franja en la que afloran materiales neógenos. Desde el punto de vista geológico, dicho Corredor discurre en el seno de la Zona Bética, s. str.

Los sedimentos estudiados en este trabajo son los siguientes: 1) “Secuencia de Cádiar”: conglomerados, arenas y arcillas de color rojo de edad Serravaliense inferior; y limos micáceos con ostreoides, lamelibránquios y foraminíferos de edad Serravaliense terminal-Tortoniense basal. 2) “Secuencia de Ugíjar”, constituida por margas y limos con yeso de edad Tortoniense inferior. 3) “Secuencia de Yátor”: conglomera-dos con niveles de arenas y arcillas. Se han diferenciado dos Unidades: una cuya edad se sitúa entre el Tortoniense inferior y el Tortoniense superior-Messinense, y la más superior que podría corresponder al Mioceno terminal-Plioceno.

La asociación mineralógica es la siguiente: calcita, dolomita, cuarzo, feldespato potásico, minerales de la arcilla (ilita, paragonita, clorita, caolinita, esmectita e interestratificados ilita-esmectita). Específicamente se han estudiado los parámetros cristalquímicos y cristalográficos de micas y cloritas mediante difracción de rayos X, con objeto de conocer la evolución sedimentaria y obtener datos sobre el área fuente de dichos sedimentos.

Además, el estudio de la mineralogía ha permitido establecer el medio de depósito de las diferentes secuencias sedimentarias.

Palabras clave: Neógeno, Corredor Alpujarra, Cordillera Bética, Filosilicatos, Cristalquímica, Medio de depósito, Área fuente.

I. Entorno Geológico

El Corredor de la Alpujarra constituye una estrecha franja, en la que afloran materiales fundamentalmente neógenos, de dirección E-W, y topográficamente más deprimida que las montañas que le rodean: Sierra Nevada al N y las de Lújar, Contraviesa y Gádor al S. Por el W esta franja se extiende hasta el valle de Lecrín y por el E desemboca en la cuenca del río Andarax en la provincia de Almería.

El área objeto de este trabajo es la centro occidental que, a grandes rasgos, coincide con la terminación oriental de la provincia de Granada (Fig. 1).

Desde el punto de vista geológico, el Corredor discurre en el seno de la Zona Bética s. str.; al S aflora el Complejo Alpujárride y al N lo hacen los Complejos Alpujárride y Nevado Filábride (Fig. 1). El Complejo Maláguide sólo aparece en reducidos afloramientos, siempre muy tectonizados.

El Complejo Alpujárride está representado por micasquitos, cuarcitas, filitas, mármoles y dolomias de edad Paleozoico y Triásico; el Complejo Nevado Filábride, de edad Paleozoico y Triásico fundamentalmente, está constituido por micasquitos, cuarcitas y más escasamente mármoles.

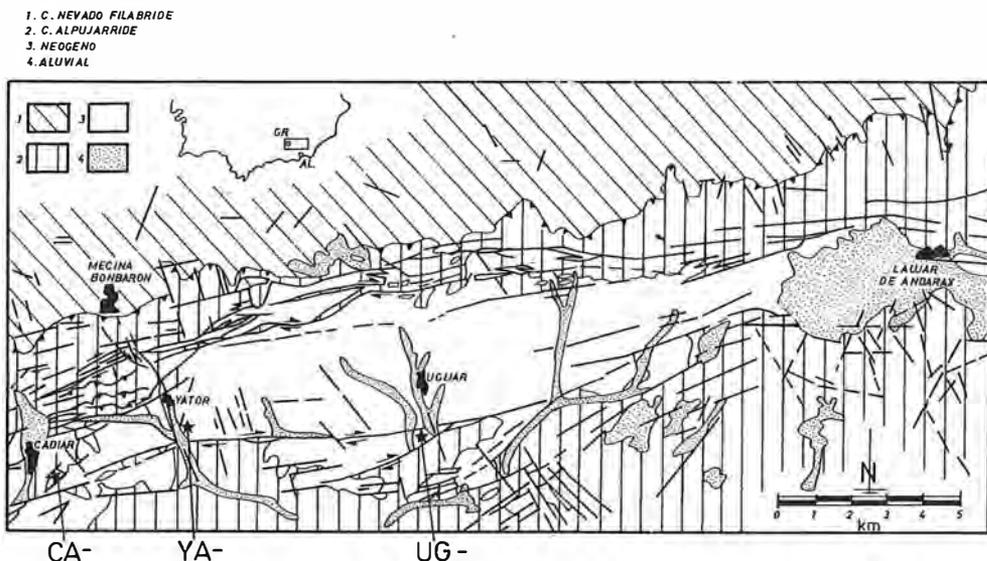


Fig. 1. Entorno geológico según esquema de Sanz de Galdeano et al. (en prensa).

CA: "Cádiar"; YA: "Yátor"; UG: "Ugíjar"; 1. Complejo Nevado Filábride; 2. Complejo Alpujárride; 3. Neógeno; 4. Aluvial

II. Encuadre tectónico y ordenamiento estratigráfico de los materiales neógenos.

El Corredor de la Alpujarra se encuentra limitado por importantes fallas de salto en dirección (strike-slips) que afectan tanto al sustrato Alpujárride y Nevado Filábride como a los materiales neógenos de relleno (Fig. 1). Estas fracturas han funcionado condicionando la cuenca de depósito, así como la sedimentación, desde el Burdigaliense hasta el Pleistoceno (Sanz de Galdeano et al., en prensa). Los materiales más antiguos afloran en el extremo

occidental y son de edad Mioceno inferior y medio (Burdigaliense y Serravaliense inferior y medio) según Estévez et al. (en prensa).

En el área muestreada en este trabajo los materiales que afloran son los siguientes (Fig. 1 y columna litológica de la Fig. 2):

1. Secuencia de Cádiar (CA)

Conglomerados, arenas y arcillas de color rojo. Afloran en los alrededores de Cádiar y en los bordes N y S. Se trata de materiales con pobre estratificación, marcada por la alternan-

cia de niveles conglomeráticos y areno-arcillosos. Los niveles arenosos presentan escasa laminación horizontal o ripples de corriente, algunos niveles gradados y huellas de bioturbación en los niveles más finos. Los cantos de los niveles conglomeráticos son de micasquitos y cuarcitas fundamentalmente, con tamaños entre 5 y 15 cm. de diámetro. La potencia es muy diferente, oscilando entre 3 y 50 m.

La edad de estos materiales así como el medio sedimentario son inciertos. Respecto de la edad, se sitúan entre sedimentos de edad Serravaliense inferior y medio, bien datados (Estévez et al., op. cit.), y el nivel de limos que se le superpone (Serravaliense terminal-Tortonense basal); así pues, puede concluirse que se depositaron con toda probabilidad en el Serravaliense superior.

Respecto al medio de depósito, las estructuras de ordenamiento interno y la bioturbación apuntan a un medio marino, posiblemente somero a juzgar por la fauna que contiene el nivel suprayacente.

Limos micáceos de color verde. Se trata de un paquete de potencia no superior a los 10 m. con fauna de ostreídos, lamelibranchios y foraminíferos planctónicos y bentónicos, que permiten datar el Serravaliense terminal-Tortonense basal como se dijo anteriormente. El contacto con la unidad de conglomerados rojos infrayacentes es gradual.

Este material constituye el techo de lo que en otros sectores se ha denominado Formación La Peza (Rodríguez Fernández, 1982).

2. Secuencia de Ugijar (UG)

Margas y limos amarillos con yeso. Este paquete reposa en clara discordancia con el sustrato bético o con los materiales neógenos anteriormente descritos.

La litología es de margas y limos calcáreos con yeso. La fauna de foraminíferos permite datar el Tortonense inferior.

Estos materiales presentan hacia el techo niveles turbidíticos entre 10 y 40 cm. de espesor, con la secuencia de Bouma bien desarrollada. Hacia los bordes de la cuenca cambian a calcarenitas bioclásticas o a conglomerados de matriz calcarenítica. En posiciones más orientales del Corredor es frecuente, dentro de este paquete de margas, la presencia de importantes canales de gravas y conglomerados con fauna

de lamelibranchios y equínidos.

3. Secuencia de Yátor (YA)

Conglomerados bien estratificados de color rojo. Estos materiales sólo afloran en el borde N del Corredor, con importantes buzamientos en las zonas próximas al sustrato que se amortiguan rápidamente hacia el centro de la cuenca. La litología es de conglomerados, arenas y arcillas. Los conglomerados son de cantos fundamentalmente alpujárrides (micasquitos, filitas, cuarcitas y dolomías). El ordenamiento interno de los estratos muestra buenos ejemplos de gradación normal e inversa. El espesor de esta unidad, según las zonas, puede superar los 300 m.

Son frecuentes las ocasiones en las que aparece una alternante coloración de los materiales gris y roja, consecuencia del mayor contenido en filitas dentro de los estratos.

Dado que esta unidad, en sectores más orientales, es transgredida por materiales marinos de edad Tortonense superior-Messiniense inferior, su edad está comprendida entre el Tortonense inferior (unidad antes descrita) y el Tortonense superior-Messiniense.

Discordante, de nuevo, sobre el sustrato o sobre las unidades descritas se encuentra la última unidad de las que aflora en este área. Se trata de *conglomerados marrones y grises*, con cantos de micasquitos, cuarcitas, etc.; el espesor es superior a los 300 m. Más hacia el centro del Corredor, la unidad aparece mejor estratificada y alternan los episodios conglomeráticos con otros arenosos y arcillosos que representan las partes medias de los abanicos aluviales.

Los materiales de esta unidad están muy bien representados en el Corredor o en áreas próximas (Depresión de Guadix, cuencas orientales de la provincia de Almería) y su edad, por correlación con estas áreas, puede corresponder al Mioceno terminal-Plioceno (Cuevas et al., 1984).

III. Mineralogía

III. 1. *Metodología.* La mineralogía de las muestras se ha estudiado por difracción de rayos X, con un equipo Philips PW-1710, en las siguientes condiciones de trabajo: radiación $\text{CuK}\alpha$, velocidad de exploración 6° y $1^\circ/\text{minuto}$. Se analizó el polvo de la muestra total y las fracciones menor de 2 micras y 2-20 micras, en

agregado orientado natural, solvatado con etilén glicol, con dimetilsulfóxido y sometido a tratamiento térmico (550°C durante 90 minutos). En el estudio mineralógico cuantitativo se han utilizado los factores reflectantes de Schultz (1964) y Barahona (1974).

Los parámetros cristalquímicos de illita, paragonita y clorita se han estudiado sobre las fracciones arcilla y limo en las siguientes condiciones experimentales:

A) Espaciado basal $d(0,0,10)$ de illita y paragonita, parámetro b_0 de illita, incremento angular illita-paragonita y espaciado basal $d(001)$ de la clorita, medido sobre las reflexiones (003), (004) y (005).

Todas ellas se han medido según el programa MAX del citado equipo de difracción, consistente en buscar el máximo de una reflexión. Las condiciones básicas son: distancia entre saltos = 0,005° (2θ), tiempo de medida en cada salto = 1 segundo, número de saltos a ambos lados del máximo = 40. Como standard interno se ha utilizado el cuarzo de la propia muestra.

B) Las relaciones de intensidades basales de la clorita se han calculado a partir de las áreas de las reflexiones (003), (004) y (005) en las condiciones siguientes: velocidad de exploración = 1°/minuto, constante de tiempo = 2, velocidad de papel = 50 mm/° (2θ) y sensibilidad

variable. El dato final corresponde a la media de cinco medidas.

Para la determinación de la *composición química* de la clorita se ha seguido la metodología propuesta por Albee (1962), Nieto et al. (1980) y Nieto y Rodríguez Gallego (1983), en tanto que se ha empleado la clasificación de la AIPEA (Bailey, 1980) para establecer el término de clorita.

C) La medida de la cristalinidad de illita, paragonita y clorita se ha realizado en agregado orientado solvatado con etilén glicol, sobre las reflexiones (004) de illita y paragonita y (003) de clorita, en las siguientes condiciones experimentales: velocidad de exploración = 1°/minuto, constante de tiempo = 2 y velocidad de papel = 50 mm/° (2θ). Los resultados se han expresado en grados de 2θ . El tamaño de cristalito se ha calculado de acuerdo con el método de Klug y Alexander (1954).

III. 2. Mineralogía de la muestra total. La mineralogía está constituida por calcita (C), cuarzo (Q), dolomita (D), feldespato potásico (FdK) y minerales laminares (ML) (caolinita, clorita, esmectitas, illita, interestratificados illita-esmectita y paragonita). En la figura 2 se indica la composición mineralógica de las secuencias estudiadas.

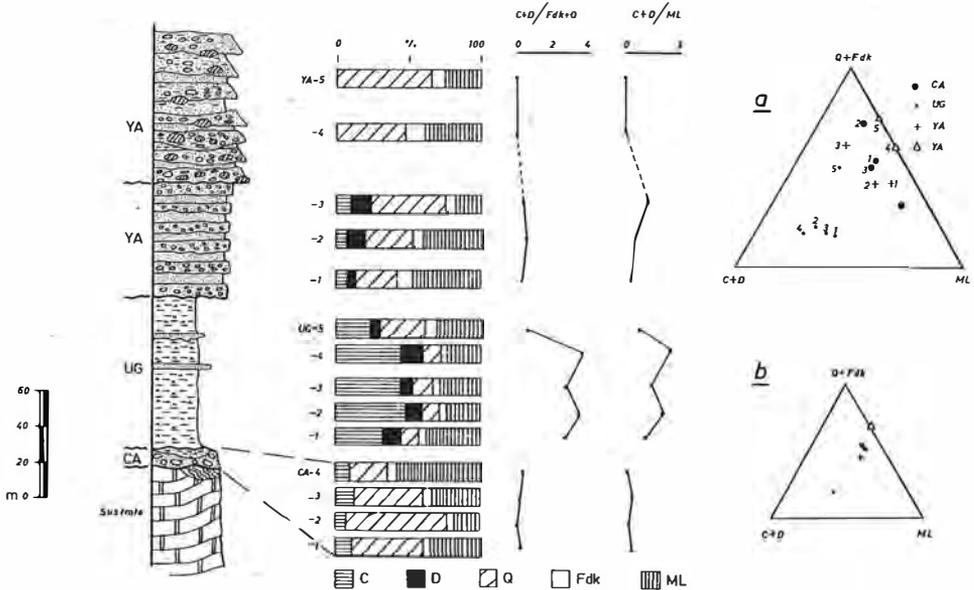


Figura 2. Mineralogía de las secuencias estudiadas. C: calcita; D: dolomita; Q: cuarzo; FdK: feldespato potásico; ML: minerales laminares.

En un comentario de la mineralogía global de las muestras ha de destacarse lo siguiente:

1. Las proporciones de calcita son muy constantes y similares entre las secuencias de "Cádiar" y "Yátor", en tanto que "Ugíjar" se caracteriza por tener mayores porcentajes con disminución de los mismos a muro y techo. Presencia sistemática de dolomita en la secuencia de "Ugíjar" y en la parte basal de "Yátor"; ausencia de este mineral en las muestras de "Cádiar" y parte superior de "Yátor".

2. Proporciones constantes de feldespato en cada secuencia, y aumento relativo de los mismos en las muestras de "Yátor". En relación con el cuarzo los mayores porcentajes y oscilaciones aparecen en las secuencias de "Cádiar" y "Yátor", en variación inversa a los carbonatos, en tanto que en "Ugíjar" el comportamiento general es uniforme.

3. Los porcentajes de minerales de la arcilla aumentan hacia el techo en la secuencia de "Cádiar", son muy uniformes en la de "Ugíjar" y presentan una tendencia decreciente hacia el techo en los dos tipos de conglomerados de la

secuencia de "Yátor".

La relación calcita+dolomita/cuarzo+feldespato, indicativa del carácter detrítico de las secuencias, oscila entre cero (parte superior del conglomerado de "Yátor") y 3,69 (secuencia de "Ugíjar"). Los valores medios en cada una de las secuencias son los siguientes: "Cádiar" = 0,22; "Ugíjar" = 3,18 y "Yátor" = 0,39 (parte basal) y cero en la parte superior. Su evolución temporal en las secuencias estudiadas (Fig. 2) es similar en los casos de "Cádiar" y "Yátor", frente a variaciones mayores en la secuencia de "Ugíjar", menos detrítica. Por otra parte, y con carácter general, la relación calcita+dolomita/minerales laminares (Fig. 2) evoluciona paralelamente a la relación calcita+dolomita/cuarzo+feldespato, muy especialmente en la secuencia de "Ugíjar". Los valores medios son: "Cádiar" = 0,29; "Ugíjar" = 1,82 y "Yátor" = 0,63 (parte basal) y cero en la parte superior.

III. 3. *Mineralogía de arcillas.* Los minerales encontrados en las fracciones menor de 2 micras y entre 2 y 20 micras son: ilita (I), para-

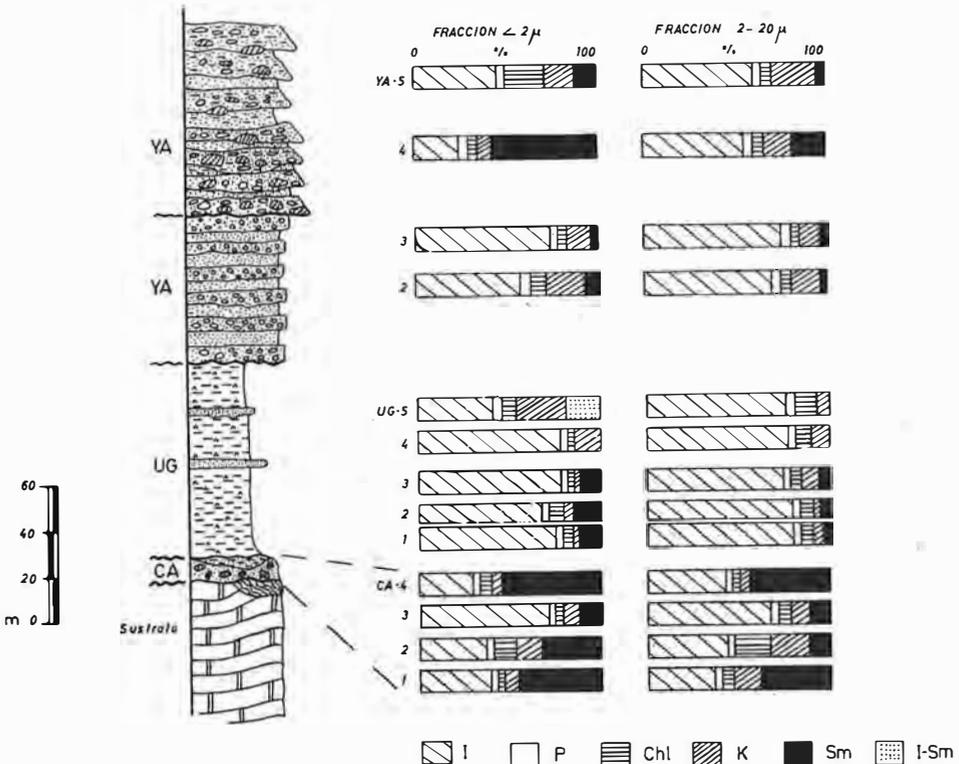


Figura 3. Mineralogía de la arcilla en las secuencias estudiadas. I: ilita; P: paragonita; Chl: clorita; K: caolinita; Sm: esmeclita; I-Sm: interestratificado ilita esmeclita.

gonita (P), clorita (Chl), caolinita (K), esmectita (Sm) e interstratificados illita-esmectita (I-Sm).

En la Fig. 3 se expresa la variación mineralógica en cada una de las secuencias estudiadas.

III. 4. Parámetros cristaloquímicos y cristalo- gráficos de los filosilicatos.

Véanse Tablas I y II.

IV. El medio de depósito y el área fuente de los sedimentos.

El análisis de la Figura 2 pone de relieve las analogías y diferencias mineralógicas generales existentes entre las secuencias estudiadas. Así,

se detecta una similitud en la composición mineralógica de "Cádiar" y "Yátor" cuyas proporciones medias son, respectivamente, las siguientes: calcita+dolomita=10%-11%, cuarzo+faldespato=53%-55%, minerales de la arcilla=37%-35%. La composición de la secuencia de "Ugíjar" es diferente, fundamentalmente por el contenido de carbonatos (49%) y de cuarzo+faldespato (22%); el porcentaje medio de minerales de la arcilla es de 31%, similar al de las otras secuencias.

En la Fig. 2 (a y b) se observa claramente que la secuencia de "Ugíjar" composicionalmente es diferente de las otras dos. Estos caracteres son aún más nítidos al representar la com-

Tabla I
Parámetros cristaloquímicos de illita y paragonita

	d(0,0,10) I		d(0,0,10) P		$\Delta 2\theta$ I-P		b Illita (2)
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	
YA-5	-	1,993	-	1,923	-	1,745	8,983
YA-4	1,995	1,994	-	1,925	-	1,745	9,002-8,986 (+)
YA-3	1,993	1,994	1,924	1,923	1,760	1,778	9,020
YA-2	1,994	1,993	1,924	1,923	1,765	1,730	9,002
\bar{x}	1,994	1,994	-	1,924	-	1,750	9,002-8,998 (+)
σ_n	0,001	0,0005	-	0,001	-	0,02	0,013-0,015
UG-5	1,992	1,993	1,925	1,926	1,665	1,715	9,014-8,993 (+)
UG-4	1,993	1,994	1,925	1,924	1,710	1,750	9,017-8,985 (+)
UG-3	-	1,992	-	1,923	-	1,735	9,005
UG-2	1,994	1,993	-	1,924	-	1,725	9,004
UG-1	1,994	1,993	-	1,924	-	1,720	8,995
\bar{x}	1,993	1,993	-	1,924	-	1,730	9,007-8,996 (+)
σ_n	0,001	0,0005	-	0,001	-	0,01	0,007-0,007
CA-4	1,993	1,992	-	-	-	-	9,003
CA-3	1,992	1,994	1,926	1,923	1,655	1,770	9,000
CA-1	1,994	1,992	-	1,923	-	1,740	8,984
\bar{x}	1,993	1,993	-	1,923	-	1,755	8,996
σ_n	0,001	0,001	-	0,000	-	0,02	0,008
\bar{x}	1,993	1,993	1,925	1,924	1,710	1,741	
σ_n	0,001	0,001	0,001	0,001	0,05	0,02	

1: fracción menor de 2 micras

2: fracción 2-20 micras

(+): se indican valores máximos y mínimos debido a la probable existencia de más de una fase de illita.

I: Illita

P: Paragonita

Tabla II
Cristalinidad -B° (20)- de ilita,
paragonita y clorita

	Iilita		Paragonita		Clorita
	(1)	(2)	(1)	(2)	(2)
YA-5	-	0,17	-	-	-
YA-4	0,30	0,19	-	0,18	-
YA-3	0,24	0,19	0,30	0,22	0,17
YA-2	0,22	0,19	0,28	0,23	0,18
\bar{x}	0,25	0,19	0,29	0,21	0,18
σ_n	0,03	0,01	0,01	0,02	0,01
UG-5	0,18	0,16	-	0,20	0,17
UG-4	0,27	0,20	-	0,24	0,18
UG-3	0,22	0,22	-	0,26	0,19
UG-2	0,24	0,24	-	0,38	0,26
UG-1	0,22	0,22	-	0,31	0,21
\bar{x}	0,23	0,21	-	0,28	0,20
σ_n	0,03	0,03	-	0,06	0,03
CA-4	0,23	0,23	-	-	-
CA-3	0,27	0,25	-	0,29	-
CA-2	0,23	-	-	-	-
CA-1	0,21	0,21	-	-	-
\bar{x}	0,24	0,23	-	-	-
σ_n	0,02	0,02	-	-	-

(1): fracción menor de 2 micras (2): fracción 2-20 micras

posición mineralógica media y la desviación standard para cada conjunto de minerales (Fig. 4).

Los márgenes de desviación standard son menores en la secuencia de "Ugíjar" sea cual sea el mineral considerado, y mayores para "Cádiar" y "Yátor", lo que supondría un diferente régimen de depósito en ambos casos, sobre todo por lo que se refiere a la cantidad y periodicidad de los aportes recibidos, más constantes en "Ugíjar" y con oscilaciones importan-

tes en las otras dos secuencias. El mayor contenido en calcita y dolomita en las muestras de "Ugíjar" está relacionado con la existencia de organismos (foraminíferos, lamelibranchios) más que con la mineralogía del área fuente (véase índice de detricidad, Fig. 2).

Estas ideas pueden precisarse al estudiar cuali- y cuantitativamente la mineralogía de arcillas. Los datos representados en la Fig. 3 confirman la homogeneidad señalada para la secuencia de "Ugíjar" y la similitud entre las secuencias de "Cádiar" y "Yátor". De hecho, las proporciones de minerales laminares son muy constantes en aquélla, en tanto que muestran variaciones significativas en estas. Nos referimos esencialmente a ilita y esmectita dado que los porcentajes del resto de los minerales son, en general, muy constantes.

Considerando los materiales de más antiguos a más modernos puede establecerse el siguiente esquema de depósito. La sedimentación detrítica (conglomerados, arenas y arcillas de color rojo) en el muro de la secuencia de "Cádiar" (CA-1) podría corresponder a un ambiente marino que evoluciona gradualmente hacia un ambiente con influencia continental (CA-3). A techo de esta secuencia (limos micáceos, CA-4) nuevamente se deja sentir influencia marina (alto contenido de esmectitas, índice de cristalinidad de Biscaye V/P=0,90), lo que corrobora las ideas de Rodríguez Fernández (1982) en el sentido de que la transgresión se inicia ya en el Tortoniense basal y no en el Tortoniense inferior como apuntaba, entre otros, Montenat (1977).

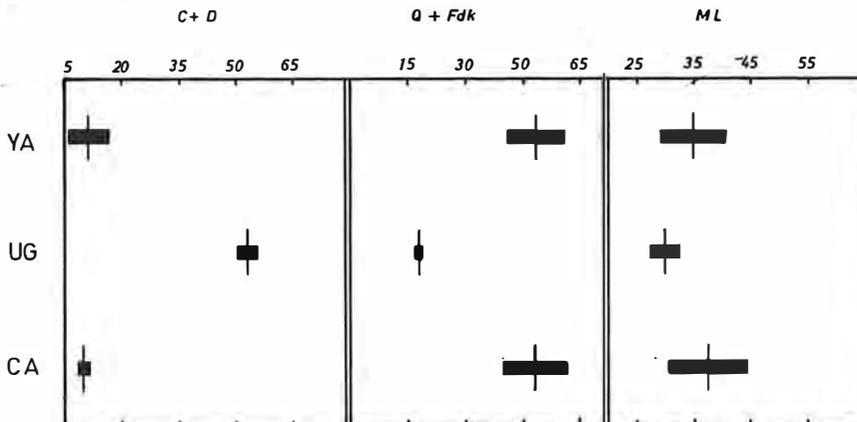


Fig. 4. Composición mineralógica media (línea vertical) de las secuencias estudiadas y desviación standard (barra horizontal)
C: calcita; D: dolomita; Q: cuarzo, Fdk: feldespato potásico; ML: minerales laminares, CA: "Cádiar"; UG: "Ugíjar"; YA: "Yátor".

La sedimentación en la secuencia de "Ugíjar" corresponde a un ambiente marino, muy uniforme, en el que no existe ninguna diferencia mineralógica significativa, a excepción de lo que supone la presencia de niveles de turbiditas, hacia el techo, que por su propio esquema genético removiliza sedimentación anterior con la consiguiente variación mineralógica (Fig. 3).

Los conglomerados de color rojo de la secuencia de "Yátor", discordante sobre el sustrato o sobre los materiales antes citados, corresponden a un depósito continental, de abanicos aluviales (aluvial fans) instalados en el borde de Sierra Nevada, tectónicamente muy activo en este tiempo. En el mismo ambiente se han depositado los conglomerados marrones y grises superiores, que pertenecen a una nueva generación de abanicos aluviales en los que pueden diferenciarse las facies apicales con bloques de hasta varios metros cúbicos emplazados por procesos gravitatorios, debris flow, fundamentalmente. En definitiva se trata de un régimen de depósito energético, de arrollada, en el que los materiales son depositados rítmicamente en diferentes avalanchas, similar al descrito por Ortega Huertas (1978) para la "Block Formation" en diversos sectores de la Depresión de Granada. Excepcionalmente aparece en la secuencia de "Yátor" algún nivel (YA-4) cuya composición mineralógica cuantitativa es sensiblemente diferente a la media; se trata de niveles de margas que no constituyen la matriz del conglomerado y que pueden, lo más probablemente, proceder de niveles inferiores de la secuencia que han sido arrastrados en el depósito del conglomerado.

El establecimiento del *área fuente* de los sedimentos estudiados en este trabajo y de los *procesos evolutivos* experimentados durante el transporte y la sedimentación, se ha realizado mediante el estudio de determinados parámetros cristalográficos y cristalquímicos de los filosilicatos. En concreto, en la Tabla III se resume el análisis comparado de las secuencias estratigráficas estudiadas y las rocas de las áreas fuentes más probables (Martín Ramos, 1977; Nieto García, 1983).

Del estudio detallado de dichos datos se desprenden las siguientes consideraciones:

1. Existe analogía entre los valores de espaciado basal de la illita de los sedimentos estudiados y de las rocas de los Complejos Nevado Filábride y Alpujárride, por lo que dicho pará-

metro aisladamente no permite establecer si ha existido una influencia mayoritaria de alguno de dichos Complejos. El espaciado basal de la paragonita restringe el área de influencia a las rocas del Complejo Nevado Filábride, al no coincidir en su totalidad con los valores correspondientes a filitas del Complejo Alpujárride.

2. De acuerdo con el incremento angular illita-paragonita, aparecen como probables áreas de influencia las constituidas por rocas del Complejo Nevado Filábride (manto del Veleta, únicamente) y las filitas del Complejo Alpujárride.

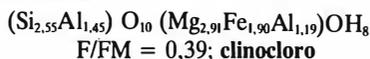
3. Los valores de b_0 de la illita corresponden, en general, a los márgenes atribuidos a las rocas del Complejo Nevado Filábride, especialmente a las del manto del Veleta. Excepcionalmente (muestra YA-3) aparecen valores asimilables a filitas alpujárrides.

4. Los espaciados basales de clorita son comparables a los de las rocas del Complejo Nevado Filábride, siendo bastante diferentes de los atribuidos a las del Complejo Alpujárride.

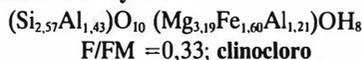
De todo lo anterior se puede establecer que el campo de coincidencia de los diversos parámetros analizados confluye en las rocas del Complejo Nevado Filábride, sobre todo en los micasquistos grafitosos del manto del Veleta, como área fuente más influyente.

El estudio de la composición química de las cloritas proporciona datos que avalan lo establecido con anterioridad. En las muestras en que ha sido posible se ha estudiado su composición, que ha resultado la siguiente:

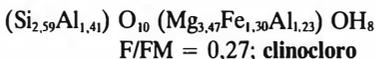
Muestra UG-1:



Muestras UG-5 y YA-2:



Muestra YA-3:



Las relaciones entre el contenido en $\text{Al}^{\text{IV+VI}}$, calculado mediante la fórmula de Albee (1962) a partir del espaciado basal, y el valor F/FM se ajustan con fidelidad a las del Complejo Nevado Filábride y, en cambio, se alejan sensiblemente de las del Complejo Alpujárride, ambas definidas por Nieto García (1983). En

Tabla III

Comparación de parámetros de illita, paragonita y clorita en rocas de los Complejos Nevado Filábride y Alpujárride y sedimentos neógenos

	d(0,0,10) I	d(0,0,10) P	Δ2θ I-P	b _o I	d(001)Chl
C. Nevado Filábride					
M.Veleta (micasquistos grafitosos)	1,990-2,000 (1,996)	1,920-1,930	1,7-1,85	8,98-9,00	14,13-14,31 (1)
M.Mulhacén (micasquistos Fd y anfibólicos, mármoles, gneises, anfíbolitas)	1,986-2,000 (1,993)	1,922-1,935	1,5-1,7	8,96-9,03	14,13-14,31 (1)
C. Alpujárride					
Filitas	1,986-2,000 (1,995)	1,925-1,930	1,68-1,80 (2) 1,63-1,78 (3)	8,97-9,01 (2) 8,993-9,027 (3)	14,10-14,15
Micasquistos	1,990-1,998 (1,995)	no existe	-----	8,96-9,01	14,08-14,12
Sedimentos estudiados en este trabajo (4)	1,992-1,994 (1,993)	1,923-1,926 (1,924)	1,72-1,78 (1,741)	8,983-9,02	14,15-14,16
I: Illita P: Paragonita Chl: Clorita (): valores medios de espaciado basal de illita (1): incluye espaciados basales medidos directamente y otros calculados a partir de datos de microsonda, mediante la ecuación de Albee (1962) (2): datos de Martín Ramos (1976) (3): datos de Nieto García (1983) (4): medidas realizadas en la fracción 2-20 micras					

efecto, para su contenido de Al^{IV+VI} = 2,64 correspondería un valor de F/FM = 0,38 ó 0,15, según la relación del Complejo Nevado Filábride o Alpujárride respectivamente.

Para la consideración de los procesos evolutivos experimentados por los minerales durante su transporte y sedimentación se han tenido en cuenta los siguientes parámetros: espaciado basal y cristalinidad de micas y clorita, contenido en hierro de la clorita y los valores de b_o de la illita (Tablas I y II, Fig. 5).

Los espaciados basales de illita, paragonita y clorita son muy constantes, sobre todo en la fracción limo. Únicamente la paragonita presenta pequeñas variaciones explicables por procesos de movilización de sodio durante el transporte, al ser esta la mica más sensible a los procesos de alteración.

Igualmente, aunque se aprecia variación en el contenido en hierro de la clorita (1,3 a 1,9 átomos, Fig. 5), dicho margen es muy exiguo si se compara con los encontrados en cloritas de metapelitas béticas (0,8-3,5 átomos) (Nieto García, 1983) e incluso en sedimentos postorogénicos de las Depresiones de Granada y Guadix-Baza (0,5-3 átomos) (Nieto García et al. 1980).

No obstante lo indicado anteriormente se aprecian variaciones notables en el índice de cristalinidad de los filosilicatos y en el parámetro b_o de la illita, diferenciándose dos zonas: una primera, que incluye las muestras de "Cádiar" y la parte basal de "Ugíjar", y una segunda que agrupa el techo de "Ugíjar" y la secuencia de "Yátor" (Fig. 5). En la primera de dichas zonas (hasta la muestra UG-3) la cristalinidad de illita

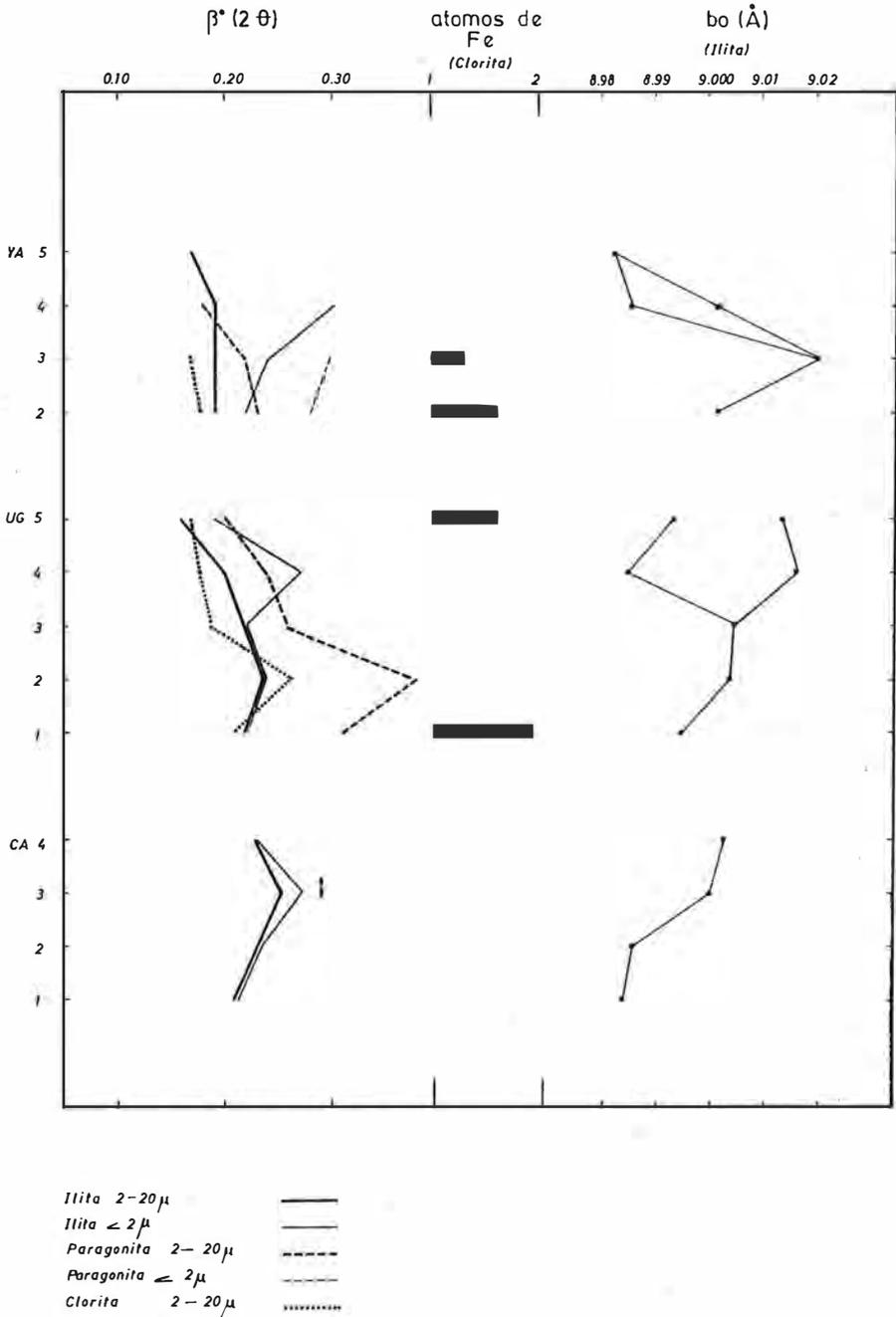


Fig. 5. Cristalinidad de ilita, paragonita y clorita; contenido en hierro de la clorita y b de la ilita. Variación de las secuencias estudiadas. CA: "Cádiar"; UG: "Ugíjar"; YA: "Yátor".

y paragonita tiende a aumentar y, sobre todo, dicha tendencia es paralela en las fracciones arcilla y limo. A partir del nivel UG-3 y hasta el final de la serie (YA-5) la fracción limo presenta valores cada vez más cristalinos (tamaños de cristalino superiores a 1000 Å) en tanto que la fracción arcilla evoluciona en sentido divergente. La cristalinidad de la clorita, medida en la fracción limo, manifiesta una tendencia creciente hacia el techo a lo largo del conjunto de sedimentos estudiados.

Este cambio de tendencia coincide, asimismo, con una modificación apreciable del parámetro b_0 de la illita. Así, mientras que en la parte basal de la serie presenta valores bien definidos para cada muestra, en la zona superior aparece una gama de valores según se aprecia en la reflexión (060) habiéndose representado, en tales casos, los valores máximo y mínimo posibles (Fig. 5).

Pues bien, la consideración conjunta de todos los hechos señalados nos hace pensar en un área fuente (indicada anteriormente) homogénea desde el punto de vista litológico con algunos aportes esporádicos de otras; en procesos de erosión y meteorización no muy intensos así como en la ausencia de fenómenos sin- o post-

sedimentarios significativos, de tal modo que sólo se han modificado algunas de las características cristalográficas y cristaloquímicas respecto de las originales presentes en las rocas del área fuente. Lo anterior ha de entenderse con carácter general para las secuencias estudiadas. No obstante, es justamente a partir del momento en que actúan los accidentes que limitan la cuenca cuando aparecen las divergencias reseñadas (cristalinidad, b_0). Este momento, iniciado con la existencia de niveles de turbiditas en el techo de la secuencia de "Ugíjar" (a partir del nivel UG-3) continúa en "Yátor" con la instalación, como ya se ha apuntado, de un régimen continental de alta energía en el que se depositan niveles de conglomerados, esencialmente. La mecánica de este tipo de depósito explicaría las diferencias antes reseñadas. Un criterio adicional a considerar sería la disminución, si bien pequeña, del contenido en hierro de las cloritas a techo de "Ugíjar" y en la secuencia de "Yátor", determinada por este tipo de depósito, de acuerdo con el esquema propuesto por Liebling y Scherp (1976, 1980) y por Nieto García y Rodríguez Gallego (1981), y descrito de forma mucho más patente en la Depresión de Granada (Ortega Huertas, 1978; Nieto García et al., 1980).

REFERENCIAS

- Albee, A. L. (1962). *Relationship between the mineral association chemical composition and physical properties of the chlorites series*. Amer. Min. 47, 851-870.
- Bailey, S. W. (1980). *Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee*. Clay Min., 15, 85-93.
- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Sec. Publ. Univ. Granada. 398 pp.
- Cuevas, F.; Martín Penela, A.; Rodríguez Fernández, J.; Sanz de Galdeano, C. et Vera, J. A. (1984). *Première datation du Turolien à la base de la Formation de Guadix (Secteur d'Abla, Almería, Espagne)*. Geobios, 17, 3, 355-361.
- Estévez, A.; González Donoso, J. M.; Linares, D.; López Garrido, A. C.; Rodríguez Fernández, J.; Sanz de Galdeano, C. y Serrano, F. (en prensa). *El neógeno del Valle de los Guájares* (Cordilleras Béticas, Granada). Mediterránea.
- Klug, H. P. and Alexander, L. E. (1954). *X-ray diffraction procedures*. J. Wiley and Sons, Inc. New York.
- Liebling, R. S. and Scherp, H. S. (1976). *Chlorite and mica as indicators of depositional environment and provenance*. Bull. Geol. Soc. Am., 87, 513-514.
- Liebling, R. S. and Scherp, H. S. (1980). *Chlorite and mica as indicators of provenance*. Clays and Clay Min., 28-3, 230-232.
- Martin Ramos, J. D. (1976). *Las micas de las Cordilleras Béticas (Zonas Internas)*. Tesis Doctoral. Univ. Granada, 244 pp.
- Montenat, C. (1977). *Les Bassins néogènes du Levant d'Alicante et de Murcia (Cordillères Bétiques orientales-Espagne)*. Doc. Lab. Géol. Fac. Sci. Lyon, 69, 345 pp.
- Nieto García, F. (1983). *Las cloritas de las Cordilleras Béticas*. Tesis Doctoral. Secret.

- Publ. Univ. Granada. 249 pp.
- Nieto Garcia, F.; Ortega Huertas, M. y Sebastián, E. (1980). *Cloritas en sedimentos post-orogénicos de las Depresiones de Granada y Guadix-Baza*. Estudio cristalquímico. Est. Geol., 36, 111-121.
- Nieto Garcia, F.; Martín Ramos, J. D.; López Aguayo, F. y Rodríguez Gallego, M. (1980). *Relación entre las intensidades de las reflexiones basales y el contenido y distribución de átomos pesados en cloritas*. Cuad. Geol. 11, 31-40.
- Nieto Garcia, F. y Rodríguez Gallego, M. (1981). *Alteración experimental de cloritas*. Acad. Ciencias Mat., Físico-Quím. y Nat. de Granada, 1, 108-124.
- Nieto Garcia, F. y Rodríguez Gallego, M. (1983). *Metodología para el estudio la clorita en rocas metamórficas*. Rendiconti Soc. Italiana di Miner. e Petrologia. 38(3), 1429-1436.
- Ortega Huertas, M. (1978). *Mineralogía de la Block Formation*. Depresión de Granada. Tesis Doctoral. Secret. Publ. Univ. Granada. 497 pp.
- Rodríguez Fernández, J. (1982). *El Mioceno del sector Central de las Cordilleras Béticas*. Tesis Doctoral. Secret. Publ. Univ. Granada. 224 pp.
- Sanz de Galdeano, C; Rodríguez Fernández, J. and López Garrido, A. C. (en prensa). *A strike-slip fault corridor within the Alpujarra Mountains* (Betic Cordilleras, Spain). Geologische Rundschau.
- Schultz, L. G. (1984). *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierce Shale*. Geol. Surv. Prof. Paper. 391-C.
- (Trabajo financiado por la CAICYT como parte del Proyecto: "El borde Mediterráneo español: evolución del orógeno bético y geodinámica de las Depresiones Neógenas del SE Peninsular"
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

LOS SUELOS DESARROLLADOS SOBRE SEDIMENTOS NEOGENOS Y CUATERNARIOS EN EL SECTOR DE BERJA (PROVINCIAS DE ALMERIA Y GRANADA)

J. Aguilar (1); A. Maraños (1); M. Ortega Huertas (2,3) y M. Simón (1)

(1) Departamento de Edafología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

(2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada.

(3) Departamento de Investigaciones Geológicas del C.S.I.C. Universidad de Granada.

ABSTRACT.— It has been studied the soils developed on Neogene and Quaternary materials at the area of Berja (Granada and Almería Provinces). The soils studied are calcaric Regosols, eutric Regosols and calcic Cambisols formed on sediments of Upper Miocene age. Eutric Regosols and chromic Luvisols formed on Plio-Quaternary conglomerates and chromic Luvisols, eutric Nitosols and calcic Cambisols developed on glacia and alluvial flats.

The soils are described macromorphologically and their analytical data are indicated. The mineralogy is constituted by calcite, dolomite, quartz, feldspar and clay minerals (illite, paragonite, chlorite, kaolinite and smectite).

The paper also contain a large discussion on the mineralogy of the soils and the source area, and we finish it with a scheme of the evolution of such soils.

Key words: Neogene Quaternary Soils, Berja (Granada Almería Provinces).

RESUMEN.— Se estudian los suelos desarrollados sobre materiales neógenos y cuaternarios en la Hoja Topográfica de Berja. Se trata de Regosoles calcáricos, Regosoles eútricos y Cambisoles cálcicos formados sobre sedimentos del Mioceno superior; Regosoles eútricos y Luvisoles crómicos sobre conglomerados Plio-cuaternarios, y Luvisoles crómicos, Nitosoles y Cambisoles cálcicos sobre glacia y terrazas aluviales.

Se describen macromorfológicamente y se indican los resultados analíticos. La mineralogía, estudiada por difracción de rayos X, está constituida por: calcita, dolomita, cuarzo, feldespato y minerales laminares (ilita, paragonita, clorita, caolinita y esmectita) en proporciones muy variables.

El trabajo contiene también una amplia discusión sobre la mineralogía y el área fuente, finalizando con una propuesta de esquema evolutivo de dichos suelos.

Palabras clave: Suelos Neogenos, Cuaternarios Berja (Provincias Granada-Almería).

I. Introducción

La zona estudiada se localiza en la Hoja de Berja (1043) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000. Comprende una ancha franja que se extiende en dirección W-E desde Cádiar hasta Fondón como puede observarse en la Figura 1, en la que se incluye la situación de los perfiles estudiados.

En dicha zona se encuentran representados los siguientes materiales originales: margas, margas arenosas, limos, areniscas y conglomerados del Mioceno superior; conglomerados del Plioceno-Cuaternario y, finalmente, los glacia y terrazas fluviales del Cuaternario.

A grandes rasgos, los suelos que se desarrollan sobre estos materiales son los siguientes:

1) Sobre los materiales del Mioceno Superior se originan *Regosoles calcáricos*, *Regosoles eútricos* y *Cambisoles cálcicos*.

2) Sobre los conglomerados del Plioceno-

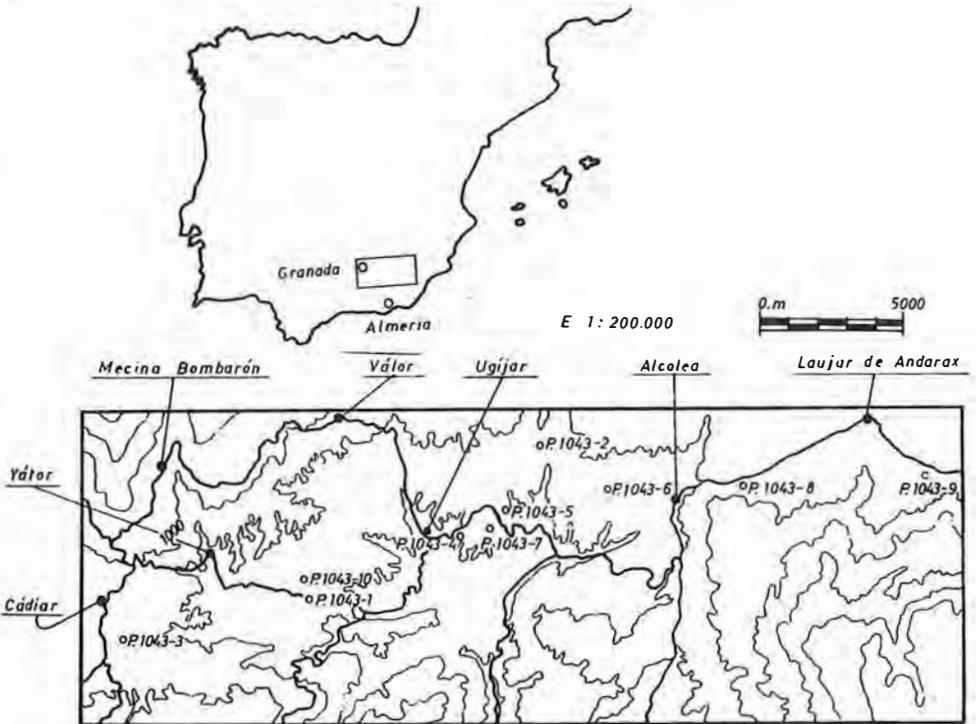


Fig. 1. Localización de los perfiles estudiados. *Regosoles calcáricos*: P-1043-2, P-1043-4, P-1043-5, P-1043-6; *Regosoles eútricos*: P-1043-3, P-1043-7; *Cambisoles calcáricos*: P-1043-1, P-1043-9; *Luvisoles crómicos*: P-1043-10; *Nitsoles eútricos*: P-1043-8.

Coordenadas U.T.M. de los perfiles:

P-1043- 1: 4912-40889 P-1043- 3: 4848-40876 P-1043- 5: 4979-40916 P-1043- 7: 4975-40912 P-1043- 9: 5122-40929
P-1043- 2: 4992-40937 P-1043- 4: 4964-40909 P-1043- 6: 5015-40924 P-1043- 8: 5069-40933 P-1043-10: 4919-40896

Cuaternario se encuentran *Regosoles eútricos* y *Luvisoles crómicos* (estos últimos no han sido estudiados dada su poca representatividad ya que, por erosión, revierten en *Regosoles eútricos*).

3) Sobre los glacis se desarrollan *Luvisoles crómicos* y *Nitsoles eútricos*, junto con *Cambisoles calcáricos* en las zonas de relleno más actuales. Finalmente, sobre las terrazas fluviales cuaternarias se originan *Cambisoles calcáricos* y *Luvisoles*.

II. Metodología

En el estudio edafológico se han empleado los siguientes métodos: análisis granulométrico según el método de la pipeta de Robinson (1922); carbono orgánico: método de Tyurin descrito por Kononova (1961); determinación de nitrógeno según el método de Bouat et Crouzet (1965); bases y capacidad de cambio: método del acetato amónico (1N a pH=7) y acetato sódico (1N a pH=8,2); pH:suspensión

tierra-agua en relación 1:1.

El estudio mineralógico se ha realizado mediante difracción de rayos X, con un equipo Philips PW-1710, en las siguientes condiciones de trabajo: radiación $\text{CuK}\alpha$, velocidad de exploración 6°/minuto. Se analizó la muestra total y la fracción menor de 2 micras de agregado orientado natural, solvatado con etilén glicol (Martín Vivaldi y MacEwan, 1951), con dimetilsulfóxido (González García y Sánchez Camazano, 1968) y sometido a tratamiento térmico (Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego, 1961). En el estudio cuantitativo se han empleado los factores reflectantes de Schultz (1964), Barahona (1974) y Ortega Huertas (1978).

III. Resultados

Las descripciones macromorfológicas resumidas y los resultados analíticos de los suelos estudiados se resumen en las Tablas I, II y III.

Tabla I
Resumen descripciones macromorfológicas

Perfil	Hor.	Prof.cm.	Color		Text.	Estruct.	Frag. Rocosos
			H	S			
P.1043-1	Ap	0-15	10YR 3/4	10YR 5/4	f	bsf	p
"	Bw	15-37	10YR 3/4	10YR 5/4	f	bsmg	p
"	C	37	2'5Y 5/4	2'5Y 7/4	fal	ag	mp
P.1043-2	Ap	0-25	7'5YR 3/4	7'5YR 5/4	fa	bsfm	f
"	(NA)		5YR 3/3	5YR 2/3	fal		
"	C	25	7'5YR 3/4	7'5YR 5/4	f	ag	a
P.1043-3	Ap	0-30	7'5YR 3/3	7'5YR 5/3	farf	mf	f
"	C	30-67	7'5YR 4/4	7'5YR 5/4	f	ag	a
P.1043-4	Ap	0-20	10YR 3/4	10YR 5/4	f	bsf	p
"	C1	20-36	10YR 3/4	10YR 5/4	farf	ag	mp
"	C2	36-52	10YR 4/4	10YR 6/4	f	ag	mp
"	2C3	52-82	10YR 4/2	10YR 6/2	far	gs	d
P.1043-5	Ap	0-20	7'5YR 4/4	7'5YR 5/4	farf	mf	f
"	2C	20-45	7'5YR 3/6	7'5YR 4/6	f	ag	mp
P.1043-6	Ap	0-15	7'5YR 3/4	7'5YR 4/4	far	bsm	f
"	C	15	7'5YR 4/4	7'5YR 6/4	f	gs	f
P.1043-7	Ap	0-15	5YR 3/4	5YR 4/4	farf	mf	a
"	C	15	2'5YR 3/4	2'5YR 4/4	faar	ag	d
P.1043-8	Ap	0-10	5YR 3/6	5YR 4/6	faar	bsm	p
"	Bt1	10-40	5YR 3/6	5YR 4/6	faar	p-bag	p
"	Bt2	40-80	5YR 3/6	5YR 4/6	faar	p-bag	p
"	Bt3	80-110	5YR 3/6	5YR 4/6	faar	p-bag	p
"	Bt4	110-140	5YR 3/6	5YR 5/6	fa	p-bag	p
P.1043-9	Ap	0-13	10YR 3/3	10YR 5/3	fa	mm	f
"	Bw	13-40	10YR 3/4	10YR 5/4	fa	bag	f
"	BC	40-80	10YR 3/4	10YR 5/4	fa	bag	a
P.1043-10	Ah	0-10	5YR 3/6	5YR 4/6	far	gg	mp
"	Bt1	10-38	2'5YR 3/6	2'5YR 4/6	aar	bag	mp
"	Bt2	38-65	2'5YR 3/6	2'5YR 4/6	aar	bag	mp

NA= nódulos arcillosos

Text.= f:franca; fa:franco-arcillosa; fal:franco-arcillo-limosa; far:franco-arenosa; farf: franco-arenosa fina ; faar: franco-arcillo-arenosa ; aar: arcillo-arenosa

Estruct.= ag:aglomerada; gs:grano suelto; mf:migajosa fina; mm:migajosa mediana; bsf:bloques subangulares finos; bsmg:bloques subangulares medianos y gruesos; bsm:bloques subangulares medianos; p:prismática ; bag:bloques angulares gruesos.

Graf.rocosos= p:pocos; mp:muy pocos; f:frecuentes; a:abundantes; d:dominantes

Tabla II
Análisis granulométrico. (% respecto a tierra fina)

Perfil	Hor.	Arena					Limo		Arc.	UNIFIED
		M.G.	G.	M.	F.	M.F.	G.	F.		
P.1043-1	Ap	6'1	6'5	5'0	10'2	9'9	10'3	25'2	26'5	66'1
"	Bw	5'0	7'3	5'0	10'6	9'6	9'8	25'0	27'7	66'5
"	C	0'1	0'2	0'2	1'1	7'2	16'2	41'8	33'1	93'0
P.1043-2	Ap	2'4	3'9	3'6	8'0	7'8	16'9	29'3	28'0	77'0
"	(NA)	1'1	1'3	1'4	3'3	3'8	10'0	32'9	46'2	90'6
"	C	7'3	10'5	8'0	11'6	8'0	18'0	22'4	14'1	57'8
P.1043-3	Ap	6,4	8'9	7'6	18'6	14'5	11'0	19'2	13'8	50'7
"	C	7'4	11'9	8'5	13'0	10'4	5'6	22'9	20'4	53'5
P.1043-4	Ap	6'3	8'7	7'4	16'3	13'1	14'0	20'7	13'6	54'0
"	C1	1'4	4'7	9'4	21'3	19'3	13'5	19'9	10'5	52'3
"	C2	2'7	3'4	3'4	11'1	18'0	17'1	28'7	15'7	73'9
"	2C3	13'2	14'1	11'0	17'0	10'2	9'8	15'2	9'4	38'8
P.1043-5	Ap	12'7	16'0	11'1	16'0	10'0	9'1	14'9	10'1	38'5
"	2C	5'5	8'3	7'7	16'1	12'5	10'3	22'1	17'5	55'2
P.1043-6	Ap	9'2	17'0	16'6	11'1	8'1	6'9	17'5	13'7	42'9
"	C	2'5	3'9	3'7	12'3	12'7	13'5	31'2	20'1	70'8
P.1043-7	Ap	7'0	12'5	10'1	20'1	13'9	5'1	13'4	17'8	42'7
"	C	7'9	11'0	7'7	13'5	9'2	5'2	15'0	30'6	54'8
P.1043-8	Ap	12'5	10'7	7'1	12'0	9'9	4'8	16'1	26'8	51'9
"	Bt1	9'6	12'1	8'8	12'0	7'6	7'3	14'4	28'2	53'1
"	Bt2	9'7	10'2	7'6	11'0	8'4	10'5	14'8	27'9	56'7
"	Bt3	3'4	7'2	6'8	10'3	11'8	12'8	18'8	28'8	65'4
"	Bt4	3'9	5'9	4'4	8'0	8'6	11'2	24'1	32'9	70'1
P.1043-9	Ap	4'8	5'9	5'0	10'5	9'8	9'4	24'7	29'9	67'8
"	Bw	5'6	5'7	4'6	9'7	9'5	9'7	23'9	31'4	69'5
"	BC	5'9	6'0	4'3	9'1	8'1	9'6	22'9	34'2	69'9
P.1043-10	Ah	10'9	11'6	9'5	19'0	11'7	6'7	13'2	17'4	42'4
"	Bt1	11'0	12'4	8'2	10'0	4'7	3'6	10'1	40'4	55'6
"	Bt2	10'8	12'1	8'2	10'7	5'3	6'6	10'5	35'9	54'2

Tabla III
Materia orgánica (%), pH, bases y capacidad de cambio (meq/100 g.)

Perfil	Hor.	C.O.	N.	C/N	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺	T	V%	pH
P.1043-1	Ap	1'02	0'095	10'7	26'0	0'5	0'2	0'2	13'7	100	7'9
"	Bw	0'89	0'099	8'9	16'7	0'4	0'3	0'2	14'4	100	7'5
"	C	0'01	-	-	22'3	0'2	0'3	0'1	10'2	100	7'9
P.1043-2	Ap	0'32	0'040	8'0	26'0	0'4	0'1	0'2	6'6	100	7'9
"	(NA)	0'25	-	-	15'1	0'9	0'1	0'1	10'3	100	8'0
"	C	0'20	-	-	33'2	1'2	0'3	0'1	5'3	100	8'1
P.1043-3	Ap	1'04	0'101	10'3	8'4	2'4	0'2	0'1	7'0	100	6'8
"	C	0'24	0'040	6'0	5'4	2'7	0'2	0'0	6'8	100	7'0
P.1043-4	Ap	0'37	0'040	9'2	22'5	0'0	0'3	0'0	7'7	100	8'1
"	C1	0'19	-	-	22'3	0'0	0'3	0'0	7'5	100	8'3
"	C2	0'22	-	-	22'3	0'0	0'3	0'0	8'3	100	8'0
"	2C3	0'21	-	-	22'8	0'0	0'2	0'0	6'0	100	8'1
P.1043-5	Ap	0'08	-	-	14'9	0'3	0'2	0'1	5'5	100	8'1
"	2C	0'13	-	-	17'7	0'4	0'2	0'1	8'4	100	8'2
P.1043-6	Ap	0'71	0'074	9'6	17'7	0'4	0'1	0'1	7'5	100	8'3
"	C	0'25	-	-	30'0	0'8	0'2	0'1	9'7	100	8'3
P.1043-7	Ap	0'93	0'090	10'3	8'6	1'8	0'2	0'1	9'1	100	8'2
"	C	0'47	-	-	10'5	2'2	0'2	0'1	11'3	100	7'7
P.1043-8	Ap	0'55	0'060	9'1	12'2	2'5	0'2	0'3	9'5	100	7'3
"	Bt1	0'27	-	-	10'0	1'1	0'1	0'2	9'2	100	7'9
"	Bt2	0'25	-	-	12'3	1'1	0'3	0'2	9'7	100	7'9
"	Bt3	0'13	-	-	9'2	0'8	0'2	0'1	9'7	100	7'9
"	Bt4	0'11	-	-	10'2	1'5	0'2	0'1	9'9	100	7'9
P.1043-9	Ap	2'60	0'220	11'8	16'9	1'8	0'2	0'7	13'9	100	7'8
"	Bw	1'04	0'113	9'2	23'8	2'7	0'3	0'2	11'1	100	7'6
"	BC	0'70	-	-	18'3	2'9	0'3	0'2	10'1	100	7'8
P.1043-10	Ah	1'72	0'153	11'2	23'7	1'5	0'2	0'8	8'9	100	8'0
"	Bt1	0'76	-	-	17'2	2'0	0'1	0'4	12'5	100	7'8
"	Bt2	0'23	-	-	11'6	1'3	0'1	0'2	12'2	100	8'1

C.O.= Carbono orgánico ; N.= Nitrógeno ; C/N= Relación Carbono-Nitrógeno
T.= Capacidad de cambio ; V= Grado de saturación

El análisis mineralógico cuali y cuantitativo, así como su variación en los diferentes horizontes, se representa en las Figuras 2, 3 y 4.

Suelos desarrollados sobre Mioceno superior
Regosoles calcáricos

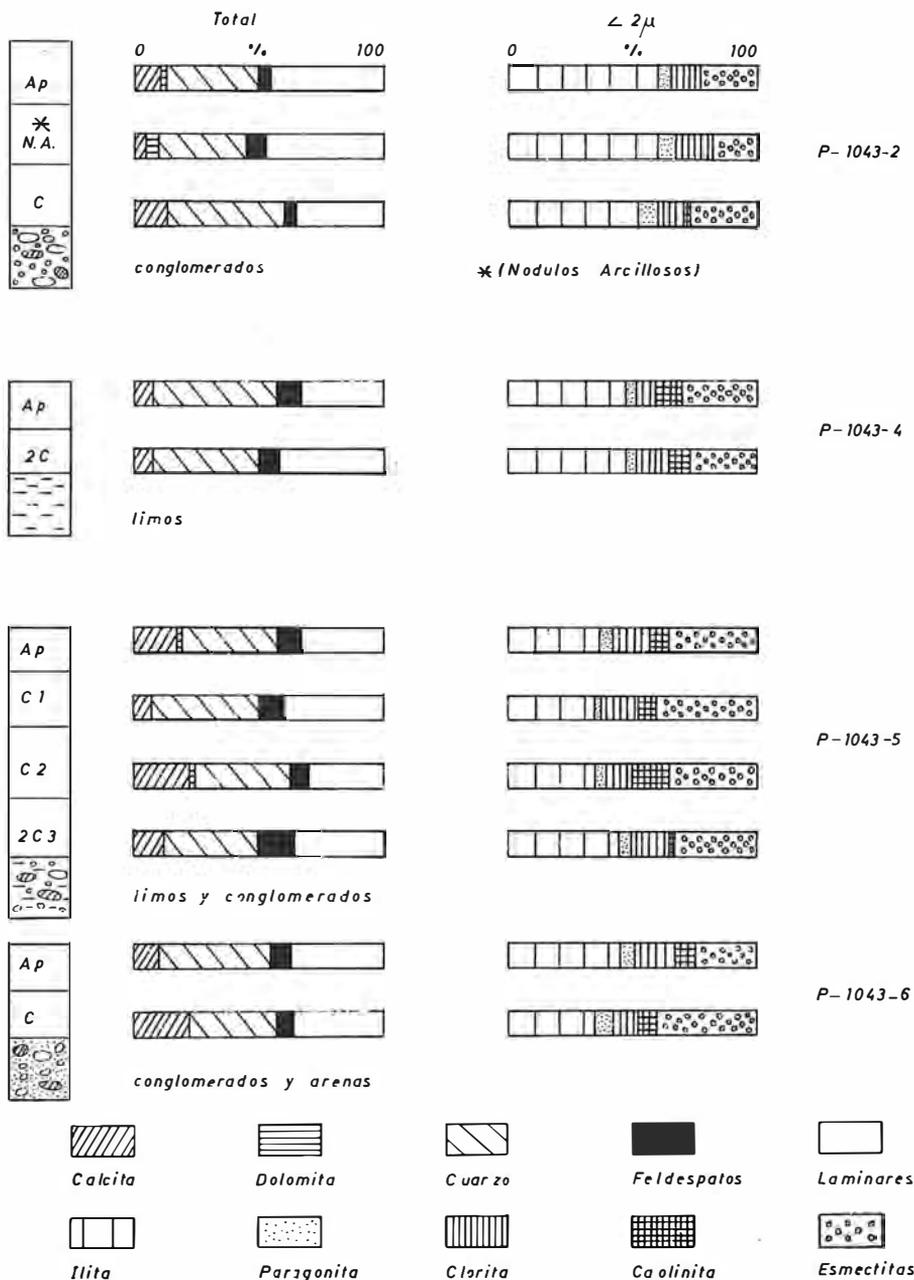
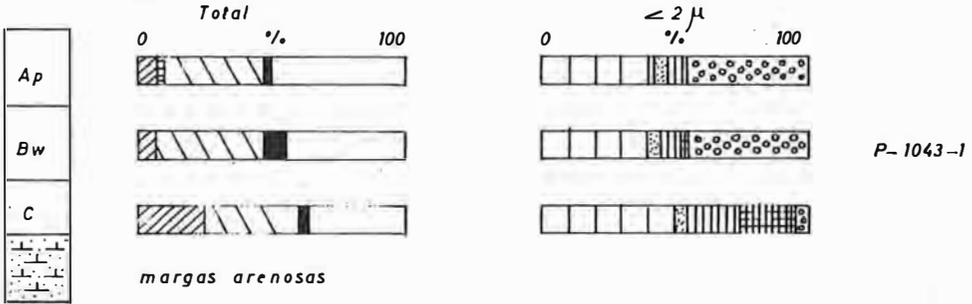


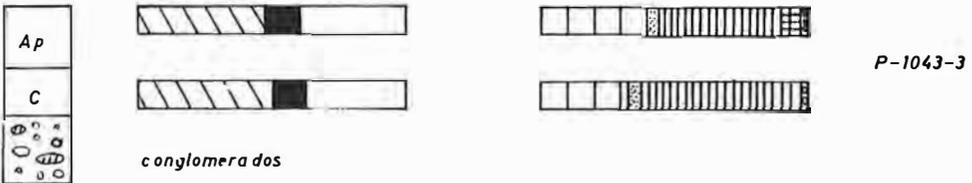
Fig. 2. Mineralogía de los Regosoles calcáricos desarrollados sobre materiales del Mioceno Superior.

Suelos desarrollados sobre Mioceno superior

Cambisol cálcico



Regosoles eútricos



Suelos desarrollados sobre Plio Cuaternario

Regosol eútrico

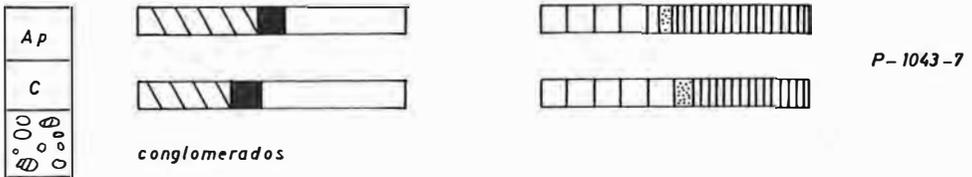
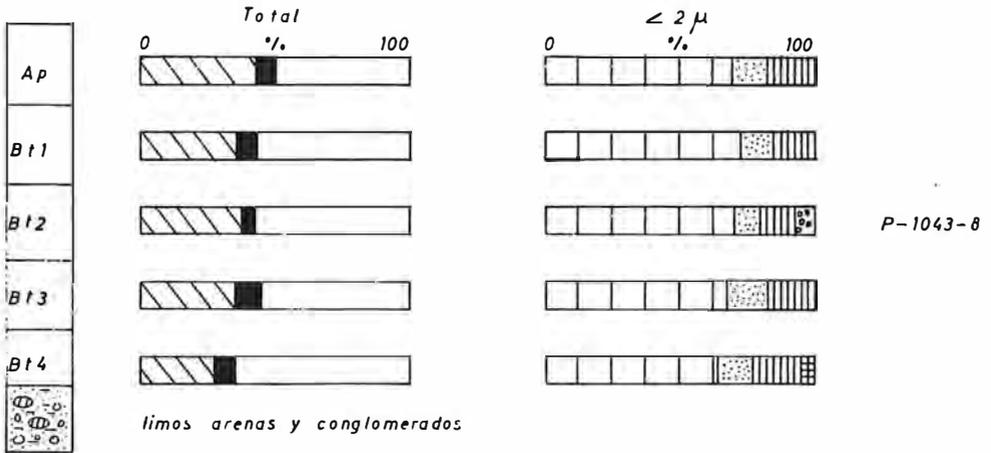


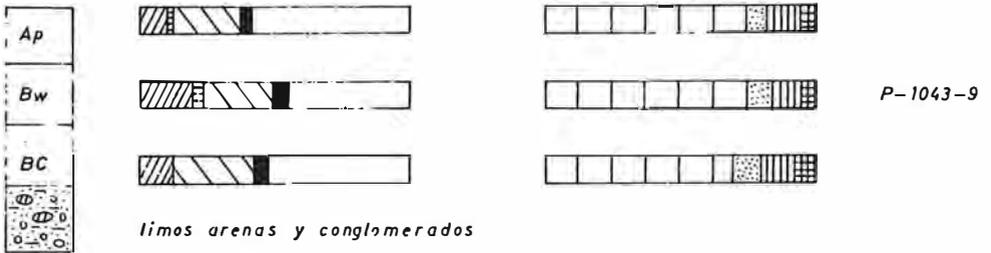
Fig. 3. Mineralogía de los Cambisoles cálcicos y Regosoles eútricos desarrollados sobre materiales del Mioceno Superior y del Plio-Cuaternario. (Clave mineralógica como en Figura 2).

Suelos desarrollados sobre Cuaternario (Glacis)

Nitosol



Cambisol cálcico



Luvisol crómico (Terrazas)

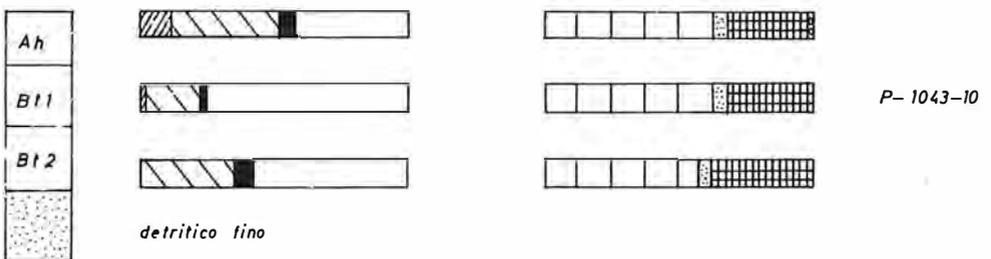


Fig. 4. Mineralogía de los suelos desarrollados sobre glacis y sobre terrazas aluviales. (Clave mineralógica como en Figura 2).

El análisis de dichos datos pone de manifiesto los siguientes hechos:

1) *Regosoles calcáricos*. Presencia sistemática de calcita en proporciones que varían desde 6% a 24%. La dolomita aparece limitada a algunos perfiles y horizontes, siempre en porcentajes no superiores al 5%. La evolución del contenido en carbonatos muestra una tendencia a su disminución hacia los horizontes más superiores, evolución muy patente en el perfil P-1043-6. Otras veces alternan horizontes más y menos ricos en carbonatos (P-1043-5) o se encuentran suelos cuyos horizontes mantienen idénticas proporciones en calcita (P-1043-4) y en calcita+dolomita (P-1043-2).

- La evolución del contenido en minerales destrícticos gruesos (cuarzo y feldespato) presenta una correlación claramente negativa respecto a los carbonatos. Los porcentajes varían entre 32 y 49 para el cuarzo y 5-15 para los feldespatos. Sin que pueda establecerse una evolución cuantitativa válida para todos los perfiles, se aprecia un incremento de sus proporciones hacia los horizontes más superficiales.

- El margen de variación de los minerales laminares es más estrecho (30-43%); excepcionalmente, la presencia del horizonte con nódulos arcillosos (N.A.) se aparta de esta norma. Las proporciones de filosilicatos son muy constantes en el perfil P-1043-6; alternan horizontes más y menos ricos en el perfil P-1043-5 y se observa una disminución o aumento hacia horizontes superficiales en los perfiles P-1043-4 y P-1043-2, respectivamente.

- La mineralogía de arcillas está constituida, en todos los horizontes y perfiles, por: illita, clorita, caolinita y esmectita. La paragonita y clorita, siempre presentes, están en proporciones constantes: 5%-8% y 8%-16%, respectivamente. La caolinita únicamente no aparece en el perfil P-1043-2; en los demás perfiles varía entre 5% y 10%. Las variaciones más significativas las presenta el par illita-esmectita con una correlación negativa cuyo coeficiente es -0,94.

En resumen, las proporciones medias de los diversos perfiles de *Regosoles calcáricos* ponen de relieve una gran homogeneidad mineralógica (Tabla IV).

2) *Cambisoles cálcicos*. Se discuten conjuntamente el desarrollado sobre margas arenosas (P-1043-1) del Mioceno superior y sobre glaciares cuaternarios (P-1043-9).

- En relación con los carbonatos ha de indicarse la presencia sistemática de calcita (7%-26% en P-1043-1; 12%-19% en P-1043-9). La dolomita está también ampliamente representada, si bien en proporciones no superiores al 5%. Es muy clara la existencia de un proceso de decarbonatación hacia horizontes más superficiales en el Cambisol desarrollado sobre margas arenosas, en tanto que los porcentajes de carbonatos son muy constantes en el desarrollado sobre glaciares.

- El contenido en cuarzo+fildespatos varía inversamente al de carbonatos, hecho muy patente en P-1043-1. Las proporciones de minerales de la arcilla incrementan hacia los horizontes superficiales en el perfil P-1043-1. Estos

Tabla IV
Composición mineralógica media de los Regosoles calcáricos

Perfil	C+D	Q	Fd	ML	I	P	Chl	K	Sm
P-1043-2	12	39	6	43	58	7	13	t	21
P-1043-4	6	44	10	40	47	5	11	11	26
P-1043-5	16	39	11	34	38	5	15	8	34
P-1034-6	16	40	7	37	40	7	14	7	32

C:calcita	D:dolomita	Q:cuarzo
Fd:feldespato	ML:filosilicatos	I:illita
P:paragonita	Chl:clorita	K:caolinita
Sm:esmectita	t:indicios	

hechos son también evidentes en P-1043-9, aunque debido a la mayor homogeneidad mineralógica no se aprecian tan claramente.

– Los minerales de la arcilla ofrecen un dato distintivo cual es la ausencia de esmectita en P-1043-9 y su presencia en P-1043-1 con aumento de sus porcentajes hacia el horizonte más superficial (Figuras 3 y 4). Paralelamente, la caolinita y clorita disminuyen hacia los horizontes más superficiales. Las proporciones de illita y paragonita son muy constantes en ambos perfiles, si bien el contenido en estos minerales es mayor en P-1043-9 (71%-76% de illita, 8%-10% de paragonita) frente al perfil P-1043-1 (40%-51% de illita y 5% de paragonita). Igual que sucedía en los Regosoles calcáricos, la correlación entre illita y esmectita es muy estrecha, con un $r=-0,96$.

3) *Regosoles eútricos*. Estos suelos, desarrollados siempre sobre conglomerados, aparecen en el Mioceno superior (P-1043-3) y en el Pliocuaternario (P-1043-7). Desde el punto de vista mineralógico se caracterizan por la ausencia de carbonatos, y una fuerte homogeneidad en el contenido de los diferentes minerales (Figura 3, Tablas IV y V). Los minerales de la arcilla mayoritarios son: illita, paragonita y clorita. Las proporciones de esmectita, siempre presente, son inferiores al 5%; la caolinita, cuando existe, no supera el 9%. El estudio de las relaciones entre grupos de minerales ha permitido establecer las siguientes correlaciones significativas: cuarzo/minerales laminares, $r=-0,99$; illita/clorita, $r=-0,90$.

4) *Luvisol crómico*. Desarrollado sobre terrazas cuaternarias presenta variaciones notables en el contenido en carbonatos con aumento hacia los horizontes más superficiales (0-12% de calcita; ausencia de dolomita) y de minerales laminares (44%-76%). Las proporciones de cuarzo+faldespato oscilan entre 25% y 44%. Los resultados de las correlaciones entre grupos de minerales son: carbonatos/minerales laminares, $r=-0,58$; cuarzo+faldespato/minerales laminares, $r=-0,94$. No es significativa la existente entre carbonatos y cuarzo+faldespato. La mineralogía de arcillas se caracteriza por la presencia, en proporciones constantes, de illita, paragonita y clorita con proporciones medias del 57%, 6% y 33% respectivamente. Las esmectitas aparecen en el horizonte A1, en cantidades inferiores al 5%.

5) *Nitosoles*. Formados sobre cuaternario (glacis) corresponden al perfil P-1043-8. La mineralogía total de los diferentes horizontes es muy homogénea, con ausencia de carbonatos e incremento del contenido en cuarzo+faldespato (35%-51%) hacia los horizontes más superficiales. Existe una estrecha dependencia entre la pareja cuarzo/filosilicatos, con un coeficiente de correlación $r=-0,95$.

En relación con los minerales de la arcilla ha de indicarse la existencia de gran homogeneidad en las proporciones relativas de illita (65%-72%), paragonita (10%-14%) y clorita (13%-18%); la caolinita está presente solamente en el horizonte Bt4 (5%) y las esmectitas, en general, como indicios excepto en Bt2 (6%).

IV. Discusión y conclusiones

El rasgo más característico de los suelos de la zona de estudio, a excepción de los desarrollados sobre el glacis y las terrazas cuaternarias, es la gran erosión a que se han visto sometidos y que ha originado un fuerte rejuvenecimiento de los mismos, de manera que casi todos ellos pertenecen a la categoría de *Regosoles*, presentando como único horizonte de diagnóstico un epipedon ócrico. No obstante, las variaciones en el material original condicionan marcadas diferencias tanto en su morfología como en sus propiedades, y un ejemplo de este hecho lo tenemos en los materiales del Mioceno superior.

Las margas y margas arenosas dan lugar a *Cambisoles calcícos* (P-1043-1) en los que el carácter más destacado es una parcial decarbonatación de los horizontes superficiales, acompañada del desarrollo de un horizonte de alteración con una estructura en bloques y un color más pardo que el de la marga situada inmediatamente debajo de él; esta marga es mucho más rica en elementos finos y en carbonatos y muestra una falta total de estructura de suelo. Estos Cambisoles son minoritarios, debido a la fuerte erosión que ha provocado la desaparición del horizonte Bw y ha hecho quedar, en la mayor parte de la zona, el material original al descubierto dando lugar a Regosoles calcáricos (P-1043-6) que siguen presentando, como carácter más destacado, una decarbonatación parcial del horizonte superficial.

Los limos se encuentran alternando con niveles de depósitos de cantos gruesos y redondeados de naturaleza metamórfica (micasquistos, cuarcitas, etc.), sueltos y acompañados de un

material más fino y carbonatado. Sobre estos materiales se desarrollan Regosoles calcáricos (P-1043-4 y P-1043-5) y en ellos los limos se muestran muy compactos, sin estructura manifiesta (aglomerada) y con evidencia de lavado de carbonatos puesto de manifiesto por la presencia de grietas rellenas de carbonato cálcico secundario y por un revestimiento pulverulento en las caras inferiores de los cantos gruesos, cuando estos se presentan a una cierta profundidad. Se presentan completamente saturados, con el calcio como catión de cambio dominante y son muy pobres en materia orgánica aunque se presenta muy bien descompuesta.

Sobre los conglomerados se desarrollan fundamentalmente Regosoles, si bien con algunas diferencias entre ellos. Así, los conglomerados rojizos del Tortoniense, perfil P-1043-2, muestran un perfil de tipo A-C pero conservando restos de masas arcillosas (N.A) de un color pardo rojizo oscuro que parecen ser restos de un antiguo horizonte argílico como lo demuestra su enriquecimiento de arcilla y la presencia de gran cantidad de *sliken-side* en su seno, que son consecuencia de antiguos *clay skin* perturbados por un proceso de terrificación. Dado que todo el perfil se encuentra carbonatado se clasifican como Regosoles calcáricos. Los conglomerados del final del Mioceno (perfil P-1043-3), si bien muestran la misma secuencia de horizontes, no presentan estas masas arcillosas y están completamente decarbonatados por lo que entran en la categoría de Regosoles eútricos, dada su saturación en bases superior al 50%. En los Regosoles calcáricos, el calcio domina totalmente en el complejo de cambio, mientras que en los Regosoles eútricos el magnesio se presenta también en cantidades muy importantes.

En los conglomerados Plio-Cuaternarios, el suelo original fue un Luvisol crómico; no obstante, los procesos erosivos rejuvenecieron intensamente este suelo y en la actualidad únicamente se conserva, en la mayor parte de la zona, el horizonte de transición entre el primitivo horizonte Bt y el conglomerado, y sobre él se ha desarrollado el suelo actual (perfil P-1043-7). Este origen viene puesto de manifiesto por la existencia, entre los cantos del horizonte C, de restos de material arcilloso, de color rojizo, con gran cantidad de superficies de presión y evidencias de iluviación. Dada la ausencia de carbonatos y la presencia de un epipedon ócrico como único horizonte de diagnóstico, se clasifican como Regosoles eútricos.

Los suelos más desarrollados —en la zona estudiada— se localizan fundamentalmente sobre el glacis del Laujar y sobre las terrazas fluviales cuaternarias de las proximidades de Ugíjar y de Rambla Seca.

En el glacis, la distribución de sus suelos parece venir marcada por su posición dentro de él; los Luvisoles crómicos dominan en las zonas más elevadas, como son las proximidades de Sierra de Gádor y el Pago del Cañaveral. En las partes bajas, aumenta el espesor del horizonte argílico, probablemente por estar sometidas a una menor erosión presentándose allí Nitosoles eútricos (P-1043-8) que se caracterizan por la presencia de un potente horizonte argílico en el que la arcilla no decrece de su cantidad máxima en más de un 20%, en una profundidad de 150 cm. a partir de la superficie. Las partes más bajas de este glacis se han visto rejuvenecidas por nuevos depósitos carbonatados que, procedentes de la Rambla de Bonaya, han enterrado al antiguo luvisol y sobre ellos actualmente se desarrollan Cambisoles calcáricos (P-1043-9), caracterizados por un perfil potente y poco diferenciado, en el que se aprecia un epipedon Ocrico en superficie seguido de un Cámico en el que la disminución de los fragmentos rocosos y la estructura ligeramente más desarrollada son las características diferenciadoras con respecto al horizonte BC subyacente.

Sobre las terrazas fluviales cuaternarias se originan Cambisoles calcáricos semejantes al perfil P-1043-9 y Luvisoles crómicos representados por el perfil P-1043-10 en el que las características fundamentales son el desarrollo de un potente horizonte argílico que en la actualidad se encuentra truncado y sobre el que se ha desarrollado el actual horizonte Ocrico; así mismo es de destacar una ligera recarbonatación secundaria de los horizontes superficiales.

Una vez analizada la evolución de los diversos tipos de suelos, conviene expresar algunas ideas sobre su variabilidad mineralógica, génesis de algunos minerales y su área fuente, en definitiva.

Como se deduce de la Figura 1, los suelos estudiados se sitúan sobre sedimentos neógenos y cuaternarios del denominado Corredor de la Alpujarra; en concreto sobre limos, margas arenosas, areniscas y conglomerados. Dichos sedimentos han sido estudiados, desde el punto de vista mineralógico, por Ortega Huertas et al. (en prensa) quienes han concluido que proceden básicamente de las rocas (micasquistos grafitosos) del Manto del Veleta (Complejo

Nevado Filábride), sin descartar pequeñas influencias correspondientes a las rocas del Complejo Alpujárride, conjuntos litológicos que –en principio– constituyen pues el área fuente de los suelos estudiados en este trabajo.

Los diversos minerales de la arcilla de estos suelos responden, conjuntamente, a un esquema genético heredado. Ello es particularmente cierto para la illita, paragonita y caolinita, la mayor parte de la clorita y pequeñas proporciones de esmectita. Un análisis detallado de la génesis de estos minerales, es un ámbito geológico similar, se hace en el trabajo de Ortega Huertas (1978). Indicaremos, sin embargo, que para la caolinita se propone un esquema de alteración de los feldespatos, vía mica, como señalan López Aguayo y Martín Vivaldi (1973).

Mención aparte es el caso de la esmectita, cuyas proporciones en los Regosoles calcáricos y en el Cambisol cálcico (P-1043-1) se deben a procesos de transformación. En este sentido, el proceso principal ha debido ser la transformación, a partir de illita, mediante pérdida de potasio y aluminio tetraédrico y ganancia de silicio y de cationes hidratados como sugieren, entre otros, Jackson et al. (1952), Mortland (1958), Scott and Smith (1967), Robert (1973), Norrish (1973). Este proceso se ve favorecido, sin duda, por el pH básico de estos suelos (Scott and Smith, 1966) y por los tamaños de partículas (fracción menor de dos micras) de acuerdo con las ideas de Mackintosh et al (1971), Reichenbach (1973) y Ross and Rich (1973a). En menor grado, podría haberse producido la transformación clorita a esmectita, proceso degradante en medio oxidante, que implica un cambio en la estructura consistente en la transformación de la capa interlamina de la clorita en un nivel de cationes (magnesio, fundamentalmente) (Bain, 1977).

La relativamente elevada proporción de clorita en los Regosoles eútricos se debe a un mecanismo genético sobrepuesto al de herencia del área fuente. En este sentido, es posible invocar un proceso agradante de transformación de esmectita a clorita, similar al descrito por Rex (1967) y Porrenga (1967b). Igualmente, no debe descartarse que en dichos suelos se hayan dado las condiciones composicionales adecuadas para una neoformación de clorita; en concreto la disponibilidad de magnesio cuyo contenido medio es el más elevado en comparación con los restantes suelos estudiados (Tabla III). Todo lo anterior no invalida la posibilidad

de variaciones litológicas concretas en el área fuente que posibiliten un enriquecimiento puntual en clorita.

En la Figura 5 se han representado las composiciones mineralógicas de los suelos estudiados. Se distinguen, de este modo, dos grupos de suelos, en función de que contengan o no carbonatos (Fig. 5a).

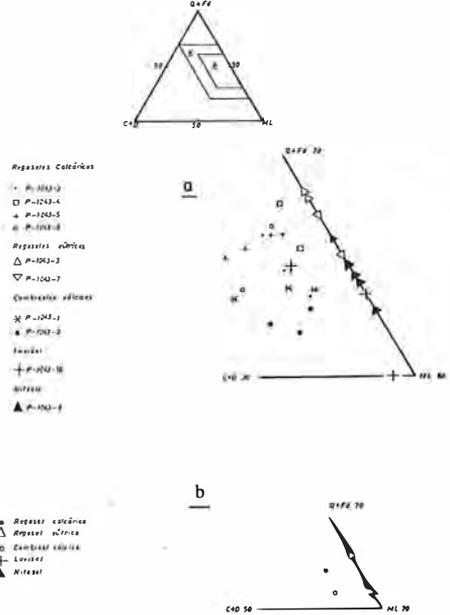


Fig. 5. Diagrama triangular que muestra la composición mineralógica global de los suelos estudiados. A: todos los horizontes; B: media de cada tipo de suelo.

Al primer conjunto pertenecen los Regosoles calcáricos, Cambisoles cálcicos y el Luvisol crómico. En cada suelo, las diferencias entre horizontes obedecen a criterios diferentes. Así, para los Regosoles calcáricos las diferencias se deben a los contenidos en filosilicatos y calcita+dolomita (P-1043-5), o en cuarzo+feldespato y filosilicatos (P-1043-4), por ejemplo. Conviene destacar que las analogías composicionales entre horizontes son mayores en los suelos sin carbonatos, especialmente estrechas en el caso del Regosol eútrico (P-1043-3). Por el contrario, la disposición de los diferentes horizontes de los Regosoles calcáricos, Cambisoles cálcicos y del Luvisol demuestra una clara heterogeneidad mineralógica desde el punto de vista cuantitativo. La composición mineralógica media de los tipos de suelos se representa en la Figura 5b. De ella se deduce que los mayores porcentajes de minerales detríticos (cuarzo+feldespato) corresponden a los Regosoles, inde-

pendientemente de que sean calcáricos o eútricos, y los menores al Luvisol crómico; muy próxima al Luvisol es la posición del Nitosol y de los Cambisoles calcáricos. El contenido medio en carbonatos, en los Regosoles calcáricos y

Cambisoles calcáricos es prácticamente igual.

Se ha realizado una representación similar con los porcentajes de minerales de la arcilla (Figura 6).

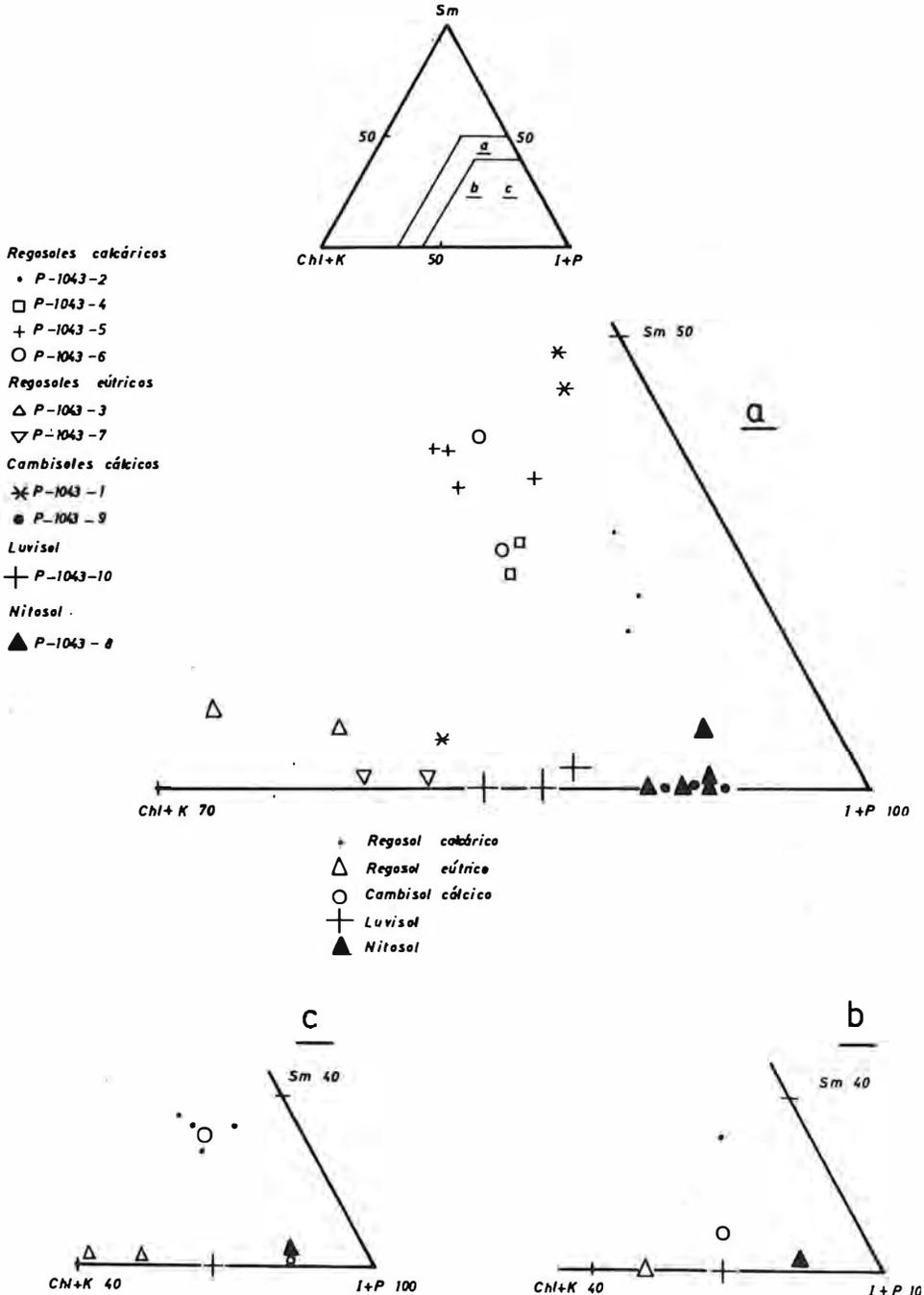


Fig. 6. Diagrama triangular que muestra la mineralogía de arcillas de los suelos estudiados.

A: todos los horizontes; B: media de cada tipo de suelo; C: representa la media de cada perfil.

En este caso los suelos estudiados se agrupan básicamente en función del contenido en esmectita. Así, se distinguen los que poseen entre 15% y 50% (Regosoles calcáricos y un Cambisol calcíco, P-1043-1, a excepción del horizonte C), de aquellos otros en los que las proporciones de esmectita no superan el 10% (Regosoles eútricos, Luvisol crómico, Nitosol y el Cambisol calcíco, P-1043-9, en los que no existe esmectita, a no ser en algún horizonte aislado). En función del contenido en illita+paragonita, un grupo (entre 70%-40%) incluiría a todos los suelos, excepto al Nitosol y al Cambisol calcíco P-1043-9. Como se desprende fácilmente de la citada figura, las proporciones de clorita+caolinita originan un grupo configurado por los Regosoles eútricos y el Luvisol crómico, y otro integrado por todos los demás.

De todo ello se puede concluir que sea cual sea el factor mineralógico considerado, la zona de confluencia se da en torno a los Regosoles calcáricos y al Cambisol calcíco P-1043-1. Este hecho es aún más claro si se estudia la Figura 6c, en la que se ha representado la mineralogía media de los diversos perfiles, y de la que se

desprende la existencia de una gran homogeneidad mineralógica entre Regosoles calcáricos y el Cambisol calcíco P-1043-1, frente a una mayor dispersión composicional en los restantes suelos.

De la disposición de los diferentes horizontes en las Figuras 5a y 6a, y de acuerdo con la hipótesis de Barahona y Linares (1970), se puede concluir que el área fuente de los materiales que han originado estos suelos es relativamente constante desde el punto de vista litológico y sobre la cual han actuado similares procesos de alteración. Las diferencias composicionales expresadas anteriormente son producto, sobre todo, de posteriores procesos de transformación de los minerales sin descartar una variación mineralógica debida a erosión y meteorización —en un momento dado— de diferentes tipos de rocas lo que ocasionaría minerales de la arcilla distintos (Neiheisel y Weaver, 1967).

Finalmente, como resumen de las notas más características de la interrelación entre los diversos tipos de suelos, se indica en la Figura 7 un esquema de sus procesos evolutivos.

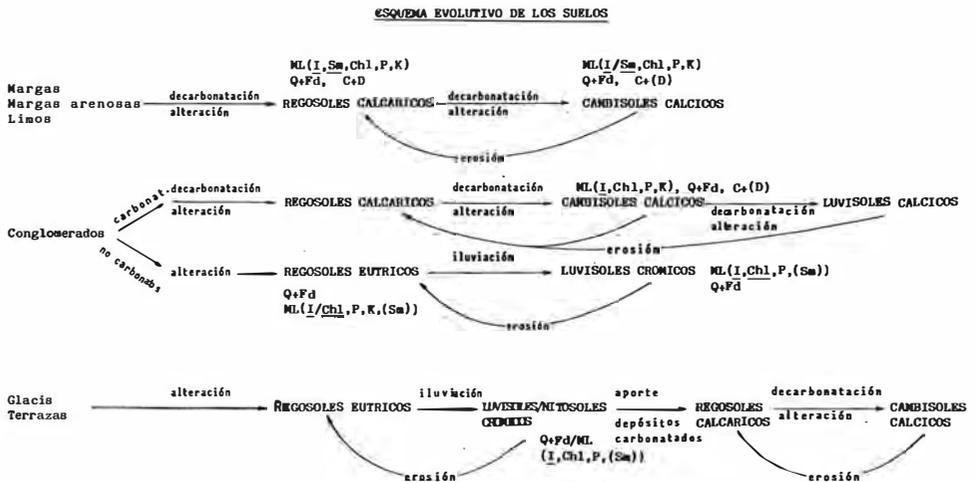


Fig. 7. Esquema evolutivo de los suelos estudiados.

C: calcita, D: dolomita, Q: cuarzo, Fd: feldespatos, ML: minerales laminares, I: illita, P: paragonita, Chl: clorita, K: caolinita, Sm: esmectitas.

(El subrayado indica mineral predominante; el doble paréntesis, mineral minoritario no siempre presente).

REFERENCIAS

- Bain, D. C. (1977). *The weathering of chloritic minerals in some Scottish soils*. J. Soil. Sci. 28, 144-164.
- Barahona, E. (1974). *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algu-*

- nos ensayos de materias primas*. Tesis Doctoral. Secret. Publ. Univ. Granada. 398 pp.
- Barahona, E. and Linares, J. (1970). *Changes in clay minerals composition in sediments from Southern Spain*. Proc. Reunión Hispa-

- no Belga de Minerales de la arcilla. 219-222.
- Bouat, A. et Crouzet (1965). *Notes techniques sur un appareil semiautomatique de dosage de l'azote et des certains composés volatils*. Ann. Agron. 16(1), 107-118.
- FAO-UNESCO (1974). *Soil Map of the World. 1:5.000.000*. Vol. 1, 59 pp.
- FAO (1977). *Guía para la descripción de perfiles de suelos*. Roma.
- González García, F. and Sánchez Camazano, M. (1968). *Differentiation of kaolinite from chlorite by treatment with dimethylsulfoxide*. Clay Min. 7, 447.
- Jackson, M. L.; Hseung, Y.; Corey, R. B.; Evans, E. J. and Vanden Heuvel, R. L. (1952). *Weathering of clay-size minerals in soils and sediments. II. Chemical weathering of layer silicates*. Soil. Sci. Soc. Am. Proc. 16, 3-6.
- Kononova, M. M. (1961). *Soil Organic Matter*. Pergamon Press. Londres, 450 pp.
- López Aguayo, F. y Martín Vivaldi, J. L. (1973). *Mineralogía de las arcillas de la facies wealdense española. II. Cuenca Norte, Levantina y Bética*. Est. Geol. XXIX, 397-412.
- Mackintosh, E. E.; Lewis, D. G. and Greenland, D. J. (1971). *Dodecylammonium-mica complexes. I. Factors affecting the exchange reaction*. Clays Clay Min. 19, 202-218.
- Martin Vivaldi, J. L. and Rodríguez Gallego, M. (1961). *Some problems in the identification of clay minerals in mixture by X-ray diffraction photographs*. Part I. Chlorite-kaolinite mixtures. Part II. Chlorite swelling, chlorite and montmorillonite. Clay Min. Bull. 4, 288-298.
- Mortland, M. M. (1958). *Kinetics of potassium release from biotite*. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 22, 503-508.
- Neiheisel, H. and Weaver, C. E. (1967). *Transport and deposition of clay minerals of southeastern United States*. J. Sedim. Petr. 37, 1084-1116.
- Norrish, K. (1973). *Factors in the weathering of mica to vermiculite*. 417-432. In: Proc. Int. Clay Conf. Madrid.
- Ortega Huertas, M. (1978). *Mineralogía de la Block-Formation. Depresión de Granada. Tesis Doctoral*. Secret. de Publ. Univ. Granada. 498 pp.
- Ortega Huertas, M.; Nieto Garcia, F.; Rodríguez Fernández, J. y López Garrido, A. C. (en prensa). *Mineralogía y estratigrafía de sedimentos neógenos del Corredor de la Alpujarra*. (Cordillera Bética, España). Boletín SEM.
- Porrenga, D. H. (1967b). *Clay mineralogy and geochemistry of recent marine sediments in tropical areas*. Thesis. Univ. of Amsterdam.
- Reichenbach, H. G. V. (1973). *Exchange equilibria of interlayers cations in different particle size fractions of biotite and phlogopite*. In: Proc. Int. Clay Conf. Madrid.
- Rex, R. W. (1967). *Authigenic silicates formed from basaltic glass by more than 60 million years contact with sea water, Sylvania Guyot, Marshall Islands*. Clays and Clay Min. 15, 195-203.
- Robert, M. (1973). *The experimental transformation of mica toward smectite; relative importance of total charge and tetrahedral charge*. Clays and Clay Min. 21, 167-174.
- Robinson, G. W. (1922). *A new method for mechanical analysis of soil and other dispersion*. J. Agr. Ac. 12, 306-321.
- Ross, G. J. and Rich, C. I. (1973a). *Effect of particle thickness on potassium exchange from phlogopite*. Clays Clay Min. 2, 77-81.
- Schultz, L. G. (1964). *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*. Geol. Surv. Prof. Paper. 391-C.
- Scott, A. D. and Smith, J. (1966). *Susceptibility of interlayer potassium in micas to exchange with sodium*. Clays and Clay Min. 14, 69-81.
- Scott, A. D. and Smith, J. (1967). *Visible changes in macro mica particles that occur with potassium depletion*. Clays and Clay Min. 15, 357-373.
- (Este trabajo forma parte del Proyecto Lucdeme: "Lucha contra la desertificación del Mediterráneo")
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

CLORITAS MAGNESIANAS EN LUTITAS DEL TRIAS MEDIO DE LA SIERRA DE ESPADAN (CORDILLERA IBERICA, CASTELLON).

J. Bastida, J.M. Amigo y M.M. Reventós.

Departamento de Geología, Facultad de Química. Universidad de Valencia.

ABSTRACT.— Shales located in an evaporite formation (Muschelkalk, Chelva facies) from Espadán Mountains of the Iberian Range (Castellón, Spain) have been studied. An illite-chlorite-kaolinite association, with illite of high crystallinity and clinocllore is recognized. It is suggested that this association could be used in the recognition of facies and cartography of evaporitic triassic formations of this area.

Key words: Magnesian chlorite, Clinocllore, "high crystallinity chlorites", shales, Muschelkalk, Chelva facies, Espadán Mountains, Iberian Range.

RESUMEN.— Se analizan lutitas localizadas en un tramo evaporítico intermedio del Muschelkalk de la Sierra de Espadán (rama aragonesa de la Cordillera Ibérica, en su zona sudoriental). La asociación de filosilicatos observada es illita-clorita-caolinita. Se presentan illitas de alta cristalinidad y clinocloro. Se sugiere que las características de estas arcillas pueden utilizarse para caracterizar formaciones o facies.

Palabras clave: Clorita magnesiana, clinocloro, "alta cristalinidad", arcillas, Muschelkalk, facies de Chelva, Sierra de Espadán, Cordillera Ibérica.

1. Introducción

En Lucas (1962) se cita la presencia de interstratificados (14_c-14_m) en el Muschelkalk medio de los Catalánides (formación descrita por Virgili, 1958). Por lo que se refiere al Trías de los Pirineos, dicho autor observa la presencia de cloritas de buena cristalinidad a lo largo de toda la sucesión litológica del Trías. En el mismo trabajo se pone de manifiesto el carácter

magnesiano de cloritas de alta cristalinidad en sucesiones litológicas del Alto Atlas (en Marruecos) y señala la presencia de minerales análogos en diversas sucesiones litológicas triásicas de Europa y de Africa.

Dicho tipo de minerales es considerado por Millot et al. (1961) y Lucas (1962) como característico de facies y de posición paleo-geográfica, representando en la cuenca triásica del Jura (Millot et al., 1967; Lucas y Ataman, 1969) facies de centro de cuenca.

Según Lucas (1962) estas cloritas (cloritas verdaderas, sic.) son características del Keuper de los Pirineos, en los Catalánides, cuando aparecen minerales a 14 \AA se trata generalmente de interstratificados (14_c-14_m) o esmectitas, estando prácticamente ausente la clorita; señala dicho autor, de pasada, la presencia de cloritas bien cristalizadas en facies calcáreo dolomíticas tipo Muschelkalk y facies arcillosas tipo Keuper del Sistema Bético, en Málaga.

Para Lucas (1974), el Trías es por excelencia la época de las transformaciones sinsedimentarias, de la corrensita y de la clorita (sic.).

De la Peña (1972) señala la presencia de clorita, minoritaria frente a montmorillonita, en el Muschelkalk de la Ibérica noroccidental.

Marfil (1970) reconoce la asociación clorita-illita-caolinita en la fracción arcillosa de lutitas de la Ibérica noroccidental; el color claro de las cloritas bien cristalizadas estudiadas al microscopio electrónico lo atribuye a una composición

rica en magnesio.

Alonso y Marfil (1970) analizan el mismo tipo de materiales por ATD, microscopía electrónica, y difracción de rayos X, determinando la presencia de clinocloro y de chamositas magnesianas.

Caballero (1975) reconoce cloritas de alta cristalinidad en la serie de Ambas, asignada al Keuper (pág. 92) y en alguna serie del Trías Subbético (págs. 108 y 215); frecuentemente, la cristalinidad de las cloritas no puede ser reconocida al ser enmascarada por interstratificados (14_c-14_v) o (14_c-14_s) (sic.).

Ruiz-Cruz et al. (1976) determinan, mediante difractogramas de agregados orientados y microscopía electrónica, cloritas de buena cristalinidad —cloritas transformadas—, en la parte superior del Trías en las series de Albaracín y Segura de los Baños.

Yebeles et al. (1972) y García-Palacios y Lucas (1977) en Trías de la Ibérica y de la zona Castellano-Manchega, reconocen la presencia de minerales a 14 \AA entre los que predominan los interstratificados 14_c-14_m .

Jeans (1977), analizando difractogramas de agregados orientados de diversas columnas del Keuper de Inglaterra señala la presencia de dos tipos de cloritas, heredadas y de neoformación (sic.).

Bastida (1980, 1982) cita la presencia de cloritas magnesianas de buena conformación cristalina así como illitas de alta cristalinidad, en lutitas del tramo evaporítico intermedio del Muschelkalk del área de Espadán. La asociación mineralógica observada en estas lutitas reflejaría la naturaleza del sedimento, y fenómenos de diagénesis temprana.

El hecho de que estas asociaciones mineralógicas pueden ser eventualmente características de tipos de facies evaporíticas dentro de un área, justifica el presente trabajo que se va a centrar en el análisis de los filosilicatos arcillosos, particularmente de las cloritas.

2. Situación geológica

En Garrido y Villena (1977) se analizan las isopacas de las facies Buntsandstein y Muschelkalk en las Cadenas Ibérica y Catalana distinguiéndose en la Ibérica un dominio occidental que presenta un Muschelkalk con un tramo carbonatado, frente a otro oriental con dos tramos carbonatados.

Virgili (1977) en una síntesis bibliográfica se refiere al Trías de la Ibérica Castellana, del borde de la Meseta, y de la Cadena Catalana, para describir la transgresión triásica sobre el Macizo Castellano.

Orti (1985) analiza la distribución estratigráfica y regional de las evaporitas triásicas, con igual referencia a la Ibérica oriental y a las Catalánides, distinguiendo dos tipos de facies evaporíticas: unas que suponen rellenos de cubetas y otras relacionadas con episodios ampliamente extensivos. Señala dicho autor la presencia de evaporitas en el Muschelkalk medio, en el alto Maestrazgo, Sierra de Albaracín y puntualmente en Valencia y Albacete.

En el presente trabajo nos vamos a referir a materiales que se sitúan en el Muschelkalk en facies Chelva (IGME, 1985) en la vertiente sur de la Sierra de Espadán (Castellón) en el extremo sudoriental de la rama aragonesa de la Cordillera Ibérica. La intercalación evaporítica existente en el Muschelkalk de esta zona ya fue reconocida por Bastida (1980), recogándose allí la sucesión litológica del Cerro El Castillo, próximo a Ayodar. Una de las lutitas estudiadas en el presente trabajo corresponde al mismo afloramiento (muestra VI), las otras corresponden a la columna levantada en la intersección del Barranco del Olmo con la carretera, al NW de Ayodar.

La localización de las muestras objeto de estudio en este trabajo es la siguiente:

Muestras	Coord. Lambert de la estación	Hoja n° 1:50.000
4-55, 4-56, 4-57, 4-58	x=880.700 y=605.900	615
VI	x=882.900 y=601.625	640

En la Fig. 1 se recoge la situación de las muestras en la columna del Barranco del Olmo, y un esquema geológico general.

3. Estudio mineralógico

3.1. Métodos de trabajo

De las muestras analizadas se han efectuado difractogramas de polvo desorientado de la muestra total tamizada a 50μ . Procedimiento de carga del portamuestras según Niskanen (1964).

Los difractogramas se han obtenido en un difractómetro Siemens D500, trabajando con radiación $\text{CuK}\alpha_1$, filtro de Ni; condiciones ruti-

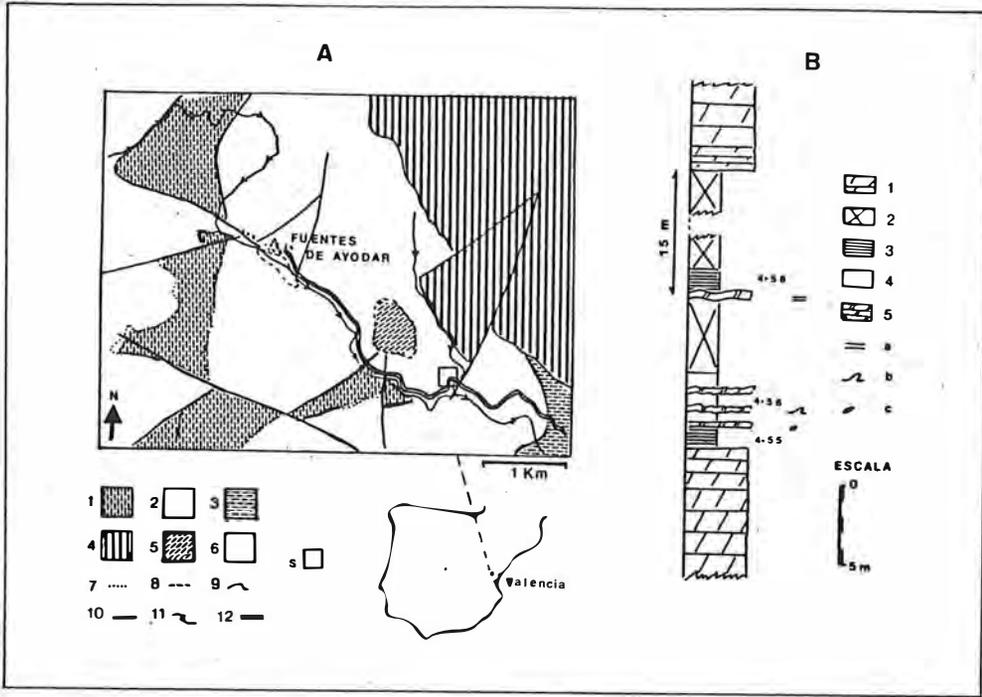


Fig. 1. Esquema geológico y columna estratigráfica.

A. 1: Buntsandstein; 2: Mushelkalk; 3: Keuper; 4: Lías; 5: Mioceno; 6: Cuaternario; 7: Contacto normal; 8: Contacto discordante; 9: Contacto mecanizado; 10: Falla; 11: Barranco; 12: Carretera; s: localización de la columna estratigráfica.
 B. 1: Calizas dolomíticas y/o dolomías; 2: Cubierto; 3: Lutitas rojas; 4: Lutitas y/o margas verdosas; 5: Carniolas; a: Laminación paralela; b: Laminación distorsionada, estructuras de colapso; c: Cantos blandos.

narias de trabajo: 40 KV, 20 mA; ventanas: 0.3°, 0.3°, 0.3°, 0.05° ó 1°, 1°, 0.05°; velocidad goniómetro: 1°/min; velocidad papel: 1 cm/min.

Para obtener difractogramas de polvo de fracción arcilla, se ha procedido del mismo modo que para la muestra total, pero registrando a $v(2\theta) = \frac{1}{2}^\circ/\text{min}$ y $v(\text{papel}) = \frac{1}{2}^\circ/\text{min}$ o $1^\circ/\text{min}$.

Las posiciones angulares se han corregido con relación a los picos teóricos de tetradecanol (ángulos bajos) y de Si (ambos utilizados como patrón interno con la fracción arcilla desorientada).

Los agregados orientados, preparados según Bastida (1980). Las condiciones experimentales utilizadas han sido las citadas anteriormente como de rutina. Las lecturas de las intensidades corresponden a área de pico según altura sobre el fondo multiplicada por anchura a media altura, y referidas al máximo valor leído (como 100).

La descripción del método usado en otras técnicas instrumentales, particularmente difrac-

ción a alta temperatura en cámara Guinier-Lenné, puede hallarse en Bastida (1980).

3.2. Caracterización general

De todas las muestras se han efectuado difractogramas de polvo de la muestra total. Los resultados se incluyen en la Tabla 1; las estimaciones semicuantitativas reflejadas en dicha tabla se basan en los poderes reflectantes recopilados por Barahona (1974).

En la Tabla 2 se recogen la lecturas de los difractogramas de agregados orientados. Las relaciones illita:clorita se basan en los poderes reflectantes señalados por Caballero (1975).

Las características fundamentales de dichos difractogramas son: 1) bajas intensidades difundidas a ángulos bajos, y 2) reflexiones netas a 14Å y 10Å , estables en A.O.Q., y en A.O.E.

En agregados tratados con hidracina monohidrato (Wada y Yamada, 1968) no se ha advertido efecto sensible.

De las características de los difractograma de agregados orientados se deduce la existencia de

Tabla 1.
Estimación semicuantitativa de la composición mineralógica de las fracciones arcilla.

Ref.	c	f	Q	F	C	D	S	H	A	M	Y	Z
VI	r	⊕	-	o	*	-	*	**
4-55	r	⊕	-	-	-	-	-
4-56	v	⊕	-	-	-	-	-	-
4-58	R	⊕	.	o	.	o	.	o	.	-	*	-

c= color ; r= rojo rosado, v= verde gris, R= rojo oscuro
f= filosilicatos, Q= cuarzo, F= feldespatos, C= calcita, D= dolomita, S= siderita, H= hematites, A= anhídrita, M= magnesita, Y= yeso, Z= zeolitas.

- = No detectado, . = < 5%, o = 5-20%, + = 20-40%, ⊕ = > 40%, * = Presente no cuantificado, o indicios.

illita de cristalinidad elevada (con cierta asimetría del pico hacia los ángulos bajos) y clorita.

Las características de los difractogramas, en lo referente a la cloritas son referibles a las de "cloritas de alta cristalinidad" señaladas por Caballero y Martín Vivaldi (1975) y a cloritas verdaderas, de Lucas (1962).

Para completar la caracterización de la asociación mineralógica, en la muestra VI, se ha utilizado el difractograma de polvo desorientado (Tabla 4), interpretándose con la información existente en Brindley y Brown (1981). Como minerales acompañantes aparecen: calcita, dolomita, hematites, goethita, siderita, anhídrita y caolinita.

La presencia de caolinita, que debe estar presente en escasa cuantía, se ha evidenciado mediante difracción de alta temperatura (en cámara Guinier-Lenné). Los espaciados correspondientes a cloritas desaparecen a 550° C, mientras que los correspondientes a cloritas desaparecen a 750° C (pudiendo su intensidad ir debilitándose antes de desaparecer totalmente). Para esta técnica se utilizó fracción arcilla descarbonatada y lavada de óxidos de hierro.

La Fig. 3 corresponde al ATD - ATG de la fracción arcilla descarbonatada; el primer máximo endotérmico se ha observado a una temperatura ligeramente inferior a la señalada para minerales analogos en Caballero y Martín Vivaldi (1975), ocurriendo al contrario con el accidente endo-exotérmico de alta temperatu-

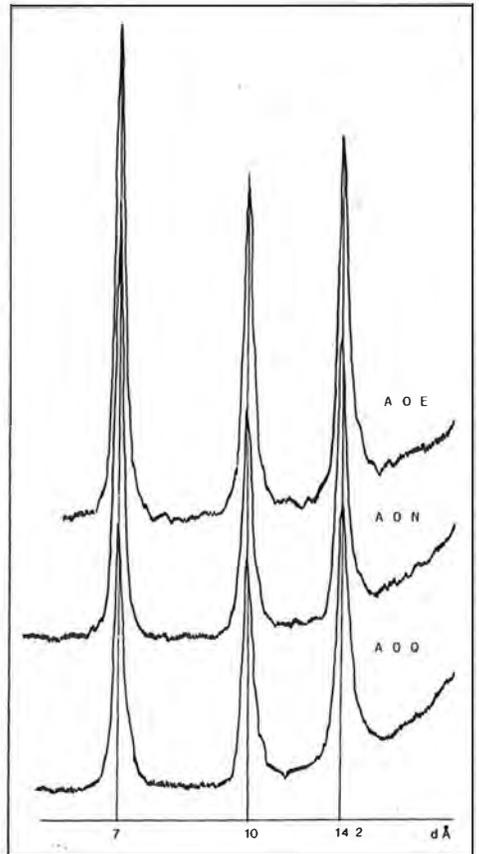


Fig. 2.- Difractogramas de agregados orientados a la muestra VI (fracción arcilla): AON, sin tratamiento; AOQ, calentado a 550°C, 2 horas; AOE, tratado con etilenglicol (por contacto, 12 horas).

Tabla 2.
Diagramas de polvo de agregados orientados.

4-55)	AON		AOE		AOQ	
	d(Å)	Ir	d(Å)	Ir	d(Å)	Ir
	14	68	14	70	14	100
	10	68	10	77	10	76
	7	100	7	100	7	79
	5	16			5	25
	4.7	64			4.7	61
	3.5	91		3.5	85	
	3.3	39		3.3	68	
I/C = 1.2/1						
4-56)	AON		AOE		AOQ	
	d(Å)	Ir	d(Å)	Ir	d(Å)	Ir
	14	100	14	>100	14	100
	10	27	10	51	10	21
	7	29	7	100	7	12
	5	15			5	12
	4.7	38			4.7	7
	3.5	42				
	3.3	24				
I/C = 0.33/1						
4-58)	AON		AOE		AOQ	
	d(Å)	Ir	d(Å)	Ir	d(Å)	Ir
	14	95	14	88	14	100
	10	90	10	82	10	96
	7	100	7	100	7	86
	5	35			5	28
	4.7	86			4.7	28
	3.5	88		3.5	90	
	3.3	83		3.3	84	
I/C = 1.2/1						
VI)	AON		AOE		AOQ	
	d(Å)	Ir	d(Å)	Ir	d(Å)	Ir
	14	82	14	92	14	>>100
	10	89	10	100	10	100
	7	100	7	96	7	30
	5	25	5	11	5	36
	4.7	66	4.7	61	4.7	6
	3.5	75	3.5	73	3.5	17
	3.3	54	3.3	57	3.3	91
I/C = 1.3/1						

AON = A.O.N. (texto) = Agregado orientado sin tratamiento
 AOQ = A.O.Q. = Agregado orientado calentado durante 2 horas a 550°C
 AOE = A.O.F. = Agregado orientado tratado con etilenglicol (12 horas en contacto con papel de filtro impregnado)

ra. Las temperaturas observadas son similares, sin embargo a las registradas en clinocloro tamaño arcilla, recopiladas en Machenzie (1970).

los espectros de cloritas magnesianas reportadas por Oinuma, (1965). La presencia de caolinita debe ser minoritaria pues apenas ocasiona un escalón en 3.690 cm⁻¹.

La Fig. 4 corresponde al espectro IR de la misma muestra descarbonatada (comparable a

En la Tabla 3 se recogen los análisis químicos de las distintas muestras y fracciones de la muestra VI.

Tabla 3.
Análisis químico de las muestras estudiadas.

Muestra	4-55	4-56	4-58	VI	VI	VI
Fracción	total	total	total	total	2-50 μ	$\leq 2 \mu$
SiO ₂	48.59	43.67	60.59	37.00	42.08	40.41
Al ₂ O ₃	14.40	15.31	12.63	16.90	16.07	20.70
Fe ₂ O ₃	5.26	5.25	3.21	7.43	8.29	11.84
CaO	5.62	7.57	4.30	7.00	5.78	0.32
MgO	9.10	10.44	6.68	12.60	9.77	11.96
Na ₂ O	0.15	0.16	0.20	0.25	0.59	0.43
K ₂ O	4.15	3.53	3.82	4.38	4.94	6.22
TiO ₂	0.52	0.61	0.54	0.40	0.0	0.0
MnO	0.03	0.03	0.03	--	--	--
PC (1000°C)	11.74	12.70	7.70	14.49	12.33	8.28
	99.56	99.54	99.70	100.45	99.85	99.96

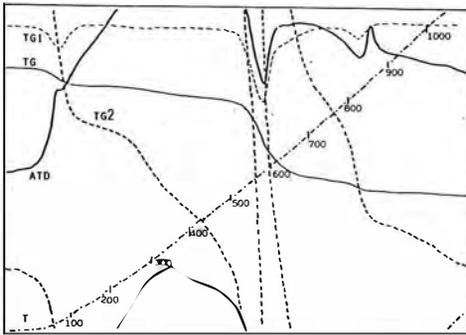


Fig. 3.- Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) simultáneos, de la muestra VI (fracción arcilla).

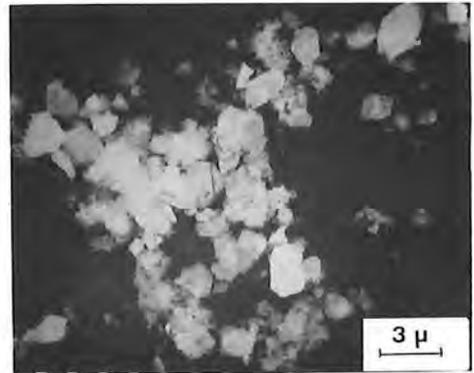


Fig. 5.- Fotografía por microscopía electrónica de transmisión de la muestra VI (fracción arcilla decarbonatada y lavada de óxidos de hierro).

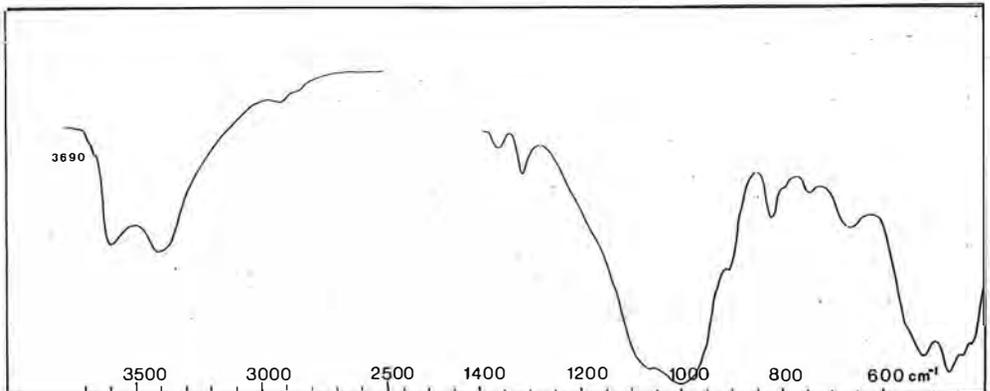


Fig. 4.- Espectro IR de la muestra VI (fracción arcilla).

Tabla 4.
Diagrama de polvo desorientado de fracción arcilla de la muestra VI
(intervalo angular $2\Theta^* = 16-73^\circ$)

$d(\text{Å})$	Ir	GM	$d(\text{Å})$	Ir	GM
4.978	8	A	2.095	5	c, C
4.728	28	c	2.056	6	I
4.595	26	c	1.998	16	I, c
4.480	31	I, c	1.967	16	I
4.307	11	I	1.879	5.5	c
4.246	11	?	1.843	9	c
4.037	7	F	1.819	5.5	c
3.966	8	Z?	1.799	4.5	c
3.905	11	I	1.782	4	K
3.814	8	F	1.772	3.4	c
3.727	10	I	1.740	11	c
3.690	10	H	1.722	4	c
3.545	100	c, I, K	1.710	5.5	c
3.497	15	A?	1.695	11	H
3.323	28	I	1.658	8	c, K
3.252	10	F	1.625	5	c
3.189	14	I	1.600	5.5	I
2.995	70	I, C	1.586	8.3	K
2.891	14	D	1.567	8.3	c, A?
2.838	15	c	1.538	15	c
2.790	9	Si	1.504	6.6	I
2.704	23	H	1.484	8.3	c, K
2.657	6	K	1.454	7	c
2.575	30	I	1.419	2.7	c
2.544	23	c	1.412	4.8	c
2.520	26	c, H, G	1.394	7	c
2.493	7	I, G	1.360	7	c
2.440	20	c	1.318	5.5	c
2.384	19	I, c	1.300	7	I
2.254	11	c, G			
2.202	10	H			
2.149	7	c			
2.125	10	I			
2.097	5	c			

* A ángulos de $2\theta < 16^\circ$, aparecen aquellas reflexiones ya registradas en los agregados orientados

GM = Grupo de minerales al que se atribuye la reflexión
 I = Illitas c = Cloritas K = Canditas
 C = Calcita D = Dolomita H = Hematites
 F = Feldspatos Si = Siderita G = Goethita
 A = Anhidrita Z = Zeolitas

Las fotografías de microscopio electrónico ponen de manifiesto la existencia de laminillas mayores (de 1 a 2μ), probablemente de illitas, pequeñas formas euhédricas rómbicas (de 0.5μ) probablemente cloritas, así como formas hexagonales más pequeñas (cloritas o canditas).

3.3. Características de los filosilicatos arcillosos

3.3.1. Cloritas

En la caracterización general, se ha señalado

la presencia de clorita. Dicho mineral ha quedado caracterizado mediante agregados orientados al ser estable al tratamiento térmico, al tratamiento con KCl, y al no modificarse su espaciado con la humedad. Finalmente por tratamiento a 700°C el espaciado no colapsa a 9.3Å (lo que la diferencia de vermiculita) como ha sido comprobado en la cámara Guinier-Lenné. Con lo cual el mineral se interpreta como clorita (Brindley, 1961; Warshaw y Roy, 1961).

El espaciado $d_{060} = 1.54\text{Å}$ pone de manifiesto

el carácter trioctaédrico de la clorita (Brindley, 1961).

En la tabla 4, se pueden reconocer con buen acuerdo todos los espaciados de una clorita IIb triclinica y también los de una clorita monoclinica (según Bailey, 1975b en Brindley, 1980).

No se puede asegurar sin embargo, la inexistencia de láminas de cloritas dioctaédricas, dada la presencia del espaciado a 1.50Å correspondiente a illitas (cuya estabilidad hasta 980°C se ha observado en cámara Guinier-Lenné).

En la introducción se han citado diversas referencias al carácter magnesiano de cloritas del Trias.

La inexistencia de interestratificados de clorita en los materiales analizados permite aprovechar las reflexiones 001 para el análisis de las intensidades difractadas, y a través de éstas la

composición química.

Se han calculado los módulos de los factores de estructura para las reflexiones 001 en difractogramas de agregados orientados utilizando la expresión $(1 + \cos^2 2\Theta) / \sin 2\Theta$, como factor de Lorentz y polarización (Brindley y Gillery, 1956).

A partir de las reflexiones 003,004 y 005 de la clorita, en el difractograma de polvo desorientado de la muestra VI, se ha obtenido $d_{001} = 14.18\text{Å}$

De $d_{001} = 14.55 - 0.29x_i$, (Brindley, 1961) se obtiene $x_i = 1.275$ (sustitución de Si por Al en la capa tetraédrica).

Para evaluar las sustituciones de Mg por átomos pesados, en las capas octaédricas, se han empleado tres procedimientos:

1) Relación $(I_{002} + I_{004})/I_{003}^*$ (Petruk 1964).

Tabla 5.
Análisis de las intensidades difractadas correspondientes a las reflexiones 001 de la clorita

Muestra d(Å)	hkl	VI		CL	
		Ir	F_{001}/cte	Ir	F_{001}/cte
14	001	82	1.922	63	1.849
7	002	100	3.332	94	3.218
4.7	003	56	3.293	94	3.991
3.5	004	75	4.595	100	4.816
2.8	005	18	3.407	31	4.471
		$\frac{I_{002}+I_{004}}{I_{003}} = 2.652$		$\frac{I_{002}+I_{004}}{I_{003}} = 2.06$	
		$\frac{I_{003}}{I_{005}} = 3.111$		$\frac{I_{003}}{I_{005}} = 3.032$	
		$\frac{I_{002}+I_{004}}{I_{003}^x} = 2.325$		$\frac{I_{002}+I_{004}}{I_{003}^x} = 1.810$	
		$F_{003}/F_{002} = 1.007$		$F_{003}/F_{002} = 1.240$	
		$F_{004}/F_{002} = 1.256$		$F_{004}/F_{002} = 1.496$	
		$F_{003}/F_{004} = 0.802$		$F_{003}/F_{004} = 0.828$	
		$F_{001}/F_{002} = 0.635$		$F_{001}/F_{002} = 0.574$	

VI : Muestra VI (fracción arcilla)

CL : Clorita analizada por LUCAS (1962)

$|F_{001}|/cte = 1/cte' \times (\text{Factor Lorentz-polarización})^{-1} \times \sqrt{I_{001}}$

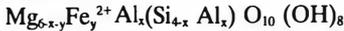
I_{001}^x : Intensidad corregida por un coeficiente relacionado con el "grado de asimetría" del pico (PETRUK, 1964). En este caso de valor igual a 0.3

2) Medida del parámetro b, según $b = 6d_{060}$ (Brindley, 1961) y empleo de las gráficas de b en función de y (sustitución en las capas octaédricas).

3) Cálculo de $|F_{001}|/|F_{002}|$ y $|F_{003}|/|F_{004}|$, y comparación con los valores recopilados en las tablas de Brindley (1961).

En la tabla 5, se han recogido los valores de F_{001}/c_{te} , para las reflexiones 001 de cloritas en agregados orientados de la muestra VI. Se han recogido también los de la muestra monomineralica analizada en Lucas (1962), interpretada correctamente (los análisis químicos lo corroboran) como clinocloro-peninina.

Efectuando una simplificación y asumiendo como fórmula tipo la del caso II de Brindley y Gillery (1956), a saber



dato que las de los casos IV y V, suponen unicamente el desglose de los coeficientes x e y, lo cual no se ha considerado en nuestro caso.

En la tabla 6, se recogen las composiciones deducidas con esta fórmula tipo y los coeficientes x_{te} e y obtenidos según los procedimientos señalados. Los valores de x_{te} e y, en los procedimientos 1, 2 y 4, conducen a la denominación de sheridanita de la antigua clasificación de Hey (1954), mientras en el procedimiento 3), y con arreglo a la misma clasificación, el término correspondiente sería ripidolita; con arreglo a

las recomendaciones de la AIPEA (Bailey, 1980) el término adecuado es clinocloro (si desestimamos la composición derivada del procedimiento 3, que por otra parte es la menos contrastada).

3.3.2. Illitas

No se pretende discutir aquí detalladamente las características del mineral illítico presente, cosa que se deja para un trabajo posterior.

En los difractogramas de agregados orientados se ha puesto de manifiesto la existencia de espaciados a 10Å aproximadamente, insensibles al tratamiento térmico y al etilenglicol.

El espaciado d_{001} deducido a partir de las medidas de d_{002} y d_{003} en el difractograma de polvo desorientado es de 9.96Å.

El espaciado d_{060} medido sobre el mismo difractograma es de 1.50Å (mediante cámara Guinier-Lenné se comprobó su pertenencia a illita, por persistir hasta 950° C), de donde el carácter dioctaédrico, a diferencia de lo observado por Yebenes et al. (1977) en illitas del Triás de Alcazar de San Juan.

El estudio detallado de los politipos presentes no se ha abordado en este trabajo. Baste decir que en el difractograma de polvo desorientado parece registrarse la presencia de los politipos 2M y 1M. El valor de la relación de

Tabla 6.
Composiciones probables de la clorita
partiendo de la fórmula
 $Mg_{6-x}Fe_yAl_x(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_8$
a partir de los tres procedimientos descritos
en el texto, y 4) considerando y=0

1) $I_{002}+I_{004}/I_{003}^x \rightarrow y = 0.22$;	$x_{te} = 1.275$
$Mg_{4.50}Fe_{0.22}Al_{1.28}(Si_{2.72}Al_{1.28})O_{10}(OH)_8$		
$Fe/Fe+Mg = 0.05$		
2) $b = 9.24 \text{ \AA} \rightarrow y = 0.5$;	$x_{te} = 1.275$
$Mg_{4.22}Fe_{0.50}Al_{1.28}(Si_{2.72}Al_{1.28})O_{10}(OH)_8$		
$Fe/Fe+Mg = 0.10$		
3) $ F_{003} / F_{002} \rightarrow y = 1.95$;	$x_{te} = 1.275$
$Mg_{2.77}Fe_{1.95}Al_{1.28}(Si_{2.72}Al_{1.28})O_{10}(OH)_8$		
$Fe/Fe+Mg = 0.41$		
4) $ F_{003} / F_{004} \rightarrow y = 0$;	$x_{te} = 1.275$
$Mg_{4.72}Al_{1.28}(Si_{2.72}Al_{1.28})O_{10}(OH)_8$		
$Fe/Fe+Mg = 0$		

intensidades de los picos a 3.74 y 2.58, sugiere un alto valor de la relación $2M/2M+1M_4$ según el criterio de Velde y Hower (1963).

Los valores del índice de Kubler (1968) medidos en 2Θ (para la radiación Cu $K\alpha_1$) y normalizados con respecto a la anchura del pico a 11.1° (2Θ) del tetradecanol, están comprendidos entre 0.3 y 0.45. A efectos comparativos, se puede indicar que Bastida, Orti e Inglés (1985) en illitas de lutitas de diversas formaciones del Keuper de Valencia observan valores comprendidos entre 0.45 y 1.7. Analizando materiales lutíticos a lo largo de la columna estratigráfica en la provincia de Castellón, Bastida (1980) observa como estos materiales presentan los valores más bajos del índice de Kubler (1968).

Los valores de I_{002}/I_{001} , en las muestras analizadas varían entre 0.24 y 0.40, lo cual según Esquevin (1969) corresponde a los dominios de composición moscovita + biotita y fengita.

3.3. Discusión.

Pueden efectuarse algunas observaciones en cuanto a la estimación de la composición de las cloritas.

La primera es que se ha considerado despreciable la influencia de la contribución de las intensidades difractadas por la caolinita presente aunque muy minoritaria. En el caso de $|F_{003}|/|F_{002}|$, determinaría valores aún mayores de la relación, con lo cual se tendrían valores algo inferiores de y , y análogamente ocurriría con la relación de intensidades utilizada en el procedimiento 1.

La segunda consiste en que los valores $|F_{004}|/|F_{002}|$, $|F_{001}|/|F_{002}|$ son sensiblemente mayores que los registrados en las tablas de Brindley (1961), no pudiéndose extraer valores interpolados de y , si bien ocurre lo mismo con la muestra monomineralica de Lucas (1962), que se ha introducido en la tabla 5.

Los datos extraíbles de las características cristaloquímicas de las illitas, se han utilizado preferentemente (Esquevin, 1969; Duyoner, 1969) en el análisis de las condiciones de litificación; dado que este trabajo se refiere a una porción muy limitada de la columna estratigráfica, no se pueden efectuar consideraciones

sobre el particular.

4. Consideraciones finales

En el presente trabajo, se ha analizado una asociación de filosilicatos muy particular, aportándose datos para su interpretación. El carácter más llamativo de la misma, es la presencia de clinocloro referible a las "cloritas magnesianas de alta cristalinidad". Caballero y Martín Vivaldi (1975, p.246) consideran estas cloritas como muy características de algunas formaciones triásicas; el término de "alta cristalinidad" utilizado por dichos autores es significativo en lutitas del Trias, y hace referencia a la presencia de clorita sin existir interstratificados.

Para Lucas (1962) estas cloritas representan la etapa final de la agradación de la illita en los centros de las cuencas por la acción de aguas enriquecidas en Mg^{2+} ; dicho proceso es admitido por Caballero y Martín Vivaldi (1975) y Ruiz Cruz y Caballero (1976), aún sin considerarlo como el único capaz de generarlas.

No se pretende en este trabajo discutir la génesis de estas cloritas dado el escaso número de muestras estudiadas; nos limitaremos a señalar que coexisten con illitas de elevada cristalinidad, y que por otra parte, no han sido detectadas en las formaciones del Keuper de Valencia (Bastida, Orti e Inglés, 1985).

La cartografía geológica actualmente existente para la zona (hojas del Mapa Geológico de España, 1/50.000, N^o 640 y 668), adolece de una gran imprecisión en la determinación de los niveles relativamente incompetentes susceptible de actuar como niveles tectónicos de despeque. Por otra parte, las investigaciones sedimentológicas efectuadas recientemente (IGME, 1985) permitirán un estudio más riguroso de un área tan compleja como la situada en la inmediaciones de la zona de falla del Palancia. A tal efecto, entendemos que la asociación señalada pueda utilizarse como un criterio mineralógico de correlación y determinación de facies en el área indicada, lo que está de acuerdo con observaciones ya antes citadas de Caballero y Martín Vivaldi (1975) y en su utilización en otras áreas por Millot et al. (1961) y Lucas (1962) para estos fines.

BIBLIOGRAFIA

Alonso J.J. y Marfil R. (1970).— *Morfología de las cloritas triásicas*. Reunión Hispano-Belga

de Minerales de la Arcilla, CSIC, Madrid.
Bailey S.W. (1980).— *Summary of recommen-*

- dations of AIPEA nomenclature on clay minerals.* American Mineralogist, 65(1), 1-8.
- Barahona E. (1974).- *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas.*- Tesis doctoral nº 49. Universidad de Granada.
- Bastida J. (1980).- *Mineralogía aplicada de las arcillas cerámicas de la provincia de Castellón.*- Memorias del IGME, 1985 (en prensa).
- Bastida J. (1982).- *Significación geológica de la mineralogía de las rocas arcillosas de la provincia de Castellón.*- Bol. Soc. Española de Mineralogía, 5, 209-219.
- Bastida J., Orti F. y Inglés M. (1985).- *Mineralogía y Geoquímica de las lutitas del Keuper de la Ibérica Sudoriental* Cuadernos de Geología Ibérica (en prensa).
- Brindley G.W. y Gillery F.H. (1956).- *X-Ray Identification of chlorite species.*- Journal of the Mineralogical Soc. of America, 41(3,4) 169-188.
- Brindley G.W. (1961).- *Chlorite minerals in The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals* (G. Brown, editor).- Mineralogical Society, Chap. 6, London.
- Brindley G.W. y Brown G. (1980).- *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray identification.*- Mineralogical Society. London.
- Caballero M.A. y Martín-Vivaldi J.L. (1975).- *Estudio mineralógico y genético de la fracción fina del Triás español.*- Memorias del IGME, t. 87. Madrid.
- De la Peña, J.A. (1972).- *Estudio petrogenético del Muschelkalk de la Cordillera Ibérica.* Estudios Geológicos 28, 219-266.
- Dunoyer de Segonzac G. (1969).- *Les mine-raux argileux dans la diagenèse; passage au métamorphisme.*- Mem. Serv. Cart. Geol. d'Alsace et de Lorraine, Nº 29, 320 pags.
- Esquevin J. (1969).- *Influence de la composition chimique des illites sur la cristallinité.*- Bull. Centre Rech. Pau, S.N.P.A., 3, 147-154.
- García Palacios M.C., Lucas J., de la Peña J.A. y Marfil R (1976).- *La cuenca triásica de la rama castellana de la Cordillera Ibérica. I. Petrografía y Mineralogía.*- I Coloquio de Estratigrafía y Paleogeografía del Triás y Pérmico de España. Cuadernos de Geología Ibérica, 4, 341-355.
- Garrido A. y Villena J. (1977).- *Evolución vertical y paleogeografía del Triás germánico de España.*- I Coloquio de Estratigrafía y Paleogeografía del Triás Pérmico de España. Cuadernos de Geología Ibérica, 4, 37-57.
- IGME (1974).- *Mapa Geológico de España. E. 1:50.000 (2ª Serie).* (MAGNA) Nº 640. Segorbe.
- IGME (1974).- *Mapa Geológico de España. E. 1:50.000 (2ª Serie).* (MAGNA) Nº 668. Sagunto.
- IGME (1985).- *Mapa Geológico de España. E. 1:200.000 (2ª Serie).* Nº 55. Liria.
- Hey M.H. (1954).- *A new review of the chlorites.*- Mineralogical Magazine, 30, 277-292.
- Jeans, C.V. (1978).- *The origin of the Triassic clay assemblages of Europe with special reference to the Keuper marls and Rhaetic of England.*- Phil. Trans. Roy. Soc., 289 A, 549-635.
- Kodama H. y Oinuma K. (1963).- *Identification of kaolin minerals in clays by X-ray and infrared absorption spectra.*- Clays & Clay Minerals, 11, 236-249.
- Krumm H. (1969).- *A scheme of clay minerals stability in sediments based on clay minerals distribution in Triassic sediments of Europe.*- Proc. International Clay Conference, Tokyo, 1969, 313-324.
- Lucas J. y Ataman G. (1968).- *Mineralogical and geochemical study of clay minerals transformations in the sedimentary Triassic Jura Basin (France).*- Clays & Clay Minerals, 16, 365.
- Mackenzie R.C. (1970).- *Simple Phyllosilicates Based on Gibbsite and Brucite-like Sheets, in Differential Thermal Analysis.* R.C. Mackenzie, Editor. Academic Press, London, 775 pp.
- Marel H.W. van der y Beutelspacher H. (1970).- *The infrared spectra of clay minerals.*- Springer-Verlag. Viena.
- Marfil R. (1969).- *Estudio petrogenético del Keuper en el sector meridional de la Cordillera Ibérica.* Estudios Geológicos, 26, 113-161.
- Millot G, Lucas J. y Wey R. (1963).- *Research on evolution of clay minerals argillaceous and siliceous neoformations.*- Clays & Clay Minerals, 10, 399-412.
- Niskanen, E. (1964).- *Reduction of orientation effects in the quantitative X-ray diffraction*

- analysis of kaolin minerals*. American Mineralogist, 49, 705-714.
- Oinuma K. y Hayashi H. (1965).— *Infrared study of mixed-layer clay minerals*. American Mineralogist, 50, 1213-1226.
- Petruk W. (1964).— *Determination of the heavy atoms content in chlorite minerals by means of the X-ray diffractometer*. American Mineralogist, 49, 61-67.
- Ruiz-Cruz M. D. y Caballero M.A. (1976).— *Características mineralógicas, genéticas y de distribución de la fracción fina de Triás de la Cordillera Ibérica. III. Clorita, montmorillonita y vermiculita*. Boletín Geológico y Minero, 87, 62-74.
- Velde B. y Hower J. (1963). *Petrological significance of illite polymorphism in paleozoic sedimentary rocks*. American Mineralogist, 48, 1239-1254.
- Virgili C. (1958). *El Triásico de los Catalánes*. Bol. Instituto Geol. y Min. de España, t. 59.
- Virgili C. (1977). *Le Trias du Nord de l'Espagne*. Bull. B.R. G.M. (2è Série) sect IV, n° 3, 205-213.
- Wada K. y Yamada H. (1968). *Hydrazine intercalation for differentiation of kaolin minerals of chlorites*. American Mineralogist, 53, 334-339.
- Warshaw C. y Roy R. (1961). *Classification and scheme for the identification of layer silicates*. Geol. Soc. of America Bulletin, 72, 1455-1492.
- Yébenes A., Marfil R., Soriano J., de la Peña J. y Díaz Molina M. (1977). *El Triás de Alcázar de San Juan (Región de La Mancha)*. Cuadernos de Geología Ibérica, 4, 495-508.
- Agradecimiento: Este trabajo se ha realizado con cargo a una subvención de la CAICYT (Proyecto n° 1435/82).
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985"

EL GRADO DE METAMORFISMO DE LOS MATERIALES PELITICOS DE LA ZONA DE SANTED (ZARAGOZA)

C. Fernández-Nieto; J. M. González López y J. González Martínez

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias.
Ciudad Universitaria. 50009. Zaragoza

ABSTRACT.— The paragenesis of Paleozoic (Mid.-Upp. Cambrian – Low Ordovician) of the Iberian Cordillera are described. Illite-muscovite and quartz are the major constituents and, usually, chlorite, some feldspar, kaolinite, pyrophyllite and interstratified are present in minor quantities too. Accessory minerals are tourmaline, zircon, biotite and opaques. Several crystallochemical parameters (b_0 , basal spacing, polytype and crystal-size values) of white micas have been determined, and their values indicate both “phengitization-grade” and “paragonitization-grade” are low and that the main polytype is $2M_1$. It may be concluded that materials who have been studied have undergone processes which thermodynamic conditions are between the last stages of diagenesis and the anchimetamorphism.

Key words: Metamorphism, pelites, illite-muscovite, Ibérica Cordillere.

RESUMEN.— Se describen y analizan las paragénesis de las rocas pelíticas de una serie paleozoica (Cambriico Med-Sup – Ordovícico Inf.) de la Cordillera Ibérica. Los minerales principales son illita-moscovita y cuarzo, y, ocasionalmente, están presentes clorita, algún feldespato, caolinita, pirofilita e interestratificados, en menores cantidades. Como accesorios se encuentran también turmalina, circón, biotita y opacos. Se han determinado algunos parámetros cristaloquímicos de las micas blancas (b_0 , espaciado basal, politipo y tamaño de cristalito), que indican bajos grados de fengitización y paragonitización, y predominio de politipo $2M_1$. Se propone que los materiales estudiados han sufrido procesos cuyas condiciones termodinámicas están entre las de la diagénesis profunda y las del anquimetamorfismo.

Palabras clave: Metamorfismo, pelitas, illita-moscovita, Cordillera Ibérica.

1. Introducción

1.1. Localización geográfica

La zona estudiada se encuentra al Sur de la provincia de Zaragoza, cerca de su límite con la de Teruel, en el SO de la hoja n° 465 (Daroca), del M.T.N. a escala 1:50.000. Está atravesada por la carretera comarcal 211, de Daroca a Molina de Aragón, que, junto con la Rambla de Valdehorna, permite una buena observación de los materiales aflorantes y de su disposición (Fig. 1).



Fig. 1. Mapa de situación

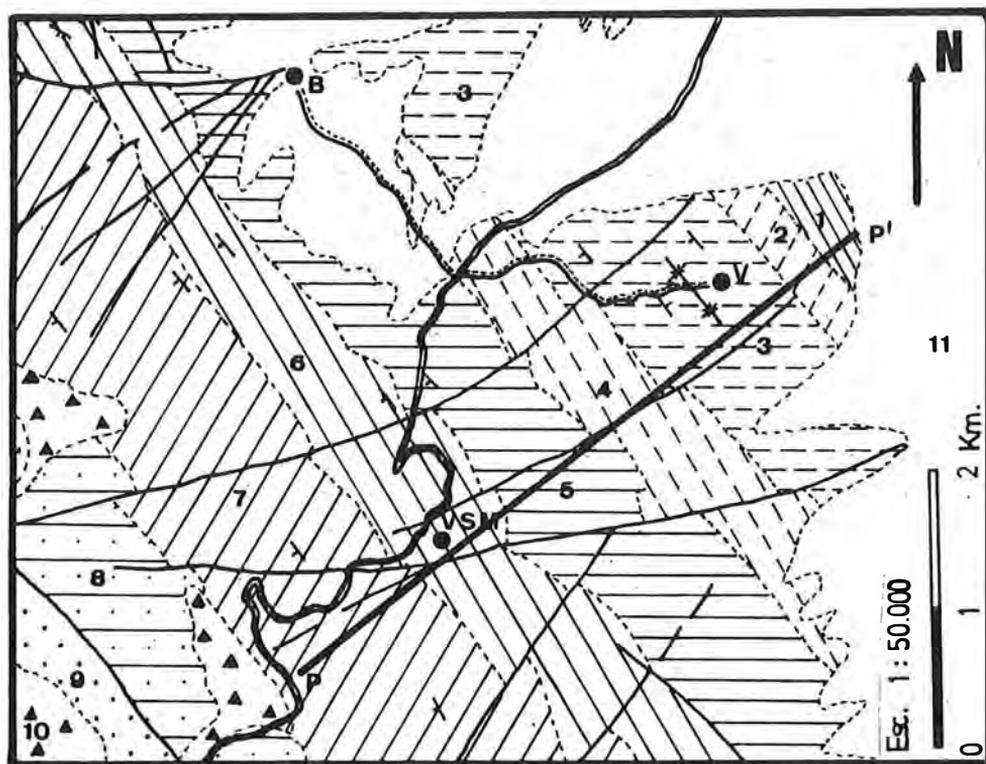


Fig. 2. Mapa geológico

1. Fm. Almunia. Miembro A₁
2. Fm. Almunia. Miembro A₂
3. Fm. Almunia. Miembro B
4. Fm. Almunia. Miembro C
5. Fm. Almunia. Miembro D
6. Fm. Valconchán
7. Fm. Borrachón

8. Fm. Dere
9. Fm. Santed
10. Brechas cuarcíticas y limos. Pleistoceno.
11. Glacis silíceo. Pleistoceno.
- B. Valconchán.
- P-P'. Perfil estudiado.
- V. Valdehorna.
- VSM. Val de San Martín.

1.2. Localización geológica

Desde el punto de vista geológico, la zona estudiada se encuentra en la Rama Castellana de la Cordillera Ibérica y, si bien en la hoja de Daroca aparecen las diferentes unidades estructurales clásicas de dicha Cordillera, este estudio se limita a parte del basamento hercínico plegado, concretamente a los materiales de edad Cámbrico Medio-Superior y, en parte, Tremadociense (Fig. 2).

El estilo tectónico de la zona es de zócalo y cobertera, con dos grandes ciclos orogénicos: el hercínico, que afectó a los materiales paleozoicos del zócalo, y el alpídico, que afectó al zócalo y a la cobertera mesozoica y terciaria. El primero da lugar a direcciones dominantes NO-SE, y el segundo produce pliegues de direccio-

nes NO-SE y NNO-SSE.

Los materiales estudiados afloran en la margen derecha del río Jiloca, en una banda muy fracturada, afectada por fallas inversas de ángulo medio, y orientación NO-SE.

1.3. Antecedentes

Son escasos los trabajos publicados sobre la zona estudiada. Predominan los dedicados a aspectos estratigráficos y paleontológicos, especialmente de autores alemanes. Lotze (1929) describió por primera vez la estratigrafía del Cámbrico de la Cordillera Ibérica. La estratigrafía detallada del Cámbrico se ha podido hacer con las aportaciones de Lotze y Szzyz (1961) y Josopait (1972), y la del Ordovícico, con la de Wolf (1980).

La mineralogía de los materiales estudiados, ha sido meramente descrita por los autores de la Memoria Explicativa de la hoja n.º 465 (Daroca) del Mapa Geológico de España a escala 1:50.000 (Magna). Hacen un estudio al microscopio, describiendo el tipo de rocas y los minerales petrográficos; se trata, en general, de diferentes tipos de cuarcitas, areniscas y pizarras. Pero no hay ningún estudio mineralógico detallado.

La especial sensibilidad que, por sus peculiares propiedades, tienen los filosilicatos de la arcilla respecto a los cambios físico-químicos del ambiente geológico en que se encuentran, ha impulsado la investigación sobre su comportamiento y evolución durante la diagénesis y el metamorfismo. El resultado de los diversos trabajos realizados ha sido la aportación de una serie de datos que permiten correlacionar las diversas etapas de dichos procesos geológicos con la variación de una serie de parámetros cristaloquímicos de algunos minerales. Uno de los minerales más estudiados ha sido la mica blanca, y su evolución desde illita a moscovita.

Desde hace tiempo se viene utilizando la medida de la "cristalinidad" de la illita para determinar el grado de diagénesis y metamorfismo a que ha estado sometida la roca que la contiene. En este campo destacan las aportaciones de Weaver (1960), Kubler (1964, 1966 y 1968), Dunoyer et al. (1968), Dunoyer (1969), Esquevin (1969), Frey (1970), Weber et al. (1976), etc.

Por su parte, Velde y Hower (1963) y Maxwell y Hower (1967) estudian la variación de los politipos en el tránsito diagénesis-metamorfismo.

Otros estudios inciden en las variaciones de algunos parámetros cristaloquímicos, tales como las dimensiones de b_0 y del espaciado basal, como resultado de los procesos físico-químicos producidos en las micas, en los ambientes citados. Sobre este tema versan los trabajos de Ernst (1963), Guidotti (1966, 1973, 1978 y 1984), Guidotti y Sassi (1976), Velde (1965 y 1967), Cipriani et al. (1968 y 1971), Kotov et al. (1969), Sassi (1972), Atzori y Sassi (1973), Sassi et al. (1974), M. Ramos (1976), Frey (1978), etc. Sus investigaciones sobre la evolución de dichos parámetros y su interdependencia con las condiciones de presión, temperatura y actividad de las soluciones, han per-

mitido su utilización, en muchos casos, como indicadores geotermométricos y geobarométricos.

Los datos aportados por estos trabajos han sido ampliamente aplicados a la determinación del grado de diagénesis y metamorfismo sufrido por rocas pelíticas de formaciones paleozoicas de todo el mundo. En España, por ejemplo, destacan los de Aparicio y Galán (1978 y 1980), sobre series paleozoicas del Sistema Central, los de Galán et al. (1978 y 1984), en la cuenca carbonífera de la provincia de León, y el de Arce et al. (1984), en los materiales paleozoicos del Macizo de Aldudes, en los Pirineos occidentales.

En este trabajo se intenta determinar el grado de diagénesis o metamorfismo que presentan las rocas pelíticas paleozoicas de un sector de la Cordillera Ibérica.

2. Descripción esquemática del perfil estudiado

Para esta descripción nos basaremos, además de en nuestras propias observaciones de campo, en la Memoria de la hoja n.º 465 (Daroca) del Mapa Geológico de España a escala 1:50.000.

El perfil estudiado (Figs. 2 y 3), comprende todos los miembros de la Fm. Almunia (Cámbrico Medio-Superior), así como la Fm. Valconchán (Cámbrico Superior-Tremadociense), y la Fm. Borrachón (Tremadociense), que descansan sobre la primera.

El miembro A_1 de la Fm. Almunia está formado por areniscas grises de grano fino, con intercalaciones de limolitas y pizarras grises, y, aunque en la zona estudiada está parcialmente cubierto hacia la base por materiales cuaternarios, la potencia puede superar los 150 metros.

El miembro A_2 de la Fm. Almunia presenta un tramo inferior constituido por una megasecuencia estratocreciente de areniscas en capas de 0,10 m. hasta 1,20 m. El tramo superior está formado por cuatro megasecuencias estrato y granocrecientes de areniscas, que, en los niveles superiores presentan intercalaciones de pizarras y limolitas. La potencia del conjunto supera los 200 m.

El miembro B de la Fm. Almunia consta, hacia la base, de pizarras y limolitas con intercalaciones centimétricas de areniscas de grano fino a medio, en bancos de hasta un metro. La potencia es de unos 800 m.

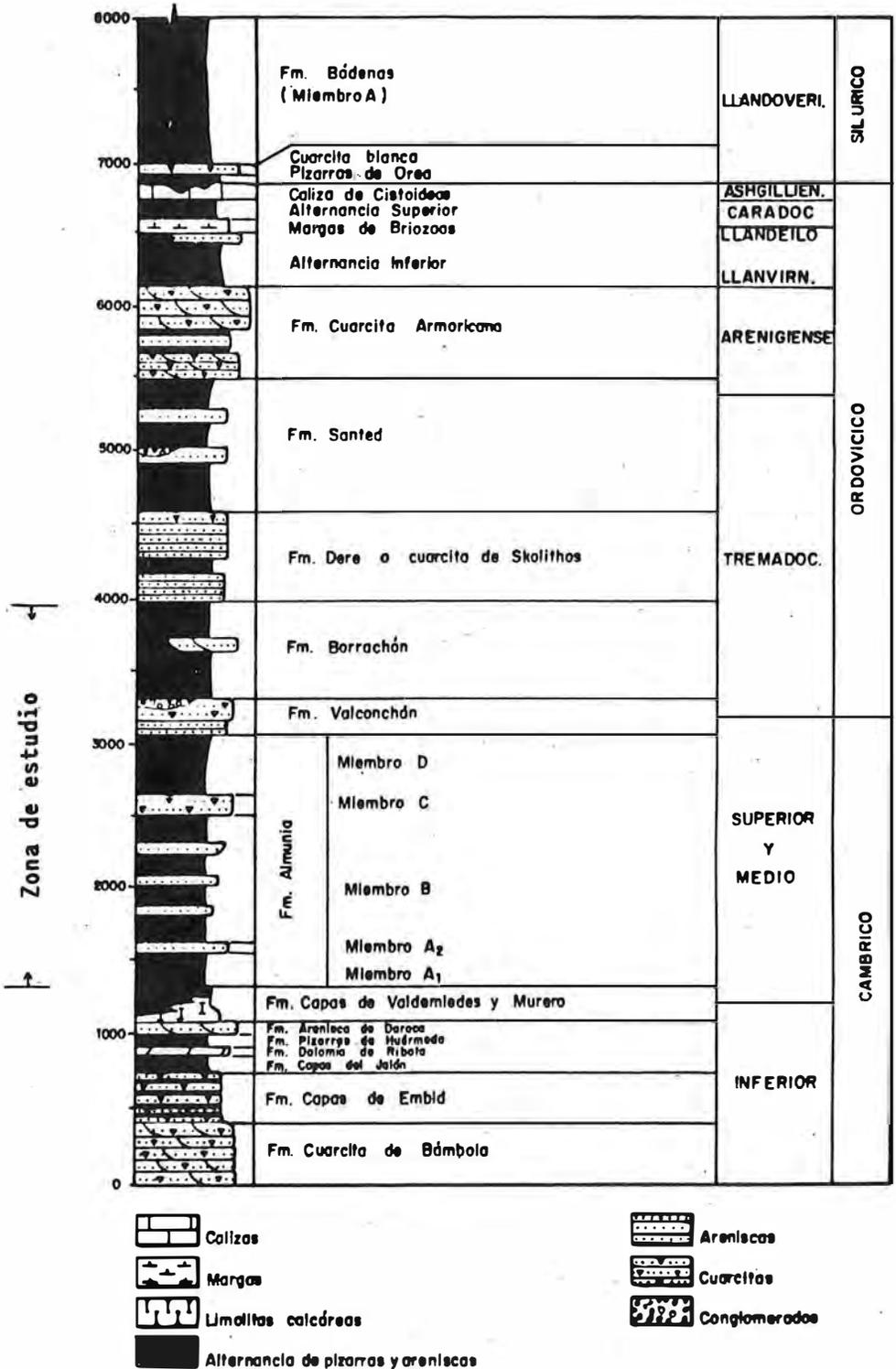


Fig. 3. Perfil estratigráfico según memoria explicativa de la hoja nº 465 (Daroca) del Mapa Geológico Nacional a escala 1:50.000 (Magna).

El miembro C de la Fm. Almunia está formado por areniscas de grano fino, en capas mayores de 0,5 m., con niveles intercalados de pizarras limolíticas. La potencia es de 140 m.

El miembro D de la Fm. Almunia está constituido por una alternancia de areniscas de grano fino a muy fino, y pizarras negruzcas, predominando éstas sobre aquéllas. La potencia es de 550 m.

La Fm. Valconchán está formada por cuarcitas de tonos blanquecinos, areniscas de grano fino y colores oscuros, y pizarras grises-verdosas. Hacia el techo aparecen lentejones discontinuos de conglomerados. Aunque presenta notables cambios de facies y de potencia, podemos estimar ésta en 440 m.

La Fm. Borrachón está formada por pizarras y limolitas gris verdosas a negruzcas, con bancos de areniscas intercalados. La potencia es de unos 600 m.

3. Estudio mineralógico

La composición mineralógica de las muestras estudiadas se ha determinado por difracción de rayos X (Método del polvo cristalino), y por microscopía de luz transmitida.

3.1. Difracción de rayos X

Se ha utilizado un equipo Philips de difracción de rayos X, compuesto por un generador PW 1130/00, un goniómetro PW 1050/25, un contador proporcional PW 1965/30, y un panel electrónico PW 1370/00, con unidad de registro. Se ha empleado un tubo de Cu con filtro de Ni.

Los resultados difractométricos están recogidos en la tabla I. A la izquierda se encuentran los datos correspondientes a los análisis semicuantitativos de las fases presentes en la muestra íntegra, mientras que a la derecha están los referentes exclusivamente a los filosilicatos. Estos últimos se han estudiado en difractogramas procedentes de agregados orientados, utilizando las técnicas habituales (normal, solvado con etilen-glicol, con dimetilsulfóxido, y tratados térmicamente). Se han utilizado los poderes reflectantes propuestos por Barahona (1974).

La citada tabla refleja la homogeneidad existente en la composición mineralógica a lo largo de la serie. La paragénesis es la siguiente: ilita-

moscovita + cuarzo + clorita \pm plagioclasas \pm feldespato potásico \pm caolinita \pm pirofilita \pm interestratificados ilita-clorita \pm interestratificados irregulares del tipo ilita-esmectita \pm goetita. Las variaciones en sus porcentajes relativos responden a diferencias en el tipo de rocas estudiadas (pizarras y areniscas arcillosas, fundamentalmente), ya que cualitativamente no se observan diferencias dependientes del contexto litológico.

Dada la clara preponderancia, en toda la serie estudiada, de ilita-moscovita frente al resto de los filosilicatos, se han determinado algunos de sus parámetros cristalquímicos para su mejor caracterización, poniendo especial énfasis en aquéllos que suministran información acerca de la temperatura y presión a que han estado sometidas las rocas en que se encuentran. Para ello se han seleccionado aquellas muestras en las que prácticamente sólo existe, como filosilicato, la ilita-moscovita, al objeto de evitar las interferencias producidas por otros filosilicatos. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla II.

En la determinación del politipo se han seguido los métodos propuestos por Velde y Hower (1963), y por Maxwell y Hower (1967), utilizando uno u otro en función de la existencia o no, en el difractograma, de interferencias debidas a la coexistencia de feldespatos y otros minerales. Prácticamente el único politipo presente es el $2M_1$.

Las condiciones de trabajo han sido las siguientes:

Muestra: polvo cristalino. Constante de tiempo: 4. Sensibilidad: 4×10^2 . Velocidad de exploración: 1° de 2Θ / minuto. Velocidad del papel: 20 mm/m. Rendija del tubo: 1° Rendijas del contador: 0,1 y 1°

El tamaño del cristalito se ha obtenido siguiendo las indicaciones de Weaver et al. (1976), sobre las reflexiones 002. Las condiciones de trabajo han sido las siguientes:

Muestra: agregado orientado. Constante de tiempo: 4. Sensibilidad: 4×10^2 . Velocidad de exploración: 1° de 2Θ / minuto. Velocidad del papel: 20 mm/m. Rendija del tubo: 1° Rendijas del contador: 0,1 y 1°

El parámetro b_0 se ha medido a partir de las reflexiones 060, utilizando un portamuestras de carga lateral, y usando la reflexión 2131 del cuarzo presente en las muestras, como standard

Tabla I
Análisis mineralógico por D.R.X.

Muestra	Muestra total				Filosilicatos					
	L	Q	Pl	Fk	M	Cl	Ka	Pyp	I-Cl [*]	I-I
S-1	56	35	9	-	92	x	x	x	x	x
S-2	36	49	9	6	72	24	x	-	-	x
S-3	56	42	x	-	68	28	x	x	x	x
S-4	62	34	x	x	77	19	x	x	-	x
S-5	69	29	x	x	67	29	x	x	-	x
S-6	59	34	7	-	80	17	-	-	-	x
S-7	62	36	x	x	60	37	-	x	-	x
S-8	47	45	-	**	80	x	16	-	-	x
S-9	51	49	-	-	75	x	21	-	-	x
S-10	51	38	x	7	86	x	9	x	-	x
S-11	55	39	x	x	93	-	x	x	x	x
S-12	47	47	-	6	79	x	17	x	x	x
S-13	39	58	-	x	87	-	9	-	x	x
S-14	50	41	x	x	86	-	7	x	x	x
S-15	39	53	-	8	92	x	x	x	x	x
S-16	69	31	-	-	79	16	-	x	x	x
S-17	53	43	-	x	90	x	7	x	x	x
S-18	56	44	-	-	80	15	x	x	x	x
S-19	34	49	8	9	87	9	-	x	-	x
S-20	56	42	x	-	69	28	-	-	-	x
S-21	36	55	9	-	82	x	10	-	-	x
S-22	57	43	-	-	72	25	-	-	-	x
S-23	40	49	11	-	93	x	x	-	-	x
S-24	63	37	-	-	79	18	-	-	-	x
S-25	29	52	19	-	61	33	-	-	-	x
S-26	43	45	12	-	62	35	-	-	-	x
S-27	56	44	-	-	66	31	-	-	-	x
S-28	41	53	-	6	85	-	12	-	-	x
S-29	64	36	-	-	91	6	-	-	-	x
S-30	55	42	x	-	70	26	-	-	-	x
S-31	55	44	x	-	79	18	-	-	-	x
S-32	58	40	x	-	74	23	-	-	-	x
S-33	37	56	7	-	76	20	-	x	-	x

*= Detectados en fracción < 20 μ ; **= esta muestra contiene un 8% de goetita;
x= indicios (5%); I-I= interestratificados irregulares; L= laminares; Q= cuarzo;
Pl= plagioclasas; Fk= feldespato potásico; M= illita-moscovita; Cl= clorita;
Ka= caolinita; I-Cl= interestratificados illita-clorita; Pyp= Pirofilita.

Tabla II
Parámetros de ilitas-moscovitas

Muestra	b_o (Å)	$d_{(002)}$ (Å)	v (Å ³)	$x(d_{002})$	$x(v)$	RM	$T_c(d_{002})$ (Å)
S-1	9.012	9.984	936.42	6.8	0	0.56	319
S-8	9.012	9.988	936.79	5.2	0	0.56	249
S-11	9.013	9.975	935.87	10.1	0	0.59	399
S-14	9.004	9.975	933.87	10.1	4.1	0.35	498
S-15	9.012	9.979	936.00	8.6	0	0.56	332
S-21	9.016	9.984	937.17	6.8	0	0.65	419
S-23	9.026	9.975	938.54	10.1	0	0.91	363
S-24	9.004	9.975	933.87	10.1	4.1	0.35	398
S-27	9.006	9.979	934.63	8.6	1.2	0.40	613
S-28	9.016	9.975	936.38	10.1	0	0.65	498
S-29	9.008	9.979	935.15	8.5	0	0.46	797
V. medio	9.011	9.979	935.88	8.7	0.8	0.54	444

$X = \% \text{ átomos de Na/Na+K. : 1}^\circ \text{ según } d_{(002)}(\text{Å}) = 10.00 - 0.00217X - 0.0000259X^2$

$2^\circ \text{ según } v(\text{Å}^3) = 934.92 - 0.23X - 0.0069X^2$

$RM = \sum (Mg+Fe_t)$ en base a 24 oxígenos, obtenido de $b_o(\text{Å}) = 8.990 + 0.04RM$

$T_c =$ tamaño de cristalito en Å, obtenido a partir de la reflexión 002

interno. Las condiciones de trabajo han sido las siguientes:

Muestra: polvo cristalino en portamuestras de carga lateral. Constante de tiempo: 4. Sensibilidad 2×10^2 . Velocidad de exploración: $(1/4)^\circ$ de 2Θ / minuto. Velocidad del papel: 10 mm/m. Rendija del tubo: 4° . Rendijas del contador: 0,1 y 1°

El parámetro b_o , tal como indica Guidotti (1984), es prácticamente una función lineal del contenido Mg+Fe total en posiciones octaédricas en la red de la mica blanca, por lo que mide con bastante aproximación el "grado de fengitización" de la mica. Aunque la razón Na/(Na+K) tiene un pequeño efecto sobre el b_o , Guidotti señala que dicho efecto no está aún cuantizado.

El espaciado basal, $d_{(002)}$, se ha medido a partir de las reflexiones 0.0.10, en difractogramas procedentes de agregados orientados. Como en el caso anterior, el cuarzo de las muestras se ha usado como standard interno, concretamente la reflexión 2021. Las condiciones de trabajo han sido las siguientes:

Muestra: agregado orientado. Constante de tiempo: 4. Sensibilidad: 2×10^2 . Velocidad de exploración: $(1/2)^\circ$ de 2Θ / minuto. Velocidad del papel: 10 mm/minuto. Rendija del tubo: 2° . Rendijas del contador: 0,1 y 1°

Tal como indican Cippriani et al (1968), Martin (1976) y Guidotti (1980), dicho parámetro se ve afectado, no sólo por el grado de sustitución de K interlamina por Na, sino también por el aumento de la carga tetraédrica al sustituirse el Al por más Si, lo cual provoca la sustitución acoplada de Al octaédrico por Mg y Fe, con el consecuente aumento del parámetro b_o , y disminución del espaciado basal. Por ello, el porcentaje en átomos de Na respecto al total de alcalinos, el llamado "grado de paragonitización", se ha expresado de dos maneras: en función del espaciado basal, por una parte, y del volumen de la celdilla, por otra.

La relación entre el $d_{(002)}$ y $X = \% \text{ de Na/(Na+K)}$, se ha establecido siguiendo la ecuación dada por Kotov et al (1969), ya que, según se deduce de la tabla II, el grado de fengitización de las micas estudiadas es bajo.

Tabla III
Análisis mineralógico por microscopía

Muestra	Moscovita	Cuarzo	Clorita	Fto.K	Plagioclasa	Biotita	Turmalina	Circón	Oxid.Fe	Opacos
S-1	xx	xx	x	x	x	x	x	-	x	x
S-2	xx	xx	x	x	x	x	x	x	x	x
S-4	xx	xx	x	x	x	x	x	-	x	x
S-8	xx	xx	x	x	x	x	x	x	x	x
S-10	xx	xx	x	x	x	x	x	x	x	x
S-14	xx	xx	x	x	x	x	x	x	x	x
S-15	xx	xx	x	x*	x*	x	x	x	x	x
S-19	xx	xx	x	x*	x*	-	x	x	x	x
S-21	xx	xx	x	x	x*	-	x	x	x	x
S-23	xx	xx	x	x	x*	x	x	x	x	x
S-25	xx	xx	x*	x	x*	-	x	x	x*	x
S-28	xx	xx	x	x*	x	-	x	x	x*	x*

xx: Mineral fundamental.

x*: Mineral relativamente abundante.

x : Mineral accesorio.

El volumen de la celdilla, y el grado de paragonitización, se han relacionado utilizando la expresión dada por Guidotti (1984). Puede verse que no se ajustan los valores obtenidos por uno y otro método, si bien en ambos casos puede hablarse de que en las micas estudiadas el grado de paragonitización es bajo, con valores medios de 8,7%, en un caso, y de 0,8%, en el otro.

3.2. Microscopía de polarización

Los resultados del análisis microscópico por luz transmitida se recogen en la tabla III, resumiendo los datos obtenidos del examen de diversas muestras que no corresponden a un mismo tipo de rocas, ya que se incluyen láminas delgadas de pizarras de grano fino, y otras más arenosas. No se observan grandes diferencias en cuanto a composición mineralógica de unas y otras, ya que en todas ellas los minerales fundamentales son cuarzo y mica blanca, y el resto son accesorios (biotita, turmalina, circón y opacos); otros relativamente abundantes, como los

feldespatos y los óxidos de hierro, sólo alcanzan mayor relevancia en las rocas de grano más grosero.

En las pizarras se observa que las micas blancas marcan más o menos intensamente, una linearidad en la roca; en algunos casos alternan zonas más ricas en minerales laminares, con lechos enriquecidos en cuarzo y feldespatos, predominando siempre el primero. Los óxidos de hierro no están distribuidos por toda la roca, sino que se encuentran en los intersticios, marcando así mismo la linearidad de la roca, y resaltando su carácter bandeado. El cuarzo, a veces, es claramente autigénico. Entre los feldespatos con señales de alteración, pueden diferenciarse plagioclasas sódicas macladas según la ley de la albita, y el feldespato potásico microclina. El resto de accesorios, turmalinas y circones, presentan sus bordes redondeados, como señal de su inequívoco carácter detrítico. Las escasas biotitas están cloritizadas.

En las pizarras más arenosas, aunque no varía sustancialmente la composición mineralógica cualitativa, sí lo hace la cuantitativa y la

textura. Su mayor tamaño de grano permite distinguir una matriz arcillosa del resto de los minerales, entre los cuales siguen siendo los fundamentales el cuarzo y la mica blanca. Los granos de cuarzo están medianamente rodados y rodeados de clorita que, a veces, los reemplazan, observándose en algún grano recristalizado, clorita en su interior. Los feldespatos, alterados, incluyen microclina y plagioclasas sódicas macladas según la ley de la albita, y en este tipo de rocas son más abundantes que en el anteriormente descrito. La mica blanca y los óxidos de hierro están alineados paralelamente a la estratificación; se observa una mayor cantidad de opacos, y la existencia de pequeñas fracturas oblicuas rellenas de cuarzo.

4. Discusión y conclusiones

Los materiales estudiados corresponden a una serie detrítica formada por una alternancia de areniscas, pizarras y cuarcitas, que corresponden a depósitos de plataforma intermareal. Se reconocen ambientes de llanuras fangosas, arenosas y mixtas. (Hoja n.º 465, Daroca, Magaña).

Se han analizado muestras de los niveles pelíticos, ya que los posibles cambios en los filosilicatos podrían dar una idea del grado del metamorfismo sufrido.

La composición mineralógica es muy homogénea, y se caracteriza por la presencia constante de ilita-moscovita, cuarzo y clorita, independientemente del tamaño de grano de la muestra estudiada. Además, aparecen, en cantidades variables, aunque no siempre presentes, caolinita, pirofilita, plagioclasas, feldespato potásico, interestratificados ilita-clorita, e irregulares del tipo ilita-esmectita. Como accesorios, reconocidos por microscopía, turmalina, circón, biotita cloritizada, óxidos de hierro y opacos.

El estudio de las láminas delgadas pone de manifiesto el carácter detrítico de la mayoría de los minerales presentes: los circones y turmalinas están claramente rodados; el cuarzo, aunque a veces presenta señales claras de autigénesis, en la mayor parte de los casos es heredado, como también lo son los feldespatos, la biotita y los opacos.

En cuanto a los filosilicatos, objetivo principal de nuestro estudio, los análisis semicuantitativos por difracción de rayos X, revelan que

la ilita-moscovita es el mineral predominante en todas las muestras; en muchas de éstas se presenta la clorita en proporciones relativamente importantes, y en algunas aparece la caolinita en cantidades cuantizables. La pirofilita y los distintos tipos de interestratificados, cuando se encuentran, están siempre en proporciones minoritarias.

Respecto a las ilitas-moscovitas, los resultados del análisis de sus parámetros cristaloquímicos (ver tabla III) indican:

a) Los valores medios de b_0 se sitúan en torno a 9,011 Å, lo que significa que su grado de fengitización es bajo, no llegando al límite de 9,025 Å propuesto por Cipriani et al. (1968) para las fengitas, y siendo, por tanto, moscovitas. Si consideramos este parámetro como indicador geobarométrico, se trata de micas que han estado sometidas a bajas presiones. Además, la proyección de los valores de b_0 de estas micas en el diagrama de curvas de estabilidad de moscovitas fengíticas (Velde, 1967), está situada en el campo de bajas presiones, similares a las producidas en la diagénesis profunda.

b) El valor medio de los espaciados basales de 9,979 Å, lo que indica un grado de paragonitización muy débil, prácticamente nulo, y, tomando este valor como indicador geotermométrico, estas micas han sufrido temperaturas bajas.

c) Todas las micas blancas son el politipo 2M₁.

d) El valor medio de su tamaño de cristalito es 444 Å, aunque, en general, los valores mayores se dan en la base de la serie estudiada, donde las pizarras son más arenosas. Estos "espesores aparentes" relativamente altos, al ser proyectados en el diagrama de Weber et al. (1976) corresponden a micas de la epizona, lo que no encaja con los valores de b_0 y $d_{(002)}$ citados anteriormente, y nos hace suponer que estas micas son productos heredados de rocas cristalinas precámbricas (del llamado Macizo del Ebro?). No obstante, las micas blancas presentes en las pizarras de grano más fino, con "espesores aparentes" claramente inferiores podrían ser, además, el resultado de los procesos diagenéticos sufridos por el material arcilloso del sedimento primitivo.

Un razonamiento similar podría hacerse con las cloritas, cuya génesis estaría relacionada con la agradación diagenética de los minerales

de la arcilla ricos en Mg y Fe, por una parte, y, por otra, con la alteración meteórica, in situ, y durante su transporte, de los minerales ferromagnesianos de que derivaron estos depósitos detríticos. Además, como resultado de todas las transformaciones diagenéticas citadas, se produciría una liberación de sílice que daría lugar a los cuarzos autógenos y a las recristalizaciones de granos de cuarzo observadas en el estudio microscópico.

La pirofilita, presente sólo en algunas muestras, y en cantidades minoritarias, pudo haberse formado en el transcurso de la diagénesis, en sus etapas más avanzadas, posiblemente a partir de caolinita existente en el sedimento original. Apoyan esta hipótesis los trabajos de Gradusov y Zotov (1975) y de Ianovici et al. (1981), que han probado la existencia de pirofilita a temperaturas inferiores a las que marcan el comienzo del metamorfismo.

Los interestratificados también se pueden incluir dentro del grupo de minerales originados en los procesos diagenéticos. Los del tipo ilita-clorita se pudieron formar a partir del material arcilloso del sedimento (ilitas, caolinitas, esmectitas, etc.), inicialmente como interestratificados de ilita-clorita-montmorillonita, que, posteriormente, al avanzar el proceso diagenético, han perdido sus componentes hinchables, hasta quedar desprovistos de ellos; en tal situación pueden resistir las condiciones de presión y temperatura propias de la diagénesis profunda, e incluso superiores, tal como indican Weaver y Pollard (1973). Los irregulares del tipo ilita-esmectita podrían originarse por la modificación diagenética de las arcillas hinchables durante el enterramiento del sedimento, que daría un producto final con un 20 - 30% de componente hinchable (Weaver y Pollard, op. cit.) Otra fuente alternativa, y no excluyente, de interestratificados irregulares sería la alteración meteórica de las micas e ilitas existentes en las rocas estudiadas.

Por otra parte, la presencia de caolinita en algunos niveles pizarrosos, a veces en cantidades relativamente importantes, podría explicarse atendiendo a la especial situación, a escala del afloramiento, de dichos niveles. Se trata de estratos centimétricos intercalados

entre otros mucho más potentes de cuarcitas y areniscas. En ellos es probable que la caolinita deba su génesis a procesos de alteración meteórica, producidos por la acción de aguas ácidas superficiales, sobre minerales tales como micas y feldespatos presentes en las rocas permeables. En estos procesos se liberaría una cierta cantidad de sílice, que sería la responsable de las silicificaciones que rellenan las venillas y pequeñas fracturas de las rocas, observadas al microscopio.

Los procesos de meteorización superficial serían, además, los que provocarían la formación de óxidos de hierro, que impregnan muchas de las rocas estudiadas.

Otro hecho a resaltar, que proporciona información adicional a los datos mineralógicos citados, es la presencia en la serie estudiada, concretamente en la Fm. Valconchán, de unos microfósiles palinológicos de pared orgánica: los acritarcos, encontrados y clasificados por Wolf (1980). Según los experimentos de Correia (1967), para que las características de dichos fósiles no se desfiguren de tal modo que su clasificación sea imposible, no han debido estar sometidos a temperaturas superiores a 180°C; a estas temperaturas se convierte en material orgánico, prácticamente indiferenciado.

Como conclusión, se puede decir que, una vez eliminados de la paragénesis global de estas rocas todas las fases mineralógicas supuestamente formadas por alteración meteórica superficial, los sedimentos primitivos no han sufrido cambios muy acusados: los filosilicatos revelan que la evolución de las rocas ha llegado a la llamada "facies de ilita y clorita", que marca el límite entre la diagénesis profunda y el comienzo del metamorfismo de grado muy bajo. Según Dunoyer (1969), correspondería a la anquizona, que definió por la facies citada, por el politipo 2M, de las ilitas-moscovitas, por la posible presencia de pirofilita, y por una cristalinidad notable de la mica blanca. Todos estos requisitos los cumplen las rocas estudiadas, y además otros datos suplementarios, tales como los valores de los parámetros cristaloquímicos de las ilitas-moscovitas y la presencia de acritarcos, también apuntan en la misma dirección.

BIBLIOGRAFIA

- Aparicio, A y Galán, E. (1978). "El metamorfismo de bajo grado en el área central del Macizo Hespérico (Sistema Central, Toledo)". Bol. Geol. Min., 89, 475-486.
- Aparicio, A. y Galán, E. (1980). "Las características del metamorfismo hercínico de bajo y muy bajo grado en el sector oriental del Sistema Central (Prov. de Guadalajara)". Est. Geol. 36, 75-84.
- Arce, R., Olmedo, F., Pesquera, A. y Velasco, F. (1984). "Metamorfismo de grado bajo y muy bajo en la mitad occidental del macizo de Aldudes (Navarra)". I Cong. Esp. de Geol., II, 15-25.
- Atzori, P. and Sassi, F. P. (1973). "The barometric significance of the muscovites from the Savoca phyllites (Peloritani, Sicily)". Schweiz. Mineral. Petrol. Mitt., 53, 243-253.
- Barahona, E. (1974). "Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas". Tesis Doctoral. Univ. de Granada. 398 pp.
- Cipriani, C., Sassi, F. P. and Viterbo-Bassani, C. (1968). "La composizione delle miche chiari in rapporto con le costanti reticolari e col grado metamorfico". Rend. Soc. Ital. Mineral. Petr., 24, 153-187.
- Cipriani, C., Sassi, F. P. and Scolari, A. (1971). "Metamorphic white micas: Definition of paragenetic fields". Schweiz. Mineral. Petro. Mitt. 51, 259-302.
- Correia, M. (1967) "Relations possibles entre l'état de conservation des éléments figurés de la matière organique (microfossiles palyonoplanctologiques) et l'existence de gisements d'hydrocarbures". Rev. Inst. Franç. du Pétrole, XXII, 9, 1285-1306.
- Dunoyer de Segonzac, G., Ferrero, J. and Kubler, B. (1968). "Sur la cristallinité de l'illite dans la diagenèse et l'anchimrtamorphisme". Sedim. 10, 137-143.
- Dunoyer de Segonzac, G. (1969). "Les mineaux argileux dans la diagenèse; passage au metamorphisme". Mem. Serv. Carte Geol. Alsace Lorraine, 29, 320 pp.
- Ernst, W. G. (1963). "Significance of phengitic micas from low grade schists". Am. Min. 48, 1357-1373.
- Esquevin, J. (1969). "Influence de la composition chimique des illites sur leur cristallinité". Bull. Centre Rech. Pau. S.N.P.A., 3, 147-154.
- Frey, M. (1970). "The step from diagenesis to metamorphism in pelitic rocks during alpine orogenesis". Sedim. 15, 261-279.
- Frey, M. (1978). "Progressive low-grade metamorphisme of a black-shale formation, Central Swiss Alps, with special reference to pyrophyllite and margarite-bearing assemblages". J. Petrol., 19, 93-135.
- Galán, E. Aparicio, A. y Villegas, F. (1978). "El metamorfismo de muy bajo grado (anquimetaformismo) de la cuenca carbonifera Ciñera-Matallana (Prov. de León)". Est. Geol., 34, 505-510.
- Galán, E. Aparicio, A. and Doval, M. (1984). "Characteristics of the Hercynian Metamorphism in the Pola de Gordon-Matallana Coal Basin, Province of Leon, Spain". In The First Italian-Spanish Congress of Clays and Clay Minerals. Book of Summaries. 66-68.
- Gradusov, B. P. and Zotov, A. V. (1957). "Low-T^o pyrophyllite in surface deposits around acid springs on Kunashir Island". Dok. Acad. Sci. U.S.S.R. Earth Sci. Sect., 224, 141-143.
- Guidotti, CH. V. (1966). "Variations of the basal spacing of muscovite in sillimanite-bearing pelitic schists of Northwestern Maine". Amer. Mineral., 51, 1778-1786.
- Guidotti, CH. V. (1973). "Compositional variation of muscovite as a function of metamorphic grade assemblage in metapelites from N-W Maine". Contr. Min. Petrol., 42, 33-42.
- Guidotti, CH. V. and Sassi, F. P. (1976). "Muscovite as a petrogenetic indicator mineral in pelitic schists". N. Jahrb. Min. Abh., 127, 97-142.
- Guidotti, CH. V. (1978). "Compositional variation of muscovite in medium to high-grade metapelites of Northwestern Maine". Am. Min., 63, 878-884.
- Guidotti, CH. V. (1984). "Micas in metamorphic rocks". En Reviews in Mineralogy, vol. 13. Micas, cap. 10, 357-467.
- Ianovici, V., Neacsu, G. and Neacsu, V. (1981). "Pyrophyllite occurrences and their genetic relations with the kaolin minerals in

- Romania". Bull. Minéral., 104, 768-775.
- Inst. Geol. Min. Esp. (1984). "Memoria explicativa de la hoja n° 465 (Daroca) del Mapa Geológico de España a escala 1:50.000 (Magna)". 2ª serie, 1ª edición. I.G.M.E. 76 pp.
- Josopait, V. (1972). "Das Kambrium-Tremadoc. Ateca (NE Spanien)". Fors. Geol. Plaent., 23, 3-121.
- Kotov, N. V., Mil'Kevich, R. I. and Turchenko, S. I. (1969). "Paleothermometry of muscovite bearing metamorphic rocks based on X-ray and chemical analysis of muscovite". Dokl. Akad. Nauk. USSR., 184, 1180-1182.
- Kubler, B. (1964). "Les argiles, indicateurs de métamorphisme", Rev. Inst. Fr. Pétrole, 19, 1093-1112.
- Kubler, B. (1966). "La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme". Colloque sur les Etages Tectoniques, Univ. Neuchâtel. Baconnière, Neuchâtel, 105-112.
- Kubler, B. (1968). "Evaluación cuantitativa du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. Etat des progrès réalisés ces dernières années". Bull. Centre Rech. Pau., SNPA, 2, 385-397.
- Lotze, F. (1929). "Stratigraphie un Tektonik des keltiverischen Grudgebirges (Spanien)". Abh. Ges. Wiss. Göttingen, 14, 2, 320 pp.
- Lotze, F. y Sduzy, K. (1961). "Das Kambrium spaniens. Teil 2, Trilobiten". Abh. Math. Natur. Kl. Jahr, 7, 1-594.
- Martín, D. (1976). "Las micas de las Cordilleras Béticas. Zonas internas". Tesis Doctoral. Univ. Granada.
- Maxwell, D. T. and Hower, J. (1967). "High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the Precambrian belt series". Am. Mineral., 52, 843-857.
- Sassi, F. P. (1972). "The petrological significance of b_0 values of potassic white micas in low grade metamorphic rocks". Tscher-maks Miner. Petr. Mitt., 18, 105-113.
- Sassi, F. P. and Scolari, A. (1974). "The b_0 value of the potassic white micas as a barometric indicator in low-grade metamorphism of pelitic schists". Contrib. Min. Petrol., 45, 143-152.
- Sassi, F. P., Scolari, A., Bocquet, J. et Dalpiaz, G. V. (1974). "L'utilité de la mesure de b_0 des micas blancs potassiques dans l'étude des ensembles métamorphiques. Application aux Alpes Occidentales". Bull. Soc. Geol. France., 7/16.247 abstract.
- Velde, B. and Hower, J. (1963). "Petrological significance of illite polymorphism in paleozoic sedimentary rocks". Amer. Mineral., 48, 1239-1254.
- Velde, B. (1965). "Phengite micas: synthesis, stability and natural occurrence". Am. J. Sci., 263, 886-913.
- Velde, B. (1967). " Si^{4+} content of natural phengites". Contr. Min. Petrol., 14, 250-258.
- Weaver, CH. E. (1960). "Possible uses of clay minerals in the search for oil". Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol., 44, 1505-1518.
- Weaver, C. E. and Pollard, L. D. (1973). "The chemistry of clay minerals". Developments in Sedimentology, 15, Ed. Elsevier, 213 pp.
- Weber, F., Dunoyer de Segonzac, G. et Economou, C. (1976). "Une nouvelle expression de la cristallinité de l'illite et des micas. Notion d'épaisseur apparente des cristallites". C. R. somm. Soc. Geol. Fr., 5, 225-227.
- Wolf, R. (1980). "The lower and upper boundary of the Ordovician system of some selected regions (Celtiberia, Eastern Sierra Morena) in Spain. Part. 1: The lower Ordovician sequence of Celtiberia". N. Jb. Geol. Paläont. Abh., 160, 1, 118-137.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

CUANTIFICACION DE LA DEGRADACION DE BENTONITAS AGLOMERANTES DE ARENAS DE MOLDEO AL SER SOMETIDAS A PROCESOS REITERADOS DE COLADA

J. Tartera (1), J.S. Chinchón (2), A. López-Soler (2), F. Plana (2).

(1) Departamento de Metalurgia E.T.S.I.I.B. Diagonal, 647 08028 Barcelona.

(2) U.E.I. de Recursos y Materiales del Instituto "Jaime Almera" CSIC.
Martí Franqués, s/n. 08028 Barcelona.

Este trabajo forma parte del proyecto "Caracterización y propiedades de silicatos de interés económico" de la CAICYT.

ABSTRACTS.— With bentonites of different places we have prepared a moulding, especially fitted to this purpose, made in one piece and which reproduces in the laboratory the effects of successive number of castings in an industrial production circuit. By means of DRX the loss of the characteristics of the different sand castings is quantified. These results are compared to those obtained with other normal methods.

Key words: Moulding sand, Bentonite, Quantitative, x-ray. Diffraction of smectita.

RESUMEN.— Con bentonitas de distintas procedencias se ha preparado un molde, especialmente diseñado al efecto, de una pieza que reproduce en el laboratorio el efecto de las coladas sucesivas de metal en un circuito de producción industrial. Mediante DRX se cuantifica la pérdida de las características de las distintas arenas de moldeo. Se comparan estos resultados con los obtenidos por otros métodos tradicionales.

Palabras clave: Arenas de moldeo, Bentonitas, Determinación cuantitativa de esmectitas por DRX.

Introducción

El proceso tecnológico de obtención de piezas metálicas mediante la fusión del hierro, consiste en el vertido en un molde de una masa líquida de este metal que al solidificarse produ-

cirá la pieza deseada. Normalmente estos moldes están realizados con un material heterogéneo al que se denomina "arena de moldeo".

Esta arena de moldeo es, en realidad, el resultado de una mezcla de varios componentes cuyo conjunto de propiedades permite obtener un producto que reúne las características tecnológicas exigidas.

Podemos definir estas características diciendo que un material podrá ser utilizado como arena de moldeo cuando:

1º: Sea lo suficientemente plástico como para permitir reproducir la pieza que se pretende obtener.

2º: Tenga la cohesión necesaria para mantener las dimensiones del molde.

3º: Posea la tenacidad suficiente para soportar pequeñas deformaciones sin romperse.

4º: Ofrezca resistencia a la temperatura, al ataque químico y a la erosión producida por el flujo de metal fundido.

5º: Tras la extracción de las piezas quede en un estado apropiado que permita, con pequeñas adiciones, la recuperación de las propiedades iniciales.

No existe ningún material que cumpla por sí solo con todas estas exigencias por lo que se

denomina arena de moldeo a la mezcla homogénea de los siguientes componentes:

- Arena de cuarzo, que confiere al sistema de refractariedad necesaria, la permeabilidad a los gases y la capacidad de reproducción de detalles.

- Aglomerante arcilloso, que suele ser una bentonita, responsable de la cohesión y tenacidad.

- Agua necesaria para desarrollar las propiedades aglomerantes de la bentonita.

- Aditivos carbonosos que evitan el ataque químico y térmico del metal, al tiempo que compensan los fenómenos de dilatación y facilitan el desmoldeo.

- El trabajo necesario para que la bentonita, con el grado óptimo de humedad, recubra los granos de arena y permita la unión entre los mismos.

Valoración del estado de una arena de moldeo

A causa de las dificultades para evaluar la degradación que sufre la arena de moldeo tras el ciclo de colada se han ideado ensayos orientados a controlar las propiedades del sistema. Entre los más usuales podemos citar:

Compactabilidad (Hofman, 1969).

Consiste en medir el porcentaje de disminución de altura de una probeta de arena al ser sometida a una presión de 100N/cm². Con este ensayo se determina el grado de humectación, es decir la eficacia del sistema arena-bentonita-agua y su aptitud para formar el molde. En las modernas plantas de moldeo, el valor de la compactabilidad debe oscilar alrededor del 40%.

Resistencia a la compresión en verde

La resistencia a la compresión en verde se determina sometiendo una probeta cilíndrica a un esfuerzo de compresión según sus planos de base. Indica la estabilidad mecánica de la arena y depende de la forma y distribución granulométrica de los granos de cuarzo, de la compactabilidad y de la cantidad y tipo de bentonita. Los valores de la resistencia a la compresión son función del sistema de compactación, del tamaño y de la forma de las piezas y del tamaño de las cajas de moldeo.

Resistencia a la fisuración (Hofman, 1963)

Este ensayo, derivado de los ensayos de mecánica de suelos, consiste en medir el esfuerzo necesario para agrietar una probeta cilíndrica sometida a una compresión axial. La resistencia a la fisuración es un índice del poder aglomerante de la bentonita.

Índice de plasticidad (Boenisch, 1972)

Se obtiene estableciendo la relación existente entre la resistencia a la fisuración y la resistencia a la compresión en verde. Un índice de plasticidad elevado significa que las propiedades de la arena, una vez compactada, son buenas; si el índice es bajo, la arena tiene poca plasticidad.

A medida que aumenta el contenido de bentonita, se eleva el índice de plasticidad, lo cual indica si una arena producirá dificultades en el moldeo o si, por el contrario, podemos obtener moldes con buenas características que no se rompan durante la manipulación.

Efectos de la colada del metal sobre la arena de moldeo

Son distintas las consecuencias que se originan al verter el hierro fundido sobre el molde de arena. Nos centraremos en el efecto que produce un cambio de las propiedades de la bentonita y en la forma de cuantificarlo.

Cuando el metal es vertido en el molde, la bentonita sufre una serie de transformaciones cuya intensidad está en función de la temperatura a que ha sido sometida. En la primera capa, que está en contacto directo con el metal, la bentonita que recubre los granos de arena se calcina y queda adherida a los mismos formando una capa oolítica.

En zonas más internas, en las que se alcance temperaturas comprendidas entre 500 y 700°C, la bentonita pierde toda el agua que contiene, transformándose en bentonita inactiva, la cual, a pesar de no poder rehumidificarse, hará aumentar, en razón de su elevada superficie, las necesidades de agua del sistema.

Las bentonitas sódicas pierden la humedad más rápidamente que las bentonitas cálcicas y, en consecuencia, la superficie del molde se calienta más lentamente. Por el contrario, con bentonitas cálcicas se establece en el interior de

la arena un gradiente de temperatura más importante, destruyéndose más rápidamente y con el riesgo de aparición de defectos en las piezas. Por ello, las bentonitas cálcicas suelen transformarse en sódicas mediante activación con carbonato sódico.

Por otra parte, hay distintos factores que intervienen en el proceso de degradación de las bentonitas, así, la evaporación del agua del molde protege contra los efectos de la temperatura y la presencia de gases, tales como anhídrido carbónico, monóxido de carbono, gases sulfurados, etc... provenientes de la descomposición de los aditivos, tienen un efecto desactivador de la bentonita.

Los ensayos clásicos utilizados para determinar el estado de una arena de moldeo permiten medir únicamente sus propiedades físicas, con lo que en realidad es difícil controlar en qué condiciones se halla la arena de moldeo.

Una ayuda esencial para determinar la composición de la arena de moldeo fue la aparición del llamado "Programa Sílice" (Dietert et al, 1975) que permite conocer la cantidad de sílice presente, los materiales carbonosos distinguiendo entre el negro activo y el inactivo, la oolitización, las partículas metálicas, los volátiles, los finos inertes y el grado de pureza de la arena. La cuantificación de la cantidad de bentonita se realiza normalmente midiendo la adsorción de azul de metileno.

En nuestro trabajo hemos pretendido determinar cuantitativamente la pérdida de bentonita, después de cada colada, mediante la difracción de rayos X y comparar los resultados obtenidos con los efectuados por métodos más tradicionales.

Realización de los ensayos

La valoración de la bentonita como aglomerante en una arena de moldeo sólo puede efectuarse con garantías introduciendo dicha bentonita en un circuito de moldeo de características conocidas hasta que se haya realizado la sustitución completa, valorando a continuación los resultados. Este procedimiento es largo, ya que siendo las adiciones de bentonita relativamente pequeñas, la sustitución completa necesita entre uno y tres meses y luego un período de tiempo similar para comprobar su comportamiento.

Es evidente que ninguna industria puede someterse a pruebas de tan larga duración y menos repetirlas con cada bentonita que se quiera ensayar. Por tanto fue necesario encontrar un ensayo que permitiera reproducir a pequeña escala todos los fenómenos que ocurren en el circuito de arenas de moldeo.

Para reproducir en el laboratorio el circuito de arenas de moldeo, se escogió una pieza (Fig. 1) que tiene una parte delgada para producir una acción superficial del metal sobre la arena y una parte gruesa para un ataque en profundidad.

El metal se colaba a 1380-1400°C y se dejaba enfriar en el molde el mismo tiempo que permanece en el circuito de moldeo, tras lo cual se demoldeaba, a continuación se recogía cuidadosamente la arena, se dejaba enfriar y se recondicionaba para comenzar otro ciclo.

La aplicación de este ensayo al estudio de arenas de moldeo (Tartera, 1982) y la resolución de defectos de moldeo (Tartera et al; 1984) han probado la perfecta correlación entre este ensayo y el circuito de moldeo, por lo que se decidió utilizar la reproducción en el labora-

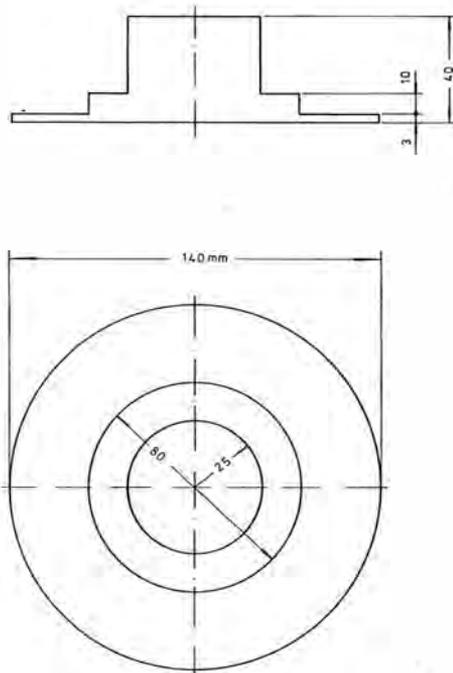


Fig. 1. Esquema de la pieza diseñada para realizar el ensayo

torio del circuito de arenas de moldeo para estudiar la degradación de las bentonitas.

Bentonitas utilizadas

Se han estudiado cinco bentonitas procedentes del Centro y Sur de España, cuatro de ellas activadas (muestras E,G,T e Y) y la quinta, una bentonita cálcica (muestra S, igual que la T, pero sin activar) utilizadas en diversas fundiciones españolas, habiéndose efectuado la toma de muestras en la misma fundición.

Algunas de ellas presentaban un comportamiento irregular en la fundición, siendo difícil mantener el equilibrio del circuito de arenas de moldeo y dando lugar, en ocasiones, a piezas defectuosas sin que los ensayos físicos de las arenas detectaran ninguna anomalía.

En los ensayos realizados en el laboratorio, la arena de moldeo ha estado compuesta por: Arena silícea de grano redondo de Jerez de la Frontera 86'2%, Bentonita 9'5%, Negro mineral 4'3%.

Inicialmente, cada arena se ha sobrehumidificado con el 6'5% de agua y luego mediante un proceso de desorción por malaxado acumulado se ha disminuido la cantidad de agua hasta alcanzar una compactabilidad del 40%.

Tras cada ciclo de colada, la arena se ha recondicionado añadiendo agua y negro mineral para mantener la compactabilidad del 40% y la misma cantidad de negro activo. A continuación se ha determinado la resistencia a la compresión en verde y la resistencia a la fisuración y se ha calculado el índice de plasticidad.

El ensayo se ha repetido hasta nueve ciclos. Tras cada uno de ellos se ha recogido una muestra de la arena y se ha separado por lixiviación la fracción impalpables para efectuar los difractogramas de rayos X. Igualmente tras cada dos ciclos se ha determinado la composición de la arena mediante el "Programa Sílice".

Estudio analítico de las bentonitas

Las técnicas utilizadas para identificar las fases mineralógicas presentes en las muestras de bentonita, han sido el Análisis Térmico Diferencial (ATD) y la Difracción de Rayos X (DRX).

La DRX se ha utilizado para cuantificar el contenido de esmectita y sepiolita en las muestras.

Análisis Térmico Diferencial

Mediante la determinación de las temperaturas de las reacciones endo y exotérmicas es posible distinguir las diferentes fases mineralógicas presente en las arcillas. Además da una indicación de la durabilidad de una bentonita, ya que el pico endotérmico de deshidroxilación está relacionado con la estabilidad térmica de la estructura de modo que cuanto más alta sea la temperatura del pico y mayor el área del mismo, significará que la bentonita resistirá mejor el ataque térmico y que la restauración de las propiedades de la arena de moldeo necesita un menor porcentaje de bentonita (Tartera, 1976).

El Análisis Térmico Diferencial se ha efectuado en un analizador Rigaku Thermoflex Tipo High 1500 con una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, una velocidad de registro de 5mm/minuto, una escala de temperatura de 500°C y una escala de ATD de 25mV.

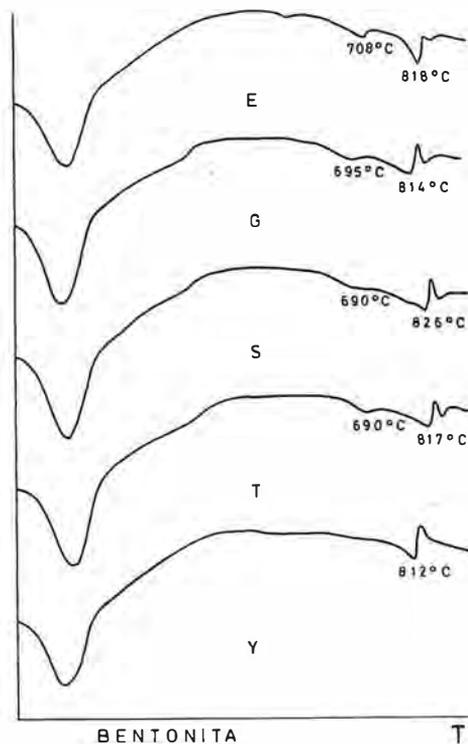


Fig. 2. Termogramas de las bentonitas estudiadas

Los termogramas de las cinco muestras estudiadas aparecen en la Fig. 2. En ella se observa que la bentonita E es la que contiene mayor cantidad de esmectita; la bentonita G está cons-

Tabla I

Bentonita	Temperatura pico esmectita	Temperatura pico sepiolita	Fase presente
E	708	-	Esmectita
G	695	814	Esmectita-Sepiolita
S	690	826	Esmectita-Sepiolita
T	690	817	Esmectita-Sepiolita
Y		812	Sepiolita

tituida por una mezcla de esmectita y sepiolita con poca cantidad de esmectita; las muestras S y T presentan termogramas muy similares ya que sólo ha variado el catión intercambiable, revelando la presencia de esmectita y sepiolita, en tanto que la muestra Y contiene únicamente sepiolita.

La tabla I resume las fases presentes en cada bentonita y las temperaturas correspondientes a los picos de deshidroxilación.

Difracción de rayos X

Las muestras de bentonita se han analizado en un difractómetro SIEMENS D 500 con tubo de Cu y monocromador de grafito, a 40 kV y 20 mA. Se han medido los ángulos comprendidos entre 4 y 40° de 2θ , a una velocidad de 1 grado por minuto.

La técnica convencional de preparación de muestras orientadas consiste en dispersar 300 mg de bentonita en 50ml de agua destilada y unas gotas de solución de pirofosfato sódico. Tras cinco minutos en un baño de ultrasonidos, se agita la muestra y se deja reposar durante 30 minutos. A continuación se pipetea a un cm de la superficie y se deposita sobre un soporte de vidrio hasta que el menisco cubre la totalidad del soporte. De cada muestra se preparan tres agregados: uno de ellos se analiza sin ningún tratamiento previo; otro, después se calcina a 500°C y el tercero, inmediatamente después de haber estado a 45°C durante cuatro horas al lado de una cápsula con etilenglicol en una campana de vacío.

El estudio cualitativo de las muestras a partir de esta técnica de preparación, permite detectar la presencia de esmectita y distinguir entre

esmectita y sepiolita (Thorez, 1976) (cuya presencia nos ha revelado el ATD). Igualmente es posible identificar la presencia de otros minerales arcillosos tales como caolinita e illita, así como cuarzo, feldespato, calcita y dolomita.

De este modo fue posible observar que la bentonita E contiene mayoritariamente esmectita, en la bentonita G la esmectita es más escasa y de menos cristalinidad acompañada de sepiolita, las bentonitas S y T contienen ambos minerales en tanto que la bentonita Y es prácticamente sepiolita.

La cristalinidad de la esmectita (Larsen y Chillingier, 1983) ha sido determinada tomando el valor de la anchura a la mitad del pico del espaciado basal (001). Dicho índice expresa la regularidad de las capas y su grado de ordenación.

Estudio cuantitativo por DRX de la cantidad de esmectita y sepiolita en las muestras de bentonita

Para la determinación cuantitativa de la degradación de la esmectita y sepiolita en función del número de coladas a que han sido sometidas las arenas de moldeo, se prepararon patrones estableciendo mezclas binarias de cada una de las bentonitas objeto de este estudio, mezclando bentonita pura y bentonita calcinada a 850°C durante dos horas, en proporciones de 0, 20, 40, 60 y 80%.

Para cada bentonita problema se ha realizado el difractograma en estado de recepción, en la fracción impalpable de la arena de moldeo inicial y tras cada uno de los ciclos de colada.

Tanto las muestras problema como los patrones se prepararon de acuerdo con los requisitos

del National Bureau of Standards (1971) que hace hincapié en eliminar las variables dependientes de la preparación de muestras, sugiriendo utilizar aerosoles o el empleo de equipos de filtración para obtener la repetitividad del método.

En nuestro trabajo se han empleado filtros (Millipore Ag45 02500) de plata sinterizada de 25 mm ϕ y 0'45 de tamaño de poro (Altree Williams, 1977, 1978). Se tomaron 10 mg de muestra en agua destilada y unas gotas de solución de pirofosfato sódico y se filtraron en un equipo de filtración Millipore.

Utilizando el soporte de Ag se corrige la absorción de la muestra mediante el debilitamiento del pico principal de la plata de 2'36 Å, obteniéndose un control preciso de la cantidad de esmectita depositada, que además, está orientada de modo sumamente correcto. Con esta técnica de preparación, a pesar de que el procedimiento es laborioso, se consiguieron resultados altamente satisfactorios. En consecuencia, tanto los patrones como las muestras a analizar se han preparado sobre soportes de plata.

La expresión base utilizada es la siguiente:

$$I_j = K_j \cdot \frac{2}{F \sin \phi_j} \cdot \frac{(1-T^R)}{-R \ln T} \cdot P_j \quad [1]$$

I_j es la intensidad de una línea determinada del compuesto j

K_j es una constante de proporcionalidad (pendiente de la recta de calibración)

F es el área de deposición

ϕ_j es el ángulo de difracción para una línea determinada del compuesto j

T es la transmitancia, definida como I_s/I_s^0 , es decir, la intensidad del soporte conteniendo y no conteniendo analito

R es un factor que tiene en cuenta la diferencia angular del soporte filtrante y el analito

$$R = \frac{\sin \phi_j}{\sin \phi_s}$$

P_j es el peso del compuesto j .

Si el valor de la absorción es pequeño, el debilitamiento del soporte es mínimo y el tercer factor de la expresión [1] se hace la unidad y puede no tenerse en cuenta, pero si el debilitamiento es importante, este tercer factor aporta

una corrección que debe utilizarse.

Aplicando este método se han realizado las calibraciones para cada una de las bentonitas ensayadas adicionadas de los porcentajes ya citados de bentonita calcinada. Para cada muestra se ha tomado la relación

$$R = \frac{I_{\text{esmect.}}}{I_{\text{Ag}}}$$

con los que se ha construido una gráfica, para cada bentonita, con estos valores en ordenadas y los porcentajes de esmectita como abscisas. Cada una de estas calibraciones ha dado una recta de mucha mayor calidad que con cualquiera de los otros métodos de preparación ensayados.

Resultados obtenidos

La Tabla II muestra la disminución de la resistencia a la compresión, de la resistencia a la fisuración, de la adsorción de azul de metileno y del contenido de esmectita, sepiolita por difracción de rayos X para cada una de las bentonitas utilizadas. También se indican los porcentajes de pérdida de estos valores para poder establecer una comparación entre ellos. Así, la figura 3 compara los porcentajes de pérdida de resistencia a la compresión, la figura 4 compara los porcentajes de pérdida a la fisuración, en tanto que la figura 5 compara las pérdidas del contenido de bentonita por difracción de rayos X.

En la Tabla II cabe destacar que el porcentaje de bentonita determinado por adsorción de azul de metileno se refiere a la cantidad de material impalpable, contenida en la arena de moldeo, susceptible de adsorber azul de metileno, mientras que el porcentaje de bentonita por difracción de rayos X se refiere a la cantidad de minerales susceptibles de dar un pico de difracción entre 12'6 y 12'1 Å, presentes en la fracción impalpable de las arenas de moldeo. Por ello, ambos valores han de ser, forzosamente dispares.

La Tabla III indica la composición de cada arena, determinada mediante el "Programa Sílice", en su estado inicial y tras los ciclos 2, 4, 6 y 8. En todas ellas se observa el progresivo aumento de la utilización, que alcanzan entre los ciclos sexto y octavo los valores correspondientes a una arena circuito.

Tabla III

Bentonita	Lodos	Bentonita azul de etileno	Mater. carbono	Negro activo	Negro inact.	Part. metal.	Finos inertes	Cuarzo	Politi- zación	Funden- tes	Grado de pureza
%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%

^B inicial	11,04	9,8	4,64	3,30	0,34	0,38	0,28	84,06	0,76	1,04	98,3
2º ciclo	10,60	8,8	5,25	3,60	0,68	0,50	0,82	82,98	1,56	2,38	96,6
4º ciclo	11,46	8,1	5,59	3,13	1,40	0,46	0,84	82,82	2,10	2,94	96,1
6º ciclo	10,70	6,8	6,28	3,60	1,68	0,52	1,09	82,31	2,93	4,02	95,1
8º ciclo	10,56	6,1	6,39	3,41	1,98	0,40	1,85	81,64	3,56	5,41	93,4

^G inicial	11,16	9,0	4,83	3,67	0,14	0,32	0,18	84,96	0,62	0,80	98,7
2º ciclo	10,37	7,1	5,29	3,58	0,74	0,42	0,80	84,70	1,62	3,42	95,7
4º ciclo	10,58	6,5	5,55	3,38	1,17	0,56	0,97	83,75	2,63	3,60	95,3
6º ciclo	11,84	5,4	5,86	2,82	1,91	0,62	1,61	83,43	3,05	4,66	94,0
8º ciclo	10,54	5,0	6,41	3,42	1,99	0,62	1,90	82,06	3,96	5,86	92,7

^S inicial	11,16	9,8	5,11	3,94	0,15	0,32	0,05	83,87	0,75	0,80	98,7
2º ciclo	10,37	7,1	5,40	3,57	0,86	0,72	0,57	84,02	2,12	2,69	96,1
4º ciclo	10,58	6,5	5,45	3,37	1,10	0,56	1,44	83,00	2,98	4,42	94,3
6º ciclo	11,44	5,4	5,81	2,94	1,78	0,42	3,32	81,27	3,73	7,05	91,6
8º ciclo	11,64	5,0	6,19	3,11	1,97	0,42	4,50	79,33	4,51	9,01	89,6

^T inicial	9,64	9,7	5,12	4,14	0,12	0,32	0,12	84,03	0,61	0,73	98,8
2º ciclo	9,64	7,2	5,61	4,08	0,64	0,48	0,48	84,17	1,99	2,47	96,6
4º ciclo	10,05	6,6	5,46	3,34	1,19	0,56	1,03	83,43	2,85	3,88	94,9
6º ciclo	10,10	6,0	6,69	4,00	1,74	0,50	2,15	80,93	3,67	5,82	92,8
8º ciclo	10,60	4,9	6,30	3,23	2,06	0,48	3,35	80,64	4,28	7,63	90,9

^Y inicial	9,54	9,9	4,72	3,26	0,61	0,28	0,36	84,13	0,51	0,87	98,7
2º ciclo	10,44	8,4	4,99	2,97	1,06	0,40	0,97	83,49	1,67	2,64	96,5
4º ciclo	10,44	7,7	5,33	2,97	1,40	0,30	1,05	83,31	2,23	3,28	95,9
6º ciclo	11,40	7,3	6,37	3,09	2,21	0,44	1,48	81,33	3,01	4,49	94,3
8º ciclo	11,28	6,6	7,26	3,29	2,91	0,60	1,69	80,39	3,99	5,68	92,8

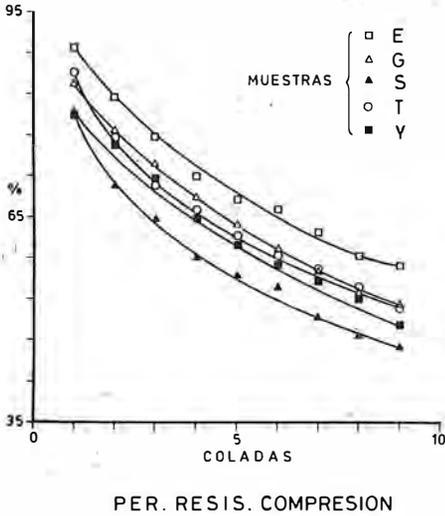


Fig. 3. Porcentaje de pérdida a la compresión

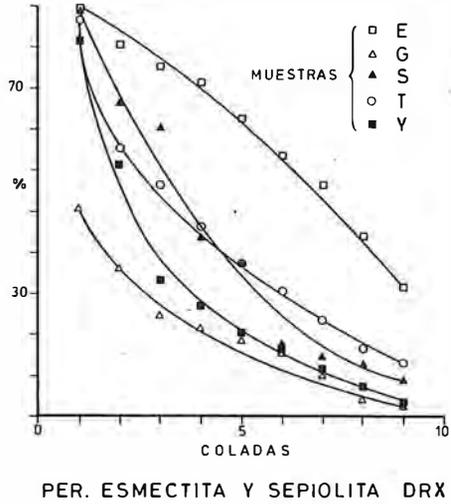


Fig. 5. Porcentaje de pérdida del contenido de esmectita y sepiolita cuantificado por Difracción de rayos X.

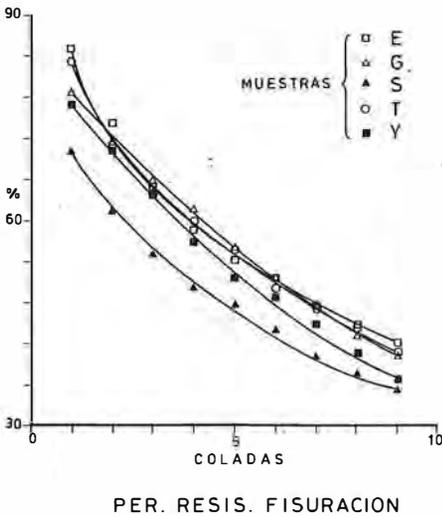


Fig. 4. Porcentaje de pérdida a la fisuración

Discusión de los resultados

En todas las arenas estudiadas se observa tanto la disminución de propiedades físicas de la arena, resistencia a la compresión y a la fisuración, como la pérdida de bentonita al ser sometidas a los ciclos de colada. Sin embargo, la pérdida de bentonita es mayor que la pérdida de propiedades físicas. Esto hace suponer que la bentonita destruida por el ataque térmico del metal pese a haber perdido sus propiedades plásticas, conserva un cierto poder cohesivo,

posiblemente debido a un efecto de superficie. Al comparar las propiedades físicas de las cinco arenas, es de destacar que la bentonita E pierde más lentamente sus características a pesar de que inicialmente tenía menor resistencia a la compresión. Por el contrario, la bentonita S, que es cálcica y que inicialmente presenta los valores más elevados, es la que sufre la mayor pérdida. Esto concuerda con el comportamiento de las bentonitas cálcicas en el momento de la colada de las piezas. Esta misma bentonita activada (muestra T) tiene un comportamiento similar al resto de las bentonitas activadas.

Sin embargo, las diferencias observadas en las pérdidas de propiedades físicas de las bentonitas no explican su comportamiento real en fundición. Así las fundiciones que han utilizado las bentonitas G e Y han tenido mayores dificultades en mantener el circuito de arena en condiciones estables y han producido mayor número de piezas defectuosas por causa de las arenas.

Los resultados de la difracción de rayos X y la figura 5 permiten explicar el comportamiento de las distintas bentonitas. La bentonita E pese a que inicialmente contiene el 32% de esmectita en la fracción impalpable de la arena tiene una mayor cristalinidad. Por su parte, las bentonitas G e Y pese a su mayor contenido inicial, al ser muy pobres en esmectita y más ricas en

sepiolita, sus pérdidas son más acusadas y explican su bajo rendimiento en fundición. Las bentonitas S y T que dan mayores contenidos iniciales de esmectita y sepiolita se comportan mejor que las G e Y pero no llegan a los resultados de la bentonita E.

De todo ello se deduce que la estabilidad de una arena de moldeo frente a la acción del metal fundido depende del contenido de esmectita y del grado de cristalinidad de la misma. La presencia de sepiolita que contribuye a mantener las características físicas de la arena y que al adsorber azul de metileno enmascara la determinación del contenido de bentonita viva, no ayuda a paliar la degradación de las arenas de moldeo durante los ciclos de colada.

Conclusiones

La cuantificación por difracción de rayos X

del contenido de esmectita se revela como una técnica satisfactoria para evaluar las arenas de moldeo. La preparación de las muestras para difracción, si bien ha de ser cuidadosa, permite una buena reproducibilidad.

El poder aglomerante de una bentonita no es sólo función del contenido de esmectita, ya que la presencia de otros minerales arcillosos, por ejemplo sepiolita o caolinita, e incluso las partículas que por acción de la temperatura han perdido su capacidad de rehumidificación, contribuyen a mantener la cohesión de la acción del moldeo. Sin embargo, la estabilidad térmica y dimensional del molde depende del contenido de esmectita, sin que la presencia de sepiolita y de los productos de degradación contribuyan a mantener las arenas de moldeo en condiciones de utilización.

BIBLIOGRAFIA

- Altree Williams, S. (1977). *Quantitative X-ray diffractometry on milligram samples prepared on silver filters*. Anal. Chem. 49.3, 429-432.
- Altree Williams, S. (1978). *Calculated X-ray diffraction data and quantitative X-ray diffractometry*. Anal. Chem. 50.9, 1272-1275.
- Boenisch, D. (1972). *Strength Problems in highpressure Compacted Sand molds*. Giesserei 59, n° 8 p. 226-38.
- Dietert, H. W.; Graham, A.L.; Praski, R.; Hofman, F.; (1975). *The "Silica Program" Measurin performance of System Sands*. AFS Transactions, 83, p. 229-32.
- Hofman, F. (1969). *Die Verdichtbarkeismessung als neues Prinzip zur Erfassung des Befeuchtungsgrades des forngerechten Zustandesung des forntechnischen verhaltens von Giesserei fornsanden*. Giesserei, 56, n° 2 p. 25-33.
- Hofman, F. (1963). *Die Spaltfestigkeits als neues Verfahren zum Vereinfachen und Verbessern der Fornstoffprüfung*. Giesserei 50, n° 26 p. 815-21.
- Larsen, G.; Chillinger, G. V. (1983). *Diagenesis in in sediments and sedimentary rocks. 2 Developments in Sedimentology, 25-B Elsevier Publ. Co. p 344-358*.
- National Bureau of Standards (1971) *Monograph, 25*.
- Tartera, J. (1976). *Contribution à l'étude de la durée de vie des bentonites dans les sables de moulage*. 41 Congrès International de Fonderie. Memoria n° 5. Lieja.
- Tartera, J. (1982). *The Laboratory Simulation of a Foundry System Sand*. International Cast Metal Journal 7 n° 3, 43-51.
- Tartera, J.; López-Soler, A.; Plana, F.; (1984). *Application of the Laboratory Simulation of Foundry System sands to solve sand Problems*. 51 Congrès International de Fonderie Memoria n° 20. Lisboa.
- Thorez, J. (1976). *Practical Identification of Clay minerals*. 90 p. Ed. g. Lelotte.

"Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

MINERALES UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA FARMACEUTICA

E. Galán (1), M. J. Liso (2) y M. Forteza (1)

(1) Departamento de Geología. Facultad de Químicas. Universidad de Sevilla.

(2) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura.

ABSTRACT.— About thirty minerals are described in pharmaceuticals as drugs, emulsifying agents, vehicles, adsorbents, etc..., on the basis of their chemical nature, and physical or physico-chemical properties. Many times, a previous purification is necessary. Other times, the improvement of some properties through grinding, cation exchange, drying, etc..., is useful. Nowadays, difficulties to obtain minerals of high grade, lead to their substitution for analogous synthetics. Investigations on pharmaceutical applications of minerals are very rares, and in the last years, they are focused to the use of phyllosilicates as drug-carriers and their possible interactions.

Key words: pharmaceutical industry, mineral therapeutical activities.

RESUMEN.— El número de minerales que se encuentran descritos en especialidades farmacéuticas registradas, o forman parte de la composición de fórmulas magistrales, es de unos treinta. La utilización en la industria farmacéutica, se hace en base a su naturaleza química (principios activos) o a sus propiedades físicas y físico-químicas (emulgentes, excipientes inertes, adsorbentes, etc...). En la mayoría de los casos, el mineral necesita de un tratamiento previo de purificación. A veces, es conveniente una activación de determinadas propiedades del mineral mediante molienda, cambio catiónico, extracción de humedad, etc... Las dificultades para encontrar minerales de gran pureza ha conducido a su sustitución por análogos sintéticos.

Las investigaciones sobre posibles aplicaciones farmacológicas de minerales son muy escasas, y se han centrado, en los últimos años, en la utilización de filosilicatos como soportes de principios activos y en sus posibles interacciones.

Palabras clave: industria farmacéutica, actividad terapéutica minerales.

El objeto de este trabajo es recopilar aquellos minerales que se encuentran descritos en especialidades farmacéuticas, como principios activos, excipientes o coadyuvantes, indicando además su actividad terapéutica.

Por otro lado, se pretende que el mineralogista disponga de una información precisa, sobre uno de los campos de aplicación menos conocidos de los minerales, reuniendo una serie de datos en su mayoría dispersos en tratados de Mineralogía y de Farmacología, y presentando el estado actual de la investigación.

Introducción histórica

La primera referencia sobre la utilización de las "piedras" (La denominación de mineral se utiliza por primera vez en "De mineralibus et rebus metallici" de San Alberto Magno (s. XIII) atendiendo a sus propiedades curativas, se puede encontrar en la obra "De Materia Médica" de Dioscórides (60 d. C.) que es fundamentalmente un tratado de Botánica aplicado a la Medicina, donde se incluye una sección final dedicada a los minerales y sustancias químicas utilizadas en Farmacia. Las propiedades físicas y curativas de los minerales se describen siempre en relación con su administración al paciente, aunque en algunos casos se hace referencia a las cualidades talismánicas de los mismos.

Yabir (s. VIII) fue el fundador de la alquimia farmacológica, y Al-Rāzī dio a conocer y empleó el oropimente, el rejalgar, los sulfuros de hierro y cobre etc...

Dentro de esta misma línea, se encuentran los "lapidarios medievales". De ellos el más conocido en el mundo occidental es el de Alfonso X El Sabio (1250)². Esta obra es una traducción al castellano del "Lapidario" de A bolays, quien a su vez lo había traducido del caldeo al árabe, desconociéndose su primitivo origen).

La descripción de la naturaleza de las "piedras" está basada, como toda la obra, en una concepción aristotélica del mundo. Se parte de la base de la existencia de cuatro cualidades fundamentales: calor, frío, humedad y sequedad. Cada "piedra" se describe con dos de estas cualidades que resultan de la combinación de las dos primeras con las restantes: calor seco, calor húmedo, frío seco y frío húmedo.

En la Edad Media, por lo tanto, se hace difícil desligar en muchos casos el concepto mágico de la "piedra" del puramente terapéutico. Aún así, hay que destacar que en algunos casos la finalidad terapéutica con que se administraban determinadas "piedras", coincide con la de la Farmacología actual y que también, en la mayoría de los casos se hacía mención no sólo a sus propiedades curativas, sino incluso a sus efectos tóxicos.

Podría decirse que hasta finales del siglo XVII, no puede hablarse de ciencia propiamente farmacéutica, ya que hasta ese momento las drogas siguen empleándose con poco o ningún criterio científico. El gran avance que se produce en los siglos inmediatamente posteriores es debido al desarrollo de ciencias como la Botánica y la Química. Las escasas referencias relativas a las propiedades curativas de los minerales en las Farmacologías más recientes hace suponer que se siguen utilizando los mismos minerales que se hallan descritos en el "Lapidario" y con iguales criterios.

A principios del siglo XX, y gracias especialmente a los trabajos de Fournau y su escuela, la farmacia química alcanza un considerable desarrollo, como consecuencia de la obtención por síntesis de numerosas sustancias nuevas, tales como hipnóticos, antihistamínicos, tranquilizantes, etc...; aparte de los importantes hallazgos en el campo de los antibióticos. Todo

ello puede decirse que ha influido negativamente en el estudio de las aplicaciones terapéuticas de los minerales.

Así, nos encontramos que los minerales que actualmente se utilizan en la industria farmacéutica, y que se hallan descritos en la Tabla I, son casi los mismos que se encontraban en el "Lapidario". Además, en la mayoría de los casos, la finalidad terapéutica con que se prescriben es la misma que la que se aplicaba en la Edad Media.

Los minerales utilizados y su problemática

Los minerales utilizados en la industria farmacéutica (Tabla I) se pueden agrupar en: a) sales solubles, b) compuestos insolubles (no silicatos) y c) filosilicatos. Entre las sales solubles se tienen compuestos de cationes esenciales para el organismo, tales como Na, K, Ca, Mg, Fe y Cu, cuya carencia puede conducir a trastornos graves (homeostáticos, suplementos minerales, antianémicos), y aquellos otros que debido a su actividad terapéutica específica, se utilizan en una determinada alteración funcional, por ejemplo, como astringentes actúan el Cu y el Zn, como laxantes, el Mg y el Na. Entre estos compuestos solubles están halita, silvina, calcita, melanterita, calcantita, alumbres, epsomita, goslarita, hidrocincita, mirabilita y zincosita.

Los compuestos insolubles no silicatos son generalmente óxidos e hidróxidos de Zn, Mg y Al. En estos casos la insolubilidad del compuesto es fundamental desde el punto de vista terapéutico, y por otro lado, la naturaleza catiónica es determinante de una acción farmacológica concreta. Dentro de este grupo las indicaciones son muy variadas, desde protectores dermatológicos como greenockita, montroydita, zincita, hasta antiácidos como brucita, gibbsita y periclase.

Los filosilicatos se emplean fundamentalmente por sus propiedades físico-químicas, como principios activos en protectores intestinales y dermatológicos, debido a su capacidad de adsorción. También se usan como coadyuvantes: lubricantes, excipientes inertes para cosméticos y comprimidos, emulgentes, etc..., según el caso. Se emplean fundamentalmente caolinita, esmectitas y palygorskita.

Los minerales antes de ser utilizados en la industria farmacéutica necesitan pasar determi-

TABLA I
MINERALES UTILIZADOS EN LA INDUSTRIA FARMACEUTICA

NOMBRE DEL MINERAL	FORMULA QUIMICA	DENOMINACION SEGUN FARMACOPEA ESPANOLA IXª EDICION	ABUNDANCIA EN LA NATURALEZA
AZUFRE	S	Azufre sublimado; Flor de Azufre.	xxx
ALUMBRE	$Al K (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	Alumen; Alumbre de Potasa; Jeve; Sulfato aluminico-potásico.	x
BARITINA	$Ba SO_4$	Sulfato bárico.	xxx
BORAX	$Na_2 B_4 O_7 \cdot 10 H_2O$	-	x
BRUCITA	$Mg(OH)_2$	Hidróxido de magnesio; Oxido magnésico hidratado; Magnesia hidratada.	x
*CALCITA	$Ca CO_3$	Carbonato cálcico; Carbonato cálcico precipitado; Carbonato de Cal.	xxx
*CALCANTITA	$Cu SO_4 \cdot 5 H_2O$	Sulfato de cobre; Vitriolo Azul o de Chipre; Piedra Lipis; Caparrosa Azul.	x
CAOLINITA ⁽¹⁾	$Al_4 Si_4 O_{10} (OH)_8$	Arcillo blanca lavada; Bolus albo; Bol blanco; Caolín.	xxx
*EPSOMITA	$Mg SO_4 \cdot 7 H_2O$	Sal amarga; Sal de Epsom; Sal de la higuera; Sal de Colatayud; Sal cártica; Sal de Sedlitz; Sulfato magnésico.	x
ESMECTITAS ⁽²⁾	$(Al, Mg, Fe)_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot n H_2O$	-	xxx
FLUORITA	$Ca F_2$	-	xx
GIBBSITA	$Al(OH)_3$	-	xx
*GOSLARITA	$Zn SO_4 \cdot 7 H_2O$	Sulfato de zinc; Vitriolo blanco; Vitriolo de zinc; Caparrosa blanca.	x
GREENOCKITA	$Cd S$	-	x
*HALITA	$Na Cl$	Sal común; Cloruro de sodio.	xxx
HIDROCINCITA	$Zn_5 (CO_3)_2 (OH)_6$	-	x
HIDROTALCITA	$MgCO_3 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 4 H_2O$	-	x
*MAGNESITA	$Mg CO_3$	Magnesia carbonatada; Magnesia blanco; Carbonato básico de Mg; Subcarbonato de Mg hidratado; Hidrocarbonato magnésico; Carbonato de magnesio.	xxx
*MELANTERITA	$Fe SO_4 \cdot 7 H_2O$	Sal de Marte; Vitriolo verde; Sulfato ferroso.	x

(1) Normalmente se denomina caolín, pero se trata prácticamente de caolinita pura por lo que ha sido preferible citar este mineral.

(2) A veces se cita como bentonita, pero se trata normalmente de esmectitas, preferentemente de tipo montmorillonítico, muy puras.

nados controles de pureza. Para lograr esta pureza, los minerales se someten a unos tratamientos previos que son de tres tipos: físicos, químicos y microbiológicos. Entre los primeros se utilizan molienda, clasificación por tamaños de partícula, levigación y tratamiento térmico. La purificación de tipo químico consiste, en la mayoría de los casos en un ataque ácido para la

eliminación de carbonatos y óxidos de hierro. Finalmente, la purificación microbiológica se realiza esterilizando el mineral a 160° C durante una hora, o bien, si el compuesto puede alterarse con este tratamiento, la esterilización se lleva a cabo exponiendo toda la masa del mineral al óxido de etileno.

Muchos de los tratamientos de purificación,

TABLA I (Continuación)

NOMBRE DEL MINERAL	FORMULA QUIMICA	DENOMINACION SEGUN FARMACOPEA ESPANOLA IXª EDICION	ABUNDANCIA EN LA NATURALEZA
*MIRABILITA	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Sal de Glauber; Sulfato de Sodio	x
*MONTROYDITA	Hg O	-	x
PALYGORSKITA (3)	$\text{Mg}_3\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	xx
*PERICLASA	Mg O	Oxido de magnesio; Magnesia calcinada; Magnesia Usta.	x
RUTILO	Ti_2O	-	xx
SILVINA	K Cl	Sal digestiva de Silvio; Sol fébrifuga de Silvio; Cloruro de potasio.	xxx
TALCO	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Talco; Esteatita en polvo.	xxx
YESO	$\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	xxx
*ZINCITA	Zn O	Oxido de zinc; Flores de zinc; Blanco de zinc; Lana filoséfica.	x
ZINCOSITA	Zn SO_4	-	x

(3) En las Farmacopeas se denomina aún como attapulgita.

x = Escaso xx = Abundante xxx = Muy abundante

(*) Drogo de tenencia obligatorio en toda oficina de Farmacia. Farm. Esp. IXª Ed. (1954).

como la selección de tamaños de partícula, el tratamiento térmico, o el ataque ácido, así como otros más específicos tales como el intercambio catiónico en filosilicatos, o la sorción interlamina de compuestos orgánicos, conduciendo a mejorar las propiedades físicas y físico-químicas de mayor interés farmacológico.

El problema de la purificación de los minerales puede ser muy complicado, haciéndose más rentable y seguro la obtención del análogo sintético, lo que ha contribuido de forma sustancial a la sustitución de determinados minerales por compuestos de síntesis.

Propiedades terapéuticas de los minerales

Si exceptuamos el yeso y la baritina que no tienen propiamente una actividad terapéutica, los minerales tienen dos vías preferentes de administración: la oral y la tópica. Además, excluyendo a los antianémicos, homeostáticos y suplementos minerales, la mayoría de ellos, al no necesitar de una absorción previa a través de las distintas mucosas, actúan "in situ", ejerciendo su acción en el tracto gastrointestinal o sobre la piel.

La actividad terapéutica de los minerales (Tabla II), cuestión compleja y no siempre bien

resuelta, se debe a su composición química, propiedades físicas y físico-químicas.

Como *antiácidos gástricos no sistémicos*, también denominados de acción local, se utilizan preferentemente carbonatos, óxidos e hidróxidos de iones básicos muy fuertes, que ejercen su actividad por neutralización del ácido clorhídrico en exceso del estómago, dando lugar a compuestos insolubles. La capacidad de neutralización es mayor para los óxidos (periclasa) e hidróxidos (brucita y gibbsita) que para los carbonatos (calcita, magnesita). En este proceso, se originan los cloruros del catión aportado por el mineral, que al no ser absorbidos a nivel intestinal ejercen efectos secundarios que conviene evitar (las sales de Ca y Al son estriñentes, las de Mg son laxantes); por otro lado los carbonatos producen flatulencia como consecuencia del CO_2 liberado en la neutralización. Generalmente se utilizan mezclas de varios minerales, en las que se potencia el efecto principal, mientras que los secundarios se antagonizan.

Caolinita, palygorskita y gibbsita se utilizan como *protectores* y *adsorbentes intestinales*. Estos minerales laminares, de alta superficie específica, son fuertemente adsorbentes y presentan una gran inercia química. Se adhieren a

TABLA II
UTILIZACION DE LOS MINERALES EN FARMACIA

<u>ACTIVIDAD TERAPEUTICA Y USO</u>	<u>MINERAL</u>
<u>Antiácidos no sistémicos</u>	Brucita, Calcita, Gibbsita, Hidrotalcita, Magnesita, Mirabilita, Periclasa.
<u>Protectores y adsorbentes intestinales</u>	Caolinita, Gibbsita, Palygorskita.
<u>Laxantes orales salinos</u>	Bentonita, Brucita, Epsomita, Magnesita, Mirabilita, Periclasa.
<u>Anesasmóticos y antidiarréicos</u>	Calcita, Caolinita, Gibbsita, Palygorskita.
<u>Eméticos periféricos</u>	Calcantita, Zincosita.
<u>Colagógos de acción directa</u>	Epsomita.
<u>Antianémicos</u>	Calcantita, Melantera.
<u>Homeostáticos</u>	Halita, Silvina.
<u>Suplementos minerales</u>	Calcita, Epsomita, Fluorita, Halita, Silvina.
<u>Antisépticos y desinfectantes</u>	Azufre, Alumbre, Bórax, Calcantita, Goslarita, Montroydita, Zincita, Zincosita.
<u>Protectores dermatológicos y antipruriginosos</u>	Caolinita, Hidrocincita, Rutilo, Talco, Zincita.
<u>Astringentes</u>	Alumbre, Bórax, Calcantita, Goslarita, Melantera.
<u>Queratólíticos reductores</u>	Azufre, Greenockita.
<u>Polvos cosméticos</u>	Caolinita, Esmectitas, Palygorskita, Talco, Rutilo, Zincita.
<u>Contraste radiológico</u>	Baritina.
<u>Cirugía reconstructiva y Odontología</u>	Yeso.
<u>Excipientes y coadyuvantes</u>	
- Pigmentos y colorantes	Rutilo.
- Abrasivos (Odontología)	Calcita.
- Emulgentes	Bórax, Esmectitas, Palygorskita.
- Lubricantes	Talco.
- Conservantes	Bórax.
- Bases inertes para cosméticos y comprimidos	Calcita, Caolinita, Esmectitas, Palygorskita.

la mucosa intestinal protegiéndola y son capaces de adsorber toxinas, bacterias e incluso virus (Martindale, 1982). Sin embargo presentan el inconveniente de eliminar también enzimas, vitaminas y otros elementos alimenticios necesarios, por lo que no se aconseja su empleo continuado durante mucho tiempo.

Los *laxantes orales* suelen ser sales alcalinas y alcalinotérricas de ácidos polibásicos (sulfúrico, fosfórico, carbónico, etc...). Los minerales usados preferentemente son epsomita, magnesita y mirabilita. También se usan el óxido e hidróxido de magnesio y la bentonita.

Las sales se absorben muy lentamente en el

intestino delgado, produciendo un incremento de la presión osmótica del contenido intestinal. En estas condiciones, el agua pasa del plasma sanguíneo al intestino, a través de la pared intestinal, que actúa de membrana semipermeable, para restablecer el equilibrio osmótico. Esto produce un considerable aumento del volumen del contenido intestinal, estimulando la actividad motora propulsora del músculo liso del intestino. Este efecto continúa en el intestino grueso produciéndose defecaciones líquidas.

La intensidad de la acción purgante de las distintas sales depende de la solubilidad, con-

centración en el líquido intestinal, velocidad de absorción y presión osmótica que ejercen, relacionada esta última con su peso molecular y grado de disociación. El más potente es la mirabilita, seguido de la epsomita, siendo la periclasa, brucita y magnesita muy inferiores (Del Pozo, 1977).

La bentonita se ha utilizado como laxante en forma de gel porque produce un aumento del contenido intestinal, con la consiguiente distensión y estimulación del músculo intestinal.

Como *antidiarréicos*, en el tratamiento sintomático de diarreas agudas, se pueden usar compuestos inespecíficos que eliminen la sintomatología sin combatir la causa. Tal es el caso de sustancias adsorbentes como caolinita y palygorskita, o de antiácidos como calcita y gibbsita, cuya acción estrñente parece debida a los cationes Ca y Al.

La calcantita y la zincosita están indicados como *eméticos periféricos*. Ambos sulfatos producen vómitos por irritación de la mucosa gástrica con posterior estimulación del centro del vómito. La acción irritante parece deberse a la naturaleza de los cationes Cu y Zn.

La calcantita se utiliza además como antídoto en intoxicaciones de fósforo. En el estómago se forma el fosfuro de cobre, de menor toxicidad que el fósforo, que al recubrir a éste, impide su acción cáustica. El efecto vomitivo posterior elimina del estómago la mayor parte del cobre y del fosfuro. Sin embargo, el paso del sulfato de cobre al intestino puede desencadenar cólico intestinal, diarreas y efectos sistémicos por absorción (Del Pozo, 1977).

La melanterita se usa como *antianémico* suministrando, en casos de deficiencia, el hierro necesario para la formación de hemoglobina. Los compuestos inorgánicos de hierro se consideran como los más eficaces, y dentro de estos, las sales ferrosas, puesto que son menos irritantes y se absorben más rápidamente que las férricas. También se puede administrar calcantita, en dosis muy bajas debido a su toxicidad, porque parece que el Cu influye en la absorción del Fe, así como en su movilización en forma de hemoglobina (Del Pozo, 1977). Estas sustancias favorecen la formación y maduración de la serie eritrocítica, pero no estimulan su producción.

Para restablecer el equilibrio electrostático de los líquidos corporales se utilizan la halita y la silvina en forma de soluciones salinas (*ho-*

meostáticos) que suministran Na y K. Estos elementos, junto con el Ca y el Mg, son cationes esenciales para el organismo. En caso de deficiencias leves, se administran por vía oral (*suplementos minerales*) compuestos como calcita, epsomita, periclasa y brucita.

Entre los minerales que se utilizan por vía tópica están bórax, calcantita, goslarita, zincita, zincosita y los alumbres, que tienen una actividad *antiséptica y desinfectante*. En su mayoría, deben su poder antiséptico a su naturaleza *astrigente*, es decir, a su capacidad para precipitar las proteínas plasmáticas de los microorganismos, sin afectar a la vitalidad de la propia célula. En el caso del azufre, parece que se produce una reacción lenta con la humedad, formándose iones sulfuro y politionato. Estos fármacos se utilizan en formas líquidas (lociones, gotas) o sólidas (pomadas, cremas, polvos), las cuales deben esterilizarse en autoclave en el caso de su aplicación directa sobre mucosas.

La actividad antiséptica o desinfectante de estos minerales, depende en gran parte de la concentración. Hay que destacar que, a concentraciones elevadas, son sustancias corrosivas y altamente tóxicas. Todo ello, hace desaconsejable su aplicación continuada sobre zonas extensas de la piel o sobre piel erosionada, para evitar una eventual absorción. Así pues, como antisépticos deben utilizarse a concentraciones muy bajas y exclusivamente por vía tópica.

Se puede señalar que algunos de estos minerales, azufre, alumbre y calcantita, ya estaban descritos en el "Lapidario" de Alfonso X El Sabio, con la misma finalidad terapéutica aquí descrita.

Otros minerales como caolinita, hidrocincita, talco, zincita, esmectitas y probablemente el rutilo se utilizan como *protectores dermatológicos y antipruriginosos*, ya que son sustancias capaces de adherirse a la piel por su poder adsorbente, y formar una película que la protege mecánicamente frente a agentes físicos o químicos externos. Además ejercen una acción refrescante al absorber los exudados de la piel, creando una superficie de evaporación amplia para los mismos; esto favorece una acción antiséptica suave, al crear un medio pobre en agua, que es desfavorable para el crecimiento bacteriano. Esta última acción se ve reforzada por la capacidad de absorción de sustancias disueltas o suspendidas, como grasas, toxinas, e incluso bacterias y virus.

Estos minerales, al ser insolubles, no se absorben a través de la piel, presentando escasos efectos secundarios, sin embargo, pueden hallarse contaminados por bacterias por lo que es aconsejable la esterilización previa de los mismos, o la del producto una vez preparado.

El azufre y la greenockita son agentes *queratolíticos reductores*, es decir producen la disolución de la capa córnea superficial de la epidermis, reduciendo su espesor, o provocando su descamación. Esto es debido a su acción irritante enérgica, lo que da lugar a procesos inflamatorios, formación de vesículas intraepidérmicas, exudaciones líquidas y disgregación epitelial, con el posterior desprendimiento de la capa córnea. También parece que actúan directamente sobre la queratina, provocando su desintegración.

El sulfuro de cadmio se utiliza en forma de champú o suspensión, en una base detergente alcalina, para la caspa y la seborrea; prácticamente no se absorbe por el cuero cabelludo, pero es una sustancia muy tóxica por ingestión.

El azufre se ha venido utilizando tradicionalmente en Farmacia, en forma de pomadas y cremas, y hasta tiempo relativamente reciente era el único remedio eficaz contra la sarna.

En *cosmética* se utilizan una serie de minerales tales como: palygorskita, caolinita, esmectitas, talco, rutilo y zincita porque, como se ha indicado, son sustancias capaces de adherirse a la piel, formando una película protectora. A esto hay que añadir su capacidad de adsorción de sustancias tales como grasas, esencias, etc.... Se utilizan, por ello, para dar opacidad a la piel, quitar el brillo y cubrir imperfecciones.

Cuando el talco se utiliza en cosmética o en dermatología, y especialmente si se usa para la conservación de alimentos (por ejem. arroz), es necesario controlar la presencia de minerales fibrosos de tipo anfíbol, porque estas impurezas son cancerígenas. Por este motivo, no se recomienda su aplicación en zonas lesionadas, ni en campos operatorios.

Los *excipientes y coadyuvantes* son sustancias que se introducen en un determinado preparado farmacéutico, con objeto de mejorar sus características organolépticas (sabor, color, etc...) o físico-químicas (viscosidad, solubilidad del principio activo). La calcita se utiliza como abrasivo y agente pulidor en polvos dentales; el rutilo como pigmento; la palygorskita y esmec-

titas (montmorillonita, hectorita y saponita), como agentes emulsionantes y espesantes, tanto para preparados de uso interno como externo; el talco se utiliza como lubricante en la fabricación de tabletas y también como disgregante; la palygorskita, calcita, caolinita y esmectitas se utilizan ampliamente en Farmacia como bases inertes para la dispersión de principios activos, tanto para formas pulverulentas como para comprimidos.

Finalmente, el yeso y la baritina son sustancias de una utilidad muy particular. El primero se utiliza en Odontología para la obtención de moldes dentales y en Traumatología para la inmovilización de miembros fracturados. En todos los casos, se aprovechan las propiedades plásticas del hemihidrato, cuando se pone en contacto con el agua y la permanencia de la forma moldeada tras el fraguado.

La baritina se utiliza como contraste radiológico en el tracto gastrointestinal, debido a la gran absorción del bario frente a los rayos-X. Se emplea en forma de suspensiones coloidales y debe estar exento de carbonatos, sulfuros y otros compuestos de bario que sean solubles en medio ácido, puesto que el ión bario es muy tóxico. También debe estar exento de arsénico y metales pesados.

Estado actual de la investigación

Como ya se ha mencionado anteriormente, el gran desarrollo que se ha producido en el campo de la síntesis tanto de nuevos compuestos de aplicación farmacológica, como de compuestos naturales, ha hecho que la investigación realizada en Farmacología se halle dirigida fundamentalmente a ese campo.

Para conocer cuál es la situación actual en el campo de aplicaciones farmacológicas de los minerales, se ha llevado a cabo una revisión del Journal of Pharmaceutical Sciences, desde 1977 hasta 1984. Se han encontrado del orden de 24 trabajos que incluyan alguno de los minerales recogidos en la Tabla I, si bien en su inmensa mayoría se centran en el estudio de las posibles interacciones entre filosilicatos y compuestos orgánicos de aplicación farmacológica. Los minerales estudiados incluyen: caolinita, talco, esmectitas, palygorskita y sepiolita. Todos ellos se utilizan en preparados farmacéuticos para mejorar determinados aspectos del mismo como, viscosidad, sabor, solubilidad del principio activo, etc....

Aunque estos minerales han sido considerados tradicionalmente como inertes en Farmacia, se ha comprobado que existen interacciones mineral-fármaco que se producen fundamentalmente en los procesos de elaboración y almacenaje de las formas farmacéuticas que los contienen. Incluso pueden producirse en el tracto gastrointestinal del paciente, en el caso de la administración simultánea, por vía oral, de formas farmacéuticas que contengan filosilicatos y otras drogas.

En este punto, es importante considerar cuál es el entorno al que se halla sometido el filosilicato durante su permanencia en el tracto gastrointestinal. En primer lugar, el tiempo de permanencia en el estómago puede ser de unos 15 a 60 minutos (White and Hem, 1983). Durante este tiempo el mineral se halla sometido a un pH próximo a 2. Una vez en el intestino delgado, el pH aumenta paulatinamente hasta valores próximos a 6. Los efectos que este entorno puede producir, tanto en el mineral como en el principio activo, son en muchos casos desconocidos por el farmacólogo. En este sentido, podría hablarse de efectos no siempre deseables, y en consecuencia no previstos a priori, que puedan dar lugar bien a cambios sustanciales en la biodisponibilidad de un determinado principio activo, bien a una degradación acelerada de la droga como consecuencia de las reacciones que puedan producirse en la superficie del mineral.

Por otro lado, es evidente que el tipo de interacción dependerá de la estructura de los filosilicatos considerados, de su mayor o menor superficie específica y de su capacidad de intercambio catiónico. En función de estos parámetros, puede hablarse de dos tipos fundamentales de interacciones mineral-fármaco:

a) Aquellas debidas a la adsorción del principio activo sobre la superficie del filosilicato, produciéndose una disminución de la cantidad de droga en disolución.

b) Los que se producen como consecuencia del entorno al que se halla sometido el principio activo en la superficie del filosilicato, una vez que se ha producido la adsorción.

Mediante difracción de rayos-X se ha demostrado que la montmorillonita adsorbe sustancias como clindamicina (Porubcan et al., 1978), digoxina (Porubcan et al., 1979) y tetraciclina (Porubcan et al., 1978), formándose una mono-

capa interlaminar. Por espectroscopía de I.R. se ha comprobado que en el caso de la digoxina (Porubcan et al., 1979), la adsorción es debida a enlaces por puente de hidrógeno y a interacciones dipolo-dipolo. En cambio, en el caso de la clindamicina (Porubcan et al., 1978) y del maleato de clorfenilamina (Sánchez-Camazano et al., 1980), que se comportan como bases débiles, se produce por un mecanismo de intercambio catiónico. Al mismo tiempo, la presencia del mineral produce un desplazamiento del equilibrio ácido-base, hacia la formación de la forma protonada de la base, lo que redonda en un incremento de los valores del pK. Este fenómeno se ha utilizado para la formación de complejos esmectitas-fármaco, consiguiéndose una liberación sostenida del medicamento, y en consecuencia mantener unos niveles plasmáticos durante períodos de tiempo prolongados, como en el caso del sulfato de anfetamina (McGinity and Lach, 1977).

Por otro lado, modificaciones en la superficie de la montmorillonita, mediante saturación con un catión orgánico, 3-hidroxipropilamonio, conducen a una mayor adsorción de la forma protonada de la antrazina a pHs superiores a 5 (Browne et al., 1980). Una aplicación terapéutica de la montmorillonita saturada por un catión orgánico, podría ser el tratamiento del envenenamiento por bases débiles (White and Hem, 1983), puesto que se produce una ampliación del rango de pH en el cuál estos compuestos son adsorbidos por el mineral.

Otro aspecto fundamental en las interacciones filosilicato-fármaco, es el entorno al cuál se halla sometido el medicamento, una vez adsorbido. En este sentido, es necesario considerar en primer lugar la elevada concentración de protones en la superficie del filosilicato, debido a la atracción electrostática a que se hallan sometidos los protones del medio estomacal como consecuencia de la superficie negativa del mineral.

Se ha comprobado que la digoxina, cuya degradación tiene lugar por un proceso de hidrólisis ácida, degrada mucho más rápidamente cuando se halla en una suspensión de montmorillonita a pH 3, que en solución a pH 2 (Porubcan et al., 1979). El efecto catalítico que produce la superficie negativa del filosilicato debe tenerse en cuenta siempre que se combine con fármacos que degraden por un

proceso de hidrólisis ácida. Este fenómeno puede producirse también en el estómago, cuando se administren simultáneamente preparados que contengan el filosilicato y otras drogas (White and Hem, 1983).

El medicamento una vez adsorbido, también puede encontrarse en presencia de cationes férricos, como consecuencia de sustituciones isomórficas, fundamentalmente en la capa octaédrica, o bien en forma de óxidos e hidróxidos adsorbidos en la superficie del filosilicato. Se ha visto que la hidrocortisona, que degrada esencialmente por un proceso de oxidación, sufre una degradación acelerada en presencia de palygorskita (Cornejo et al., 1980). Este problema de estabilidad puede subsanarse, utilizando filosilicatos de estructura similar y análogas características, por ejem. sepiolita, pero con un menor contenido en hierro (Hermosín et al., 1981).

Resumiendo, los filosilicatos se utilizan en la industria farmacéutica para mejorar una serie de propiedades tales como viscosidad, sabor, mayor solubilidad del principio activo, etc..., en un gran número de especialidades farmacéuticas por vía oral. Sin embargo, parece fundamental el conocimiento de la estructura del mismo, así como de la naturaleza del principio activo para obtener los resultados idóneos, evitando en cualquier caso los posibles efectos indeseables.

En lo que respecta a los demás minerales que se incluyen en este trabajo, no puede destacarse una línea de investigación continuada. Sólo se han encontrado algunos trabajos sobre la influencia negativa de la cristalinidad en antiácidos del tipo geles de hidróxido de aluminio y de magnesio (Serna et al., 1983 y Vanderlaan et al., 1982).

BIBLIOGRAFIA

- Amorós Pórtoles, J. L. (1978). *La gran aventura del Cristal: Naturaleza y evolución de la Ciencia de los cristales*. Ed. Univ. Complutense. Madrid.
- Brey Mariño, M. y Amorós Pórtoles, J. L. (1982). "Primer Lapidario del Rey Alfonso X El Sabio". Ed. facsímil del Códice h. I. 15 de la Biblioteca del Escorial. Ed. Inter. de Libros Antiguos. Madrid.
- Browne, J. E., Feldkamp, J. R., White, J. L. and Hem, S. L. (1980). *Potential of Organic Cation-Saturated Montmorillonite as Treatment for Poisoning by Weak Bases*. J. Pharm. Sci., 69, 1393-1395.
- Catálogo de Especialidades Farmacéuticas. (1983). Public. Consejo Gen. de Col. Of. Farmac. Madrid.
- Cornejo, J., Hermosin, M. C., White, J. L., Garnet, P. E. and Hem, S. L. (1980). *Oxidative Degradation of Hydrocortisone in Presence of Attapulgitte*. J. Pharm. Sci., 69, 945-948.
- Farmacopea Oficial Española IXª Edición. (1954). T. I y II. Ed. Estados.
- Galán, E. y Mirete, S. (1979). *Introducción a los minerales de España. I.G.M.E.* Min. de Ind. y Energía.
- Goodman, L. y Gilman, A. (1982). *Las bases farmacológicas de la Terapéutica*. 6ª Ed. Panamericana.
- Hermosín, M. C., Cornejo, J., White, J. L. and Hem, S. L. (1981). *Sepiolite, a Potential Excipient for Drugs Subject to Oxidative Degradation*. J. Pharm. Sci., 70, 189-192.
- Martindale. *The Extra Pharmacopoeia. 28 th Edition. (1982)*. Pharm. Soc. of Great Britain. Ed. Pharmaceutical Press. London.
- Mcginity, J. N. and Lach, J. L. (1977). *Sustained-Release Applications of Montmorillonite Interaction with Amphetamine Sulfate*. J. Pharm. Sci., 66, 63-69.
- Porubcan, L. S., Born, G. S., White, J. L. and Hem, S. L. (1979). *Interaction of Digoxin and Montmorillonite: Mechanism of Adsorption and Degradation*. J. Pharm. Sci., 68, 358-361.
- Porubcan, L. S., Serna, C. J., White, J. L. and Hem, S. L. (1978). *Mechanism of Adsorption of the Cationic Drugs Clindamicyne and Tetracycline by Montmorillonite*. J. Pharm. Sci., 67, 1081-1087.
- Pozo, A. del. (1977-1979). *Farmacía Galénica Especial. T. I, II y III*. Ed. Romargraf. Barcelona.
- Robbertson, R. M. S. (1960). *Mineral Use Guide or Robertson's Spiders' Webs*. Clea-

- ver-Hume Press L. T. D. London.
- Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martín, M. J., Vicente, M.T. y Domínguez Gil, A. (1980). *IR and X-Ray Diffraction Study of Chlorpheniramine-Maleate-Montmorillonite Interaction*. J. Pharm. Sci., 69, 1142-1144.
- Serna, C. J., Lyons, J. C., White, J. L. and Hem, S. L. (1983). *Stabilization of Aluminum Hydroxide Gel by Specifically Adsorbed Carbonate*. J. Pharm. Sci., 72, 769.
- Vanderlaan, R. K., White, J. L. and Hem, S. L. (1982). *Formation of Hydrotalcite in Mixtures of Aluminum Hydroxycarbonate and Magnesium Hydroxide Gels*. J. Pharm. Sci., 71, 780.
- White, J. L. and Hem, S. L. (1983). *Pharmaceutical aspects of Clay-Organic Interactions*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22, 665-671.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

CARACTERIZACION MINERALOGICA DE UNOS CARBONATOS DE HIERRO: APLICACION A SU CONCENTRACION Y DEPURACION

F. A. López Gómez; F. Medina García; J. C. Ruiz Sierra y F. García Carcedo
Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. CENIN. CSIC. Madrid
F. López-Aguayo

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

ABSTRACT.— A mineralogical study of an iron ore has been carried out with the use of the most appropriate concentration processes. Such processes were chosen with a selectivity criterion which permits iron ore concentrates to be obtained free from impurity-carrying mineralogical phases, namely, silicates and clays in this case.

In accordance with this criterion, high-intensity magnetic separation and inverse flotation have been considered as concentration processes. Each process was applied to the initial products of the adequate grain size.

In every case a study was undertaken on the influence of desliming in the quality of the concentrates obtained by comparative tests carried out under different operational conditions.

A description is given of the concentration processes and their more representative parameters. Finally, the end products (concentrates and tailings), were studied and characterized in order to obtain information on the course of concentration processes and other data that enable to design the most suitable flowsheet for the treatment of the initial products.

Key words: Mineral processing, siderite flotation.

RESUMEN.— El estudio de menas de hierro permite discutir los procesos de separación más adecuados. Estos procesos se eligen según un criterio de selectividad que permita obtener concentrados de hierro exentos de fases mineralógicas portadoras de impurezas, en este caso, silicatos y arcillas.

Siguiendo este criterio, se ha tomado en consideración como proceso de concentración la separación magnética a alta intensidad en vía húmeda (SMAIH) y la flotación inversa, aplicándose cada uno de ellos a

los productos iniciales con las granulometrías adecuadas a cada proceso.

En cada caso se estudia la influencia de la deslimación en la calidad de los concentrados obtenidos, mediante pruebas comparativas realizadas en diferentes condiciones de operación.

Se describen los procesos de concentración y parámetros más representativos de los mismos. Finalmente, se estudian y caracterizan los productos finales (concentrados y estériles) con el fin de obtener información sobre la marcha del proceso de concentración. Se definen datos que permiten diseñar el diagrama más adecuado para el tratamiento de los productos iniciales.

Palabras clave: Procesos flotación sideritas.

1. Introducción

Se trata de estudiar las posibilidades de concentración adicional de un preconcentrado de mineral de hierro y de un residuo procedente de una planta de tratamiento de carbonatos de hierro.

El objetivo de estos procesos era la obtención de un concentrado de hierro exento lo más posible de elementos impurificadores, principalmente, sodio y potasio.

Para ello, se estudió inicialmente la mineralogía de los productos a tratar, que básicamente era la misma para ambos, y en función de ella y de sus características granulométricas se eligieron los métodos físicos de concentración más adecuados.

En este sentido, para el preconcentrado que

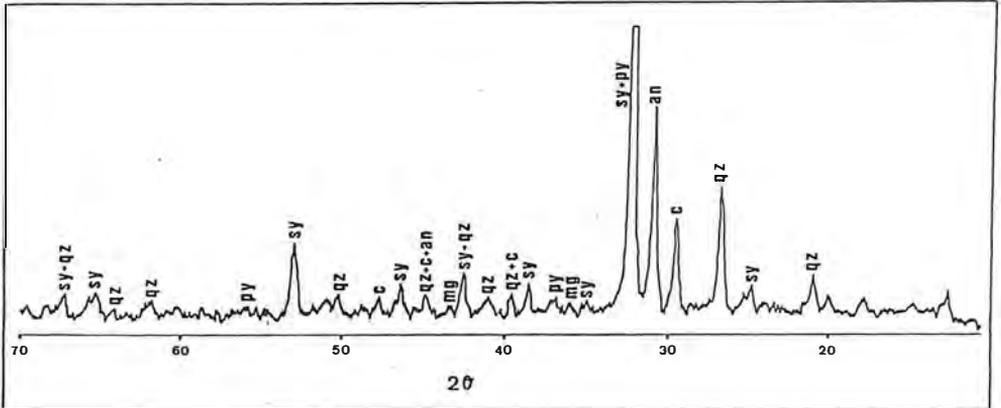


Fig. 1. Diagramas de Difracción de RX de una muestra media representativa de los productos iniciales.

presentaba una granulometría comprendida entre 40 y 0.150 mm, se eligió como proceso de concentración más adecuado la separación magnética a alta intensidad por vía húmeda, mientras que para el residuo, que presentaba una granulometría -150 μ m, se aplicó la concentración por flotación.

En ambos procesos, se estudiaron las calidades de los concentrados y estériles obtenidos a través del estudio mineralógico de estos productos, lo que permitió definir los parámetros de proceso óptimo y elegir el diagrama de tratamiento más adecuado.

2. Mineralogía de los productos tratados

Para poder elegir los procesos de concentración más adecuados, es necesario conocer inicialmente la mineralización. A este respecto, junto con la caracterización mineralógica por Difracción de Rayos X (Figura 1), se realizó un examen visual y un estudio mediante microscopía de luz transmitida sobre algunas muestras representativas de los productos a concentrar seleccionadas manualmente.

En el examen de estas muestras de mano resultan tres texturas diferentes:

a) Sideritas bandeadas constituidas por romboedros de carbonatos de 0.5-1 mm. de tamaño, alternando con niveles de una matriz silicatada rica en materia carbonosa. En algunos casos son visibles probables estructuras sedimentarias primarias.

b) Sideritas no bandeadas con romboedros de tamaño parecido a la muestra anterior, incluidas en una matriz silicatada con alto contenido en materia orgánica. Las fracturas

observadas están rellenas de carbonatos secundarios con cristales de mayor desarrollo.

c) Carbonatos de recristalización correspondientes a zonas de siderita-ankerita y calcita-dolomita, corresponden probablemente a etapas posteriores de evolución del yacimiento, que incluyen el relleno de fracturas.

El estudio microscópico se realizó en muestras teñidas con el método propuesto por Souibas (1973), consistente en usar Magnesón II lo que permite el teñido en rojo de los carbonatos de Fe y en azul los carbonatos que contienen Mg.

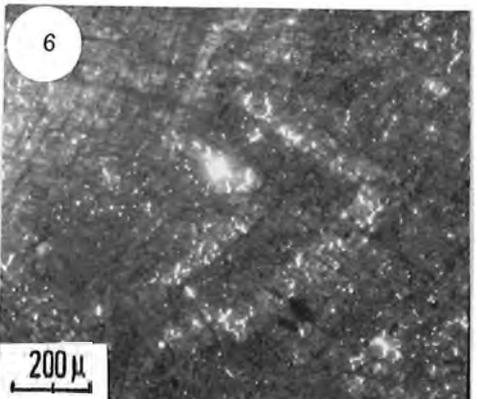
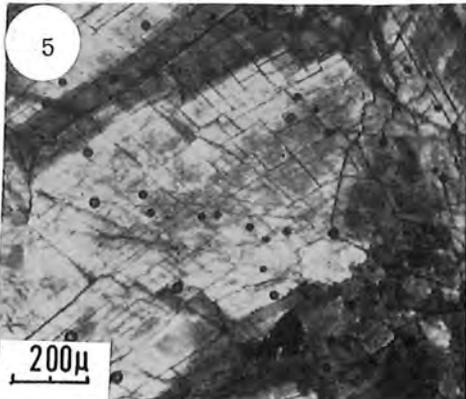
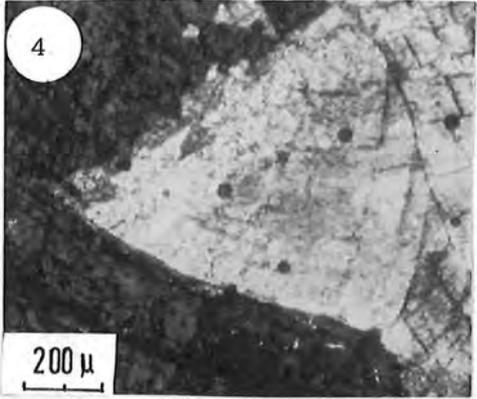
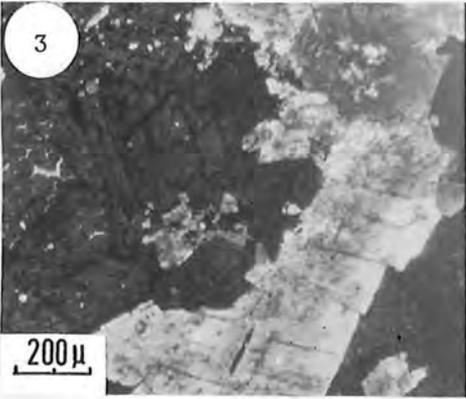
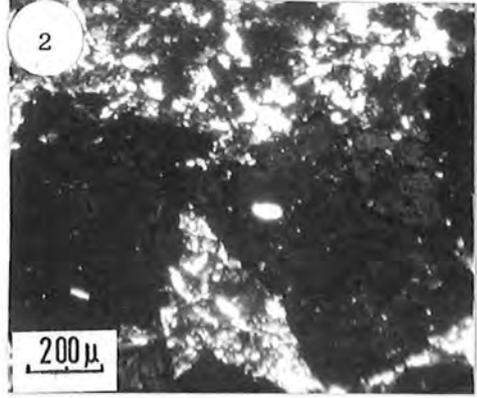
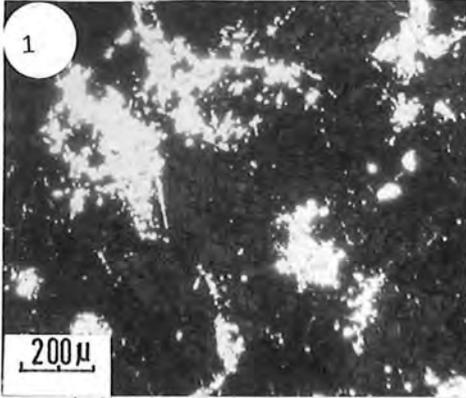
Las texturas microscópicas son similares a las observadas en el examen visual de manera que se pueden establecer también tres grupos:

a) Sideritas bandeadas con alternancia de niveles de romboedros y lechos de cuarzo y mica (glauconita-celedonita). Localmente puede aparecer un cemento calcítico de carácter esparítico. (Fotografías 1 y 2).

b) Sideritas no bandeadas en las que aparecen cristales de siderita con núcleos de calcita, que pueden ser interpretados como probables fases de redisolución con precipitación de otras fases no ferrosas. (Fotografías 3, 4 y 5).

c) Carbonatos esparíticos con grandes cristales romboédricos, en los que son observables distintas fases de crecimiento de diferente composición, siderita-ankerita y calcita-dolomita, puestas de manifiesto por cambios notables en la intensidad de color de tinción. En ocasiones, aparecen texturas en forma de cresta, como resultado del crecimiento simultáneo de varios cristales. (Fotografías 6 y 7).

La exploración de una muestra media representativa de los productos iniciales por micro-



Ftgfia. 1. Romboedros de siderita incluidos en una matriz de cuarzo y mica

Ftgfia. 2. Detalle de la matriz silicatada en las muestras de siderita bandeada (nicos cruzados)

Ftgfia. 3. Cristales de siderita con núcleos de calcita. Algunos cristales de calcita presentan una corona de crecimiento de carbonatos de hierro y magnesio.

Ftgfia. 4. Relación entre cristales de calcita y de siderita de

carácter esparítico. En los cristales de calcita se observan zonas de crecimiento con magnesio y hierro.

Ftgfia. 5. Detalle de los cristales esparíticos de calcita con las coronas de crecimiento ricas en magnesio y hierro.

Ftgfia. 6. Cristales de siderita con textura en forma de cresta, observables por el cambio en el contenido de hierro.

sonda electrónica, pone de manifiesto que:

a) Existen frecuentes asociaciones mixtas de tipo siderita - ankerita - silicatos y asociaciones siderita - calcita y/o dolomita (Fotografías 8 a 14).

b) El aluminio y los alcalinos se localizan fundamentalmente en las fracciones más finas (Figura 2).

c) Existencia conjunta en un mismo grano de asociaciones Fe-Ca-Mg, lo que indica la existencia de cristales de ankerita, ya puesta de manifiesto en los estudios por microscopía de luz reflejada.

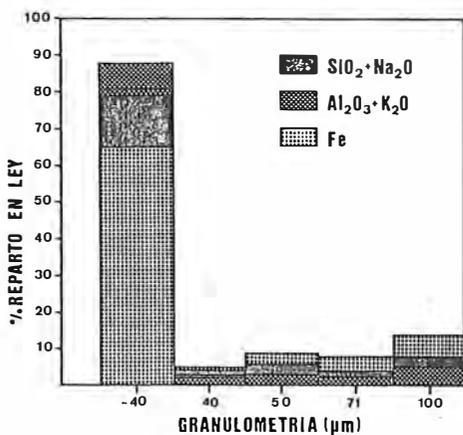


Fig. 2. Diagrama de barras del reparto de leyes para diferentes granulometrías en los productos de partida.

3. Concentración

Los procesos de concentración elegidos, de acuerdo con el análisis mineralógico, fueron la separación magnética y la flotación.

Las diferencias entre las susceptibilidades magnéticas de los minerales existentes (Tabla 1), las características granulométricas del producto de partida, las exigencias de diseño y las limitaciones de funcionamiento del separador piloto utilizado, hicieron aconsejable aplicar al producto inicial de granulometría más gruesa, la separación magnética de alta intensidad por vía húmeda (SMAIH).

La variación de los potenciales electrocinéticos con el pH de los minerales presentes Glembofsky (1963), Fuerstenau et al. (1957), así como su diferente mojabilidad en soluciones acuosas, permite elegir la flotación como proceso de concentración, aplicándose al producto de granulometría más fina.

Tabla I
Susceptibilidades magnéticas de las especies mineralógicas más importantes en los productos de partida

ESPECIES MINERALOGICAS	SUSCEPTIBILIDAD (x 10 ⁻⁶ CGS)	ATRACTIVIDAD RELATIVA MEDIA
Calcita	-0,3 a +3	0,03
Dolomita	1 a 10	0,22
Menatites	48 a 280	1,32
Pirita	0	0,23
Cuarzo	-0,3 a +0,2	-
Siderita	30 a 120	1,82
Moscovita	1,4	-
Glauconita	63	-
Celedonita	-	-

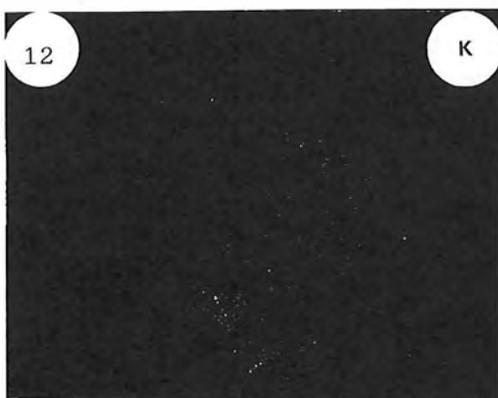
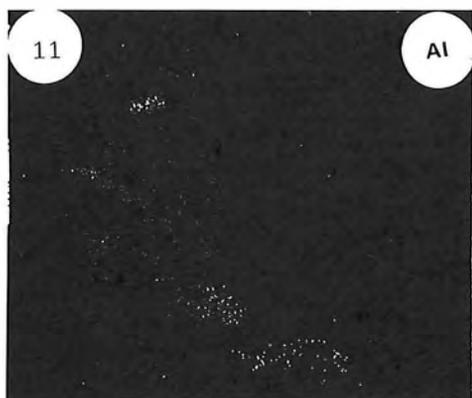
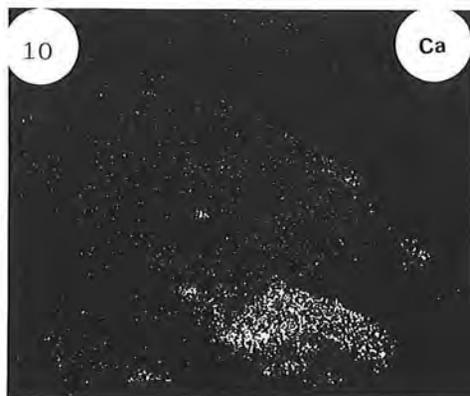
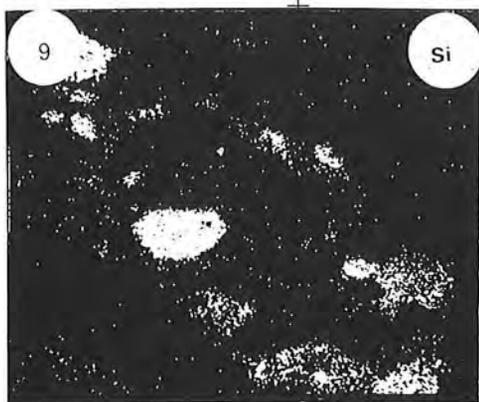
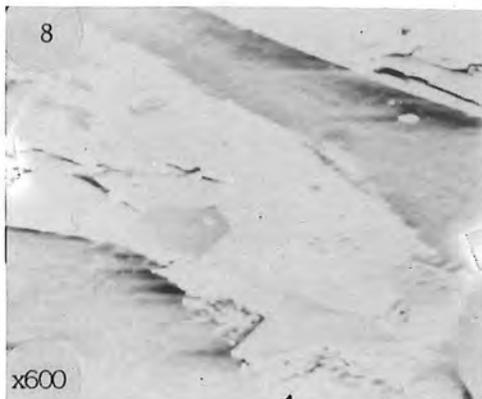
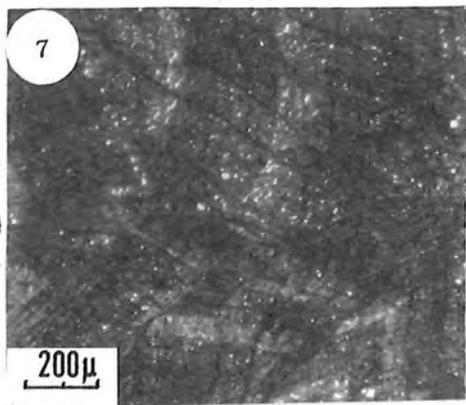
En este sentido, se podía elegir un proceso de flotación directa de los carbonatos de hierro con depresión de la ganga silicatada o bien, un proceso de flotación inversa de la ganga con depresión de los minerales de hierro.

Teniendo en cuenta los resultados de las exploraciones por microsonda electrónica realizadas en los productos iniciales, se eligió la flotación inversa, que aunque proporcionaba recuperaciones finales algo más bajas que la flotación directa, permitió una mejor purificación de los alcalinos en el concentrado final de siderita.

Las operaciones de concentración por separación magnética a alta intensidad en húmedo, SMAIH, se realizaron en una instalación piloto trabajando en régimen discontinuo, obtenién-

Tabla II
Composición química de los productos sometidos a concentración

%	PRODUCTO PARA SMAIH	PRODUCTO PARA FLOTACION
Fe	25.1	22.1
Na ₂ O	0.043	0.099
K ₂ O	0.316	1.260
SiO ₂	13.75	24.18
Al ₂ O ₃	1.40	5.80
P	0.020	0.024
S	0.386	0.964
CaO	12.80	7.90
MgO	3.90	2.50
Pb	0.007	--
Zn	0.005	0.01
Cu	0.003	0.09
Mn ₃ O ₄	0.74	0.059
PxC	29.40	22.72



Ftgfia. 7. Detalle de las texturas en forma de cresta en cristales de siderita

Ftgfia. 8. Imagen de composición obtenida en la microsonda electrónica de un campo correspondiente al T. U. sin deslamar.

Ftgfia. 9. Imagen de RX correspondiente a Si $K\alpha$ (KV=20)

Ftgfia. 10. Imagen de RX correspondiente a Ca $K\alpha$ (KV=20)

Ftgfia. 11. Imagen de RX correspondiente a Al $K\alpha$ (KV=20)

Ftgfia. 12. Imagen de RX correspondiente a K $K\alpha$ (KV=20)

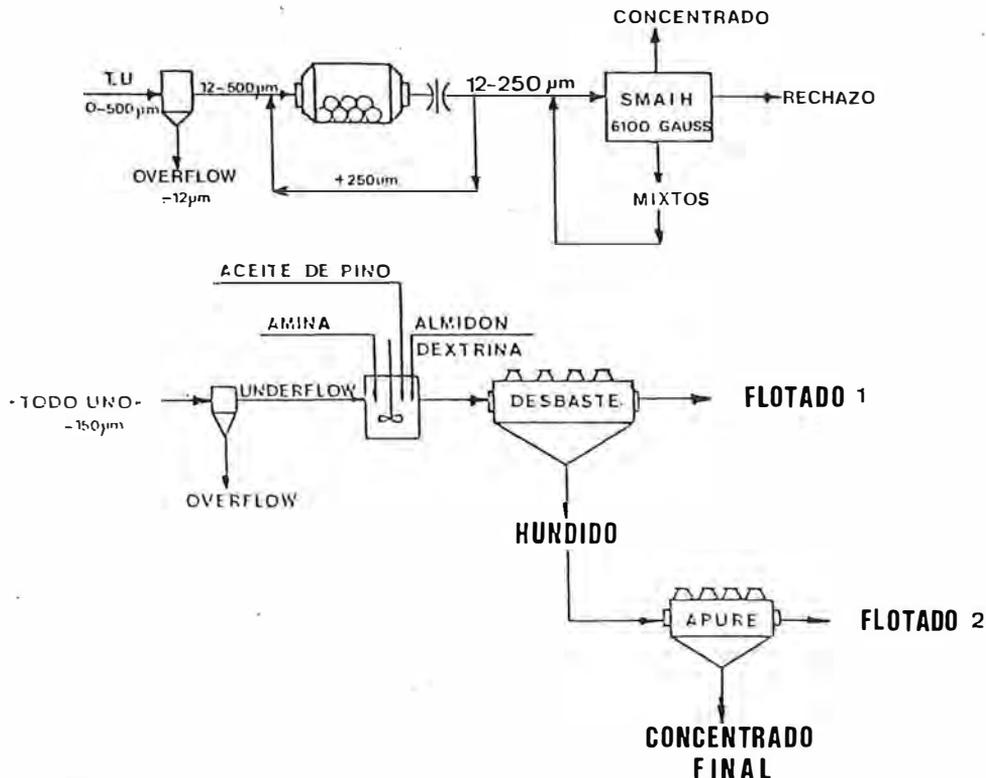


Fig. 3. Diagrama de operaciones realizadas en los procesos de concentración por SMAIH y flotación inversa.

dose tres productos: concentrado, mixtos y rechazo. Véase el primer diagrama de la figura 3.

Hay que hacer notar que los mixtos obtenidos son debidos fundamentalmente a las condiciones de operación, correspondiendo a mezclas de las distintas especies mineralógicas liberadas.

Las operaciones de concentración por flotación, se realizaron utilizando celdas de flotación de escala piloto, obteniéndose tres productos: flotado 1, flotado 2 y concentrado final. Las operaciones de desbaste y apure están claramente expuestas en la figura 3.

El producto sometido a SMAIH, con la composición química reflejada en la Tabla 2, se deslamó previamente, descartándose la fracción $-12 \mu\text{m}$, pasando la fracción $500-12 \mu\text{m}$ a molienda en molino de bolas. (Figura 3). El producto molido, con una granulometría $250-12 \mu\text{m}$, se sometió a SMAIH a una intensidad de campo magnético de 6100 Gauss, con recirculación de los mixtos producidos en el proceso.

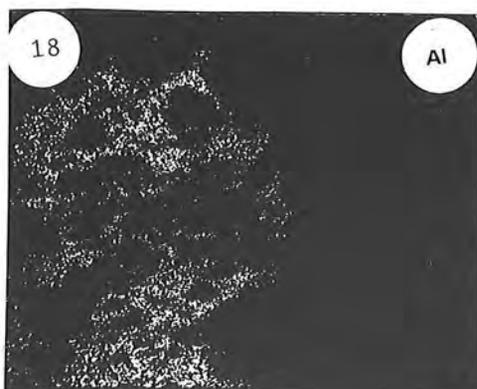
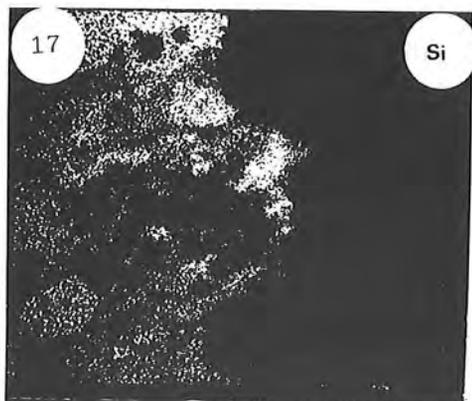
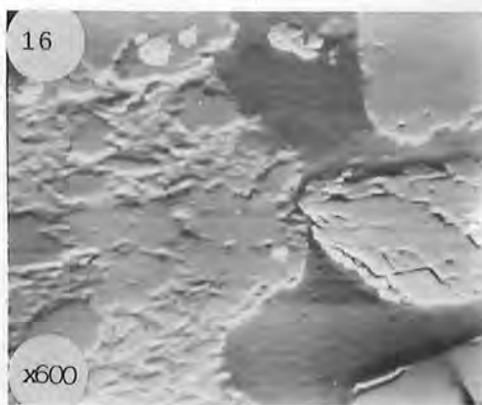
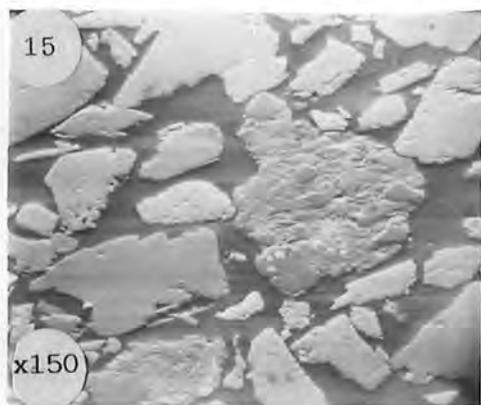
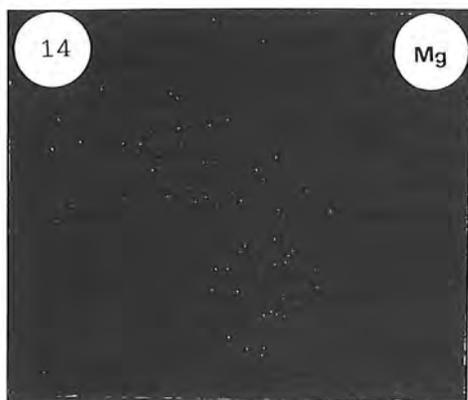
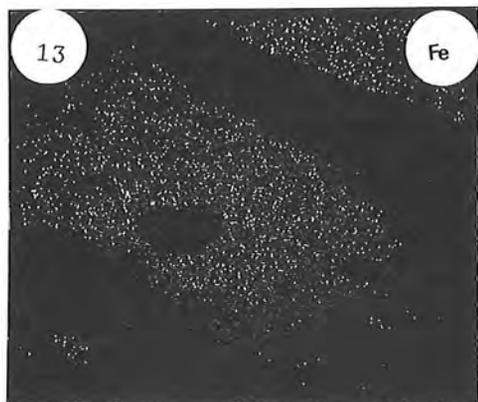
De igual forma, el material de partida sometido a flotación (Tabla 2), se deslamó inicial-

mente obteniéndose un producto que presentaba un $d_{80} = 28 \mu\text{m}$. Este producto se acondicionó en un tanque agitador (figura 3) con los reactivos de flotación (almidón, clorhidrato de amina y aceite de pino) y se sometió a flotación de desbaste. El estéril obtenido se apuró en una segunda etapa de flotación con adición de una pequeña cantidad de clorhidrato de amina y aceite de pino y se obtuvo finalmente un estéril acabado que contenía los minerales de hierro purificados.

4. Resultados experimentales

Los resultados obtenidos por SMAIH (Tabla 3), indican que la etapa de deslamación aunque beneficiable para la marcha del proceso de concentración, conduce a resultados menos espectaculares que en el caso de la deslamación aplicada a la concentración por flotación (Tabla 4).

En la SMAIH se consigue con el deslamado de la pulpa a $12 \mu\text{m}$, un aumento de la ley en Fe en el concentrado final, al mismo tiempo que disminuye la ley en alcalinos. Al aumentar



Ftgrafía. 13. Imagen de RX correspondiente a Fe $K\alpha$ (KV=20)

Ftgrafía. 16. Imagen de composición obtenida en la microsonda electrónica de un concentrado (KV=20)

Ftgrafía. 14. Imagen de RX correspondiente a Mg $K\alpha$ (KV=20)

Ftgrafía. 17. Imagen de RX correspondiente a Si $K\alpha$ (KV=20)

Ftgrafía. 15. Imagen de composición obtenida en la microsonda electrónica de un concentrado (KV=20)

Ftgrafía. 18. Imagen de RX correspondiente a Al $K\alpha$ (KV=20)

Tabla III
Resultados del proceso de SMAIH con y sin deslamación a 12 μ. m.

		LEYES DE LOS PRODUCTOS			%RECUPERACION EN PESO EN PESO	%RECUPERACION EN METAL		
		%Fe	%Na ₂ O	%K ₂ O		Fe	Na ₂ O	K ₂ O
Sin deslamación	C	47.68	0.025	0.108	34.08	43.60	20.20	12.60
	M	---	---	---	---	---	---	---
	R	34.18	0.047	0.430	65.92	56.40	79.80	87.40
Con deslamación	C	48.91	0.026	0.096	46.50	54.62	29.49	18.45
	R	36.02	0.034	0.140	26.79	26.12	22.22	15.50
	M	18.25	0.060	0.478	26.71	13.20	39.08	52.76

Tabla IV
Resultados del proceso de desbaste por flotación inversa

(A) Sobre pulpa no deslamada

REACTIVOS: 300 g/Tm de clorhidrato de amina; 50 g/Tm de aceite

(B) Sobre pulpa deslamada

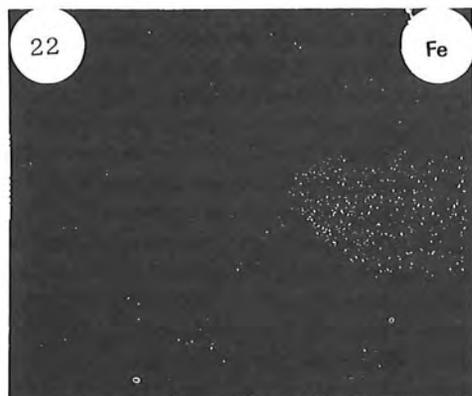
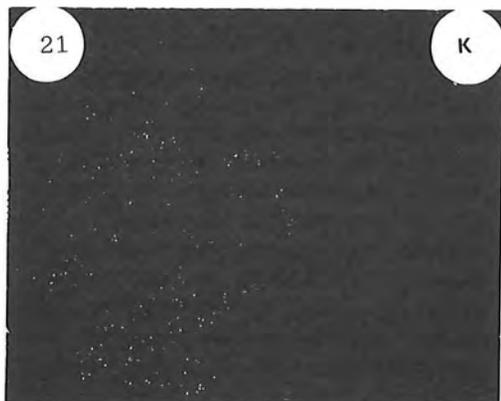
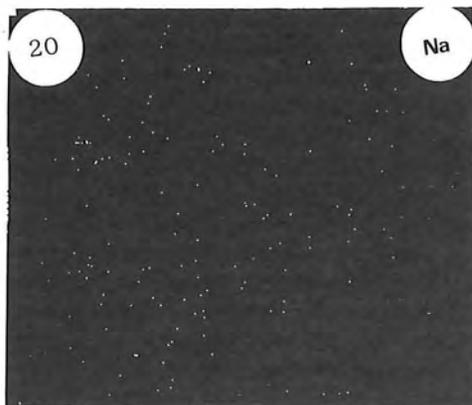
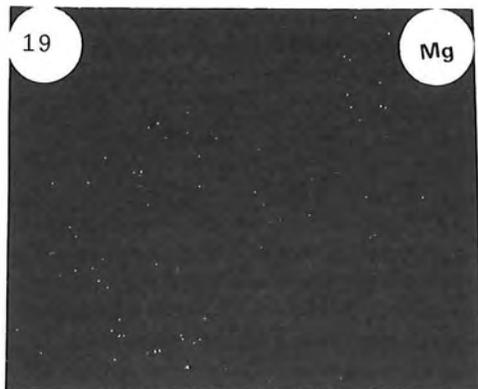
de pino; 100 g/Tm de almidón

	LEYES CONCENTRADO			LEYES ESTÉRIL			RECUPERACION PESO		RECUPERACION CONCENTRADO			RECUPERACION ESTÉRIL		
	% Fe	%Na ₂ O	%K ₂ O	Fe	Na ₂ O	K ₂ O	Concentrado	Estéril	Fe	Na ₂ O	K ₂ O	Fe	Na ₂ O	K ₂ O
(A)	30,8	0,108	1,570	33,43	0,088	1,220	49,76	50,24	47,71	54,90	56,0	52,3	45,1	44,0
(B)	18,3	0,210	1,380	47,20	0,042	0,197	15,00	85,00	6,40	46,92	53,3	93,6	53,1	46,6

Tabla V
Resultados del proceso de desbaste y apure por flotación inversa sobre pulpa deslamada

REACTIVOS: Desbaste: 500 g/Tm de clorhidrato de amina; 1000g/Tm de almidón y 50 g/Tm de aceite de pino
Apure: 50 g/Tm de clorhidrato de amina; 1000g/Tm de almidón y 50 g/Tm de aceite de pino.

LEYES CONCENTRADO DESBASTE			LEYES CONCENTRADO APURE			LEYES ESTÉRIL FINAL					
Fe	Na ₂ O	K ₂ O	Fe	Na ₂ O	K ₂ O	Fe	Na ₂ O	K ₂ O			
14,9	0,250	1,490	26,7	0,122	0,850	50,1	0,033	0,098			
RECUPERACION PESO			RECUPERACION DESBASTE			RECUPERACION APURE			RECUPERACION ESTÉRIL FINAL		
Desbaste	Apure	Estéril	Fe	Na ₂ O	K ₂ O	Fe	Na ₂ O	K ₂ O	Fe	Na ₂ O	K ₂ O
16,9	5,0	77,2	5,9	56,3	66,5	3,7	9,7	12,7	90,4	34,0	20,0



Ftgfia. 19. Imagen de RX correspondiente a Mg $K\alpha$ (KV=20)

Ftgfia. 21. Imagen de RX correspondiente a K $K\alpha$ (KV=20)

Ftgfia. 20. Imagen de RX correspondiente a Na $K\alpha$ (KV=20)

Ftgfia. 22. Imagen de RX correspondiente a Fe $K\alpha$ (KV=20)

el peso del concentrado, se produce un aumento en la recuperación del Fe y lógicamente, un aumento en las recuperaciones en alcalinos en el concentrado final.

Los resultados obtenidos en el proceso de flotación inversa, ponen de manifiesto que la operación de deslamación es indispensable para poder alcanzar leyes en Fe aceptables y un grado de purificación de alcalinos adecuado en el concentrado final. (Tabla 4).

En este sentido, la deslamación permite reducir considerablemente la ley en Fe en el flotado 1 y aumentar la ley en alcalinos, sobre todo en sodio. Se obtiene así, un hundido de desbaste con una ley en Fe aceptable y una ley en alcalinos mucho más baja que en el caso de realizar la flotación sobre el producto no deslamado.

Al aumentar el peso del hundido de la flotación de desbaste realizada sobre pulpa deslamada, se aprecia (Tabla 5) un lógico aumento de las recuperaciones en alcalinos (sobre todo en sodio) en el flotado respecto de la operación con pulpa sin deslamación previa.

En el apure, segunda etapa de flotación, se observa un importante descenso de las leyes en alcalinos en el hundido final o concentrado, obteniéndose un producto con una ley en Fe algo más alta que en SMAIH aunque con una ley en alcalinos también más alta, sin embargo, las recuperaciones que se obtienen por flotación son considerablemente más ventajosas que en SMAIH.

5. Estudio mineralógico y caracterización de los productos concentrados

Los concentrados y estériles de los procesos de SMAIH y flotación, se estudiaron por Difracción de RX, comprobándose que en ningún caso se conseguían resultados aceptables en la eliminación de alcalinos y en la concentración de Fe, si se partía del producto no deslamado, resultados que fueron corroborados por análisis químicos.

Deslamando previamente los productos a tratar por SMAIH y flotación, se vio que podían obtenerse concentrados de buena calidad y estériles finales portadores de la mayor parte de las impurezas existentes en los productos iniciales.

En este sentido, el estudio por Difracción de RX de los estériles obtenidos en los procesos de

concentración, puso de manifiesto que las especies mineralógicas mayoritarias correspondían a glauconita-celedonita y cuarzo, así como restos de siderita. Los concentrados están compuestos fundamentalmente por siderita y cantidades menores de ankerita.

Se estudiaron los productos obtenidos en los procesos de concentración por microsonda electrónica, tratando de obtener información sobre la distribución de Na y K, a fin de valorar la calidad de los concentrados en función de la presencia de minerales de la ganga.

Este objetivo se consiguió mediante:

- 1) Comprobación de la presencia de Na y K.
- 2) Estudio de las asociaciones de Na y K con Fe y Mg. Así como de Na y K con Si y Al.
- 3) Estudio de las asociaciones de Mg, Ca y S con Fe.

Se comprobó que las fases portadoras de Na y K son los silicatos, diferenciándose los que contienen Na y K (posiblemente feldespatos) y aquellos que contienen K, Mg y Fe que corresponden a las micas.

Las fases portadoras de Fe son:

- a) Siderita y ankerita, que forman la parte principal de los concentrados.
- b) Hematites, que aunque aparece minoritariamente en los productos de partida, forma parte de los concentrados de SMAIH y estériles de flotación inversa.
- c) Pirita, completamente liberada, que forma parte de los estériles de flotación y de SMAIH.
- d) Silicatos con bajo contenido en Fe y que constituyen parte de los estériles de flotación y parte de los concentrados de separación magnética.

Los resultados se presentan en las siguientes fotografías que incluyen distribución de elementos y composición de fases. (Fotografías 15 a 22).

6. Conclusiones

Se pone de manifiesto en este trabajo, que los estudios preliminares acerca de la mineralogía, permiten diseñar de forma adecuada los procesos de concentración de minerales, así como, constituyen un método eficaz de control de la calidad de los productos obtenidos.

Se ha comprobado, que los procesos de concentración por flotación aplicados a los carbonatos de hierro, requieren un proceso previo de deslamación a un tamaño de corte que es fun-

ción principalmente de la constitución de la ganga. Este hecho, parece estar relacionado con la falta de selectividad de las aminas en presencia de partículas finas. Este proceso de deslamación no es imprescindible en el caso de la SMAIH, aunque favorece la purificación del producto de partida.

Finalmente, ambos procesos, como lo demuestran los estudios mineralógicos de los concentrados y estériles, permiten concentrar el Fe hasta niveles aceptables y reducir considerablemente los alcalinos, lo que permite dar utilidad a unos productos residuales como los estudiados.

7. Agradecimientos

A los Sres. D. Juan M^a Barandiarán y Rafael Escribano de la Agrupación Minera S. A. (AGRUMINSA) por su inestimable ayuda y colaboración en este trabajo. A los Profs. J. Medina García de la Universidad de Valladolid y J. L. Balcázar de la Universidad de Alcalá de Henares por su colaboración en este trabajo, y muy especialmente a don F. J. García Frutos de la Universidad de Valladolid. Nuestro especial agradecimiento a D. José Luis Carrasco del CENIM por su valiosa colaboración en las exploraciones en la microsonda electrónica.

BIBLIOGRAFIA

- Bullet, A. (1969). *Contribution à l'étude de la séparation magnétique à haute intensité et son application à l'enrichissement du minerai de fer lorrain*. RIM. Vol. 51. n^o 4 et 6.
- Glembotsky, V. A. (1963). *Réactifs de flottation des minerais de fer*. 6^{me} Congrès International de la Préparation des minerais de fer. Cannes.
- Fuerstenau, D; Metzger, P. E. and Seele, C.O. (1957). *Engineering and Mining Journ.* 93.
- Houot, R. et Gillet, G. (1976). *Influence de la granulométrie sur la séparation magnétique à haute intensité par voie humide*. RIM-Minéralurgie. 4. 278-288.
- Houot, R. (1977). *Le Tri magnétique-Rappel des principes. Perspectives nouvelles*. Comité Français d'électrothermie. 24 pp.
- Houot, R. et Polgaire, J. L. (1979). *Valorisation par flottation de minerais de fer à gangue silicaté: procédés envisageables*. RIM-Minéralurgie. 2. 122-128.
- López Gómez, F. A; del Valle, A. et al. (1984) *Posibilidades de beneficio de sideritas de baja ley*. DYNA (Colombia). No. 104. 39-46.
- López Gómez, F. A; del Valle, A. et al. (1984) *Flotation of low grade siderites*. Iron and Steel International. 57 (5). 160-166.
- Meech, J. A. (1981). *Feasibility of iron recovery from Mount Wright tailing material*. CIM. Bulletin. Vol. 74. No. 286. 115-119.
- Souibas, D. (1973). *Reconnaissance macroscopique et microscopique des carbonates naturelles para coloration simple*. Bul. Centre Rech. Pau. SNPA. 7. 285-289.
- Este trabajo forma parte del Programa I+D (678/378) del CSIC.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

LOS MARMOLES DEL CABEZO GORDO (TORRE PACHECO, MURCIA) Y SU EMPLEO EN LA ANTIGÜEDAD

R. Arana (1) y S. Ramallo (2)

(1) Departamento de Geología, Facultad de Químicas y Matemáticas, Universidad de Murcia

(2) Departamento de Arqueología, Facultad de Letras, Universidad de Murcia

ABSTRACT.— In connection with a general study of the roman mosaic in the Murcia province, in this work we study the marble pit of the Cabezo Gordo and the marble uses in this region.

The essential geologic field data and the analysis of these materials by optical and X-ray methods are discussed. Both, the mineralogical composition and the textural pattern are very characteristics in this marbles that can provide a key for the origin assignation in several pieces found in the Museo Arqueológico de Cartagena, and also in various roman pavements and *villae* constructions.

Key words: roman mosaic, Cartagena area, marble pit, petrological data.

RESUMEN.— En relación con un estudio general del mosaico romano en la provincia de Murcia, en este trabajo se lleva a cabo un análisis de la cantera de mármol del Cabezo Gordo y del uso del mármol en esta región.

Se discuten los datos de geología de campo y los resultados del estudio de esos materiales por métodos ópticos y de rayos X. Tanto la composición mineralógica como los rasgos texturales de esos mármoles son muy característicos, lo que proporciona la base de la asignación de la procedencia de diversas piezas encontradas en el Museo Arqueológico de Cartagena y también en diversos pavimentos y construcciones de *villae*.

Palabras clave: mosaico romano, Cartagena, cantera de mármol, datos petrológicos.

Introducción

Dentro de un estudio general sobre más de

40 pavimentos romanos hallados en el ámbito actual de la Región Murciana, se ha dedicado un interés especial al análisis mineralógico de los diferentes tipos de teselas y otros materiales que componen los mosaicos. En este sentido llama la atención el empleo mayoritario de calizas en la preparación de teselas, mientras que otras rocas como cuarcitas, mármoles, basaltos, etc., son menos frecuentes. En estos pavimentos de opus signinum, mosaico blanco y negro y mosaico policromo, el mármol aparece solo en algunos afloramientos para resaltar determinados aspectos del motivo principal. Esta roca, más noble y cara, encuentra un uso generalizado en piezas de mayor tamaño y en relación directa con la importancia de las antiguas *villae*.

En el desarrollo de esta investigación conjunta arqueológico-geológica, se ha prestado gran interés al estudio de los materiales representados en la Región Murciana y de los que se han podido extraer los diferentes tipos de rocas que constituyen los pavimentos, en un intento de rechazar la idea general de que todos los materiales de mayor precio y carácter más noble eran importados, tales como mármoles blancos o de color, serpentinás, basaltos, etc.: en este sentido se ha realizado un estudio de las canteras antiguas de mármol de Murcia, explotadas ya en época romana y de los hallazgos que pudieran relacionarse con ellas, tales como teselas, elementos de edificaciones de la época

(escalinatas, columnas, capiteles, etc.), lápidas y otras inscripciones. Como material de base se ha contado con los muestreos realizados en cada uno de los pavimentos y de los fondos del Museo Arqueológico de Cartagena.

En este trabajo se ofrecen los resultados del estudio mineralógico por difracción de rayos X y métodos ópticos de más de un centenar de restos arqueológicos probablemente derivados de la explotación de las canteras del Cabezo Gordo, principal afloramiento del Campo de Cartagena y se analiza el empleo del mármol en esta región durante la amplia etapa de la colonización romana.

Canteras de mármol

Los afloramientos de mármoles en el Campo de Cartagena corresponden al Cabezo Gordo, Cabezo del Rey y Cabezo de la Cruz, todos ellos comprendidos en la hoja n° 995 (Fuente-Alamo de Murcia) del mapa a escala 1:50.000. La explotación más importante tiene lugar en el primero, que cuenta además, con un mejor acceso y comunicaciones. El material extraído se emplea como roca ornamental en forma de losas y lastras de diverso tamaño para revestimientos en zócalos, muros, fachadas, etc. Gran número de edificios públicos, monumentos y algunas viviendas privadas de toda la zona contienen materiales procedentes de estas canteras. Según el Mapa de Rocas Industriales E. 1:200.000 (Hoja n° 79, Murcia), el volumen estimado de reservas es de 3.6 millones de m³, mientras que el ritmo de producción sólo alcanza unas 10.000 t/anales (Geotheic, 1973).

Todos los afloramientos de mármoles pertenecen a la cobertera superior del complejo Nevado-Filábride, cuya edad se puede atribuir al Trías medio-superior. Forman una serie calcárea monótona y de composición bastante homogénea en el seno de la cual se encuentran mineralizaciones estratiformes de hierro, especialmente en el flanco meridional y que fueron explotadas en las pasadas décadas (De Gálvez Cañero, 1913), aunque se han encontrado vestigios de trabajos mineros mucho más antiguos.

Los mármoles presentan una marcada esquistosidad de flujo, definida por haces planares de moscovita y una esquistosidad de fractura. La potencia aparente es de unos 300 m. (Colodrón et al., 1975), aunque es posible que la serie esté

repetida por efecto de varias escamas tectónicas.

Se pueden distinguir varios tipos de mármoles en el Cabezo Gordo, tanto por el tamaño de grano como por la tonalidad y efectos más o menos intensos del diaclasado. Los más característicos son de tonos blanco-grisáceos o grises, con gran abundancia de moscovita de gran tamaño de grano, generalmente concentrada en delgados lechos, y atravesados por una red de fisuras en las que aparece calcita blanco-rosada a rojiza. Otras variedades presentan coloraciones rosadas a rojizas y un tamaño de grano notablemente mayor, aunque se pueden encontrar toda una gama de matices, especialmente en las explotaciones del borde noroeste, ya abandonadas en la actualidad.

Tanto los rasgos texturales de estos mármoles como su composición mineralógica, indican que han experimentado un metamorfismo regional de bajo grado, correspondiente a la facies de los esquistos verdes. La textura es granoblástica, con una marcada orientación de calcita y moscovita definiendo una esquistosidad de flujo. Los intersticios de la trama están ocupados por cuarzo en proporciones variables, clorita y menas metálicas (esencialmente magnetita, hematites y pirita). El contenido en dolomita, generalmente muy bajo, se incrementa en los términos inferiores de la serie. La marcada tectonización que ha afectado a estos mármoles se traduce en la existencia de numerosos sistemas de diaclasas que cortan profundamente a las capas, lo que impide obtener bloques de cierto tamaño sin fisuras. De ahí que su empleo mayoritario sea para piezas de escasas dimensiones.

En la figura 1 se ofrece un esquema general del campo de Cartagena con indicación de los afloramientos de *villae* y otros pavimentos romanos. Dentro de ellos se destacan los que contienen elementos de mármol, probablemente derivados de las explotaciones del Cabezo Gordo.

Resultados y discusión

a) Estudio por difracción de rayos X

Se ha efectuado un rodaje general de las distintas muestras, bien en placas de polvo o en agregado orientado, según la cantidad disponi-

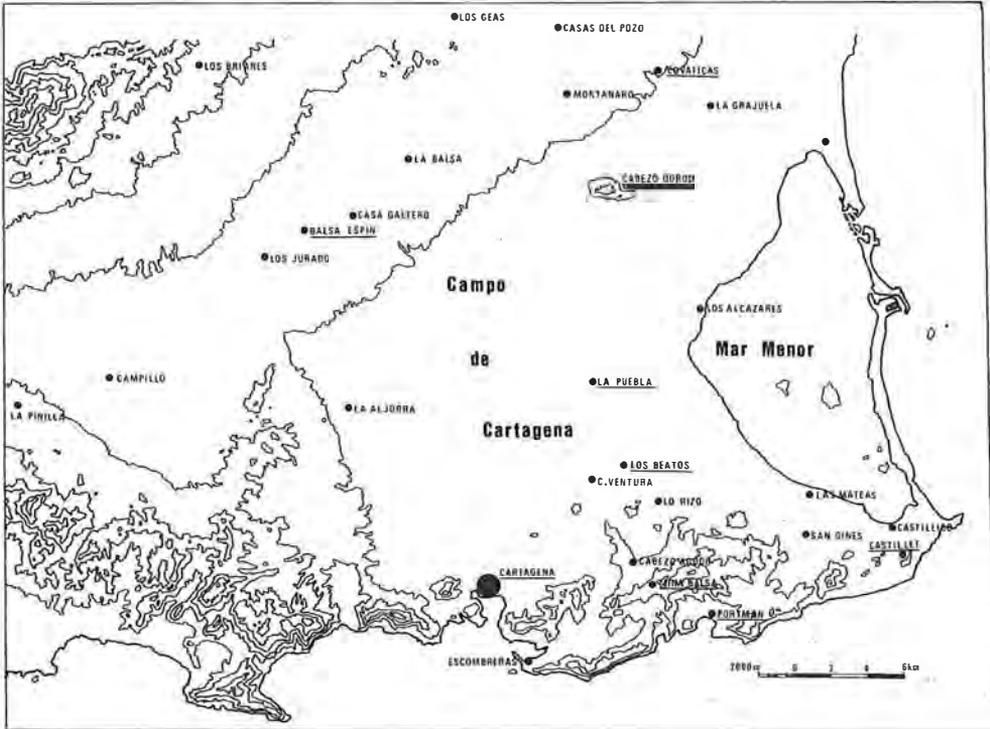


Fig. 1. Situación geográfica de los asentamientos romanos del Campo de Cartagena. Los nombres subrayados corresponden a los que contienen piezas de mármol procedentes de Cabezo Gordo.

ble, tanto de diversos materiales de las canteras como de numerosos restos arqueológicos (teselas, fragmentos de estatuas, lápidas, elementos arquitectónicos, etc.). En la Tabla I se ofrece un resumen de los ejemplares más característicos, distribuidos en dos series, MU y CGO, correspondientes a objetos arqueológicos y a canteras, respectivamente. El componente dominante es siempre calcita, acompañada de moscovita en todas las muestras. El cuarzo aparece en una concentración variable, aunque siempre minoritario, mientras que la dolomita sólo se detecta en algunas muestras en bajos contenidos o como trazas. Otros minerales menos comunes son caolinita y clorita, junto a menas metálicas, que raramente alcanzan concentraciones importantes. No se han incluido en la Tabla otros componentes detectados en diversos mármoles del Cabezo Gordo, tales como plagioclasa, ortosa y jarosita, encontrados en el estudio microscópico.

En fluorescencia de rayos X, los elementos dominantes son Ca y K, con cantidades inferiores de Sr, Fe, Rb y Ti. El Sr reemplaza a Ca y Mg en la red del carbonato, mientras que el Rb

Tabla I Mineralogía de restos arqueológicos

Muestra	Cal	Dol	Q	Mos	Caol	Clo	mm
MU-1	MA	Tr	E	M	Tr	Tr	E
MU-2	MA	-	E	E	-	-	E
MU-3	MA	E	E	A	Tr	Tr	Tr
MU-4	MA	Tr	E	A	-	-	E
MU-5	MA	-	E	E	-	Tr	Tr
MU-6	MA	-	M	a	-	Tr	Tr
MU-7	MA	Tr	E	E	-	-	E
MU-8	MA	Tr	E	A	Tr	-	E
MU-9	MA	E	E	E	-	-	Tr
MU-10	MA	Tr	E	-	-	-	Tr
MU-11	MA	-	Tr	M	-	-	Tr
MU-12	MA	M	E	M	-	Tr	-
MU-13	MA	-	E	E	-	-	E
MU-14	MA	E	M	M	Tr	-	E
MU-15	MA	Tr	M	M	-	-	Tr
MU-16	MA	E	M	M	Tr	Tr	Tr
MU-17	MA	E	E	A	Tr	-	E
CGO-1	MA	-	-	A	M	Tr	E
CGO-2	MA	E	Tr	A	Tr	-	Tr
CGO-3	MA	-	Tr	A	-	-	E
CGO-7	MA	-	-	A	E	-	Tr
CGO-8	MA	-	-	A	Tr	Tr	Tr
CGO-9	MA	Tr	-	M	Tr	-	E
CGO-10	MA	-	M	A	Tr	-	Tr

Cal, calcita; Dol, dolomita; Q, cuarzo; Mos, moscovita; Caol, caolinita; Clo, clorita; mm, menas metálicas. MA, muy abundante; A, abundante; M, concentración media; E, escaso; Tr, trazas; -, ausente.

va asociado al potasio de la moscovita. En cuanto a Fe y Ti, corresponden a las menas metálicas diseminadas en el mármol. En algunos diagramas aparecen trazas de Cu, Co y Zn, relacionados con la presencia de pirita.

El interés del estudio por fluorescencia es el de haber detectado sistemáticamente en estas muestras una asociación de elementos análoga a la que se registra en los fragmentos arqueológicos supuestamente derivados de las canteras de Cabezo Gordo.

b) Estudio microscópico

Se han realizado láminas delgadas de los principales afloramientos del Cabezo Gordo, así como de fragmentos de los fondos del Museo Arqueológico de Cartagena y de los pavimentos con restos de mármoles derivados con gran probabilidad de tales canteras, como los de Portmán, Castillet de Cabo de Palos, Los Beatos, Covaticas, Balsa Espín, Mina Balsa y Cartagena (véase figura 1).

En los mármoles de canteras se pueden establecer varios tipos en cuanto al tamaño de grano, abundancia relativa de moscovita y cuarzo, concentración de menas metálicas y mineralizaciones superpuestas en fisuras y oquedades de la trama. En algunos afloramientos del Cabezo Gordo existen concentraciones altas en siderita, parcialmente oxidada, que imprime una tonalidad parda a rojiza a las muestras; son más frecuentes en el borde meridional y su origen debe estar relacionado con un metasomatismo en los mármoles, generalmente a escala local.

En algunas muestras se observa la presencia de concreciones fibrosas en el seno de pequeños cuerpos nodulares, constituidas por jarosita, débilmente pleocroica, que se ha debido formar por una oxidación tardía de las diseminaciones de sulfuros.

En conjunto, los mármoles del Cabezo Gordo presentan rasgos característicos (microfotografías 5 y 8) definidos por una esquistosidad de flujo muy marcada, textura granoblástica, presencia de haces orientados de moscovita y cuarzo intersticial, en ocasiones en cantidades notables. La diseminación de menas metálicas es siempre importante, aunque debido a su pequeño tamaño generalmente no se advierte a simple vista. También existen mármoles más pobres en moscovita en favor de cuarzo y en tamaño de grano variable.

El examen en lámina delgada de restos arqueológicos de los diversos fragmentos, pavimentos y *villae* pone de manifiesto una estrecha similitud con los rasgos encontrados en las muestras de las canteras, lo que induce a descartar una procedencia extranjera, en favor del Cabezo Gordo. En las microfotografías 3, 4 y 7 se ofrece un detalle de las muestras del Huerto del Paturro (Portmán); la n.º 2 corresponde a una lápida de Claudia Optata (Museo Arqueológico de Cartagena), mientras que la n.º 6 pertenece a una cornisa de mármol situada a la entrada de dicho museo.

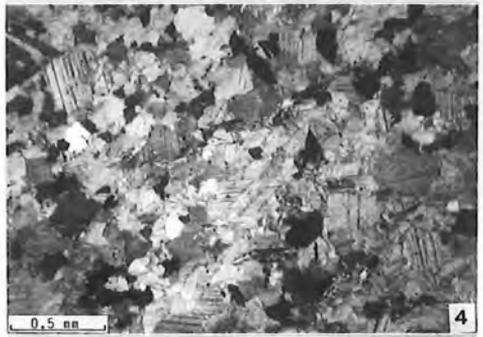
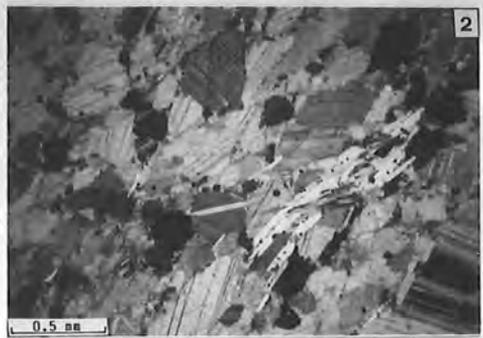
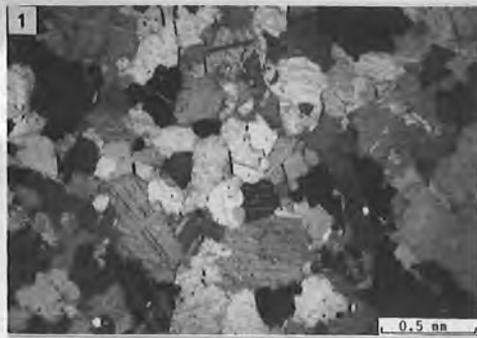
En el Anexo I se indican las referencias arqueológicas de los diversos objetos analizados cuya procedencia se asigna a las canteras de Cabezo Gordo en base a la analogía encontrada en el estudio óptico, difractométrico y por fluorescencia de rayos X.

Utilización en la antigüedad

Los testimonios escritos en relación a la existencia de canteras de mármol en la Península Ibérica son prácticamente nulos. La única mención, muy vaga, se debe a Plinio (N. H., III, 30). Un primer estudio general sobre las canteras de mármol hispano ha sido realizado por Cantó (1978), con especial detalle de las de Macael, Almadén, Alconera y Estremoz. Del área que aquí se analiza menciona las canteras de mármol blanco de Fortuna, pero no hace alusión a las del Cabezo Gordo.

En este contexto surgen cuestiones de interés como el sistema de explotación en esta época, precio del mármol, destino de los materiales y usos específicos en ornamentación, construcciones diversas, monumentos, etc.

En cuanto a la propiedad de las canteras es muy posible que quedaran englobadas entre las tierras que se reservaba el Estado Romano para ser distribuidas entre los veteranos del Ejército. Este momento inicial correspondería con la refundación de la ciudad como colonia por Stalilio Libo en nombre de M. Emilio hacia el año 42 a. C. (Beltrán, 1948-1949) y en posteriores asentamientos, obra de Augusto (García y Bellido, 1961-1962). Este hecho encuentra su confirmación arqueológica en los diversos asentamientos del Campo de Cartagena (fig. 1) y



Nº 1. Mármol calcítico, con granos de cuarzo intersticiales y delgados haces de moscovita. Claudia Optata. Museo Arqueológico de Cartagena. Polarizadores cruzados.

Nº 2. Mármol calcítico, con haces de moscovita que definen una esquistosidad de flujo y menas metálicas diseminadas. Huerto del Paturro, Portmán. Polarizadores cruzados.

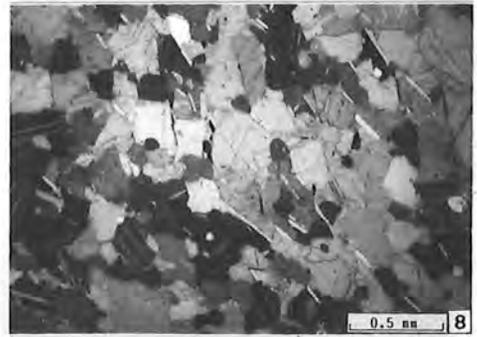
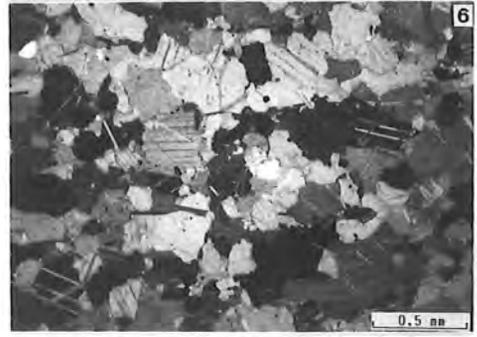
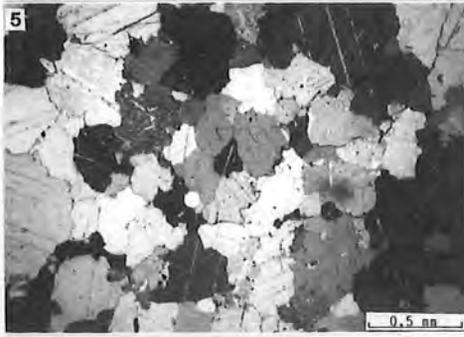
Nº 3. Concreción de jarosita entre cristales de calcita y moscovita, con una débil diseminación de menas metálicas. Huerto del Paturro, Portmán. Polarizadores cruzados.

Nº 4. Mármol calcítico, con abundante cuarzo y menas metálicas. Huerto del Paturro, Portmán. Polarizadores cruzados.

que, a juzgar por la existencia de abundantes sigillatas aretinas, debieron iniciarse por estos años (*villae* de los Geas, Fuente del Alacrán, Balsa Espín, Los Sánchez, etc.). Para estas viviendas y construcciones se debió encontrar una buena fuente de aprovisionamiento en las canteras del Cabezo Gordo. Hemos podido comprobar el empleo de estos materiales en las *villae* de Covaticas, Balsa Espín, La Puebla, etc., y estamos seguros de que su uso para distintos fines, debió estar muy extendido en la mayoría de los asentamientos romanos de la zona.

Por el momento, no disponemos de ningún testimonio que permita avanzar conclusiones sobre el sistema de explotación, aunque debió estar relacionado con el de las explotaciones de mineral de hierro del mismo afloramiento. Quizá se tratase de una explotación privada de las canteras, sobre todo desde finales del siglo I a. C., en que todas estas propiedades inicial-

mente estatales, habían pasado a determinados particulares. Más fácil es establecer los usos a que fue destinado este mármol. Se encuentra como elemento ornamental en un gran pavimento de *opus scutulatum* en El Castillet de Cabo de Palos, así como en teselas destinadas a obtener algunos matices de color en el mosaico policromo figurado de Portman. En esta última villa se empleó para los peldaños de una escalera situada en la habitación que da al *triclinium* y en los muros de la vivienda, en forma de grandes bloques rectangulares. Su empleo para umbrales de puerta se ha podido documentar en la *villa* de La Puebla y en dos ejemplares del Museo Arqueológico de Cartagena. Un gran friso con decoración floral fue recogido en 1945 en el Castillo de la Concepción (Beltrán, 1952), aunque el empleo mayoritario fue para la realización de lápidas. Un total de once lápidas con inscripciones se han podido asignar al Cabezo Gordo, lo que supone un 10 % del total del



Nº 5. Mármol calcítico granudo, con delgados haces de moscovita y cuarzo intersticial. Canteras del Cabezo Gordo. Polarizadores cruzados.

Nº 7. Formación tardía de jarosita entre los bordes de cristales de calcita y moscovita. Canteras del Cabezo Gordo. Polarizadores cruzados.

Nº 6. Mármol calcítico, granudo, con abundante cuarzo, moscovita y menas metálicas diseminadas. Cornisa. Entrada al Museo Arqueológico de Cartagena. Polarizadores cruzados.

Nº 8. Mármol calcítico característico del Cabezo Gordo. Haces orientados de calcita y moscovita, con cuarzo intersticial y menas metálicas en fisuras y pequeñas cavidades. Polarizadores cruzados.

museo, porcentaje inferior al de micritas, pero superior al que cualquier otro tipo de mármol.

En cuanto a los límites cronológicos entre los cuales se utilizó esta roca en época romana, tenemos algunas fechas que permiten una gran precisión. La extracción más antigua corresponde a los mármoles empleados en El Castillet, que pueden remontarse al primer tercio del siglo I a. C., mientras que el más moderno pertenece a la lápida de Comenciolo, fechada entre 589-590, e incluso hallamos algunas placas, seguramente reutilizadas en la necrópolis de San Antón, de finales del siglo IV o inicios del V d. C. (San Martín y Palol, 1969).

Son muy pocos los datos relativos al precio del mármol en todo el Imperio Romano. La única relación de precios de los mármoles más difundidos en la antigüedad la ofrece el Edicto de Precios de Diocleciano (Ed. M. Giacchiero, 1974), con unos 40 denarios/pie cúbico para los

más baratos (proconnesio, lesbio, etc.) y 250 denarios/pie cúbico para los más caros (pórfido y lacedemonio). El sueldo de un marmorario en estos años era de 60 denarios (Giacchiero, 1974).

De momento queda por determinar la presencia y difusión del mármol blanco de Macael en Carthago Nova y su entorno, aunque sí es evidente la importación de determinadas rocas, tales como otros mármoles y serpentinas (pavimentos de Portmán y Los Torrejones), empleadas esencialmente para zócalos, columnas y otros elementos arquitectónicos, que contrastan con los materiales autóctonos y con los que se han empleado simultáneamente.

Los datos anteriormente reseñados corresponden a aspectos parciales de un amplio estudio que se realiza en la actualidad sobre canteras de explotación romana en Murcia.

Anexo

Restos arqueológicos en los que se ha comprobado el empleo de mármol procedente del Cabezo Gordo

a) Restos musivos

MU-1. Pavimento de *opus scutulatum* procedente del Castillet de Cabo de Palos. Se trata de fragmentos irregulares de 5 a 6 cm de diámetro, de color gris negruzco, que se incrustan de forma desordenada en la argamasa blanca del pavimento. Este ejemplar se puede encuadrar dentro del primer tercio del siglo I a. C.

MU-10 y MU-12. Mosaico de Portmán. Se trata de un mosaico policromo figurado que pavimentaba el *triclinium* de una gran villa suburbana situada frente a la bahía de Portmán. En este conjunto se utilizaron teselas blancas (esparitas), negras (andesitas, óxidos de hierro y manganeso), verdes (basaltos y metabasitas), amarillas (cerámicas), azules (vidrio) y también teselas de mármol del Cabezo Gordo con tonalidades rojo granate. Este pavimento se puede fechar en la primera mitad del siglo III d. C.

b) Restos arquitectónicos y ornamentales

MU-2. Cornisa de gran tamaño (76 x 63 x 22 cm) moldurada. También se encuentran umbrales de puertas de distinto tamaño y un gran friso decorado con guirnaldas, realizados con mármoles de este afloramiento.

c) Restos epigráficos

MU-3. Fue hallada en la casa de D. Francisco Carrizosa en la calle Caballero (Cartagena), en 1797 (Beltrán, 1950, p. 416).

Octaviae. t. f. hiber (ae) / pompeii. flac (ci) / hibera. mat (er.f.c.).

MU-4. Encontrada en las obras de alcantariado de la Alameda de San Antón, en excavaciones realizadas en 1903 (Beltrán, 1950, p. 406-407).

C. laelio. c. l. / chresto / antonia. ivcvnda.

MU-5. Apareció en los cimientos de la fábrica de electricidad del barrio de San Antonio Abad (Beltrán, 1950, p. 402).

C. fann ... / latin ... / censo ... / h.s.e.s. ...

MU-6. En la Iglesia de San Diego (Beltrán, 1950, p. 419-420).

pompeia. ne / reis. an. XX / h.s.e.s.t.t.l.

MU-7. Sin procedencia confirmada, aunque probablemente sea de Cartagena.

... nivs / silvester / m.l.vti.c.f. / h.s.e.an.XXX / cvrante. c. l. / crescentem / fecit. pe. svo/

MU-8. Se encontró empotrada formando parte del muro de cerramiento de una finca propiedad de D. Eloy Celdrán, en el paraje de Los Beatos (Koch, 1976, p. 284-294).

clodia. l. l. optata / patri. patrono / parentibus / viro. svo / plaqvít.

MU-9. Hallada en el Convento de San Francisco (Beltrán, 1950, p. 274).

c. plotivs. cissi, l. princeps. / insvlis. emptis. cryptam. / et. porticvm. d.s.p. fecit.

MU-11. Procede de las terrazas de los Solares de Cartagena. Donación de P. de la Coba.

... cornelia. ani ... / ... aelpensis / ... sita. est.

MU-13. Encontrada en 1967 y aprovechada para la necrópolis de San Antón. Se trata seguramente de algún liberto de la gens Numisia, bien documentada en la ciudad (Koch, 1978, p. 258-261).

cn. nvms ... / lapro ...

MU-14. Hallada en un pozo en el corral del antiguo convento de la Plaza de la merced, en 1698. Su fecha hay que centrarla entre el 1 de septiembre del año 589 y el 13 de agosto de 590. Se trata del documento más importante de la presencia bizantina en España.

ardva. quisquis. tvrrivm. miraris. cvlmina. / vestiblvvmq. vrbis. dvplic. porta. firmatvm. / dextra. levaq. binos. porticos. arcos. / qvibvs. svperbvm. ponitvr. camera. cvrva. convexaq. / comenciolvs. sic haec. ivssit. patricivs. / missvs. a. mavricio. avg. contra. hostes. barbaros. / magnvs. virtvte. magister. mil. spaniae. / sic. semper. spania. tali. rectore. laetetvr. / dvm. poli. rotantvr. dvmq. sol. circvit. orbem. / ann. VIII-Ind. VIII.

MU-15. Estuvo en la casa de los Cuatro Santos, luego en el Ayuntamiento y de ahí pasó al Museo Arqueológico Municipal (Beltrán, 1950, p. 399).

dis. manibvs. / ... secvnda / ... cornelia / ... i. moderat. / ... riae, c. f. / ... vanae.

d) Restos constructivos

Se ha comprobado su empleo de forma esporádica, formando parte de los muros de la *villa* de las Covaticas, de carácter industrial y cuya fundación debe remontarse a finales de la

República. Debió alcanzar un mayor desarrollo en época de Augusto y Julio-Claudia.

También se ha comprobado la presencia de mármoles del Cabezo Gordo en la villa de

Balsa Espín, establecimiento de carácter rural con habitaciones rectangulares y un espacio semicircular, quizá una piscina, que parece iniciarse en época de Augusto.

BIBLIOGRAFÍA

- Beltrán, A. (1948-1949). *Las monedas latinas de Cartagena*. Anales de la Universidad de Murcia, 1948-1949 (2º trimestre), 117-186.
- Beltrán, A. (1950). *Las lápidas latinas religiosas y conmemorativas de Cartagena*. Arch. Esp. arq., XXIII, 80, 255-278.
- Beltrán, A. (1950). *Las inscripciones funerarias en Cartagena*. Arch. Esp. Arq., XXIII, 81, 385-433.
- Beltrán, A. (1952). *El plano arqueológico de Cartagena*. Arch. Esp. Arq., XXV, 47-82.
- Canto, A. M. (1977-1978). *Avances sobre la explotación del mármol de la España Romana*. Arch. Esp. Arq., 50-51, 165-188.
- Colodron, I., Martínez, W. y Núñez, A. (1977). *Mapa Geológico de España E. 1:50.000, 2ª ser., 1ª ed., hoja nº 955 (Fuente-Alamo de Murcia)*. Serv. Publ. Min. Industria. Madrid.
- De Gálvez Cañero, A. (1913). *Minas de Cabezo Gordo*. In: *Criaderos de Hierro de España, t. 1. Criaderos de la Provincia de Murcia*. Mem. Inst. Geol. Min. España, 377-384.
- García y Bellido, A. (1961-1962). *Aportaciones al estudio del proceso de romanización del S. E. de la Península*. Homenaje al Prof. Cayetano de Mergelina, Murcia, 367-372.
- Goetheic (1973). *Mapa de Rocas Industriales E. 1:200.000, hoja nº 79 (Murcia)*. Serv. Publ. Min. Industria. Madrid.
- Giacchero, M. Edit. (1974). *Edictum Diocletiani et Collegarum de pretiis rerum venalium, in integrum fere restitutum Latinis Graecisque fragmentis, edidit Marta Giacchero, I. Edictum*. Pubblicazioni dell'Istituto di Storia Antica e Scienze Ausiliarie dell'Università di Genova.
- Gnoli, R. (1971). *Marmora Romara*. Roma.
- Koch, M. (1976). *Neue römischen Inshriften aus Carthago Nova. I*. Madrider Mitteilungen, 17, 284-294.
- Koch, M. (1978). *Neue römischen Inshriften aus Carthago Nova. II*. Madrider Mitteilungen, 19, 251-262.
- Pensabene, P. (1983). *Osservazioni sulla diffusione dei marmi e sul loro prezzo nella Roma Imperiale*. Dialoghi di Archeologia, 1. (terza serie), 53-63.
- Ramallo, S. y Arana, R. (1984). *Mosaicos romanos de Carthago Nova y alrededores (Hispania Citerior)*. Aspectos Técnicos. IV Inter. Mosaikkol. Trier, 1984.
- San Martín, P. y Palol, P. (1969). *Necrópolis paleocristiana de Cartagena*. VIII C.I.A.C., Barcelona, 447-458.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

IDENTIFICACION DE MATERIALES LAPIDEOS ARQUEOLOGICOS MEDIANTE DIFRACCION Y FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

A. Alvarez Pérez (1); E. Bru de Sala (1); F. Plana Llevat (2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra.
(2) Instituto "Jaime Almera". C.S.I.C. Barcelona.

ABSTRACT.— The study of archaeological stony materials entails the problem of determining their geographical origin. The petrographical study is not always sufficient due to the complexity of the given sample, or because the lack of samples to make a comparison. In the present work the statistical analysis has been applied to mineralogical composition and trace element data in samples from several quarries know to be mined by the romans in the old times and which materials were throughout the Empire, in order to establish their population patterns as a method to determine their origin.

Key words: Archaeological marbles, Statistical analysis, DRX, FRX.

RESUMEN.— El estudio de materiales lapídeos arqueológicos comporta el problema de determinar la procedencia geográfica de los mismos. El estudio petrográfico no siempre es suficiente, dada la complejidad de la muestra, o, por falta de muestras para comparar. En este trabajo se ha aplicado el análisis estadístico a los resultados de la composición mineralógica y de los elementos traza de muestras de una serie de canteras que se saben fueron explotadas por los romanos en la antigüedad, y cuyos materiales fueron comercializados por todo el Imperio, para establecer sus modelos poblacionales, como método para determinar la procedencia.

Palabras clave: Mármol, Estadística, Difracción, Fluorescencia, Arqueología.

Introducción

Los arqueólogos han destacado siempre la

importancia de estudiar el substrato material de los objetos excavados y, si bien los metales y la cerámica han sido profusamente estudiados, no ha sucedido lo mismo con los materiales lapídeos. Las variedades coloreadas, calizas y rocas plutónicas principalmente, pueden ser reconocidas, casi siempre, de un modo directo. Algunas obras especializadas (Gnoli 1971) constituyen una ayuda inestimable. El principal problema radica en la identificación de los mármoles blancos y grises, que pueden ser de color uniforme o pueden presentar manchas y venillas de diversos colores. En este caso el método de identificación más constantemente usado ha sido la observación óptica en lámina delgada (Lazzarini y otros, 1980) (Renfrew y Springer, 1968). Identificada la procedencia, cesa inmediatamente todo tipo de prueba adicional. En caso de duda es preciso recurrir a otras técnicas (Manfra y otros 1975) (Conforto y otros 1975). En este trabajo pretendemos analizar el valor real de la información suplementaria que puede proporcionar el análisis cuantitativo de algunos elementos minoritarios, considerados genéticamente significativos, así como el análisis de las fases minerales presentes.

Origen de las muestras y caracterización al microscopio

En primer lugar se han analizado un conjunto

de muestras provenientes de diversas canteras explotadas antiguamente por los romanos y cuyo origen está, por lo mismo, perfectamente determinado. A partir de los resultados de análisis obtenidos se establecen los modelos poblacionales para estas canteras.

Después se analizan una serie de muestras arqueológicas, determinadas previamente por

microscopía óptica e identificadas como procedentes unas de Carrara y otras de Paros y se comprueba en qué grado puede fijarse, a través de los análisis, su pertenencia a dichas localidades.

Este trabajo se ha limitado a canteras de mármol y las muestras estudiadas provienen de: Carrara (21), Paros (23), Naxos (13), Pentélico

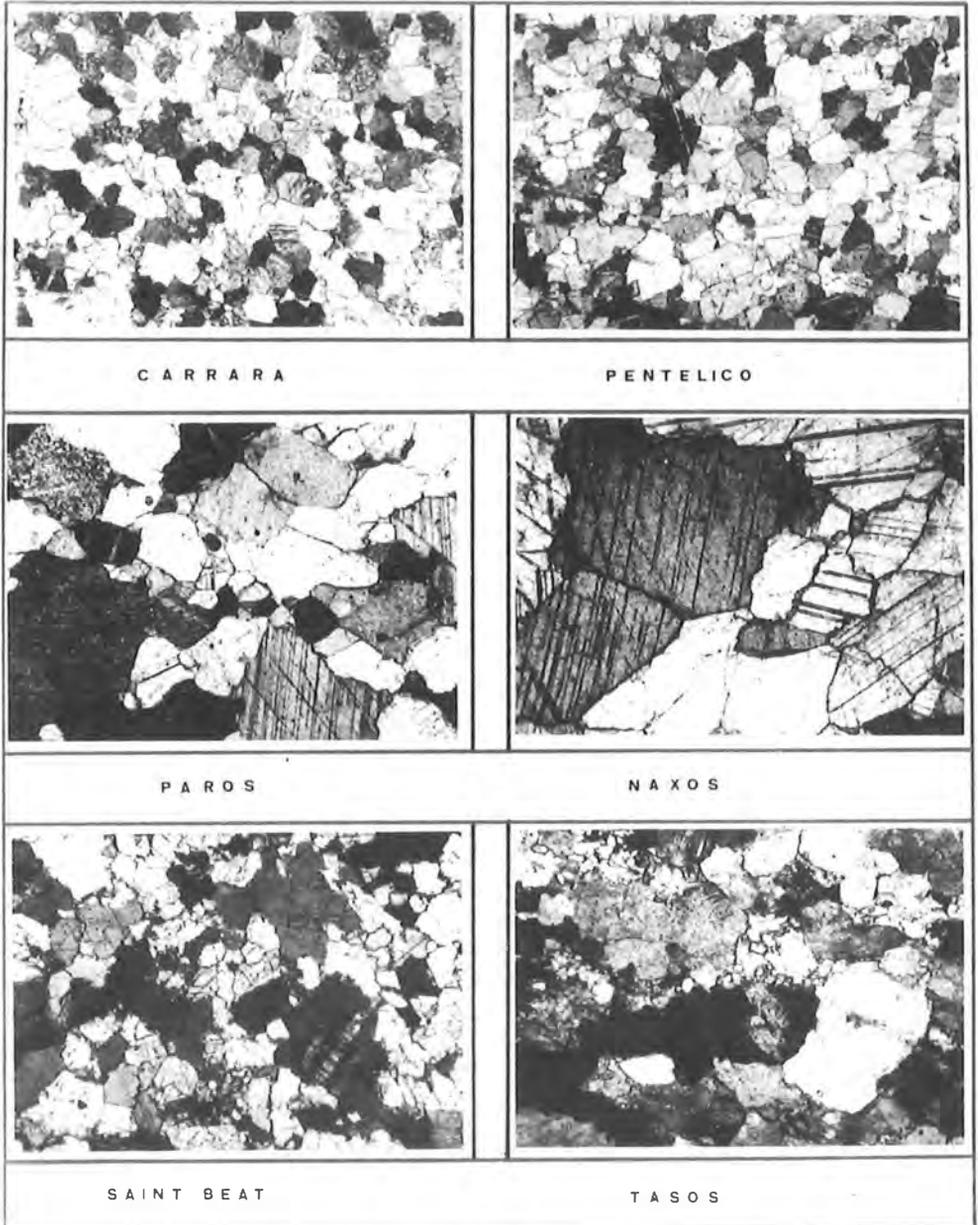


Fig. 1. Cuadro comparativo de diversos tipos de mármoles, observados al microscopio polarizante. NC 50x

(10), Arties (13), Saint Beat (7), Marignac (6), Le Boux (3) y Tasos (6). En total un conjunto de 102 muestras.

Las muestras procedentes de canteras han sido estudiadas al microscopio petrográfico y la mayoría de ellas han sido perfectamente caracterizadas. A continuación señalamos algunos de los caracteres que pueden ayudarnos a distinguirlas entre sí.

Grano fino:

Carrara.— Equigranular con bordes de grano redondeados pocas maclas y pocas líneas de exfoliación.

No presenta orientación preferente de grano. La variedad denominada "bardiglio" es de grano más fino y a menudo orientado.

Pentelico.— Heterogranular con bordes de grano más rectos.

Granos interpenetrados entre sí.

Abundancia de maclas y de líneas de exfoliación.

A menudo marcada orientación de los granos.

Grano grueso:

Paros.— Grandes cristales de bordes rectos rodeados de granos más pequeños que siguen en su conjunto una cierta orientación.

Gradación seriada en el tamaño de los granos.

Naxos.— Muy parecido al anterior.

Cristales mucho mayores y sin gradación en el tamaño de los granos.

Arties.— Grandes cristales con bordes poco definidos.

Numerosas maclas y líneas de exfoliación.

Cristales muy deformados con pequeños granos de retrituración entre las placas e incluso dentro de ellas.

Saint Beat.— Mármol dolomítico con cristales típicos muy idiomorfos.

Exfoliaciones marcadas en el centro de los cristales.

Marignac.— Cristales alargados y orientados.

Le Boux.— Muy parecido al anterior.

Tasos.— Presenta variedades calcáreas pero la más típica es una variedad dolomítica, ampliamente explotada y muy característica.

La figura 1 muestra algunas fotografías de estas variedades y pone de manifiesto estas diferencias.

Métodos analíticos y resultados

Los análisis cuantitativos han sido realizados por:

Difracción de rayos-X

Se ha calculado la relación $\text{CO}_3\text{Ca} / \text{CO}_3(\text{Ca},\text{Mg})$ (calcita/dolomita) según el método Chung (1974 a, b)

Fluorescencia de rayos-X.

Se han analizado, previa la confección de los correspondientes patrones, los elementos siguientes: Si, Al, S, Mn, Fe. El Ca y el Mg han sido determinados a partir de la relación entre calcita y dolomita.

Para la difracción de rayos-X las muestras se han molido en un mortero de ágata durante 45 minutos, y se han depositado 40 mg del material sobre un filtro millipore HAWP de 47 cm de diámetro y 0.45 micras de espesor. El barrido difractométrico se ha efectuado con un equipo Siemens D-500 equipado con tubo de Cu y monocromador de grafito, trabajando a 40 KV y a 20 mA.

Se han recogido en un fichero las intensidades integradas de los máximos correspondientes a (1014) con desplazamientos de 0.02° cada 10 segundos. El difractómetro se halla conectado a un ordenador PDP 11/54 y, a través de una interfase DACO MP, permite, tras la elaboración conveniente de los datos, aplicar el método Chung (1974 a y b) para cuantificar mezclas binarias, en nuestro caso calcita y dolomita, obteniéndose, en un sistema cerrado, los porcentajes de estas fases, aplicando la fórmula:

$$X_1 = \frac{1}{1 + \frac{K_1 \cdot I_2}{K_2 \cdot I_1}}$$

Los valores k_1 y k_2 se han calculado a partir de un standard elaborado con 50% de calcita y 50% de dolomita.

Para el análisis de elementos menores por fluorescencia de rayos-X se han tomado 5 gr de cada muestra y se ha confeccionado una pastilla de cada una de ellas, encapsulada en Al y con soporte de BO_3H_3 de la casa Merck. Se ha utilizado un equipo de fluorescencia marca Rigaku SMAX-E con tubo de Rh trabajando a 45 KV y 30 mA. Los elementos analizados y las condiciones utilizadas en el análisis se detallan a continuación:

Elemento	crystal
Sr	LiF (220)
Fe	LiF (200)
Mn	LiF (200)
Si	PET
Al	PET
S	Ge

Para la calibración se han elaborado patrones por triplicado con cantidades comprendidas entre 10 y 10.000 ppm, eligiéndose los valores adecuados de concentración para cada elemento. La lectura de intensidades se ha efectuado a un tiempo de 40 sg. Una vez abstraído el fondo, se ha pasado a la elaboración y normalización de los resultados obtenidos, los cuales junto a los resultados de Ca y Mg se hallan recopilados en las tablas I a XI.

Tabla I Carrara

	Ca	Mg	S	Al	Si	Fe	Mn	Sr
B- 1	399,451	396	345	649	1,987	96	18	15
B- 2	399,817	132	807	4,680	9,815	626	63	60
B- 3	398,720	924	409	484	904	99	<15	55
B- 4	399,817	132	445	305	710	107	22	19
B- 5	400,000	0	391	396	1,124	62	<15	31
B- 6	400,000	0	366	441	897	61	19	20
B- 7	399,817	132	636	390	884	64	52	41
B- 8	397,804	1,583	412	510	900	99	<15	22
B- 9	394,693	3,817	868	2,638	5,039	411	52	<10
B-10	391,766	5,938	469	2,348	4,696	306	61	65
B-11	400,000	0	387	313	340	51	25	153
B-12	400,000	0	365	544	674	1,392	16	10
B-13	400,000	0	424	484	1,130	83	<15	30
B-14	399,817	132	398	615	1,130	107	<15	42
B-15	399,817	132	451	370	657	75	25	16
B-16	399,817	132	456	857	1,807	218	22	21
B-17	399,817	132	353	572	1,404	89	22	12
B-18	396,706	2,375	939	999	2,787	319	22	263
B-19	308,324	66,104	304	9,776	17,363	2,309	64	<10
B-20	396,706	2,375	307	3,111	5,279	1,270	366	<10
B-21	399,451	396	383	3,498	6,659	1,236	471	<10

Finalmente el análisis estadístico permite evaluar la validez y la significación de los resultados obtenidos para identificar como diferentes cada uno de los yacimientos estudiados y si se puede en consecuencia, referir a alguno de ellos en concreto, las muestras de origen arqueológico, cuya procedencia real se ignora.

Tabla II Paros

	Ca	Mg	S	Al	Si	Fe	Mn	Sr
1	381,701	13,194	302	708	3,350	343	85	<10
2	398,120	1,319	249	248	97	134	40	83
3	400,000	0	716	328	207	87	<15	119
4	398,353	1,188	338	373	507	119	55	<10
5	399,817	132	307	783	1,237	115	<15	93
6	399,817	132	285	1,856	3,523	244	<15	55
7	399,817	132	240	484	5,716	89	<15	45
8	399,817	132	253	265	84	44	<15	216
9	400,000	0	103	271	137	55	<15	90
12	399,634	264	220	168	<10	372	<15	111
13	400,000	0	102	663	1,114	526	128	58
14	400,000	0	238	208	<10	49	<15	52
15	400,000	0	368	234	224	15	<15	18
16	400,000	0	233	285	104	54	<15	86
17	399,817	132	232	590	964	85	<15	39
18	399,268	528	253	666	980	97	<15	78
19	399,817	132	294	2,291	3,826	200	<15	52
20	400,000	0	241	547	497	59	<15	46
22	398,817	132	260	1,722	3,406	160	<15	76
25	399,817	132	295	467	657	56	<15	50
27	400,000	0	235	473	634	79	<15	10
29	399,817	132	280	1,224	1,860	104	<15	75

Tabla III Naxos

	Ca	Mg	S	Al	Si	Fe	Mn	Sr
1	400,000	0	318	572	1,344	183	<15	<10
2	400,000	0	276	467	847	1,178	271	<10
3	399,451	396	368	920	2,327	2,016	167	26
4	400,000	0	398	185	14	59	<15	<10
5	399,817	132	299	348	294	71	<15	170
7	399,634	264	308	1,164	1,747	147	<15	27
8	399,817	132	230	319	141	110	<15	<10
9	400,000	0	268	817	1,630	107	<15	139
23	399,817	132	260	353	201	93	22	96
24	398,536	1,056	303	1,139	1,573	53	<15	<10
25	260,931	100,278	234	308	524	96	<15	<10
1,062	400,000	0	266	615	694	154	30	<10

El análisis discriminante, mediante una combinación lineal de las variables, distingue entre dos o más categorías de casos y establece las funciones que mejor dividen, en el plano de coordenadas canónicas, los grupos establecidos. Calculadas las funciones de discriminación podemos reclasificar los casos de cada grupo y atribuir a uno de ellos la muestra de origen desconocido.

Por su parte, el análisis factorial pretende obtener e interpretar un conjunto reducido de

Tabla IV Pentélico

	Ca	Mg	S	Al	Si	Fe	Mn	Sr
A- 1	398.720	924	260	935	1.507	231	107	45
A- 2	399.451	39.6	241	809	1.177	1.423	88	90
A- 3	399.085	660	240	7.966	13.257	2.505	1.638	27
A- 5	399.634	264	353	330	2.643	178	131	65
A- 6	394.021	4.354	255	8.663	15.100	1.145	6.446	43
A- 7	395.242	3.431	222	590	1.224	847	192	141
A- 8	399.451	396	242	433	337	123	52	83
A- 9	399.817	132	239	382	.297	103	28	49
A-10	399.817	132	221	392	1.350	129	96	87
A-11	399.634	264	209	311	174	131	592	56

Tabla V Tasos

	Ca	Mg	S	Al	Si	Fe	Mn	Sr
1	400.000	0	323	2.163	4.996	320	49	34
2	396.889	2.243	418	1.927	5.656	787	428	20
3	400.000	0	416	2.035	16.153	590	343	42
4	399.817	132	306	2.741	7.212	460	46	22
5	395.743	29.028	266	450	1.150	96	35	10
6	230.006	122.576	231	407	970	107	286	<10

Tabla VI Arties

	Ca	Mg	S	Al	Si	Fe	Mn	Sr
1	400.000	0	239	291	221	161	107	55
2	399.817	132	191	453	577	87	63	127
3	399.817	132	252	609	1.277	130	173	91
4	399.817	132	255	470	587	78	431	102
5	399.817	132	261	780	1.260	105	168	24
6	400.000	0	264	239	277	79	155	28
7	399.085	660	269	234	141	89	107	122
8	400.000	0	262	706	970	119	107	79
9	400.000	0	305	353	450	86	49	83
10	400.000	0	251	330	277	49	131	42
11	400.000	0	276	262	131	48	70	47
12	398.817	132	372	424	567	163	67	122
13	400.000	0	260	285	237	72	30	129

Tabla VII Saint Beat

	Ca	Mg	S	Al	Si	Fe	Mn	Sr
1	236.593	117.826	143	1.105	1.850	263	28	<10
2	223.052	127.590	324	298	1.414	292	31	<10
3	231.420	121.521	284	969	1.623	287	29	17
4	264.000	97.639	344	604	1.320	161	258	19
5	235.628	118.486	238	777	2.650	174	307	<10
6	275.385	89.854	406	880	1.294	189	88	<10
7	341.444	42.222	1.425	3.687	7.059	590	51	31

Tabla VIII Marignac

	Ca	Mg	S	Al	Si	Fe	Mn	Sr
1	399.634	264	253	587	1.517	135	<15	157
2	399.817	132	248	402	260	56	<15	142
3	400.000	0	416	1.770	2.740	254	55	79
4	400.000	0	263	416	320	57	<15	98
5	399.817	132	462	4.707	9.285	551	110	106
6	400.000	0	280	1.523	3.343	256	<15	175

Tabla IX Le Boux

	Ca	Mg	S	Al	Si	Fe	Mn	Sr
1	393.778	4.486	344	1.469	3.283	130	<15	44
2	399.327	29.292	426	1.492	4.500	183	<15	34
3	399.634	264	581	945	3.680	135	55	44

Tabla X

	Ca	Mg	S	Al	Si	Fe	Mn	Sr
ITALICA	194 400.000	0	409	1.312	3.010	163	<15	63
ITALICA	196 400.000	0	258	2.729	8.018	177	204	43
FREJUS	261 398.536	1.056	438	3.984	10.580	265	29	37
TURBIE	264 399.817	132	369	424	517	63	29	20
LUNI	267 400.000	0	2.845	3.828	6.112	530	152	237
ARLES	281 399.817	132	461	1.025	6.809	121	17	30
NARROWA	282 400.000	0	721	1.324	2.363	72	<15	35
MATARO	510 399.817	132	359	456	774	84	52	200
CLUNIA	522 399.085	660	359	1.224	6.709	200	261	36
CLUNIA	527 400.000	0	1.212	4.440	16.263	606	17	104
V. ADRIANA	1.390 399.451	396	388	5.951	12.391	2.943	96	13
CARTAGO	1.433 400.000	0	400	1.193	2.936	528	16.4	<10
CARTAGO	1.451 400.000	0	480	1.258	2.787	58	143	<10
LUNI	1.641 400.000	0	349	965	1.747	78	<15	53
AMPURIAS	1.651 399.817	132	436	1.853	3.640	142	<15	38

Tabla XI

	Ca	Mg	S	Al	Si	Fe	Mn	Sr
VENTIMIGLIA	664 400.000	0	623	336	740	60	<15	70
VENTIMIGLIA	676 400.000	0	441	524	1.280	73	<15	62
VENTIMIGLIA	791 399.817	132	552	723	2.750	111	<15	94
VENTIMIGLIA	947 400.000	0	434	430	1.084	86	<15	<10
AMPURIAS	1.030 400.000	0	331	308	684	55	<15	99
ARGOS	1.067 399.817	132	356	339	840	58	<15	52
ITALICA	1.255 400.000	0	312	256	264	55	<15	14
ITALICA	1.257 400.000	0	443	661	3.980	96	<15	<10
P. ARMERIA	1.312 400.000	0	351	225	147	46	<15	<10
CARTAGO	1.460 391.200	6.300	578	572	1.030	86	<15	50

componentes y factores, en número menor que las variables originales, no observados experimentalmente y que expliquen la covarianza existente entre las variables observadas.

Para ambos tipos de análisis estadísticos se han utilizado los correspondientes programas de SPSSX, que forman parte del software del ordenador VAX 11/780 del Centro de Cálculo de la Universidad Autónoma de Barcelona.

Conclusiones

El análisis de los ocho elementos estudiados nos da en el total de los nueve yacimientos los siguientes coeficientes de correlación:

	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8
V1	1.00							
V2	-1.00	1.00						
V3	0.38	-0.38	1.00					
V4	-0.07	0.07	0.16	1.00				
V5	0.01	-0.01	0.21	0.91	1.00			
V6	-0.05	0.05	0.02	0.68	0.63	1.00		
V7	-0.03	0.03	-0.01	0.56	0.49	-0.17	1.00	
V8	0.14	-0.14	0.22	-0.16	-0.12	-0.17	-0.09	1.00

a) el haber calculado el Ca(V1) y el Mg(V2) a partir de la fórmula de Chung nos da evidentemente un coeficiente de correlación igual a -1.

b) el alto coeficiente de correlación (0.91) entre el Si (V5) y el Al (V4) nos indica que ambos elementos se hallan en forma de silicatos aluminicos. La observación al microscopio nos indica además que son del grupo de los feldspatos (ortosa y albita fundamentalmente). El cuarzo es poco abundante.

c) los coeficientes de correlación del Sr (V8) con los demás elementos es altamente "no significativo".

Los resultados del análisis factorial son los siguientes:

Factor	Valor propio	% de varianza	% acumulado
1	2.83006	35.4	35.4
2	2.14898	26.9	62.2
3	1.18654	14.8	77.1
4	0.80811	10.1	87.2
5	0.58757	7.3	94.5
6	0.35318	4.4	98.9
7	0.08557	1.1	100.0
8	0.00000	.0	100.0

a) el factor número ocho corresponde, evidentemente, al calcio o al magnesio, dado que lo que uno de ellos pueda explicar, lo explica igualmente el otro.

b) el factor número siete es el Si o el Al, pues, dado su alto coeficiente de correlación, lo que uno explica prácticamente lo explica el otro.

c) el factor número uno sería el Ca (o el Mg) que explica de un modo más completo, como elemento mayoritario que es, el coeficiente de variación.

d) el factor número dos sería el Si (o el Al) que explica la presencia de la mayoría de minerales accesorios (ortosa y feldspatos).

e) el factor número tres sería el Fe, algo correlacionado con el Si y el Al.

f) el factor número cuatro sería el Mn (V7), algo menos correlacionado con el Si y el Al que el Fe.

g) el factor número cinco sería el S, causante del olor que algunos mármoles dan al ser golpeados o fragmentados.

h) el factor número seis sería finalmente el Sr de poca significación en rocas carbonatadas metamórficas.

La importancia en orden decreciente de cada uno de los elementos analizados es. Ca(Mg)-Si(Al)-Fe-Mn-S-Sr.

El análisis discriminante, realizado a partir de las ecuaciones de Fisher nos da en el plano de coordenadas canónicas el mapa de la figura 2.

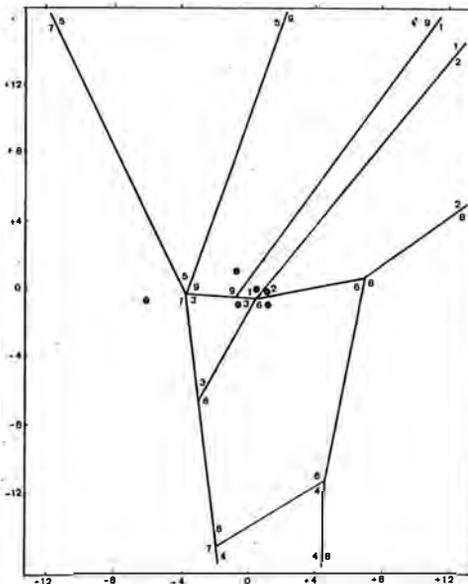


Fig. 2. Gráfico de los dominios de los diversos grupos poblacionales, utilizando las ecuaciones de Fisher en el plano canónico.

Aplicando el análisis discriminante en sentido confirmatorio a los nueve yacimientos analizados tenemos:

- De las 21 muestras estudiadas del grupo 1:
 - 15 siguen perteneciendo al grupo 1
 - 2 pasan al grupo 9
 - 2 pasan al grupo 8
 - 2 pasan al grupo 3

- De las 22 muestras estudiadas del grupo 2:
 - 15 siguen perteneciendo al grupo 2

- 1 pasa al grupo 9
- 1 pasa al grupo 8
- 1 pasa al grupo 6
- 1 pasa al grupo 5
- 2 pasan al grupo 3
- 1 pasa al grupo 1

De las 12 muestras estudiadas del grupo 3:

- 5 siguen siendo del grupo 3
- 2 pasan al grupo 8
- 1 pasa al grupo 7
- 1 pasa al grupo 6
- 2 pasan al grupo 2
- 1 pasa al grupo 1

De las 10 muestras estudiadas del grupo 4:

- 4 siguen siendo del grupo 4
- 1 pasa al grupo 9
- 1 pasa al grupo 6
- 4 pasan al grupo 2

De las seis muestras estudiadas del grupo 5:

- 1 sigue siendo del grupo 5
- 2 pasan al grupo 9
- 1 pasa al grupo 7
- 1 pasa al grupo 2
- 1 pasa al grupo 1

De las 13 muestras estudiadas del grupo 6:

- 4 siguen siendo del grupo 6
- 1 pasa al grupo 8
- 1 pasa al grupo 3
- 7 pasan al grupo 2

De las siete muestras estudiadas del grupo 7:

- 7 siguen siendo del grupo 7

De las seis muestras estudiadas del grupo 8:

- 4 siguen siendo del grupo 8
- 2 pasan al grupo 2

De las 3 muestras estudiadas del grupo 9

- 3 siguen siendo del grupo 9

De las muestras arqueológicas 15 se habían considerado como muestras de Carrara y 10 como muestras procedentes de Paros. El análisis discriminante, en función de los datos discriminitorios calculados nos indica:

a) de las 15 muestras adjudicadas a Carrara:

- 5 pertenecen a Carrara (población 1)
- 2 pertenecen a Le Boux (población 9)
- 1 pertenece a Marignac (población 8)
- 1 pertenece a Saint Beat (población 7)
- 3 pertenecen a Tasos (población 5)
- 1 pertenece a Pentélico (población 4)
- 1 pertenece a Naxos (población 3)
- 1 pertenece a Paros (población 2)

de todas estas la única muestra conflictiva sería la adjudicada a la población 4 (Pentélico), dado que todos los demás tipos de mármol son de grano grueso, al contrario del Carrara que es de grano fino. El Pentélico también es de grano fino.

b) de las 10 muestras adjudicadas a Paros:

- 2 pertenecen a Paros (población 2)
- 2 pertenecen a Le Boux (población 9)
- 2 pertenecen a Naxos (población 3)
- 4 pertenecen a Carrara (población 1)

las muestras más conflictivas serían las adjudicadas a la población 3, es decir Naxos, pues las muestras son realmente muy parecidas en todos los aspectos. La aplicación del análisis discriminante a grupos más reducidos, por ejemplo Carrara y Pentélico, no ha mejorado, debido al reducido número de muestras, los resultados ya obtenidos.

De todo ello podríamos concluir:

1.- El análisis químico de elementos por sí solo no es criterio suficiente para poder atribuir una muestra arqueológica a un determinado yacimiento. Debe insistirse en este tipo de análisis teniendo en cuenta los dos aspectos siguientes: a) disponer de mayor número de muestras procedentes de las correspondientes canteras, b) diversificar los elementos analizados a fin de conseguir aquellos de mayor significación y poder discriminatorio.

2.- El análisis químico de elementos complementado con la observación óptica en lámina delgada resuelve la mayoría de casos estudiados:

- de las 15 muestras consideradas como procedentes de Carrara sólo queda duda sobre la muestra atribuida al Pentélico

- de las 10 muestras consideradas como procedentes de Paros solamente son dudosas las dos muestras atribuidas a Naxos.

3.- Evidentemente sin la aplicación del cálculo estadístico no se hubiera podido llegar a ninguna de las conclusiones expuestas.

Agradecimientos

Agradecemos a Mercé Font su ayuda incondicional en el campo de la fluorescencia de rayos-X.

BIBLIOGRAFIA

- Conforto, L.; Felici, M.; Monna, D.; Serva, L. y Tadeucci, A. (1975) *A preliminary evaluation of chemical data (trace elements) from classical marble quarries in the Mediterranean*. *Archaeometry* 17(2), 201-213. Oxford, Great Britain.
- Chung, F. H. (1974) *Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis*. *J. Appl. Cryst.* 7, 519-525.
- Chung, F. H. (1974) *Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures*. *J. Appl. Cryst.* 7, 526-531.
- Gnoli, R. (1971) *Marmora romana*. Roma.
- Lazzarini, L.; Moschini, G. y Stievano, B. M. (1980) *A contribution to the identification of Italian, Greek and Anatolian marbles through a petrological study and the evaluation of Ca/Sr ratio*. *Archaeometry* 22(2) m 173-183. Oxford, Great Britain.
- Manfra, L.; Masi, V. y Turi, B. (1975) *Carbon and oxygen isotope ratios of marbles from some ancient quarries of western Anatolia and their archaeological significance*. *Archaeometry* (17) (2), 215-221. Oxford, Great Britain.
- Renfrew, C. y Springer, P. J. (1968) *Aegean marble: a petrological study*. *Annual of the British School at Athens*, LXIII, 45-66.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

EXPOSICION DE MINERALES DEL MUSEO NACIONAL DE CIENCIAS NATURALES

J. García Guinea, B. Sánchez Pérez y E. Gutiérrez Blanco (1)

Museo Nac. C. Naturales C/ José Gutiérrez Abascal 2. 28006 MADRID.

(1) Componentes de un grupo de personas dedicado al estudio, clasificación, conservación y exhibición de los minerales del M.N.C.N. (Museo Nacional de Ciencias Naturales) compuesto por: J. García Guinea, B. Sánchez Pérez, R. González Martín, R. Rodríguez Clemente, J. Calleja Ruiz, E. Gutiérrez Blanco, J. M. Sánchez López, A. Martín Santos, E. García Dresbach, E. Díaz Martínez y L. Sánchez Muñoz.

ABSTRACT.— All non silicates and a great number of silicates have been revised in the crammed basement of M.N.C.N. (Museo Nacional Ciencias Naturales) as well as in the exhibition hall following the Dana System (Palache et al., 1949), Rock Forming Minerals (Deer et al., 1982) and Mineralogische Tabellen (Strunz, 1978) proceeding to their cleaning, identification and classification.

An index card with a series of descriptive and mechanized codes have been designed including characteristic parameters easily measurable.

It has been possible to collect, process and put into order in a partial way the Exhibition Hall selecting at the same time the most interesting pieces in the basement according to crystallization, beauty, rarity, size, paragenesis hue trustworthy locality ore, etc..., half the hall has been reorganized with non silicates, only awaiting sheet and framework silicates.

The labels show the name of the I.M.A. (Fleischer, 1983), the castellanization suggestion following Mitchell's etimologies (1979), the theoretical formula, the locality and the donor's name.

1300 non silicates have been exhibited, 29% spanish, 15% american, 17% german, 34% rest of Europe and the remaining from Asia, Africa and Australia.

RESUMEN.— Tanto en el sótano congestionado del M.N.C.N. (Mus. Nac. C. Naturales), como en la sala de exposición, se han revisado todos los no silicatos y

bastantes silicatos siguiendo el Dana System (Palache et al., 1949), Rock Forming Minerals (Deer et al., 1982) y Mineralogische Tabellen (Strunz, 1978), procediéndose a su limpieza, identificación y clasificación.

Se ha diseñado una ficha con una serie de códigos descriptivos y mecanizables y se han incluido en la misma los parámetros de caracterización de minerales fácilmente medibles.

Se ha conseguido, reunir, procesar y ordenar de forma parcial la sala de exhibición, seleccionando simultáneamente los ejemplares más interesantes del sótano en base a criterios de perfección morfológica, vistosidad, rareza, tamaño, color, paragénesis, fiabilidad de localización, yacimiento, etc... Ha quedado reestructurada media sala con No Silicatos y la otra media con Silicatos, faltando únicamente los grupos Filo y Tectosilicatos.

En las etiquetas cara al público, se ha consignado el nombre de la I.M.A. (listado Fleischer, 1983), la propuesta de castellanización, siguiendo las etimologías de Mitchell (1979), la fórmula teórica (I.M.A.), la localidad y el donante.

Han quedado expuestos 1300 no silicatos, siendo el 29% españoles, el 15% americanos, el 17% alemanes, el 34% resto de Europa y el 5% restante de Asia, Africa y Australia.

Palabras clave: Museo Nacional Ciencias Naturales. Madrid.

I. Introducción y antecedentes

En este último año se han producido numerosas modificaciones en la parte de Mineralogía del MNCN, que el lector puede comprobar con una visita a la sala de exposición.

En anterior comunicación (García Guinea y Sánchez Pérez, 1984) se comentaba la situación de la colección de minerales y se criticaban sus distintos aspectos.

Actualmente, se ha producido un avance tangible, tanto por el trabajo realizado con los minerales, como administrativo, puesto que existe una nueva Dirección y un M.N.C.N. unificado con el antiguo Instituto de Geología y por ello con mayores medios analíticos y humanos.

Las acciones fundamentales sobre los minerales se pueden resumir en;

- a) Ordenación de los minerales de la reserva.
- b) Clasificación, análisis y exhibición de los ejemplares expuestos al público.

Hay que matizar que existe una fuerte interrelación entre ambos y verdaderos problemas de almacenaje.

Obviamente, la mejor forma de resolver el problema es cerrando la entrada al público y contar con un considerable equipo de personas cualificadas y presupuesto. Al no poder operar así, se estimó que lo más urgente era la imagen cara al público, ya que los cinco o seis colegios de niños visitantes diarios se llevaban informaciones erróneas.

Simultáneamente, y en la medida de nuestras posibilidades, se trabaja en el sótano a más lenta velocidad, debido a la menor urgencia del asunto y a la espera de su reacondicionamiento.

Los interesantísimos antecedentes históricos del MNCN están recogidos en libros (Barreiro, 1944), (Arias, 1978), etc. y en un archivo dispuesto al efecto y regentado por la eficiente St.^a Calatayud. Por esto, solamente comentaremos que el MNCN fue creado en 1776 por Carlos III, siendo más antiguo que el Museo Británico y que hasta mediados del siglo XIX estuvo considerado como uno de los mejores museos naturalistas de Europa especialmente en el campo de la Zoología y Mineralogía.

Desde principios de siglo, hasta 1936, hubo un relanzamiento a través de la Junta para la Ampliación de Estudios, trabajando allí muchos de los miembros de la brillante generación de naturalistas que España tuvo antes de la

guerra 1936-39.

La expedición científica de los hermanos Heuland (1795-1800) introdujo cantidades considerables de minerales en el MNCN procedentes de Chile y Perú. (Fig. 1). En la actualidad, dentro del programa movilizador del CSIC "Contribución americana al desarrollo de la Ciencia y la Cultura Hispana" y de cara al V centenario del descubrimiento de América en 1992, se ha subproyectado la organización de una exposición de minerales americanos incluida en el plano de situación de la sala de exposición que adjuntamos. (Fig. 2). A pesar de estas actividades, la tarea pendiente de recuperación de minerales americanos y de clasificación de ejemplares es inmensa.

Si bien en la actualidad se puede realizar una visita ordenada a la sala de exhibición, aún hay que proceder a una reenumeración de los minerales y a elaborar un catálogo divulgativo sobre ella.

2. Planificación y metodología de trabajo para los minerales de MNCN

Los trabajos de análisis, estudio, clasificación y exhibición de minerales de un Museo Nac. de Ciencias Naturales requieren una metodología de trabajo especial. Existen buenos modelos extranjeros, pero, en la práctica no se pueden trasplantar a nuestro caso porque: no existe presupuesto para ese estudio; tenemos una carga histórica pesadísima que no podemos ignorar (en realidad no es un "Museo Nac. de Ciencias Nat", sino un "Museo Nac. de Historia de las Ciencias Naturales") tenemos bastantes tipismos nacionales muy respetables e interesantes; y el problema de la falta de espacio es, diríamos angustiosa.

Por todo esto, la planificación de la exhibición y reserva de los minerales del MNCN es una tarea complicada que siendo imposible por menorizarla en este trabajo, la resumimos de la siguiente forma: (Fig. 3)

2.1. Sobre los minerales del MNCN

2.1.1.- *Selección de los minerales a estudiar* mediante criterios de morfología, vistosidad y color, rareza, tamaño, paragénesis y yacimiento, fiabilidad de localización y valor histórico.

2.1.2.- *Fuentes de información*, fundamentalmente el archivo del MNCN, revistas, libros. Documentación de centros americanistas como Sevilla y Biblioteca central CSIC. Documenta-

2. Antimoine argentifère solide, gris, aussi aiguillé et capillaire, avec marcasite. Sur roche porphyritique, mélangée de blende et de sulfure de fer.
- A. N. A. Sulfure de fer solide et cristallisé, accompagné de blende lamelleuse azurée, avec incrustation de vitriol vert et gangue de roche porphyritique.
- B. N. A. Galène antimoniale argentifère, d'un grain fin et compacte, ainsi que lamelleuse. La gangue est de baryte-spathique, et la base contient du quartz et de l'hématite.
- C. N. A. Argent vierge dans matrice de spath calcaire. Du Curzco.
- C. 2. Argent rouge accompagné de blende et de sulfure de fer. Du Chimboya au Curzco.
- Eschabamba le 15. de Fevrier 1800.
Christian Heuland.

Fig. 1. Detalle del manuscrito de los hermanos Heuland (1795-1800) "Catalogue de la collection mineralogique du Chili" depositado en el archivo del Museo Nacional de Ciencias Naturales.

ción indirecta. Programa general de documentación CSIC.

2.1.3.- Técnicas de limpieza y conservación. Criterios de limpieza, Selección y criterios de numeraciones. Medio ambiente. Sellados de vitrinas y recipientes.

2.1.4.- Análisis e identificación de los ejemplares

2.1.4.1.- Técnicas organolépticas habituales

2.1.4.2.- Fluorescencia, peso, dimensiones,

comparación de paragénesis, picnómetros, esclerómetros, etc.

2.1.4.3.- Microscopía. Reflexión, transparencia, electrónica.

2.1.4.4.- Rayos X (polvo, fluorescencia)

2.1.4.5.- Análisis químico (microsonda, vía húmeda, fluorescencia, etc...).

2.1.4.6.- Propiedades físico-químicas (ATD, ATP, RMN, IR, EPR,...)

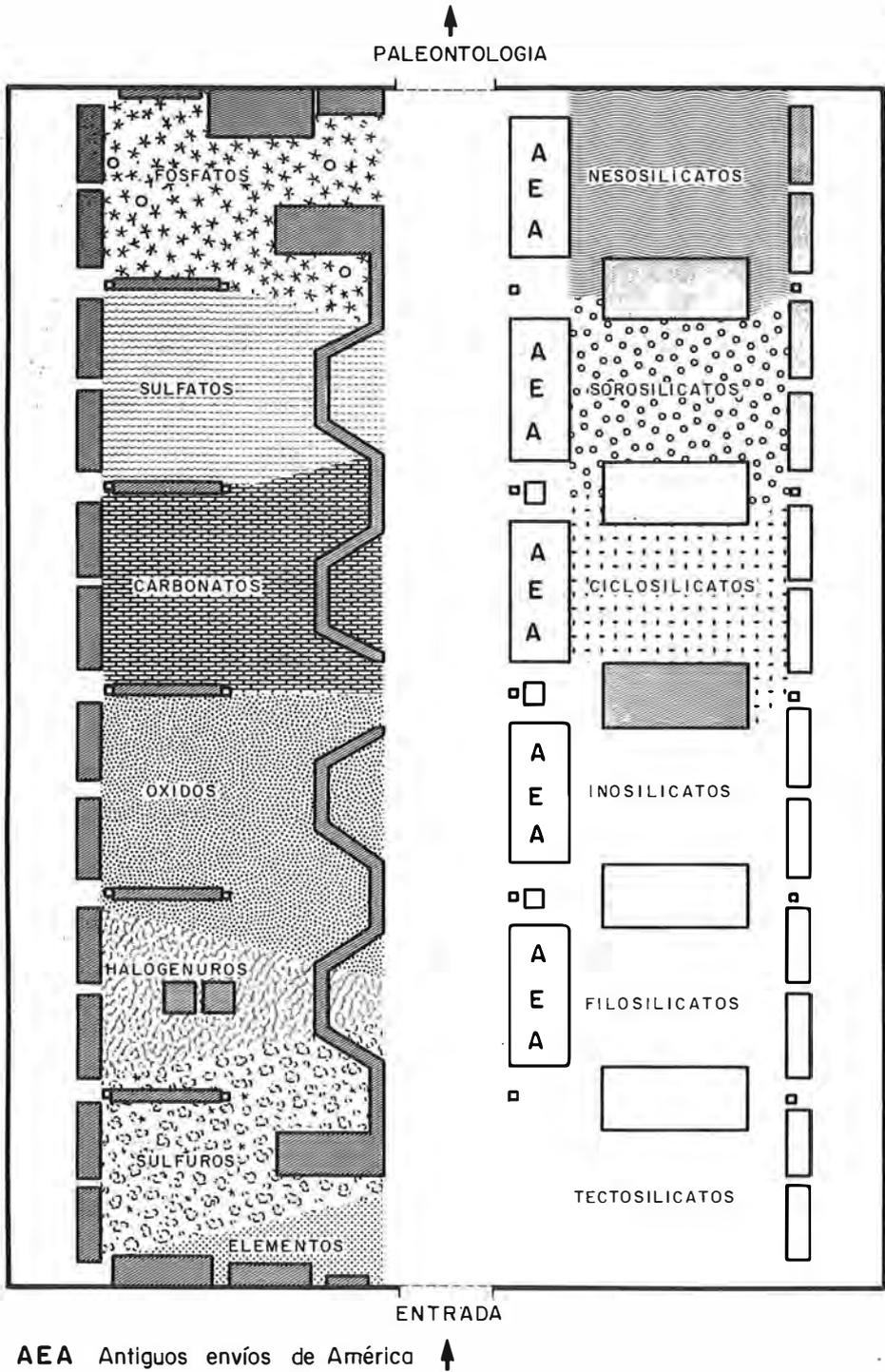


Figura 2. Plano actual de la sala de mineralogía del Mus. Nac. de C. Naturales. Estado de los trabajos de ordenación y clasificación el 12-4-1985.

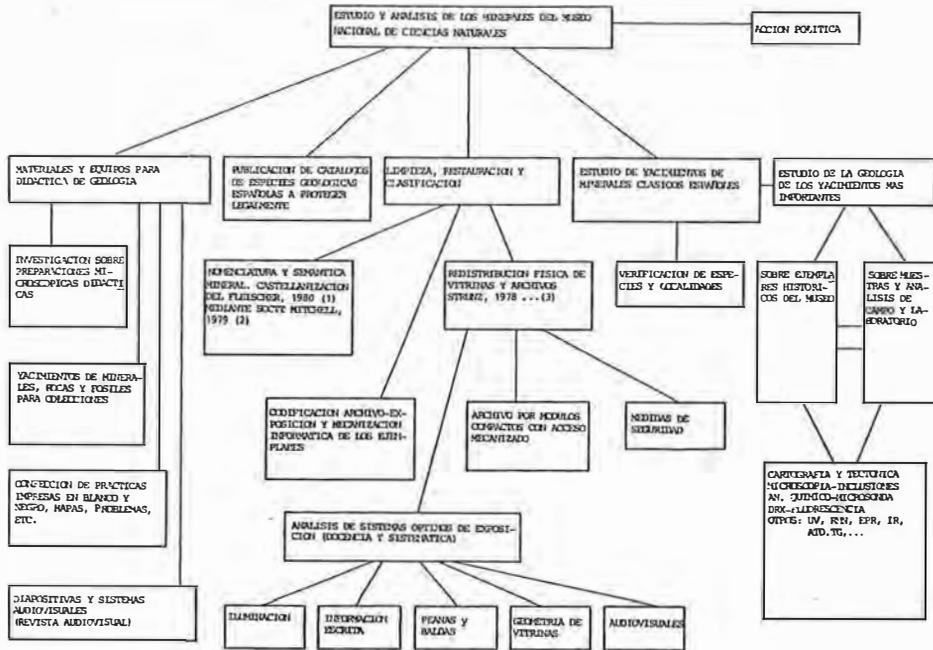


Fig. 3. Organigrama del proyecto "Análisis y clasificación de los minerales del Museo Nac. de C. Naturales" actualmente en curso.

2.1.5.- *Criterios de nomenclatura de minerales.* Programa Museo IGME. Nomenclatura Museo ETS I. Minas Madrid. Fleischer, 1983 y Mitchell, 1979. Futura reunión de nomenclatura.

2.1.6.- *Criterios de valoración y tasación de ejemplares.* Precioso-mercadillos. Minerales de la tienda del MNCN.

2.1.7.- *Criterios de clasificación.* Strunz (1978, 1984), Palache et al. (1949), Deer, Howie, Zussman (1982). Problemas de espacio en el MNCN. Asimetría de las adquisiciones históricas.

2.1.8.- *Emplazamiento de los ejemplares*

2.1.8.1.- *Criterios de exhibición.*- Catálogo Fernández Navarro (1925). Minerales de España. Minerales americanos. Proyectos americanistas CSIC. Acciones de la anterior Dirección MNCN (1975-84).

2.1.8.2.- *Organización de la reserva.*- El proyecto "armarios modulares compactos". Minerales de la 3ª planta. Posibilidades del atillito. Ascensor.

2.1.9.- *Criterios de ordenación de los ejemplares.*- Diseño de fichas. Fichas del IGME.

Mecanización informática de las fichas. Rotulación de ejemplares. Diseño de sistemas físicos de archivo. Módulos compactos.

2.1.10.- *Metodología de exposición.*- Sistemas de iluminación. Soportes de ejemplares. Diseño de vitrinas. Distribución en las vitrinas. Distribución de las vitrinas. Medidas de seguridad. Señalización de las salas. Información al público. Catálogos. Planos.

2.1.11.- *Política de adquisición de ejemplares.* Fomento de donaciones. Intercambios. Tienda del MNCN.

2.1.12.- *Audiovisuales.*- Monitores-vídeo en las salas. Multivisión por diapositivas. Terminal de información al público. Revista científica por diapositivas.

2.1.13.- *Actividades pedagógicas.* Cursillos.

2.1.14.- *Exposiciones temporales.* Material expositivo ambulante.

2.1.15.- *Mapas mineralógicos.* Informatización. Nomenclator pueblos españoles. Mineralogía de España.

2.2. Sobre yacimientos de minerales clásicos españoles

En el MNCN existen muestras y documentos sobre monteras y sobre yacimientos clásicos españoles que en la actualidad son irremplazables, se trata de datos que no se pueden conseguir en el campo.

El MNCN puede proporcionar multitud de indicios y datos que antes no servían y que con los conocimientos y tecnología de hoy día pueden tener bastante valor.

2.3.- *Manufacturación de equipos y materiales para didáctica de la mineralogía.* Diapositivas. Preparaciones microscópicas, etc.

2.4.- *Coordinación para emisión y publicación de leyes y catálogos de especies minerales a proteger legalmente.*

2.5.- *Colaboración en la acción política de recuperación y prestigio del Museo Nacional de Ciencias Naturales.*

3. Criterios de clasificación, emplazamiento y distribución

Sin entrar en valoraciones de los diferentes criterios de clasificación de minerales, únicamente indicaremos aquí, que consultados bastantes especialistas y publicaciones, lo más adecuado era utilizar el Dana System (Palache et al., 1949), para los no silicatos y el Rock Forming Minerals (Deer et al., 1982), para los silicatos, usando las Mineralogische Tabellen (Strunz, 1978) para aquellos silicatos no incluidos en la obra de Deer, Howie and Zussman y para resolver algunos problemas puntuales.

Al haber minerales muy raros y denominaciones obsoletas, hay que utilizar obras enciclopédicas. La sugestiva idea de emplear una sola para unificar criterios, no fue posible, ya que las pocas que existen, presentan problemas, por ejemplo, nos pareció muy duro encajar el cuarzo como óxido y los polimorfos del WO_3 como uno en wolframatos y otro en óxidos siguiendo a Strunz (1978).

Afortunadamente, los grupos básicos se mantienen por los diferentes autores y así se han asignado cuarteles de vitrinas como carbonatos, óxidos, nesosilicatos, ciclosilicatos, etc., facili-

tando posteriores subclasificaciones y remodelaciones efectuadas con mayores conocimientos, detalles y tiempo.

Resulta muy interesante clasificar las abundantes ideas que surgen sobre estos temas de distribución y emplazamiento de minerales. Así, podemos proponer cuatro niveles de utopía, empezando por el superior, el más difícil de conseguir, la solución más perfecta-irrealizable y finalizando por la inferior, el proyecto actual más imperfecto-realizable, en realidad el único viable en las circunstancias de hoy por hoy.

4º nivel de utopía.

Un punto de vista muy razonable, pero difícilmente alcanzable, sería la realización de un buen museo Mineralógico en el IGME con los minerales de ambos museos y un buen museo Paleontológico en el MNCN con los fósiles de ambos museos.

La justificación del primer caso sería que el IGME atiende a temas geológico-mineros (más mineralógicos) y el segundo caso a que en el MNCN existen fuertes equipos de paleontología, zoología y biología (más paleontológicos).

3º nivel de utopía.

Sería la implantación en el MNCN de dos museos: uno Histórico, donde se ordenen los minerales de acuerdo con la historia, es decir por expediciones científicas y otro museo actual, es decir donde se ordenen los minerales de modo sistemático por criterios químico-estructurales.

Es un nivel de utopía muy alto por el poquísimos espacio disponible.

2º nivel de utopía.

Sería el defenestramiento de todas las vitrinas y armarios de la sala y el replanteo de las colecciones con armarios y vitrinas nuevas, con medios informáticos suficientes, con algunos mineralogistas, etc.

1º nivel de utopía.

En este nivel nos situamos en la actualidad donde estamos trabajando con muy escasos medios y con gran esfuerzo.

En el proyecto actual, dentro de cada conjunto de ejemplares de una misma especie, se colocan en primer lugar los españoles y se marcan con un disco rojo para destacarlos del resto, aquellos ejemplares españoles que además son de la localidad tipo, por ejemplo la Cervantita de Cervantes (Lugo), se marcan con dos discos

rojos.

La adaptación a los medios disponibles, al no disponer de recursos, ha sido total, lo que desluce un tanto la remodelación.

En las etiquetas cara al público, se ha consignado el nombre de la IMA (listado Fleischer, 1983), la propuesta de castellanización, siguiendo las etimologías de Mitchell, (1979), la fórmula teórica (IMA), la localidad y el donante.

Creemos interesante mantener como norma presente y futura la inclusión progresiva de ejemplares españoles sustituyendo a extranjeros cuando los niveles de calidad expositiva lo permitan. La justificación de esta medida es por razones de economía y realismo. Un museo de ejemplares únicos extranjeros es imposible, jamás llegaría a los niveles de British, Smithsonian o Leiden. Sin embargo, un museo con minerales españoles puede llegar a ser excepcional y simultáneamente despertar cierto nacionalismo, muy conveniente para fomentar las necesarias donaciones.

Dentro de los ejemplares españoles, los minerales se ordenan geográficamente por pro-

vincias primero de norte a sur y después de oeste a este.

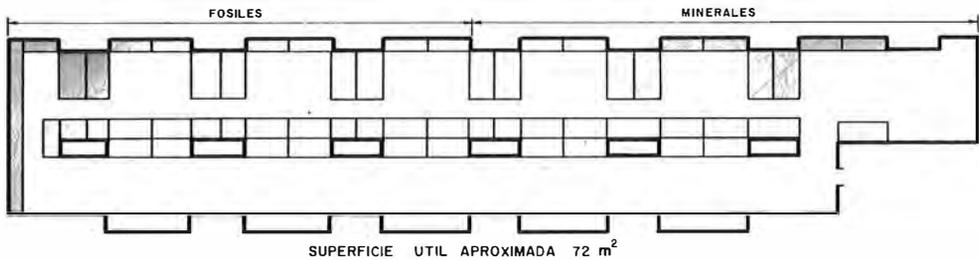
Posteriormente se colocan los ejemplares extranjeros de acuerdo con el siguiente orden de continentes: Europa, Asia, Oceanía, Africa y América. Dentro de cada continente se sigue un orden de naciones geográfico también de norte a sur y de oeste a este.

Establecido el orden geográfico, se encajan los minerales en las vitrinas con este orden y considerando las elementales normas de perfección en la exhibición (luces, interferencias entre ejemplares, alineaciones, interferencias entre etiquetas, etc...)

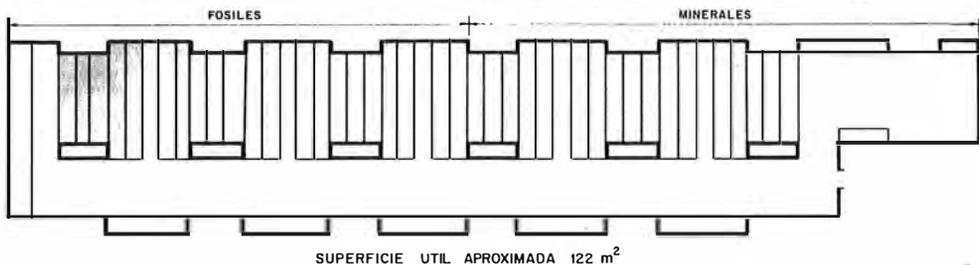
Un aspecto muy importante es la densidad de ejemplares en las vitrinas y el número de ejemplares de la reserva y de la exposición. Veamos algunas cifras aproximadas:

Núm. Ejemplares	Museo IGME	Museo Smithsonian	Museo Nac. de C.N.
RESERVA	500	409.400	10.000
EXPOSICION	9.000	600	5.000
TOTAL	9.500	410.000	15.000

DISTRIBUCION ACTUAL DEL SOTANO-ALMACEN DE FOSILES Y MINERALES



POSIBLE DISTRIBUCION DEL SOTANO-ALMACEN A PARTIR DE ARMARIOS MODULARES



AUMENTO DE SUPERFICIE 70% APROX.
 AUMENTO DE VOLUMEN 30% APROX.

0 5 m.

Fig. 4. Distribuciones actual y posible futura del sótano del Museo Nac. de Ciencias Naturales que guarda la colección de minerales y fósiles.

Estas cifras señalan que, en el museo americano la reserva es enorme, la capacidad de maniobra es total y la calidad de los 500-600 ejemplares expuestos es muy alta.

En el museo del IGME, no hay capacidad de maniobra ya que la reserva es muy reducida.

En el MNCN existe una pequeña reserva muy congestionada, con una discreta capacidad teórica, que en la práctica queda disminuida ya que los movimientos son difíciles.

En la Fig. (4) se muestra como el "proyecto de los armarios modulares compactos" duplica la capacidad y puede solventar el problema.

4. Criterios de nomenclatura, fichaje y mecanización

El asignar a cada mineral su nombre correcto en castellano no es fácil porque no existe ninguna relación de nombre de minerales generalmente aceptada en España. Algunas listas propuestas, como la de Díaz Mauriño (1976) no han encajado por su exagerada castellanización, por ejemplo, Goethite la traduce por "Guetita" distanciándose mucho del nombre del famoso autor Goethe. A veces resulta duro respetar la raíz y ofrecer una palabra en castellano, p. e. la "Zvyagintsevite" en honor a Orest Evgenevich Zvyagintsev geoquímico ruso.

Para el MNCN resulta prioritario resolver este problema, tener unos criterios de referencia, unos nombres internacionalmente aceptados y modernos, unos códigos fijos para ordenar informáticamente los ejemplares y unos nombres aceptados por la gran mayoría del pueblo castellanoparlante.

En el proyecto "Reordenación y reclasificación de los minerales del museo del IGME (B. Calvo, J. García Guinea y otros, 1982) comenzamos a elaborar y a utilizar una castellanización del listado IMA de Fleischer, (1980), de acuerdo con una serie de criterios lógicos y con el apoyo etimológico de Mitchell (1979). Esta castellanización refinada y corregida será publicada próximamente por el Dr. Calvo, y esperamos será ratificada en una reunión de nomenclatura que convocará la Soc. Esp. de Minerología al efecto.

En la Fig. (5), se muestra la ficha utilizada en el trabajo, como se observa, se han suprimido los datos desconocidos y los difíciles de conseguir, así, no se pone la fórmula, ya que la fórmula

real o cristaloquímica de un mineral depende de un análisis químico riguroso previo, lo que resulta ficticio para 15.000 minerales. La fórmula teórica, es de conocimiento común y en caso de ser necesaria, bastaría con introducir el listado de fórmulas Fleischer (1983) en el ordenador y quedarían incluidas en cada ficha de forma automática. Desde el punto de vista docente, la fórmula es necesaria por lo que deberá ir incluida en la etiqueta cara al público.

MUSEO NACIONAL DE CIENCIAS NATURALES. MADRID				
N.º envíos América	N.º etiqueta dorada	N.º hasta 1984	N.º de sistemática	
Grupo	Especie	Variiedad	Posición Museo	
País		Provincia	Localidad	Paraje
DONANTE		N.º EJEMPLARES	TAMAÑO	PESO
CRISTALIZACIÓN	HÁBITO	COLOR	FLUORESCENCIA	PARAGÉNESIS

Figura 5. Modelo de ficha utilizada en el proyecto de "Análisis y clasificación de los minerales del MNCN".

Otras propiedades físicas, como el peso específico o la dureza, son también utópicas, puesto que el uso de esclerómetros, microdurezas Wickers o balanzas hidrostáticas es bastante engorroso y presenta problemas.

La alternativa de poner datos teóricos en las fichas no es válida ya que son datos conocidos y no coinciden con la realidad de cada caso. Por todo ello, las sentencias que figuran en las fichas utilizadas son reales y fáciles de conseguir.

En la primera línea, se ha colocado la numeración utilizada en la actualidad junto con otras numeraciones anteriores. La más antigua, está apoyada por un fichero existente en la sección de archivos del MNCN (Fig. 1). El fichero correspondiente a la numeración hasta 1984 está completo pero presenta problemas de codificación y localización de ejemplares por su ordenación numérica. Desgraciadamente, aún no hemos podido localizar los datos y fichas relacionados con la numeración de las etiquetas doradas.

El nombre del mineral, ya comentado en el apartado de nomenclatura, se ajusta a Grupo,

Especie y Variedad siguiendo los listados de la IMA.

En el apartado de su situación en el Museo se indica si está en exposición (Vitrina =V) o en archivo (Armario=A), el n.º de vitrina o armario y el n.º de balda o cajón.

En la medida de lo posible, se utilizan las contraseñas internacionales para cada hueco de la ficha, por ejemplo, para países las matrículas automovilísticas, para colores los Pantones, etc. Aunque unos términos parecen muy evidentes, otros no lo son tanto y conviene seguir estudiando uno a uno y unificarlos con otros museos españoles.

Como se están elaborando unas 15.000 fichas con 21 sentencias cada una y cada sentencia tiene desde cinco a veinticinco caracteres, resultan aproximadamente unos cinco millones de caracteres. Esta cifra se puede procesar en microordenador, pero para manejar todos los caracteres juntos es necesario añadirle un disco rígido adicional.

La impresora es un accesorio fundamental, en nuestro caso para dar respuesta impresa a las preguntas cuantitativas sobre los minerales del MNCN que puedan hacer los visitantes.

El monitor podría ser una TV color normal y así podría funcionar con vídeos geológicos en momentos de inactividad informática.

5. Actualización de la sala de exhibición de minerales del M.N.C.N.

Atendiendo a los criterios de clasificación,

emplazamiento, distribución, nomenclatura, fichaje y mecanización anteriormente comentados, se procedió a trabajar simultáneamente en el sótano y en la sala con el único objetivo de ordenar de forma sistemática y urgente los minerales expuestos al público.

Lucas Fernández Navarro (1925), jefe de la sección de Mineralogía del MNCN, dirigió la última distribución seria de la sala de exposición, teniendo como acierto el utilizar la clasificación sistemática de P. Groth y K. Mieleitner (1921) y a nuestro juicio (juicio efectuado con la perspectiva histórica de los sucesos ocurridos los 60 años posteriores), como desacierto el ceder a la asimetría de las colecciones, incluyendo vitrinas como “minerales metálicos”, “meteoritos”, “pedras talladas”, “águas y calcedonias”, etc... (Fig. 6), y también el apartar la colección de España.

El “desacierto”, evidentemente, no fue culpa de Fernández Navarro, puesto que posteriormente debería haberse corregido esta asimetría en lugar de aumentarla. Efectivamente, unas direcciones de MNCN por ineficacia o abandono no hicieron nada y otras, como la última (1975-1984), llegaron a tolerar o suscitar el apreciable desorden de hace dos años, llegando incluso a disponer que se hicieran rótulos de vitrinas con denominaciones tales como: “minerales varios”, “colección del escolar”, “asbestos del Canadá”, etc...

La clasificación de la sala se comenzó de forma sistemática por un extremo, limpiando y movilizandovitrinas de forma total, luchando contra la asimetría de colecciones hasta donde

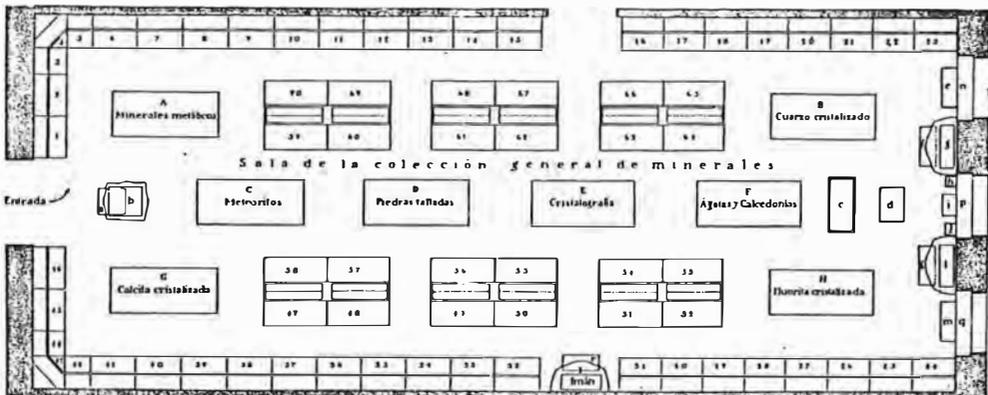


Figura 6. Plano de la sala de mineralogía en 1925 (según Fernández Navarro)

fue posible, cediendo ante el gran volumen de calcitas, cuarzos, fluoritas y hematites por ejemplo.

La unificación, también ha absorbido la colección de minerales de España, aunque se pueden distinguir por especial posición y emblema rojo.

La única excepción, la han impuesto los deseos de la presidencia del CSIC de considerar preferentes los ejemplares de Antiguos Envíos de América con vistas al V centenario. Por su disposición (Fig. 2), la zona reservada a este fin, puede ser fácilmente desmontada e incorporada a la sistemática después de 1992.

Los minerales de la reserva se han ido ordenando de forma paralela a la sala de exhibición, con la buena idea de facilitar entradas, salidas e intercambios entre ambas y con el exterior. La enorme congestión del sótano, dificultó el proceso no pudiéndose ordenar más que los elementos y sulfuros (Fig. 4).

Los minerales se han elegido ordenadamente según el Dana System-Rock Forming Minerals-Strunz y rastreados uno a uno por el sótano, sala de exposición, 3ª planta, altillo e incluso en la sección de Biología.

Reunidos todos los ejemplares en una especie, se procedió a indentificarlos, lavarlos y clasificarlos y efectuada la selección se pasaron a la sala situando los españoles primero. Previamente se aspiraba y lavaba la vitrina incluyendo los minerales preexistentes en sus futuros huecos.

En el plano (Fig. 2), se pueden observar los restos de asimetría, por ejemplo, el grupo de halogenuros es reducido y el también se muestra el estado del trabajo en la actualidad.

Han quedado expuestos 1300 no silicatos, siendo el 29% españoles, el 15% americanos, el 17% alemanes, el 34% resto de Europa y el 5% Asia, Africa y Australia. Del análisis de estos porcentajes, se infiere que: el 29% de Españoles se debe al empuje de los naturalistas del MNCN, básicamente en 1900-1936; el 15% americanos, se debe a las expediciones ordenadas por los reyes, Carlos III, principalmente; el 17% alemanes se debe a la poderosa influencia de la escuela de Minas de Freiberg sobre nuestros naturalistas e ingenieros de minas; el 34% del resto de Europa se puede deber a la dificultad de transportes de aquellas épocas y a que el mundo civilizado se reducía a Europa, lo que

además justifica el 5% restante de Africa, Asia y Australia.

Únicamente, un 40% están macrocristalizados, lo que desdice del valor global, valor comercial se entiende, de los ejemplares.

Sólo se han podido encontrar los donantes en un 8% de los casos, siendo muchos de ellos eminencias históricas como Calderón, Macpherson, Quiroga, Lacroix, Boldyrev, etc...

Durante este proceso, hemos tenido enormes satisfacciones de tipo prospectivo, por ejemplo hemos encontrado en lugares ocultos y polvorientos minerales como los siguientes: cristales de cinabrio de Almadén de más de 1 cm., galeas hexagonales pseudomorfas de piromorfita de Huelvet (Francia), Freieslebenitas de Hien-delaencina; masas de plata chilenas de hasta 115 Kg; oro nativo de California en una muestra de 20 Kg. de roca, etc.

Las fichas de los minerales procesados, se tabulan con los mismo datos y además, se adjuntan unos comentarios sobre la descriptiva, distribución, paragénesis, conservación, valoración, exposición y necesidades para cada conjunto de ejemplares de una misma especie. A título de ejemplo incluimos la plata nativa:

Inventario	EXPOSICION	RESERVA	TOTAL
Españolas	8	24	32
Europeas	1	10	11
Americanas	6	45	51
Africanas	0	1	1
TOTAL	15	80	95

Descriptiva.- Los ejemplares españoles fundamentalmente, son de El Horcajo (C. Real) y Herrerías (Almería).

Las platas procedentes de Antiguos Envíos de América (AEA) son casi todas de Chile y Perú. La mayoría de las platas españolas contienen una localización bastante exacta, llegando como mínimo a la localidad. Sin embargo, en las de AEA su localización es mucho más difusa.

Entre las localidades sudamericanas destacan Chañarcillo y Tres Puntas Copiapó (Chile) de donde proceden los mejores ejemplares. En la reserva, se han colocado dos cajones especiales: uno llamado "platas no inventariadas con algunos datos", que no se pudieron clasificar pero que tienen algún fragmento de etiqueta o algún

detalle que en el futuro puede permitir su identificación; y otro llamado "platas no inventariadas y sin datos" con platas de muy difícil localización puesto que no poseen ningún apunte y sólo se pueden analizar por paragénesis.

Las paragénesis de las platas del Museo son muy variadas, destacando la caliza y cuarcita como encajantes y la barita, calcita, cuarzo y clorargita como minerales acompañantes.

El estado de conservación de las platas no es bueno, prácticamente, todos los ejemplares están cubiertos de una pátina negra que dificulta la identificación de la plata, sobre todo cuando va acompañada de sulfuros.

La mayoría de los ejemplares son masivos o filamentosos. Destacan un ejemplar de unos 7 Kg. de origen desconocido, una plata filamentososa sobre galena de Almodovar del Campo (C. Real) y uno de 115 Kg. que localizamos en uno de los fosos cubierto de polvo. Suponiéndole un meteorito, lo analizamos (DRX) y resultó ser plata con algo de clorargita y calcita. Después comprobamos que se trataba de "el ejemplar de querargita de más de diez arrobas de peso de Chile "(Fdez. Navarro 1925)" y suponemos que es de Chañarillo por deducciones paragenéticas, como curiosidad accesoría también le hemos descubierto un cuño real.

Catorce platas pasaron a exposición, de las cuales 6 son nacionales. Desafortunadamente no se pudo exponer ningún ejemplar de Hien-delaencina. En la exposición, destaca una plata nativa del Horcajo (C. Real) y un ejemplar de Freiberg, posiblemente el mejor cristalizado del MNCN.

De Sierra Almagrera, se seleccionó un vistoso ejemplar de aglomerado de filamentos por su buen estado de conservación.

Las platas del MNCN, en su mayoría, son comunes, como puede observarse en la exposición. Sería de interés para el MNCN conseguir un ejemplar de Hien-delaencina pues no parece tener ninguno. Otras adquisiciones interesantes podrían ser platas de Nevada USA, ya que las muestras del MNCN son poco representativas en cuanto al origen.

La investigación de las platas de AEA se muestra muy interesante y necesaria de cara al V centenario.

Incluimos una de las hojas correspondiente a las tabulaciones de las platas del MNCN (Fig. 7).

6. Posibilidades y conclusiones sobre los minerales del MNCN

Observando el trabajo expuesto en general y

PLATA NATIVA	Pe-20	Pe-21	Pe-22	RCH-1	RCH-2
Nº Envío de América	Guari Guari 2 Perú				
Nº de Etiqu. Dorada	4309			904	857
Nº hasta 1984	22074	20011	20035	15364	13322
Nº de sistemática	1-Silv-Pe-20	1-Silv-Pe-21	1-Silv-Pe-22	1-Silv- RCH-1	1-Silv-RCH-2
Grupo					
Especie	Plata	Plata	Plata ?	Plata	Plata
Variedad					
Posición en el Museo	A-1-6	A-1-6	A-1-6	A-1-5	A-1-5
País	Perú	Perú	Perú	Chile	Chile
Provincia		Huancavelica	Huancavelica		Copiapo
Localidad	Guari Guari			Chañarillo	Tres Puntas
Paraje					M. Buena Esper.
Donante					
Nº de ejemplares	1	1	1	1	1
Tamaño	16x9x6	9x8x6	6x6x3	10x9x8	16x8x5
Peso	1780	710	220	1700	1800
Cristalización	0	0		0	0
Habito	Masas	Masas		Masas	Masas
Color	Negro	Negro		Negro	Negro
Fluorescencia					
Paragénesis	Pirolusita	Blenda Ca. copirita	Galena	Cuarcita	Calcita

Figura 7. Ejemplo de las tabulaciones efectuadas sistemáticamente a los ejemplares del MNCN en la actualidad.

el apartado de "Planificación y metodología de trabajo para los minerales del MNCN" en concreto, podemos concluir que las posibilidades científicas, culturales y docentes de los minerales del MNCN son muy notables.

Los documentos y textos del archivo del MNCN y sus colecciones de minerales son un testimonio fiel de la evolución geológico-minera de las mejores minas españolas, Hien-delaencina, Almadén, Riotinto, La Unión... Este archivo del MNCN encierra una parte de la historia de España de los siglos XVII, XVIII y XIX.

Dentro del sector científico, las colecciones de minerales del MNCN debidamente ordenadas y clasificadas pueden servir de material de investigación para trabajos de mineralogía, petrología, geoquímica, etc...

La existencia de un conjunto de minerales clasificado muy numeroso es de una gran ayuda para parte del sector industrial y de investigación aplicada, por ejemplo para posibles usos como catalizadores, vidrios, cerámica, electrónica, aleaciones, fármacos, etc.

En el sector minero, el MNCN puede servir de banco de datos sobre indicios, minería antigua, nuevos minerales, identificación de paragénesis, etc...

Debido al gran auge del coleccionismo de minerales, estos alcanzan un valor intrínseco elevado, que ha llevado a algunos países a controlar la salida de minerales valiosos por fronteras. El MNCN debe ayudar a legislar, elaborar catálogos, denunciar y tasar yacimientos y ejemplares para impedir el expolio de nuestras reservas minerales naturales.

Como es uno de los museos más visitados por colegios de EGB, BUP en Madrid, resultan evidentes las repercusiones docentes que se derivan del estado de la sala de exhibición de minerales.

Dentro del capítulo de posibilidades hay que comentar los fantásticos efectos de cromatismo y luminosidad de los minerales con sistemas de

iluminación, vidrios y peanas de metacrilato adecuados.

Hace 8 años, un MNCN dinámico y moderno hubiera recibido en donación la colección Folch Girona, según nos comentó él mismo. Es decir, las donaciones aumentan con las mejoras en los Museos.

Las medidas de seguridad, permitirían exponer los oros y minerales del MNCN contenidos en la caja fuerte del Banco Hispanoamericano y evitar los robos y desaguisados que ocasionalmente se producen.

La tienda del MNCN podría multiplicar los beneficios únicamente usando los minerales de forma racional y llevando una política de recolección, adquisición, intercambio y ventas adecuada, lo que además, enriquecería progresivamente las colecciones y daría salida airosa a algunos materiales masivos.

Las posibilidades de los actuales medios audiovisuales e informáticos no necesitan comentario.

Por último, y dentro de la sección de mineralogía del Museo, son posibles las actividades pedagógicas, cursillos, exposiciones temporales y temáticas, exposiciones ambulantes, mapas, etc...

Se puede concluir que con la reorganización de la sala quedan suprimidos muchos errores docentes antiguos, pero queda pendiente una fase muy importante de enriquecimiento tanto de los minerales, como de los sistemas de exposición e información para el público.

7. Agradecimientos

En este punto tenemos que mencionar a numerosos miembros del antiguo Instituto de Geología, al director del proyecto Dr. R. Rodríguez Clemente, a la limpiadora Antonia Valle, a los celadores de la Sección de Geología del MNCN y a otras numerosas personas que ocasionalmente nos han prestado su ayuda.

BIBLIOGRAFIA

Arias Divito, J. C. (1978) "*Expedición científica de los hermanos Heuland, 1795-1800*" Ed. Cultura Hispánica del Centro Iberoamericano de Cooperación. 150 pp.

Barreiro, A. J. (1944) "*El Museo Nacional de Ciencias Naturales*" Ed. CSIC 381 pp.

Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1982) "*Rock Forming minerals*" Ed. Log-

- man, N. York.
- Díaz Mauriño, C. (1976) "*Iniciación a la mineralogía práctica*" Ed. Alhambra, 536 pp.
- Fernández Navarro, L. (1925) "*Catálogo de las especies y variedades de minerales expuestos al público en el Museo Nacional de Ciencias Naturales con indicación del lugar que ocupan*" Ed. del Museo Nac. de C. Nat. (Talleres gráficos de Rafael G. Menor) 50 pp.
- Fleischer, M. (1980, 1983) "*Glossary of mineral species 1980, 1983*". Glossary Mineral Record P. O. Box 35565. Tucson Arizona 85740 USA.
- García Guinea, J. y Sánchez Pérez, B. (1984) "*La triste situación de la Sección de Geología del Museo Nacional de Ciencias Naturales*" Revista del Ilustre Colegio Oficial de Geólogos, 6, 6-10.
- Geoprín (1982) "*Reclasificación y reordenación de los minerales del Museo del IGME*" Proyecto IGME.
- Groth, P. und Mietner, K. (1921) "*Mineralogische Tabellen*" München.
- Heuland, C. (1800) "*Catalogue de la collection mineralogique du Chili*" Manuscrito procedente del Archivo del Museo Nacional de Ciencias Nat.
- Palache, Ch, Berman, H., and Frondel, C. (1949) "*The system of mineralogy*" (Volume I, II) Ed. John Wiley and Sons, Inc.
- Scott Mitchell, R. (1979) "*Mineral names, what do they mean?*" Ed. Van Nostrand Reinhold Company 229. pp.
- Strunz, H. (1978) "*Mineralogische Tabellen*" Akademische Verlagsgesellschaft. Geest/Portig K. G. 621 pp.
- "Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

SIMETRÍA EN EL ARTE Y SU APLICACION A LA ENSEÑANZA DE LA CRISTALOGRAFIA

J. Besteiro Ráfales (1), M.C. Oscar Soriano (1).

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Zaragoza

ABSTRACT.— In the present paper a methodology for the teaching of Crystallography, in base to the use of the intuitive knowledge of periodicity and symmetry, is suggested.

Starting from a repetitive pattern, and through the visual recognition of periodicity and symmetry, we introduce the concepts of conjugate translations and unit cell, from which it is possible to find out the repetitive motif of each pattern, that leads to the idea of point group. As a final objective, we try to correlate the patterns with their own plane groups. This can be done by means of a diagram using the notions of crystallographic symmetry operations and the form of the repetitive polygon. We also suggest examples of the 17 two-dimensional groups and 6 of the 7 banded groups.

The patterns have been taken, if possible, from architectural monuments and other artistic pictures which, in our country, often show periodical and symmetrical ornaments.

Key words: Symmetry, Art, Crystallography.

RESUMEN.— En el presente trabajo se propone una metodología para el uso de los conceptos intuitivos de periodicidad y simetría en la enseñanza de la Cristalografía geométrica. Sobre un diseño repetitivo, y mediante el reconocimiento visual de la periodicidad y de la simetría, se introducen los conceptos de traslaciones fundamentales y celdilla unidad, a partir de los cuales se llega a descubrir la existencia de un motivo repetitivo propio de cada diseño, lo que nos llevará a la definición de grupo puntual. Como objetivo final se pretende la asignación al diseño del grupo plano correspondiente, lo que puede realizarse mediante un diagrama en el que se hace uso de los conceptos de las operaciones de simetría cristalográ-

fica y de la forma geométrica del polígono repetitivo. Se proponen además ejemplos de los 17 grupos bidimensionales y de 6 de los 7 grupos de bandas.

Los diseños se han tomado, en lo posible, de monumentos arquitectónicos y otras manifestaciones artísticas en las que, en nuestro país, es frecuente encontrar ornamentaciones simétricas y periódicas.

Palabras clave: Simetría, Arte, Cristalografía.

Introducción

El estudio de un cristal como medio triperiódico resulta un tanto complejo por la gran dosis de abstracción que es preciso desarrollar, sin embargo, su analogía en el plano resulta más fácil de comprender visualmente por estar más familiarizados con los esquemas planos. Son numerosos los ejemplos de diseños y actitudes periódicas y simétricas que se pueden citar entresacados de la vida cotidiana, y por ello se puede asumir que existe un concepto intuitivo de la periodicidad (Weil, 1975), que se puede utilizar para la mejor comprensión de las propiedades de la materia cristalina.

Por esa razón es posible usar estos modelos periódicos, familiares al alumno, para el mejor entendimiento de las redes periódicas cristalinas, cuyas propiedades, desarrolladas en tres dimensiones, pueden extrapolarse a partir de sus equivalentes planos.

En el presente trabajo se propone una metodología para la enseñanza de la Cristalografía geométrica a partir de los conceptos de periodi-

cidad y simetría, desarrollados sobre diseños planos, ofreciéndose ejemplos de todos los grupos planos.

Se propone además un modelo de diagrama que permite, de una forma rápida y sencilla, asignar a un diseño el grupo plano correspondiente.

Modelos adecuados para nuestro propósito pueden encontrarse en todos los ámbitos de la vida cotidiana: simetría es caminar en línea recta (traslación), mirarse en un espejo (reflexión), doblar una esquina (rotación), subir por una escalera de caracol (rotación + traslación),... Sin embargo, en determinados momentos, este tipo de modelos se ha manifestado como diseños de gran importancia artística, siendo nuestro país un buen ejemplo de ello. Baste citar el caso de la Alhambra de Granada (Muller, 1944), cuyos diseños geométricos han sido estudiados en profundidad desde hace tiempo, habiéndose encontrado allí representaciones de todos los grupos planos, a excepción de los grupos $p2$, $p3ml$, pg y pgg (Grünbaum, 1984); curiosamente dos de estos grupos, pg y pgg , están ausentes por completo de las manifestaciones artísticas de la cultura islámica, del mismo modo que los grupos con ejes de orden 3 ó 6 están ausentes de todas las ornamentaciones mexicanas (Garrido, 1962). Análogamente, determinados grupos son más escasos que otros; Hilton, y Pedersen, (1984) necesitan acudir a diseños procedentes de la cultura china para encontrar ejemplos del grupo $p3ml$, ausente de las culturas africana, egipcia y japonesa (Klärner, 1981). De todas formas, creemos que es conveniente usar, en lo posible, modelos procedentes del entorno del alumno, de forma que esté ya familiarizado con el tipo de diseño antes de enfrentarse con los conceptos abstractos que de él van a derivarse. él van a derivarse.

Análisis de un diseño plano

Siguiendo el criterio antes expuesto, la primera pregunta a plantearse para el análisis de un diseño plano es si es repetitivo, es decir, si existen en él posiciones equivalentes regularmente espaciadas, o no. Un diseño no repetitivo, es decir, sin ninguna periodicidad, no puede servir de referencia para el estudio de la materia cristalina. Si el diseño es periódico existe la posibilidad de que la repetitividad se produzca

en una dirección sólo (grupos de bandas) (Besteiro, et al., 1982) o en varias (grupos bidimensionales) (ver Figura 1).

Se trata ahora de descubrir el motivo del diseño, es decir, la parte que se repite de forma que la yuxtaposición de motivos iguales dé origen al diseño. Una vez delimitado el motivo podemos unir uno de ellos con los adyacentes trazando líneas desde un punto del motivo (punto que se toma como referencia y que generalmente suele ser el centro) al punto equivalente de los motivos más próximos. La línea (grupo de bandas) o el par de líneas (grupos bidimensionales) más cortas determinarán la celda unidad (paralelogramo que, por repetición, cubre por entero el diseño). Si suprimimos el dibujo y dejamos sólo las posiciones equivalentes que se han tomado como referencia (o sea, los centros de los motivos), obtendremos la red, es decir, una trama regular de puntos (los nudos) unidos entre sí por las traslaciones. En los ejemplos que se ofrecen se han señalado las celdas unidad (grupos bidimensionales) o el período traslacional (grupos de bandas) correspondientes, con su propia simetría, y el motivo, que se ha marcado con trama de puntos.

El diseño se configura entonces como una repetición de motivos ordenada según ciertas leyes, que constituirán las operaciones de simetría existentes en el diseño. El diagrama de la Figura 1 propone un método simple de identificar estas operaciones de simetría y obtener el grupo simétrico correspondiente. Partiendo de la noción de motivos congruentes y enantiomorfos, y de las posiciones de estos motivos, encontramos los dos tipos de operaciones posibles: la rotación se manifiesta por la presencia de motivos congruentes situados alrededor de un punto ($1t1$, $1t2$, $p1$, $p2$, $p3$, $p4$ y $p6$) y la reflexión por la presencia de motivos enantiomorfos alineados según una dirección ($1tm$, $gt1$, gtm , $mt1$, mtm , pg , pm y cm), o varias direcciones (pgg , pmg , pmm , cmm , $p4g$, $p4m$, $p3ml$, $p31m$ y $p6m$); si los motivos enantiomorfos se sitúan opuestos uno a otro se tratará de reflexión especular (como en los grupos $mt1$ ó pmm), y si aparecen en posiciones alternas será reflexión con deslizamiento (como en $gt1$ ó pgg).

El sistema seguido para la confección de este diagrama tiende a determinar cada grupo

simétrico por un número mínimo de las operaciones de simetría correspondientes, de forma que la búsqueda se realiza en el sentido de simetría y complejidad crecientes. Para discernir entre los grupos bidimensionales de mayor simetría se hace uso de las direcciones de alineación de motivos opuestos, es decir, de las líneas de reflexión especular. Estas direcciones definen polígonos regulares sencillos cuya forma está relacionada con la simetría de la rotación principal del motivo: cuadrados ligados a rotaciones de orden 4 (p4g y p4m), triángulos equiláteros ligados a rotaciones 3 ó 6 (p31m, p3m1 y p6m), y rectángulos ligados a rotaciones de orden 2 (pmm y cmm). Cada uno de estos polígonos, ligado a un tipo especial de simetría, es capaz de cubrir, por yuxtaposición, una superficie plana sin dejar huecos. Se establece, por tanto, una relación entre la red de un diseño y la simetría que puede llevar asociada, lo cual servirá de criterio para asociar los grupos simétricos bidimensionales clasificándolos por sistemas: cuadrado (p4, p4g y p4m), hexagonal (p3, p31m, p3m1, p6 y p6m), rectangular (pg, pm, cm, pgg, pmg, pmm y cmm) y oblicuo (p1 y p2). El polígono correspondiente a este último sistema es un paralelogramo general, incompatible con la reflexión.

Las dos operaciones de simetría encontradas, rotación y reflexión, pueden existir también aisladas en el motivo que ha generado el diseño, de forma que la simetría de la figura finita que usamos como unidad determina, junto con el modo de repetirla (modo de traslación), la simetría del diseño infinito al que da lugar. Ahora bien, el paso de simetría finita (grupo puntual) a simetría infinita (grupo plano) puede generar, o en algunos casos destruir, operaciones de simetría que no existían en el motivo. En los ejemplos propuestos estos elementos generados son los que aparecen fuera del motivo y de la celdilla unidad.

Los diseños seleccionados corresponden a ejemplos de los 17 grupos bidimensionales y de 6 de los 7 grupos de bandas. De estos últimos el grupo ausente es el 1t1, que no contiene más que la simetría trivial de la traslación.

Como se puede observar, el material empleado para este estudio procede de fuentes diversas. Algunos se han tomado directamente de ornamentos mudéjares: 1tm, 1t2, gtm, mtm, pmm, pgg, cmm, p4m y p6m. Los motivos de estos grupos aparecen en diversos monumentos aragoneses, de entre los que se pueden citar: Palacio de la Aljafería (Zaragoza), La Seo (Zaragoza), Torre de San Pablo (Zaragoza), Iglesia de la Magdalena (Zaragoza), Torre de la Colegiata de Sta. María (Calatayud), Torre de la Iglesia parroquial (Utebo), Torre de la Iglesia parroquial (Aniñón), Iglesia de San Miguel (Tamarite de Litera) y Torres de San Martín y San Salvador (Teruel). Otros se han obtenido a partir de fotografías tomadas en la Alhambra (Granada): cm (salón de embajadores), p4g (cuarto dorado), p4 y p6 (galería del patio de los leones). Finalmente los hay también extraídos de bibliografía relacionada con el tema, publicaciones periódicas o libros: p1, pm, pg, gt1 (Garrido, 1962); p2, p3, pmg, p3m1 (The Mathematical Intelligencer); p31m (British Book News) y mt1 (Shubnikov, 1974). Esta diversidad de procedencias se ha debido a la necesidad de buscar representantes de todos los grupos que, al mismo tiempo, fueran suficientemente sencillos para adecuarse al propósito didáctico de este trabajo.

Agradecimiento

Los autores agradecen al Prof. don J. M. Montesinos, Catedrático de Geometría y Topología de la Universidad de Zaragoza, su ayuda en la obtención de la bibliografía.

BIBLIOGRAFIA

- Besteiro, J., González, J. y Arrese, F. (1982). *Simetría en ornamentaciones periódicas: algunos grupos de la Aljafería y de La Seo de Zaragoza*. Rev. Acad. Ciencias, Zaragoza, 37, 113-122.
- Coxeter, A. S. M. (1971). *Fundamentos de*

- Geometría*. Ed. Limusa-Wiley, S. A. México. 518 pp.
- Garrido, J. (1962). *Les groupes de simétrie des ornements employés par les anciennes civilisations de Mexique*. C. R. Acad. Sci. Paris, 235, 1184-1186.

Grünbaum, B. (1984). *The Emperor's New Clothes: Full Regalia, G. String or Nothing?* The Mathematical Intelligencer, 6, 47-53.
 Hilton, P. & Pedersen, J. (1984). *Comments on Grünbaum's Article.* The Mathematical Intelligencer, 6, 54-56.
 Klarner, D. A. ed. (1981). *The Mathematical Gardner. Ed. Wadsworth International.* California, U.S.A. 382 pp.
 Müller, E. (1944). *Gruppentheoretische und Strukturanalytische Untersuchungen der Maurischen Ornamente aus der Alhambra*

in Granada. Inaugural Dissertation zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde, Universität Zürich. 127 pp. y 43 fig.
 Shubnikov, A. V. & Kopstik, V. A. (1974). *Symmetry in science and art.* Ed. Plenum Press. New York.
 Weyl, H. (1975). *La Simetría. Ed. Promoción Cultural,* S. A. Barcelona, 145 pp.

"Manuscrito revisado y aceptado, 31 Julio 1985".

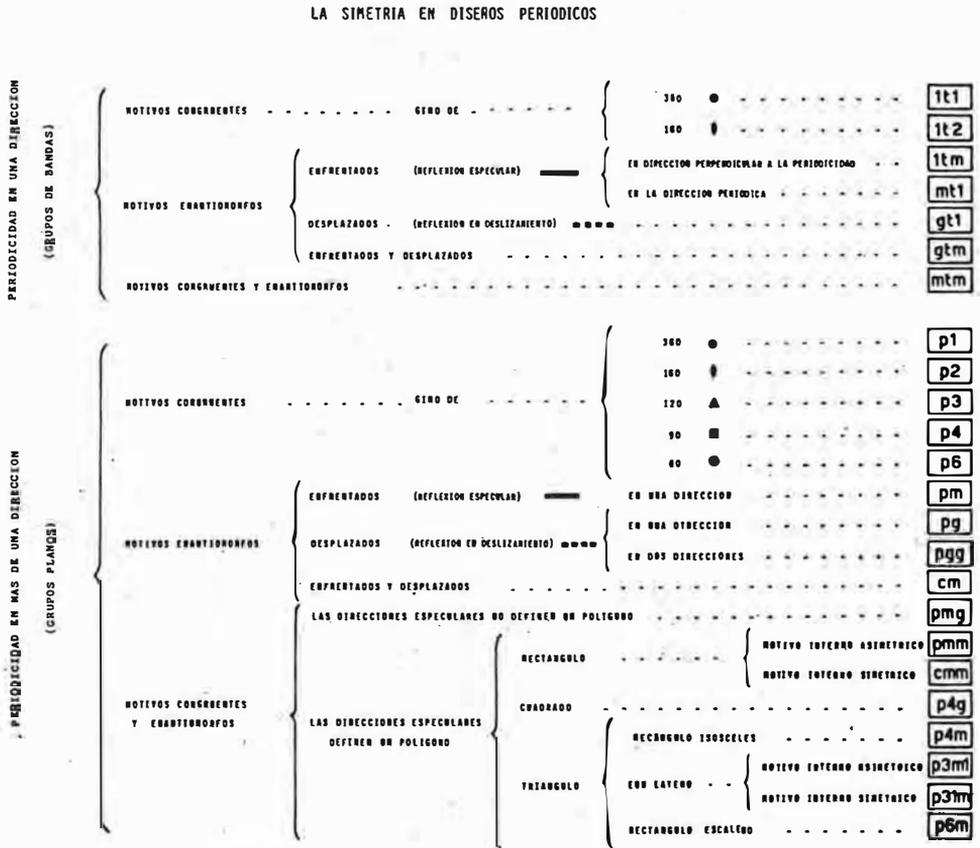
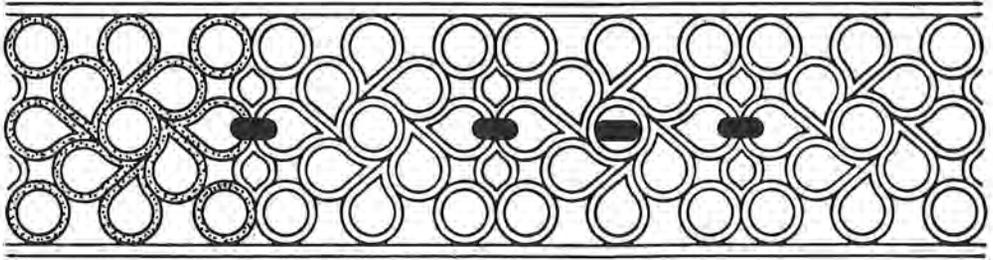
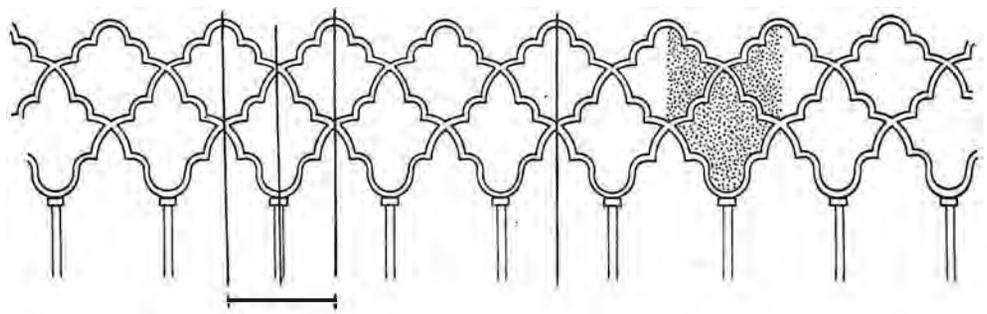


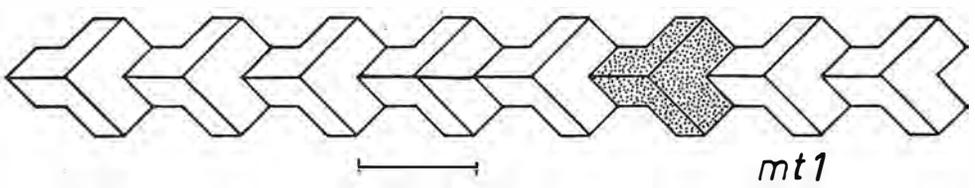
Figura 1. Diagrama para la identificación del grupo plano.



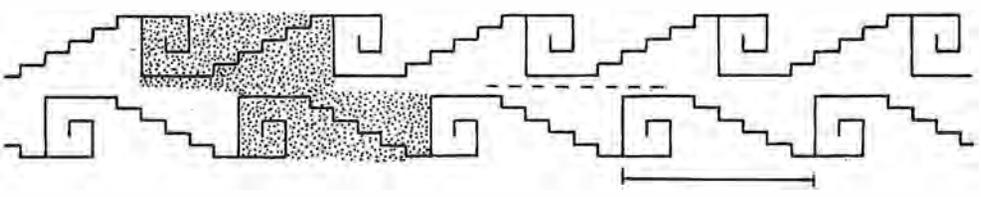
$1t2$



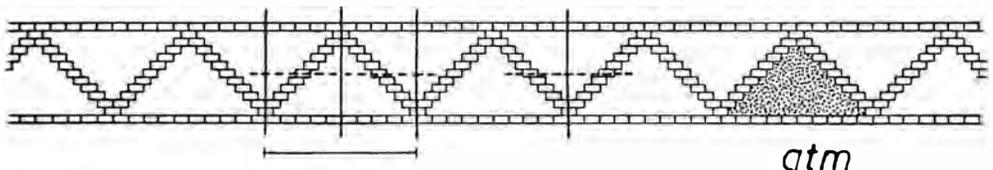
$1tm$



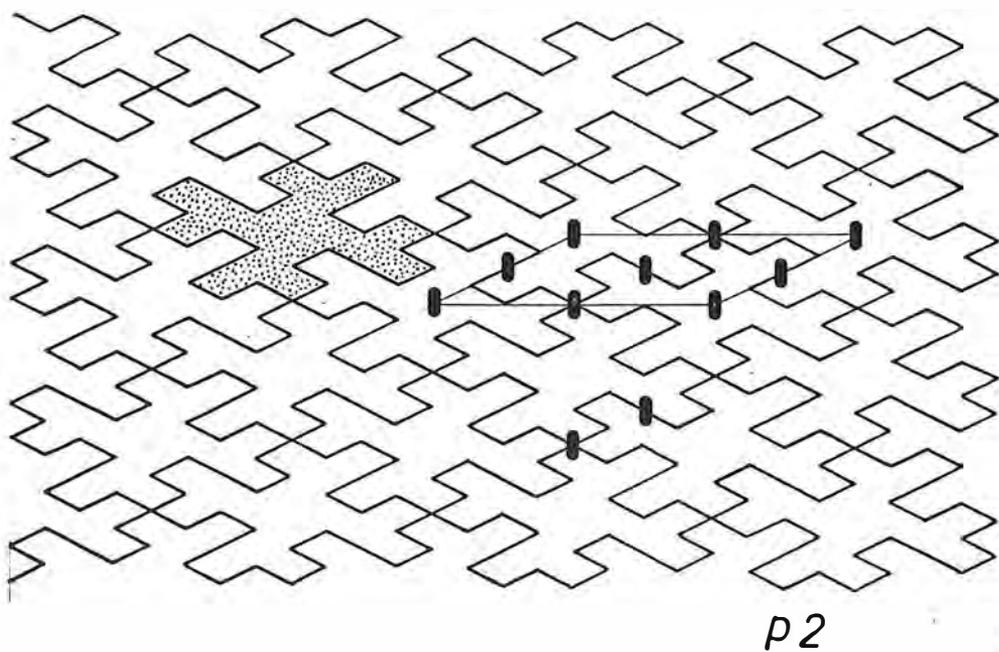
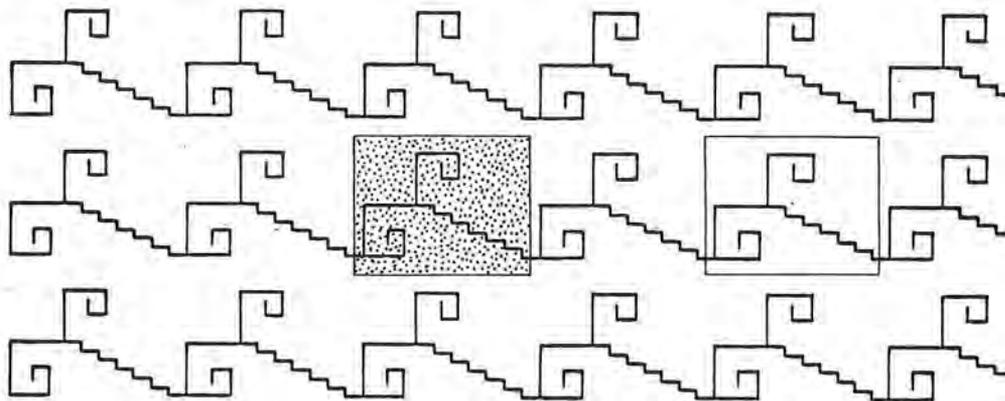
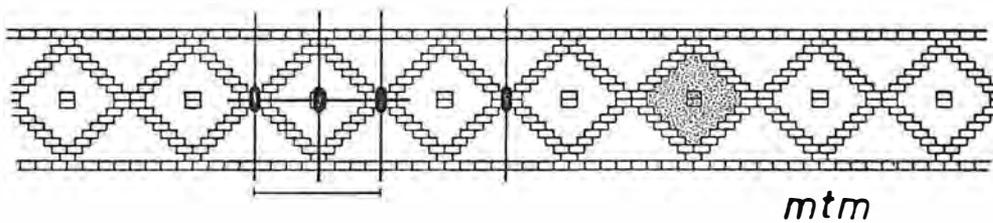
$mt1$

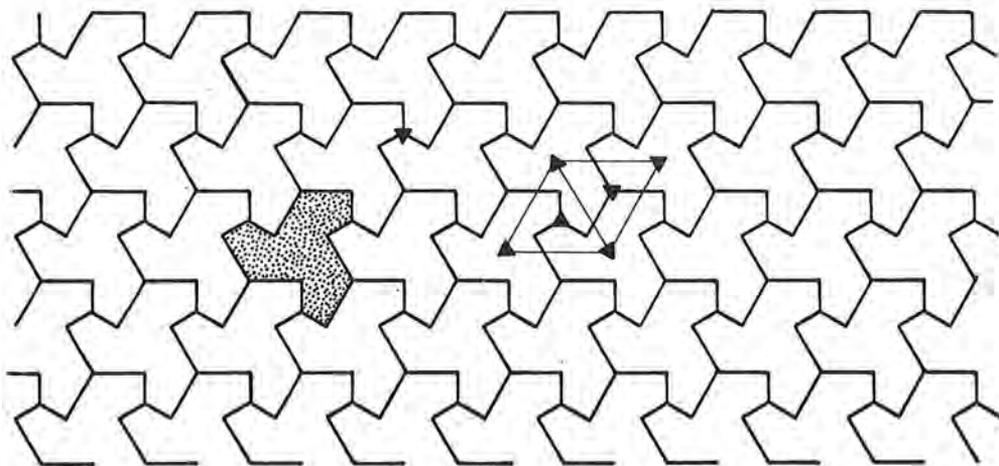


$gt1$

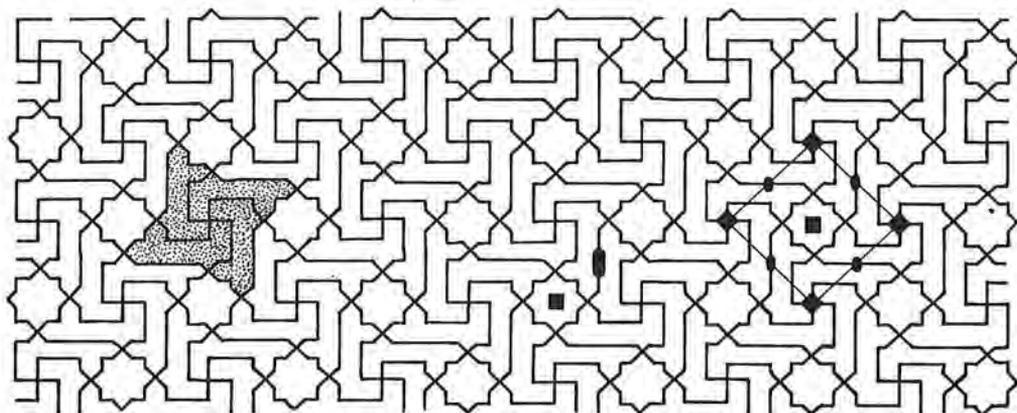


gtm

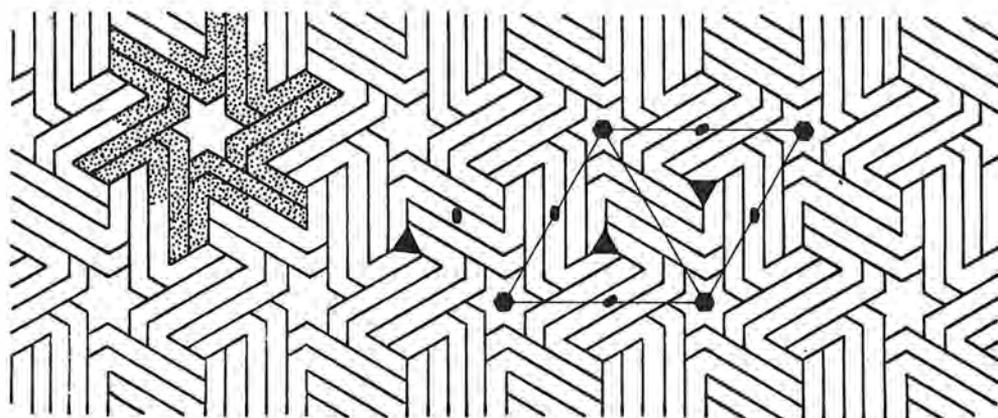




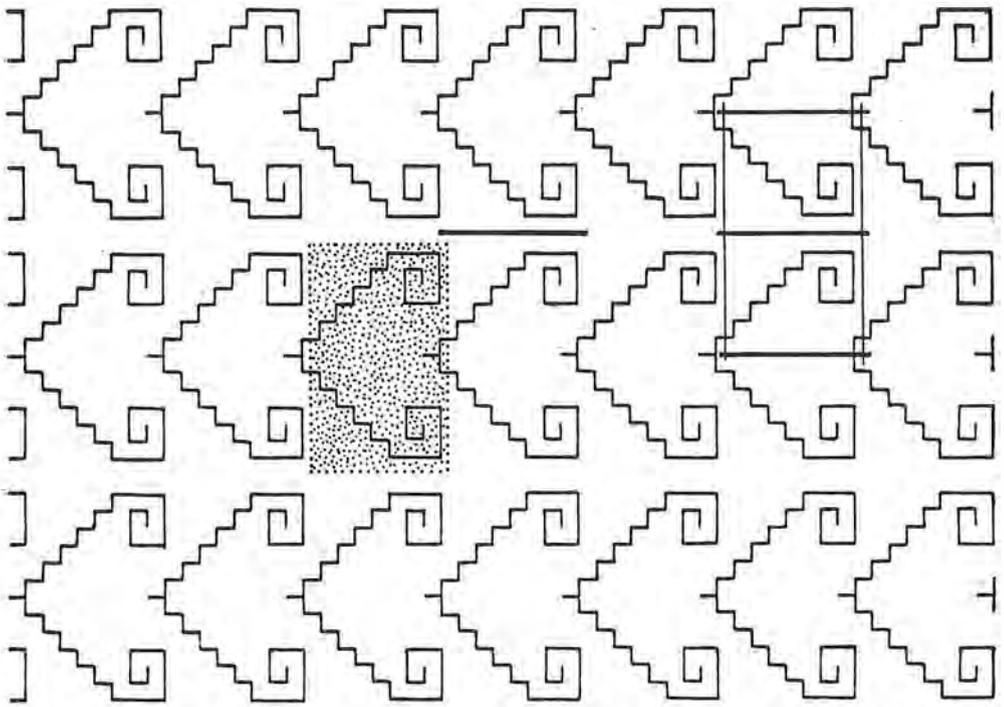
p3



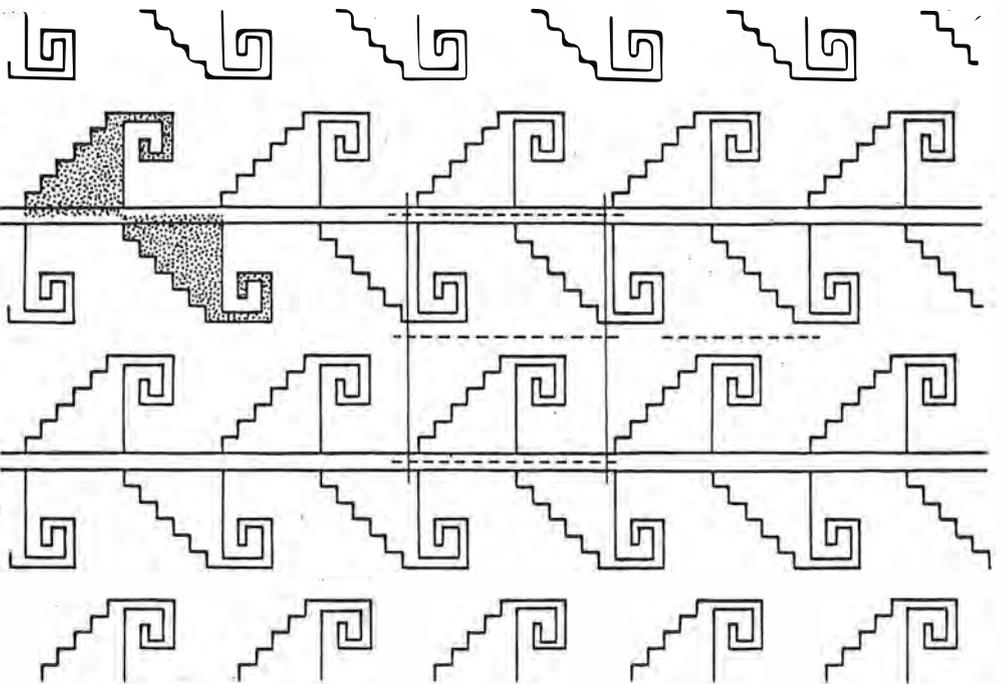
p4



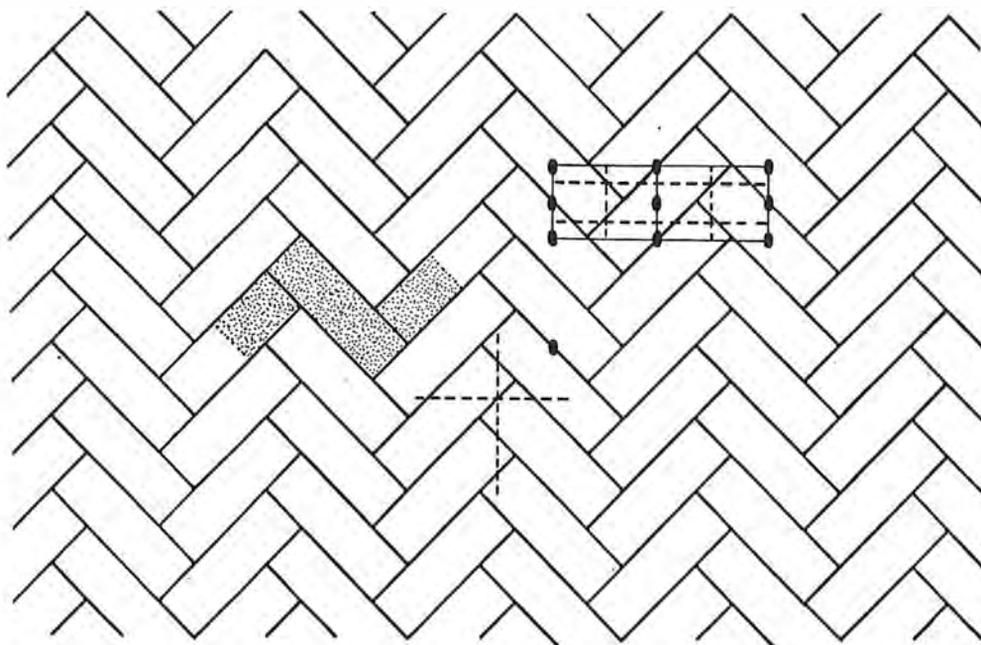
p6



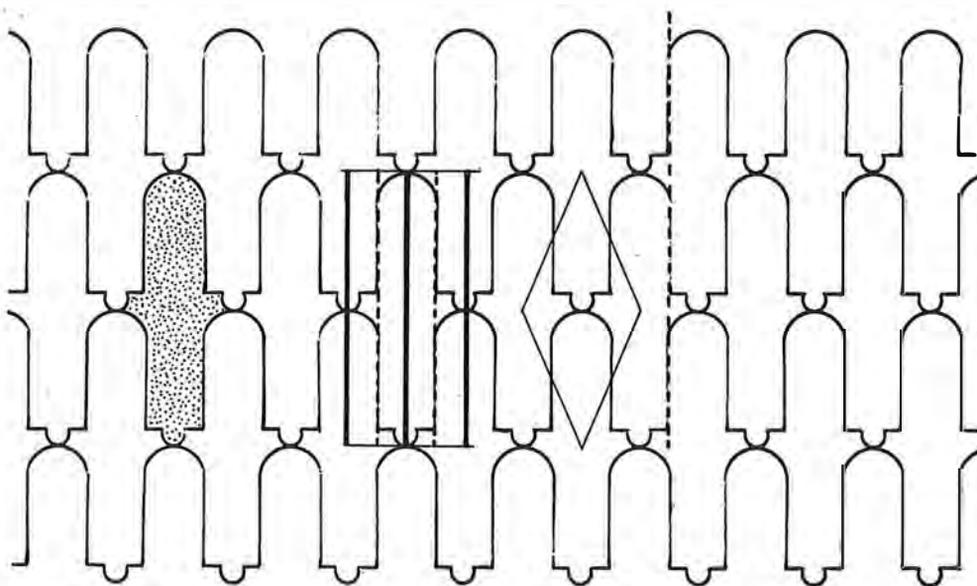
pm



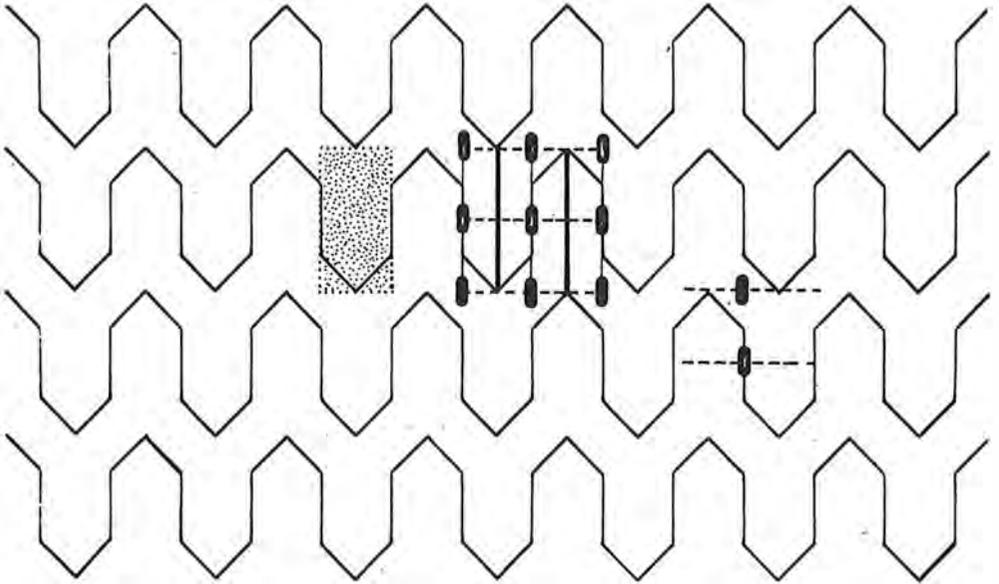
pg



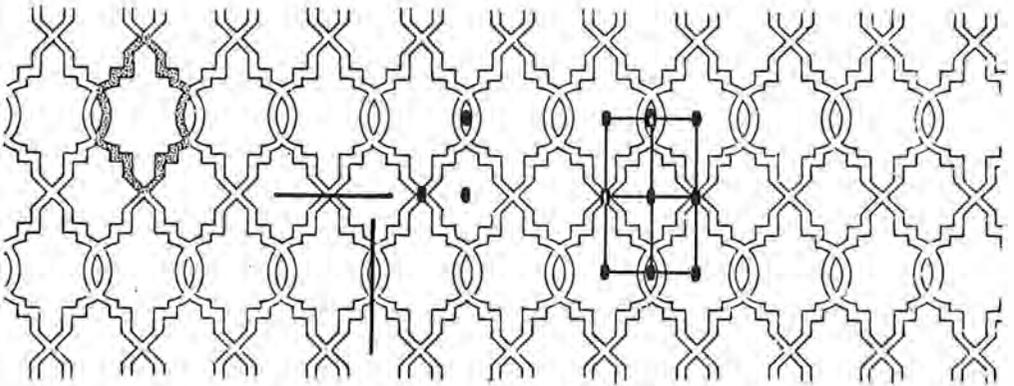
P 99



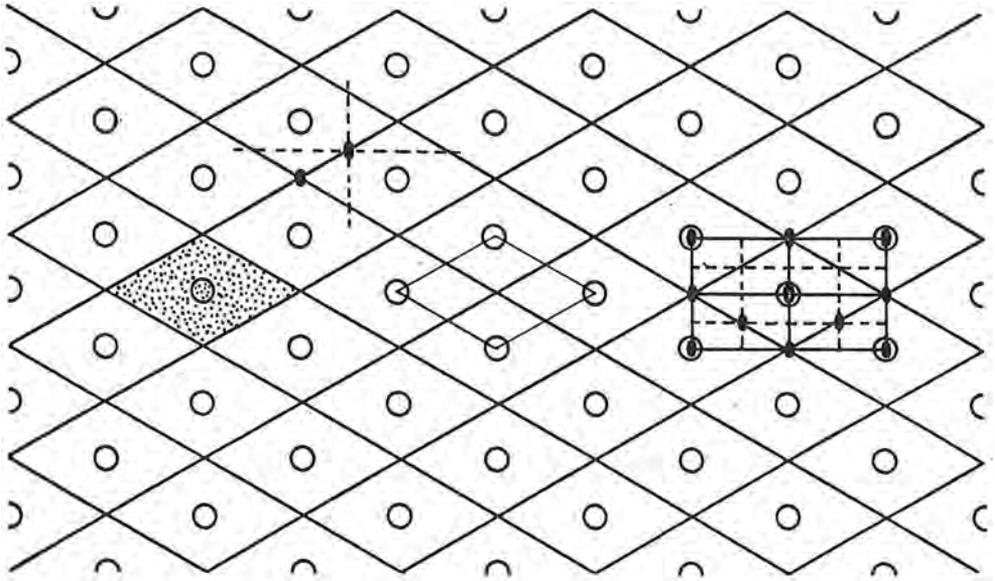
cm



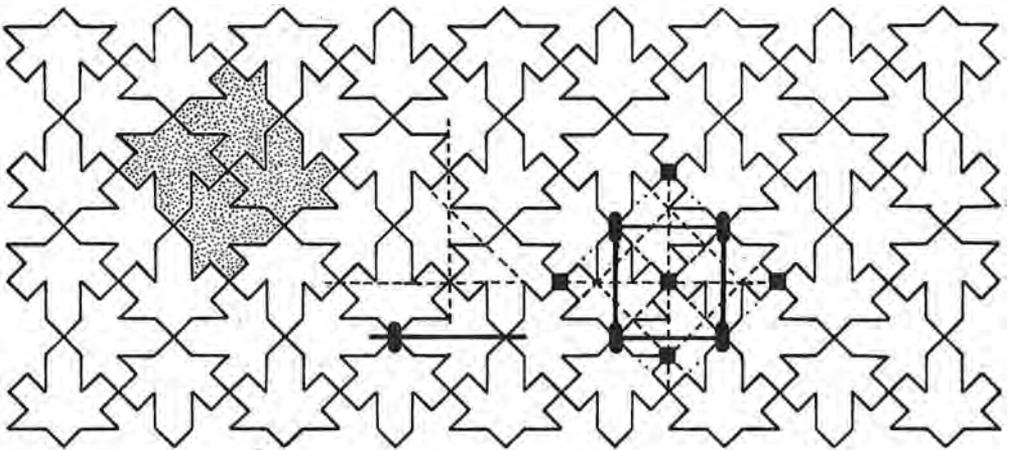
pmg



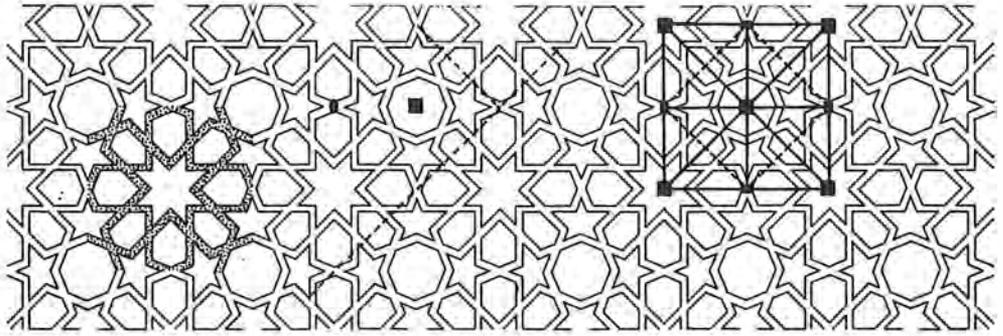
pmm



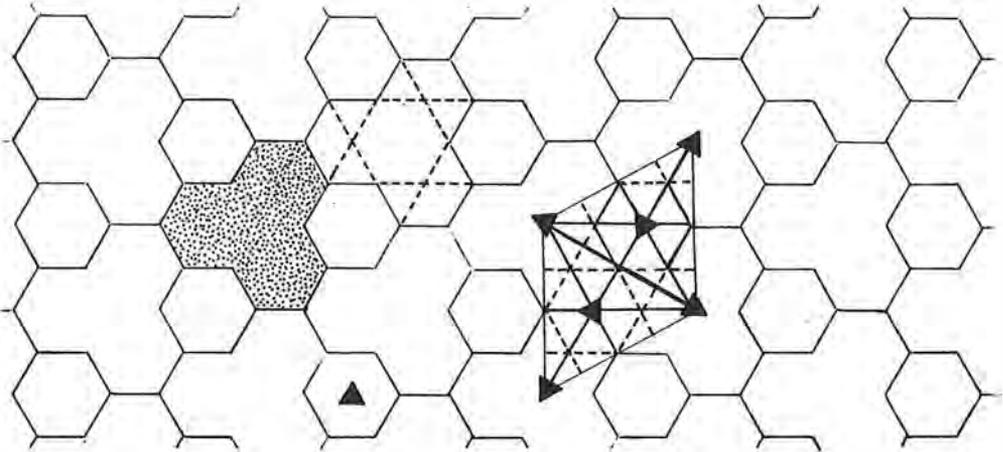
cm



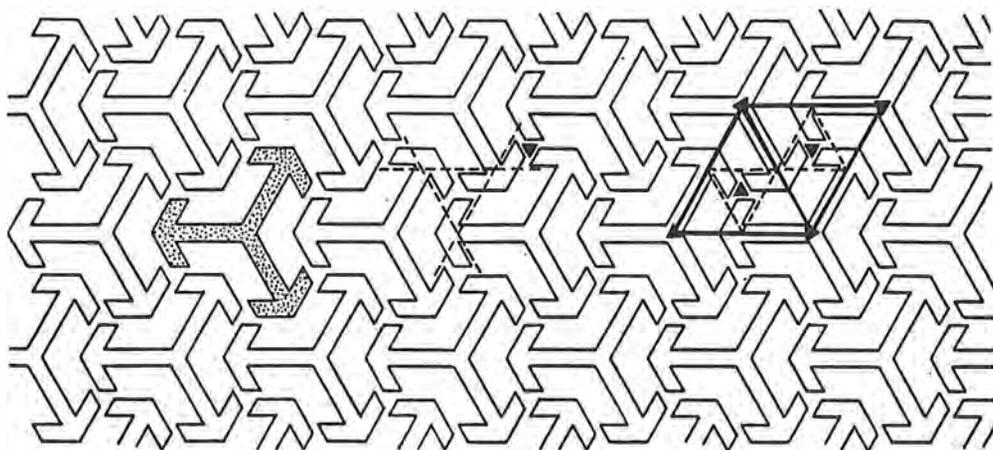
P49



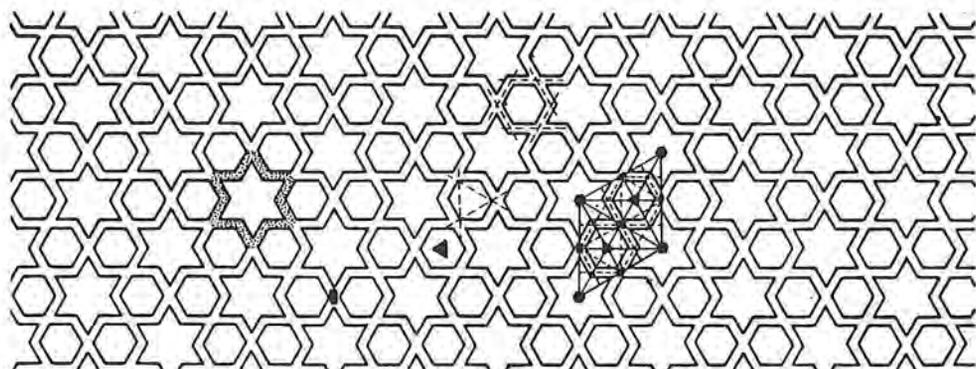
p4m



p3m1



p31m



p6m

USO DEL ORDENADOR EN LA ENSEÑANZA DE LAS CLASES DE SIMETRÍA CRISTALOGRAFICA

R. Arana (1), J. V. Rodríguez (2), A. Requena (2) y M. T. Fernández (1).

(1) Departamento de Geología, Facultad de Químicas y Matemáticas, Universidad de Murcia

(2) Escuela Universitaria de Informática. Universidad de Murcia

ABSTRACT.— A complex computer program based upon a dichotomycal schem (yes or not for the presence of symmetry axis, mirrors or center) is work out in order to develop the 32 crystal symmetry classes. This program permits several options: a) crystal class generation; b) practice with the dichotomycal scheme; c) classification of any one crystalline solid, and d) to find the correct run in the schem for an hazard class.

This program has a good educational value since the student can forward know both, the Hermann-Mauguin notation for the thirty-two crystal classes, and the essential symmetry elements in each class.

Key words: computer program, symmetry classes, dichotomycal schem.

RESUMEN.— En este trabajo se desarrolla un complejo programa asistido por ordenador basado en un esquema dicotómico (sí o no para la presencia de ejes, planos o centro de simetría) que permite deducir las 32 clases de simetría. El programa tiene varias opciones: a) Generación de una clase de simetría dada; b) ejercitación mediante el esquema dicotómico; c) clasificación de un sólido cristalino dado y d) encontrar el recorrido correcto dentro del esquema dicotómico para una clase de simetría. Este programa tiene un interés docente puesto que el alumno conoce progresivamente la notación de Hermann-Mauguin y los elementos de simetría esenciales en cada clase.

Palabras clave: programa de cálculo, clases de simetría, esquema dicotómico.

Introducción

El uso de las tablas dicotómicas da buen

resultado en la identificación de grupos taxonómicos de diversa índole y su aplicación se ha extendido a materias muy variadas, con notables éxitos en algunas disciplinas biológicas. Sin embargo, los intentos de aplicar este tipo de ordenación a materias de índole geológica (especialmente en la clasificación de minerales y rocas) han tenido escasa repercusión.

Este trabajo es el resultado de una experiencia en la enseñanza práctica de la Cristalografía Geométrica y aborda la asignación de un sólido cristalográfico dado a su clase de simetría correspondiente. Prescindiendo del número y forma de las caras presentes, así como de las posibles combinaciones en una clase dada, el programa se basa en la identificación de los elementos de simetría existentes (ejes, centro y planos).

En este sentido se ha elaborado un cuadro general sobre el que se basan las distintas opciones del programa. La estructura es muy simple, de manera que sobre un esquema dicotómico se analizan los elementos de simetría encontrados en el sólido, dando lugar a un recorrido específico para cada clase de simetría.

En conjunto se han previsto cuatro opciones básicas en este programa: generación de clases de simetría, ejercitación sobre el esquema binario de clasificación, asignación de un sólido a su grupo puntual correcto y finalmente, recons-

trucción del recorrido adecuado para llegar a una determinada clase de simetría.

Clasificación binaria de las clases de simetría

En síntesis, la clasificación de grupos puntuales parte de un esquema sencillo que genera sucesivas opciones a medida que se consideran nuevos elementos. La primera división tiene en cuenta la presencia de ejes de simetría, considerando al monario como elemento típicamente asimétrico. De esta forma queda un grupo sencillo carente de ejes, que comprenderá tres clases $\bar{1}$ (con centro), m (con plano) y 1 (sin ningún elemento de simetría). El otro grupo se escinde en dos ramas, según se trate de clases con sólo ejes (2, 3, 4, 6, $\bar{3}$, $\bar{4}$, $\bar{6}$, 222, 422, 622, 32, 23 y 432) o ejes más planos. Se consideran a continuación las clases en dos amplios grupos, clases controsimétricas y no centrosimétricas, que en sucesivos recorridos sobre el esquema dicotómico llegan a completar el total de grupos puntuales.

Sólo hay una clase de simetría repetida en el Cuadro I, ya que se puede llegar a ella mediante dos vías. Se trata de la bipiramidal trigonal o 6, en la que el eje senario de inversión se puede considerar como elemento único o como un eje ternario más un plano perpendicular. En cualquier caso, esta clase encuentra su lugar adecuado dentro del sistema de clasificación que se propone.

En el Cuadro I las clases vienen designadas por la notación internacional de Hermann-Mauguin, que a su vez lleva implícitos todos los elementos de simetría correspondientes. Esto ha evitado escribir la simetría desarrollada de cada clase, que habría añadido una complejidad innecesaria al esquema.

En la fase de ejecución con el ordenador y debido a la ausencia de símbolos específicos para los ejes de inversión, se han reemplazado por 3', 4' y 6', no siendo necesario el empleo de 2', ya que siempre lo consideramos por su elemento equivalente ($\bar{2} = m$).

Este programa se ha desarrollado con un equipo Apple II, pero dada su estructura sencilla, es fácilmente adaptable a otro microordenador de prestaciones análogas.

Desarrollo del programa

El interés de este programa reside en su

estructura de conocimiento, mantenida mediante un esquema jerárquico, de modo que se sigue una rama u otra del árbol según que la respuesta a la pregunta sea positiva o negativa. El programa comienza tratando el nodo superior (¿Tiene ejes?) y tiene sucesivas ramificaciones según la respuesta que se da a la pregunta asociada a cada nodo. Cuando se alcanza un elemento terminal, esto es, que ya no presente ramificaciones, según el modo de uso, el ordenador pedirá preguntas para agrupar nuevas ramas o identificará la clase de que se trate.

De esta manera podemos ver que la característica fundamental del programa es su capacidad de aprendizaje, ya que al introducir nuevos nodos (preguntas) y, por consiguiente, nuevas ramas, aumentará la dimensión de la estructura, comportándose como una memoria auxiliar en la que se registran las secuencias que cada alumno realiza cuando estudie un sólido cristalográfico.

En el desarrollo del programa se van a diferenciar dos niveles; en el primero hay que dotar de un contenido al mismo mediante la construcción de la estructura jerárquica reseñada en el Cuadro I. En el segundo nivel se procede a la explotación de ese contenido mediante distintas estrategias. En esta fase del programa se le proporciona al alumno el contenido para que él lo emplee. También se puede emplear de otra forma, de manera que sea el propio alumno a través de su experiencia el que vaya construyendo dicho contenido, sirviéndose de él como si se tratase de una memoria auxiliar.

Utilización

Al comienzo del programa aparece un directorio o menú que permite seleccionar las distintas opciones: 1. Generación; 2. Ejercitar; 3. Clasificar; 4. Encontrar y 5. Fin de operaciones.

Veamos las principales características de cada grupo.

1. Opción Generación

Esta opción se utiliza para introducir el contenido, esto es, los elementos de simetría como preguntas y las clases como terminales de las distintas ramas. Cuando se selecciona esta opción, el ordenador advierte si se quiere iniciar un trabajo o continuar uno que se tuviera

incompleto. En el primer caso, habrá que introducir en primer lugar la pregunta inicial y dos clases que correspondan a las respuestas afirmativa y negativa a esa pregunta. Se continúa a través de un proceso iterativo a través del cual se irán completando las distintas ramas. El proceso se lleva a cabo de la siguiente forma:

Si inicialmente se introdujo como elemento la *clase* y como primera pregunta ¿Tiene ejes de simetría?, para la respuesta afirmativa 4'3 m y para la negativa 1, el programa proseguirá formulando la primera pregunta. Si elegimos la rama correspondiente al *no*, el programa nos contestará si estamos pensando en la *clase 1*, a lo que responderemos negativamente. Seguidamente preguntará en qué clase estamos pensando y escribiremos, por ejemplo la 1'. Después pedirá una pregunta que diferencia a la clase 1' de la 1 y se teleará: tiene centro. Por último pedirá la respuesta que le corresponde a esa pregunta para llegar a la clase 1', tecléandose en este caso *sí*, indicándonos a continuación las clases que ya conoce y solicitando si deseamos continuar. Este proceso puede repetirse hasta completar el contenido. De esta forma, mediante la opción "Generación", el programa "aprende" las clases de simetría.

2. Opción Ejercitar

Esta opción selecciona automáticamente y de forma aleatoria una rama del esquema, contestando el propio programa *sí* o *no* a las preguntas para preguntar al final la clase de simetría que corresponde de acuerdo con los elementos que nos ha especificado.

3. Opción Clasificar

Esta opción responde a un mecanismo análogo al de la generación, con la diferencia de que aquí no se permite al alumno incorporar nuevas preguntas y, por consiguiente, nuevas clases. De esta forma es el alumno el que responde positiva o negativamente a las distintas preguntas y el programa le indicará la clase que corresponde a ese recorrido.

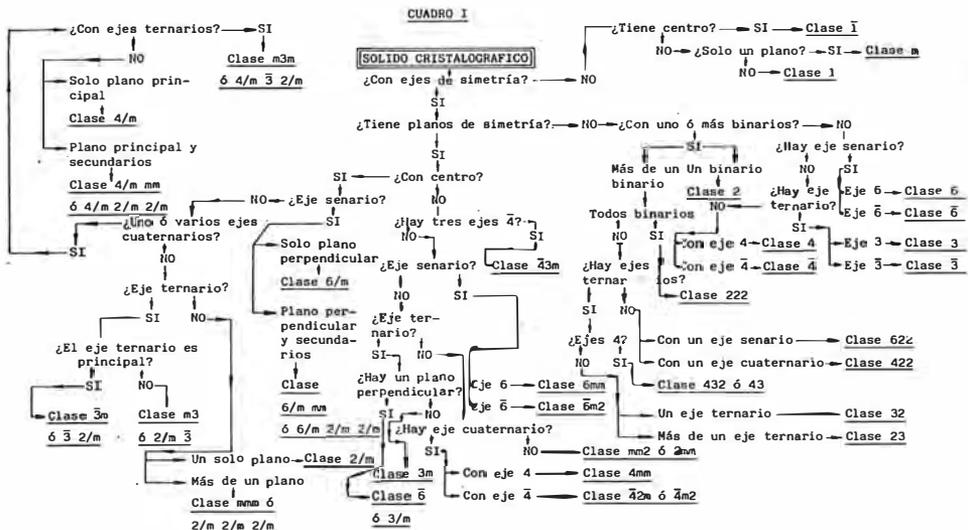
4. Opción Encontrar

Esta opción selecciona al azar una clase de simetría para que el alumno realice el recorrido correspondiente a la misma. Al pulsar F se indicará al programa que el recorrido ha finalizado. Si éste ha sido incompleto, el programa le indicará a la clase o clases a las que ha llegado y posteriormente le mostrará el recorrido correcto.

Aplicaciones

La importancia de este programa reside en su labor formativa, de forma que bastan un par de sesiones con el ordenador para que el alumno se familiarice completamente con las clases de simetría, notación y elementos correspondientes.

Este programa se puede completar con otro que muestre la actuación de cada elemento de simetría en proyección estereográfica, tanto si es único como si lleva otros asociados. De esta forma, un tema que para el alumno lleva inherente una gran dosis de aridez, puede transformarse en algo atractivo que llegará a dominar sin un gran esfuerzo.



ENSEÑANZA PRACTICA DE LA MINERALOGIA DESCRIPTIVA USO DEL ORDENADOR (*)

R. Arana

(1) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia

El estudio de la Mineralogía Descriptiva requiere un considerable esfuerzo para recordar los datos característicos de las distintas especies (tales como composición, simetría, principales propiedades físicas, génesis, yacimientos, aplicaciones, etc.), lo que obliga a discriminar un dato entre varios centenares afines.

Con objeto de contrastar el nivel de conocimientos del alumno y, paralelamente, de ayudarle en caso necesario, se ha preparado un programa didáctico basado en una comunicación interactiva con el ordenador. Permite seleccionar dos niveles de dificultad, según que los minerales sean frecuentes o raros y en cada caso es posible una doble vía: a) completar los datos más significativos de cada especie (composición química, sistema cristalino, e intervalos de dureza y densidad) y b) identificar un mineral determinado en base a esos datos, expuestos en la pantalla.

Tras un número de preguntas, que el propio alumno puede fijar, el ordenador va contrastando las respuestas con las soluciones correctas. En cada caso permite hasta tres errores, tras lo cual le hace una nueva pregunta. Al ter-

minar un grupo de cuestiones sobre un mineral dado, aparecen en pantalla en forma de cuadro las soluciones correctas, junto al error o errores cometidos en cada caso. Las preguntas aparecen al azar y asignando un peso a cada tipo de respuesta, se ofrece al final la calificación obtenida, nivel de dificultad elegido y modalidad a) o b).

Al comienzo del programa se dan unas instrucciones generales sobre un funcionamiento y objetivos. Se dispone de una base de 452 minerales, lo que en conjunto da un total de 2260 datos, almacenados como archivos en el mismo disco. Este número es más que suficiente para abarcar a los minerales más comunes.

El programa es susceptible de ampliación y modificación, incluyendo aspectos complementarios sobre cada especie mineral, así como establecer comparaciones respecto a una propiedad dada (más o menos denso o duro, etc.). Desde el punto de vista docente puede convertirse en un sustitutivo del examen clásico, ya que es posible obtener un listado al final de la prueba que recoja las incidencias de cada alumno.

* (Se puede obtener un listado del programa solicitándolo al autor)

PROGRAMA DE CALCULO PARA LA ASIGNACION DE INDICES A UN DIAGRAMA DE POLVO (*)

R. Arana (1), R. Menéndez-Barzanallana (2) y A. Salinas (3)

(1) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia

(2) Departamento de Física, Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia

(3) Escuela Universitaria de Informática. Universidad de Murcia

(*) Se puede obtener un listado del programa solicitándolo al primero de los autores

La asignación de índices a un diagrama de polvo constituye un problema complejo y requiere mucho tiempo, especialmente a medida que la simetría de un cristal es más baja. Para conocer los índices de cada reflexión se han propuesto métodos gráficos y analíticos que tratan de encontrar un buen ajuste entre los parámetros del cristal y los espaciados interplanares. El procedimiento a seguir en cada caso varía según se conozca o no la simetría del cristal.

En este trabajo se aborda el cálculo de los índices de un diagrama de polvo, conocidos ya los parámetros cristalinicos, aunque sean con una mínima aproximación –en base a determinadas reflexiones de índices generalmente sencillos–, de forma que el programa encuentra en un margen de error prefijado las posibles reflexiones que satisfacen a la función Q_{hkl} ($= 1/d_{hkl}^2$) para cada valor de d_{hkl} . Paralelamente se eliminan las reflexiones de la muestra que no corresponden al cristal en estudio.

Tras una breve información en pantalla sobre el funcionamiento del programa, se piden los parámetros del cristal (a , b , c , α , β y γ), con lo cual se selecciona el sistema cristalinico y la orientación de ejes en su caso. En los cristales trigonales es posible encontrar los índices tanto

referidos los valores a los parámetros a y c como a los romboédricos a y α . Asimismo, en el sistema monoclinico se elige la orientación adecuada en base a los ángulos introducidos, beta o gamma.

La función que define el espaciado interplanar en cada sistema es notablemente más simple expresada en términos de la red recíproca correspondiente. De ahí que un primer paso del programa sea la conversión de parámetros directos a recíprocos, con lo cual se consigue además una mayor precisión en los cálculos.

El programa pide el valor mínimo y máximo que deseamos asignar para explorar los posibles valores de h , k y l . En los sistemas hexagonal, trigonal, monoclinico y triclinico los valores positivos y negativos de los índices corresponden a distintos espaciados, por lo que es conveniente fijar un amplio margen. Asimismo, se pide el intervalo de error en el cálculo de la función Q_{hkl} , que se puede reducir progresivamente.

Tras la introducción de las distintas reflexiones presentes en el diagrama, se obtiene un listado de los índices que son posibles en cada una. La rapidez de los cálculos se ve notablemente agilizada ya que el programa se ha escrito en Pascal, más eficaz en estos casos que

el lenguaje Basic.

El programa se ha configurado para ejecutarlo en un ordenador Olivetti M-20, aunque es fácilmente adaptable a otro similar. La secuencia de las etapas seguidas se puede esquematizar así:

Instrucciones generales
 ↕
 Introducción de parámetros cristalinos
 (a, b, c. alfa, beta, gamma)
 ↕
 Selección del sistema cristalino

Conversión de parámetros directos a recíprocos
 ↕
 Definición de funciones de espaciados
 ↕
 Valor mínimo y máximo para las iteraciones
 ↕
 Precisión deseada en el valor de Q_{hkl}
 ↕
 Introducción de espaciados
 ↕
 Valores probables de h, k, l,
 ↕
 Listado
 ↕
 Fin

CALCULO DE PARAMETROS RETICULARES EN DIAGRAMAS DE POLVO: USO DEL ORDENADOR (*)

R. Arana (1), R. Menéndez-Barzanallana (2) y A. Salinas (3)

(1) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia

(2) Departamento de Física, Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia

(3) Escuela Universitaria de Informática. Universidad de Murcia

Para el cálculo de los parámetros cristalinicos de una sustancia existen numerosos métodos que dependen de la técnica empleada, de los factores de corrección —en base a las fuentes de error— y del grado de precisión a alcanzar. En el caso más general del método de polvo ha tenido una gran difusión el ajuste de parámetros por mínimos cuadrados, ya que a su objetividad se une la posibilidad de conseguir una gran precisión. En este sentido se ha elaborado un complejo programa de cálculo orientado a un ordenador Olivetti M-20, aunque es fácilmente adaptable a otros equipos análogos. Incluye todos los sistemas salvo el triclinico, que requiere un tratamiento específico.

Tras seleccionar el sistema cristalinico se procede a la entrada de datos de la muestra y del diagrama concreto, indicando para cada reflexión los índices y el ángulo de Bragg. Una vez introducidos los datos se pueden visualizar en pantalla para proceder a su corrección, si es necesario; asimismo, es posible grabarlos en archivo antes de iniciar los cálculos. Seguida-

mente se obtiene un listado en un formato ya definido con indicación del número de línea, índices hkl, ángulo observado, calculado y diferencia y espaciado observado, calculado y diferencia. Finalmente se indican los parámetros de la red directa y recíproca.

El examen de las diferencias entre los valores observados y calculados permite desechar algunas reflexiones que probablemente no correspondan al cristal en cuestión.

En los cristales trigonales el cálculo se puede hacer refiriendo los resultados a la celdilla hexagonal paralela o bien a los parámetros romboédricos a y α . Igualmente, en el sistema monoclinico se han diferenciado las dos orientaciones, según el eje binario sea paralelo al eje c o al b.

En cada sistema los datos se pueden introducir por teclado o si están en un archivo, el ordenador los lee directamente. En este caso, el cálculo de parámetros se reduce sólo a unos minutos.

(*) Se puede obtener un listado del programa solicitándolo al primero de los autores

CALCULO DE ANGULOS INTERFACIALES EN CRISTALES (*)

R. Arana (1), R. Menéndez-Barzanallana (2) y A. Salinas (3)

(1) Departamento de Geología, Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia

(2) Departamento de Física. Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia

(3). Escuela Universitaria de Informática. Universidad de Murcia

El ángulo entre dos caras cristalinas se obtiene de forma directa mediante el uso de diversos tipos de goniómetros, según el tamaño del cristal. Desde un punto de vista teórico, el cálculo de ángulos se lleva a cabo mediante la formulación de la trigonometría esférica, aunque el proceso se complica progresivamente al disminuir la simetría del cristal, especialmente en los sistemas monoclinico y triclínico.

Para facilitar el estudio morfológico de cristales de cualquier simetría, se ha preparado un programa de cálculo que requiere conocer previamente los parámetros cristalinos a , b , c , α , β y γ . Con los resultados obtenidos para todas las caras presentes o posibles en el cristal, se puede hacer un estereograma preciso y analizar sus relaciones zonales. Como las expresiones matemáticas son mucho más simples en términos de la red recíproca, la primera parte del programa consiste en la conversión de parámetros direc-

tos a recíprocos.

El programa es de tipo general y permite abordar sucesivamente cualquier sistema sin más que introducir los parámetros correspondientes. En el sistema trigonal el cálculo es más simple utilizando los parámetros de la celdilla hexagonal paralela. En las fórmulas de conversión, no obstante, hay que utilizar los datos del romboedro de exfoliación y no del estructural, ya que la gran mayoría de los datos publicados se refieren al mismo.

El programa es especialmente útil para el cálculo de ángulos entre caras de índices cualesquiera, que de abordarlo por vía de triángulos esféricos exigiría un tiempo considerable.

Tras varias pruebas en cristales de distinta simetría, se encuentra una concordancia excelente con los datos publicados en la bibliografía.

(*) Se puede obtener un listado de programa solicitándolo al primero de los autores.

PROGRAMA PARA LA ORDENACION Y ACTUALIZACION DE LA INFORMACION RELATIVA A LAS MUESTRAS DE LOS MUSEOS DE MINERALES Y ROCAS

J. Romero Garzón, J. D. Martín Ramos y E. Sebastián

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

Este programa posibilita la puesta al día en forma continuada de la información relativa a los ejemplares que constituyen los museos de minerales y rocas.

El objetivo principal es la creación de un fichero múltiple, estructurado de forma que facilite cualquier tipo de proceso de datos, con numerosas entradas.

Hemos desarrollado un sistema de impresión de fichas, realizadas a modo de libro, en los que cada ejemplar puede localizarse fácilmente según las siguientes entradas: 1) Número de registro, 2) Nombre del mineral, 3) Localidad, 4) Génesis, 5) Sistema cristalino, 6) Lugar que

ocupa la muestra en el museo, 7) Subclase mineral. Esta misma consulta puede realizarse igualmente a través del monitor.

Las fichas comprenden apartados tales como sinónimos, aplicaciones industriales, nombre del mineral en otros idiomas, comentarios, etc.

El acceso a la memoria de los datos en el fichero es de tipo "random", lo que implica el almacenamiento masivo en disco.

Se ha realizado en una terminal inteligente MPT/100 de Data General en lenguaje MP/Basic y el listado del programa puede obtenerse por petición a los autores o a la Sociedad Española de Mineralogía.

