

# Boletín de

ISSN 0210-6558

la Sociedad Española de

# Mineralogía

Una revista europea de Mineralogía, Petrología,  
Geoquímica y Yacimientos Minerales

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



Volumen 17, 1994

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía, con la colaboración  
financiera de la Universidad de Huelva y la Secretaría de Estado para  
Universidades e Investigación  
Alenza, 1 - 28003 MADRID

# **Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía**

**Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía (integrada en la  
"European Mineralogical Union") con la colaboración de la Secretaría de Estado para  
Universidades e Investigación**

## **Directora**

P. Fenoll Hach-Alí (Universidad de Granada)

## **Comité Editorial (1994)**

E. Cardellach López (Univ. Autónoma Barcelona)

C. Casquet Martín (Univ. Complutense Madrid)

E. Galán Huertos (Univ. Sevilla)

J.M. González López (Univ. Zaragoza)

J. M. Herrero Rubio (Univ. País Vasco)

A. López Galindo (Univ. Granada)

## **Suscripciones**

Esta revista se envía directamente a todos los miembros de la Sociedad Española de Mineralogía que mantienen actualizada su cuota. Sin embargo, los miembros no asociados y entidades que deseen obtenerla pueden solicitar su recepción mediante el pago de un abono de 7000 ptas por ejemplar, más gastos de envío, en concepto de gastos de edición, dirigiéndose a la Secretaría de la Sociedad Española de Mineralogía, c/ Alenza, 1 (Despacho 201) 28003 MADRID.

Para inscribirse como socio los candidatos deberán cumplimentar el Boletín de Inscripción (última página de éste volumen) obligándose a pagar la cuota anual. Ello les dará derecho a asistir a las reuniones de la Sociedad y recibir la documentación que periódicamente se distribuye entre los socios, incluido el Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía.

Todo cambio de dirección deberá ser notificado al secretario de la Sociedad para evitar la devolución de correspondencia.

Para otra información dirigirse a:

Sociedad Española de Mineralogía, C/ Alenza, 1 (D-201), 28003 Madrid  
(Horario de Secretaría: L-X de 18 a 21 horas) Tlfno 91/ 4417138

# **Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía**

---

Vol 17

Periodicidad anual

ISSN 0210-6558

---

**Volumen 17, 1994**

**Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía (integrada en la  
"European Mineralogical Union") con la colaboración de la Secretaría de Estado para  
Universidades e Investigación**

---

**Sociedad Española de Mineralogía  
Alenza, 1 - 28003 Madrid**

Parte de los trabajos que se publican en éste volumen han sido presentados en la XIII Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía y todos ellos han sido supervisados por dos especialistas seleccionados de entre el grupo de evaluadores con que cuenta el Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía.

Depósito Legal : GR-491-1990

I.S.S.N. 0210-6558

---

Imprime: Copistería "La Gioconda", C/ Melchor Almagro (Granada)

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA  
Volumen 17 (1994)

INDICE

E. MAKOVICKY y P. FENOLL HACH-ALI: The O-D pattern from "Puerta del Vño", Alhambra, Granada	1
J.M. SOLER, J.L. MOGOLLON y A.C. LASAGA: Coupled fluid flow and chemical reaction: a steady state model of the dissolution of gibbsite in a column	17
M. MERLO, A. SANTOS y L. GAGO DUPORT: Reglas de selección entre mecanismos de transición polimórfica en soluciones de sustancias enantiotrópicas	29
I. YUSTA, F. VELASCO y J.M. HERRERO: The determination of major oxide and ten trace element concentrations in fifty-eight geochemical reference samples by X-ray spectrometry (WD-FRX)	39
M. FUERTES FUENTE y A. MARTIN IZARD: El campo pegmatítico de Forcarey y las mineralizaciones de Sn, Ta, y Nb asociadas (Pontevedra, Galicia, España)	51
A.M.R. NEIVA: Dating and geochemistry of tin-bearing granitic rocks and their minerals from NE of Gerez mountain, Northern Portugal	65
A. LOPEZ CIRIANO, I. FANLO, I. SUBIAS y C. FERNANDEZ-NIETO: Los yacimientos de cobre de Fombuena (Zaragoza, Cadena Ibérica Oriental): geología, mineralogía y geoquímica	83
I. SUBIAS PEREZ, A. LOPEZ CIRIANO, I. FANLO y C. FERNANDEZ-NIETO: La mineralización de Pb-Zn-Cu-Ag de Valdeplata (Calceña, Zaragoza)	95
A. LOPEZ CIRIANO, I. SUBIAS PEREZ, I. FANLO GONZALEZ y C. FERNANDEZ-NIETO: Mineralogía y mineralogénesis del yacimiento de Sb-Pb de Lanzuela (Cadena Ibérica Oriental)	103
I. DIAS y S. PRATES: As palygorkides do bordo NW da bacia portuguesa do Tejo	115
B. BALAUZ LAZARO, C. FERNANDEZ-NIETO y J.M. GONZALEZ LOPEZ: Geoquímica de la serie Permo-Triásica de la Cordillera Ibérica en Ródanas (Zaragoza)	123
M.M. JORDAN VIDAL, A. BOIX SAN FELIU, C. de la FUENTE CULLELL, E. BALLBE LLONCH, I. QUERALT MITJANS y T. SANFELIU: Mineralogía y propiedades cerámicas de arcillas cretácicas wealdienses de Castellón	135
A. BOIX, C. de la FUENTE, M.M. JORDAN y T. SANFELIU: Caracterización mineralógica de los Almagres de Alajeró (La Gomera)	145
R. RUIZ PARDO, C. de la FUENTE CULLELL y T. SANFELIU MONTOLJO: Mineralogía y tratamiento mineralúrgico de las rocas feldespáticas de Llançà (Girona)	151
M. AÑORBE URMENETA, J.M. MARTIN POZAS y F.J. SAINZ DE CUETO TORRES: Propiedades de estructura e hídricas de la roca de cantera y monumento de la ciudad de Zamora	159
I. FONTAO, A. LEIRO, B. MATEO y N. PRENDES: Estudio de patologías del hormigón mediante técnicas microscópicas con acetato de uranio	169
E. GALAN y M.I. CARRETERO: Metodología para valorar la eficacia de los tratamientos de conservación de la piedra. Aplicación a la caliza de la torre de la Catedral de Málaga	179
R. CELIS, M.C. HERMOSIN y J. CORNEJO: Variación de la porosidad de arcillas en presencia de óxidos de hierro	193
P. LINARES MORENO, P. MARIN SANLEANDRO y L.J. ALIAS PEREZ: Mineralogía de arenas de los fluvisoles calcáricos del sector meridional de la Vega Alta del Segura (Murcia) como índice de su escasa reserva de nutrientes	201
M.T. FERNANDEZ TAPIA, M.J. DELGADO INIESTA, A. FAZ CANO y R. ORTIZ SILLA: Mineralogía de algunos suelos fersialíticos del Sureste de España	209

M.E. VATTUONE DE PONTI y C.O. LATORRE: Clinoesntatite-clinoferosilite series in a basalt flow, Patagonian Andes, Neuquen, Argentina	217
A. VERGARA PARDEIRO, M. FERNANDEZ GONZALEZ, R. ALVAREZ RODRIGUEZ y F.J. VALLE FUENTES: On the first occurrence of fergusonite-group minerals in the "Galiñeiro" peralkaline complex (Spain)	225
F.J. FERRIZ, J.M. FERNANDEZ SOLER y F. CAMARA: Presencia de afloramientos de lamproítas en las proximidades de Moratalla y Cehegín (Murcia)	231
<i>Resúmenes de Tesis Doctorales (1992-1994)</i>	
J.J. DELGADO MARTIN: Caracterización mineralógica, físico-química y geoquímica de los skarns del contacto norte del batolito de la Maladeta (Vall d'Arán, Lleida)	241
I. PUJALS LATORRE: Las mineralizaciones de sulfuros en el Cambro-Ordovícico de la Val d'Aran (Pirineo Central, Lérida)	243
J. TRITILLA CAMBRA: Geología y metalogía de las mineralizaciones de Ba-Hg de la Sierra de Espadan (Provincia de Castellón)	245
J. MANUEL GUTIERREZ MAS: Estudio de los sedimentos recientes de la plataforma continental y bahía de Cádiz	247
P. HIGUERAS HIGUERAS: Procesos petrogenéticos y de alteración de las rocas magmáticas asociadas a las mineralizaciones de mercurio del distrito de Almadén	249
M.M. ABAD ORTEGA: Mineralogía y Geoquímica de las Pegmatitas de Sierra Albarrana (Provincia de Córdoba)	251
J. JIMENEZ MILLAN: Mineralogía, petrología y geoquímica de litologías manganesíferas del macizo Ibérico Meridional (SW de España)	253
V.A. LOPEZ SANCHEZ-VIZCAINO: Evolución petrológica y geoquímica de las rocas carbonáticas y litologías asociadas en el área de Macael-Cóbdar (Almería), Complejo Nevado-Filábride, Cordilleras Béticas, SE España.	255
F. MARTINEZ RUIZ: Geoquímica y mineralogía del tránsito Cretácico-Terciario en las Cordilleras Béticas y en la Cuenca Vasco-Cantábrica	257
S. MORALES RUANO: Mineralogía, Geoquímica y Metalogía de los Yacimientos Hidrotermales del Sureste de España (Aguilas-Sierra Almagrera)	259
D.A. MORATA CESPEDES: Petrología y Geoquímica de las Ofitas de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas	261
A. SANCHEZ BELLON: Caracterización mineralógica y geoquímica del tránsito Mioceno-Plioceno en las Cuencas de Vera y Sorbas (Almería)	263
M.J. de la TORRE LOPEZ: Estudio de los materiales de construcción en la Alhambra	265
L.C. BARBERO GONZALEZ: Plutonismo sin-orogénico en un área granulítica hercínica: el Complejo Anatético de Toledo	267
J.M. CABALLERO DONOSO: Las episienitas de la Sierra de Guadarrama: un caso singular de alteración hidrotermal de edad post-Hercínica.	269
A. CRESPO ZAMORANO: Geología, mineralogía y génesis de los yacimientos de manganeso cobaltífero del Campo de Calatrava (Ciudad Real)	271
J.M. FERNANDEZ BARRENECHEA: Evolución de la mineralogía de arcillas en el tránsito diagénesis -metamorfismo de bajo grado en el grupo Urbión (Cretácico Inferior) de la cuenca de Los Cameros (Soria -La Rioja)	273
M. GALLEGO GARRIDO: Las mineralizaciones de litio asociadas a magmatismo ácido en Extremadura y su encuadre en la Zona Centro-Iberica	275
S. MONTEERRUBIO PEREZ: Mineralizaciones asociadas a las rocas ultrabásicas del Hercínico español	277
L. ORTEGA MENOR: Caracterización de los procesos hidrotermales en las mineralizaciones de antimonio de Mari Rosa y El Juncalón (Zona Centro Ibérica meridional)	279
E. QUILEZ: Mineralizaciones filonianas de wolframio de la Sierra de Guadarrama: modelo y caracterización del proceso hidrotermal.	281

L. SANCHEZ MUÑOZ: Influencia de la exsolución Na/K sobre las características estructurales y microtexturales de feldespatos alcalinos pegmatíticos	283
A. PANIAGUA CONDADO: Mineralizaciones asociadas a fracturas tardihercínicas de la Rama Sur de la Zona Cantábrica	285
J.M. FERNANDEZ MARTINEZ: Cuerpos sinsedimentarios y síndiagenéticos de sulfuros masivos y sedimentación urgoniana en Mina Troya	287
M.J. IRABIEN GULIAS: Mineralogía y Geoquímica de los Sedimentos actuales de los Rios Nervión – Ibaizabal, Oka, Butrón y Nive. Indices de Gestión Ambiental	289
E. RODA ROBLES: Distribución, Características y Petrogénesis de las Pegmatitas de la Fregeneda (Salamanca)	291
M.K. URTIAGA GREAVES: Estudio Cristalquímico de Compuestos Metalo – Orgánicos de Rutenio y Hierro	293
I. YUSTA ARNAL: Litogeoquímica del Cretácico Inferior en el Anticlinal de Bilbao (Cuenca Vasco Cantábrica)	295
M.I. CARRETERO LEON: La piedra de la Catedral de Málaga. Estado de alteración y tratamientos de conservación	297
I. SUBIAS: Yacimientos hidrotermales de Pb–Zn–F del área de Sallent de Gállego – Pantucosa, Pirineos occidentales (Huesca)	299
 <i>Comunicaciones cortas</i>	
J.J. MANDARINO: New minerals recently approved by the Commission on New Minerals and Mineral Names, International Mineralogical Association	301
 <i>Instrucciones a los Autores</i>	
	307
 <i>Ficha de Inscripción</i>	
	311





## The O-D pattern from "Puerta del Vino", Alhambra, Granada

### Los motivos O-D de la "Puerta del Vino", Alhambra, Granada

Emil MAKOVICKY (\*), Purificación FENOLL HACH-ALÍ

Departamento de Mineralogía y Petrología Universidad de Granada

(\*). On sabbatical leave from Department of Mineralogy, Geological Institute, University of Copenhagen, Denmark

**Abstract:** The incised stucco patterns from Puerta del Vino and Patio de los Leones, Alhambra, Granada, with plane group symmetry  $p4$  represents a potential order-disorder pattern with unit strips (one-dimensional symmetry group  $p1m1$ ) that are  $1/2 a$  of the tetragonal pattern broad. Partial symmetry operators 2 and g (glide component  $1/3a$ ) on strip interfaces lead to four maximally ordered patterns (strip sequences)  $p4$ -stacking period  $1a$ ,  $p2-1a$ ,  $p2-2a$  and  $pg-2a$ . They can be elegantly described as block structures with various block stackings, as well. Only the  $p4$  pattern was used by the artists of Alhambra, other similar Hispano-Islamic patterns and possible modern reconstructions prefer various degenerated cases instead.

**Key words:** Order-Disorder, Alhambra, Granada

**Resumen:** Los dibujos grabados en estuco de la Puerta del Vino y del Patio de los Leones de la Alhambra, Granada, con grupos de simetría plana  $p4$ , representan un motivo de posible orden-desorden con franjas elementales (grupo de simetría unidimensional  $p1m1$ ) que son  $1/2 a$  de la anchura del motivo tetragonal. Los operadores de simetría parcial 2 y g (componente de deslizamiento  $1/3a$ ) sobre la superficie de la franja dan lugar a cuatro motivos ordenados al máximo (secuencias de la franja) con simetría plana y período de apilamiento  $p4-1a$ ,  $p2-1a$ ,  $p2-2a$  y  $pg-2a$ . También se pueden describir elegantemente como estructuras en bloque con varios apilamientos de bloques. El dibujo  $p4$  fue el único usado por los artistas de la Alhambra. Otros dibujos similares Hispano-Islámicos y posibles reconstrucciones modernas prefieren, por el contrario, varios casos degenerados.

**Palabras clave:** Motivos orden-desorden, Alhambra, Granada.

### Introduction

The eastern facade of "Puerta del Vino" at the entrance to Alhambra, Granada, bears two highly placed stucco panels with a tetragonal pattern. The same pattern, but devoid of heavy floral ornamentation and calligraphy, was repeated in the palace complexes of Alhambra as stucco tracings of apparently several distinct

ages (Fig. 1). Those in the original SW entrance corridor (guard room) of the Patio de los Leones belong among reliable originals; those in the SE spaces of the patio (Sala de los Reyes or Justicia) were clearly restored. Although not immediately apparent, this pattern represents a potential O-D pattern of considerable complexity.

To remind the reader, the O-D (order-

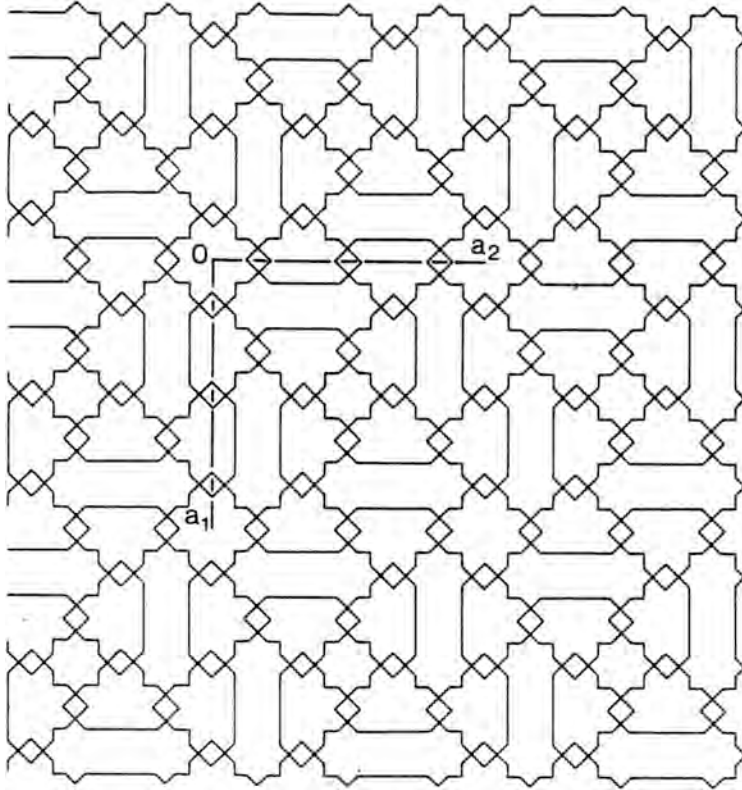


Figure 1.- "The tetragonal stucco tracing pattern from "Puerta del Vino" and "Patio de los Leones", Alhambra (Granada, Spain).

Figura 1.- Trazado del motivo tetragonal del estuco de la Puerta del Vino y Patio de los Leones, Alhambra (Granada, España).

disorder) structures are those structures which can be divided into layers with the following properties: although all configurations on layer contacts are unambiguously defined, each consecutive layer can assume with equal probability two (three, four,...) fully equivalent positions after the preceding layer. It means that all layer pairs are fully equivalent (except for their orientations) but it is not so for layer triplets. In the structure we can discern (*a*) symmetry elements that are valid inside each individual layer from (*b*) those that transform one layer into the adjacent one. Simple regularly repeated stacking variants of such layers in these structures (maximally ordered variants)

are of particular interest. For further details the reader is advised to the summary by Guinier et al., (1984), and the works quoted therein.

O-D patterns (with strips instead of layers) are relatively rare in the ornamental art. A number of them were presented only as narrow friezes in which the O-D potential was not shown and materialized. Several examples of O-D patterns in Islamic brickwork patterns are given by Makovicky (1989).

#### Elements and their composition

The studied pattern bears equally well several alternative descriptions. It represents a rectan-

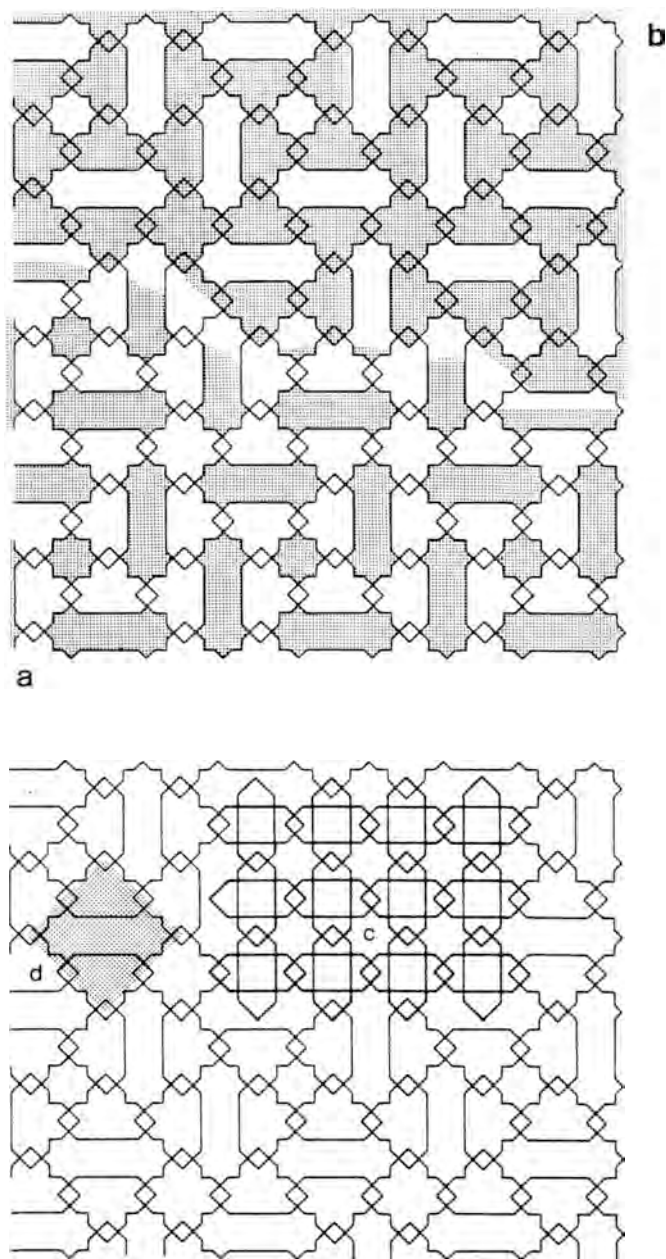


Figure 2.- Interpretations of the Puerta del Vino pattern: (a) interconnected cartouches and 8-fold stars; (b) interconnected "T" and "+" elements, and (c) omission derivative of the pattern of 8-fold and 4-fold elements.

Figura 2.- Interpretaciones del motivo de la Puerta del Vino: (a) tarjetas interconectadas y estrellas de 8 pliegues; (b) elementos "T" y "+" interconectados, y (c) un derivado de omisión del motivo indicador de elementos de 8 y 4 pliegues.

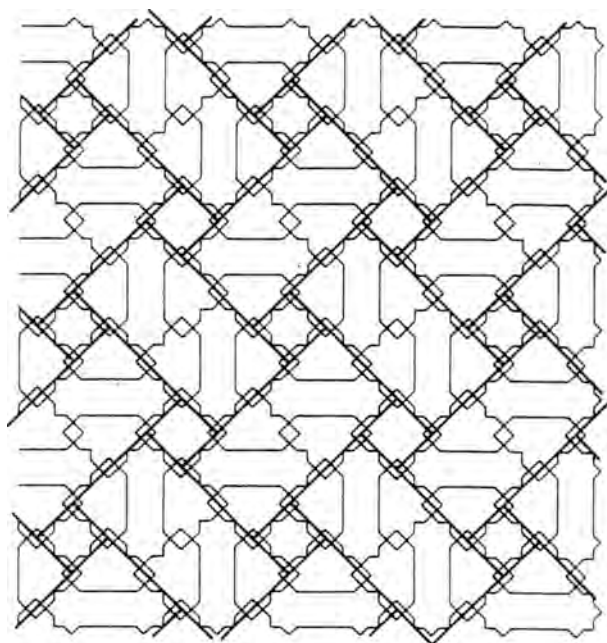


Figure 3.- The overall tiling scheme for the Puerta del Vino pattern. The space group  $p4gm$  is reduced to  $p4$  by diagonal markings on individual "tiles".

Figura 3.- Esquema global del alicatado para el motivo de la Puerta del Vino. El grupo espacial  $p4gm$  está reducido a  $p4$  por las marcas diagonales sobre los «azulejos» individuales.

gular (square) openwork of cartouches (Pavon Maldonado, 1989) interconnected via small squares, with addition of 8-fold stars ("reduced cartouches") in the ratio 4 cartouches: 1 star (Fig. 2a). It also is an openwork of stubby T-shaped elements, with an occasional cross added in the ratio 8 "T"s: 1 "+" (Fig. 2b). Both elements represent indented squares, with one corner truncated in the case of T's.

The Puerta del Vino pattern had apparently been derived as an omission derivative of a very frequent Islamic tetragonal pattern of 8-fold stars and four-fold partly overlapping rosettes (Fig. 2c); varieties of this latter pattern can be seen in all books on Islamic art and architecture.

Truncated squares and cartouches can be amalgamated into tiles of a  $p4gm$  tiling (a very

frequent tiling in Islamic art, Makovicky (1989) the symmetry of which is reduced by the "diagonal markings" (defined by cartouche orientations) on the tiles to  $p4$  (Fig. 3). Each of these tiles consists of two squares that are composed of one cartouche and two "T"s" (Fig. 2d). These squares appear to have been of special importance in some degenerated cases described further below.

The tetragonal  $a$  parameter is  $3T$  spans wide; rows of completely interconnected  $2^+T^+$  &  $1^+T^+$  are separated by two rows in which similar sequences ( $1^+T^+$  &  $2^+T^+$ ) are truncated by intervening cartouches. Overall symmetry is only  $p4$  in spite of numerous local manifestations of mirror- and glide-reflections in different positions of the pattern.

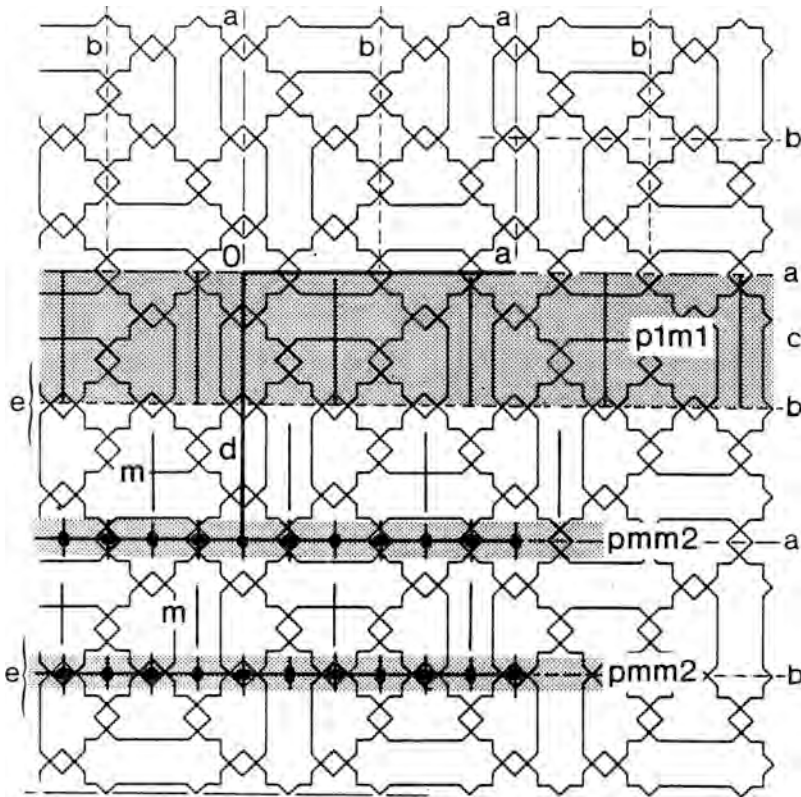


Figure 4.- Unit strip ( $p1m1$ ) and two kinds of boundary ribbons ( $t = a/3$ ;  $pmm2$ ) in the studied pattern (worked out in detail for one of the two equivalent directions). Unit mesh of the tetragonal pattern contains one intrastrip periodicity  $a$  and one overall stacking direction ( $d$ , here equals  $a$ ).

Figura 4.- Franja unidad ( $p1m1$ ) y dos clases de bandas de unión ( $t = a/3$ ;  $pmm2$ ) en el motivo estudiado (estos elementos están representados en detalle para una de las dos direcciones equivalentes). La malla unidad del motivo tetragonal contiene una periodicidad intrafranja  $a$  y una dirección de apilamiento global ( $d$ , aquí igual a  $a$ ).

### Disorder phenomena

There are two different sets of planes, parallel to the two unit mesh axes, on which narrow continuous ribbons of local mirror symmetry are positioned. Both of these ribbon types show local subperiodicity  $t = a/3$ . The first of these ribbon systems are the rows "...+T+..." (g in Fig. 4); the other system are those through 8-fold stars and to them similar heads of left- and right-pointing cartouches between them (h in Fig. 4).

Using the local symmetry and periodicity of these ribbons, we can reflect (and translate or rotate and translate) the arrangement from one side of the ribbon onto the other side of the ribbon.

The entire pattern can be divided into strips  $1/2 a$  thick, positioned between the planes (ribbons) of the two kinds described above (c in Fig. 4). Such a strip has one-dimensional symmetry group  $p1m1$ . In the original structure such adjacent strips are reflected (rotated) into

each other on either kind of the boundary plane and displaced by  $1/3 a$ .

The strip boundaries (the above narrow ribbons) with subperiodicities  $t=a/3$  have symmetry  $pmm2$  - these are the potential interstrip symmetry elements. Their role differs between the  $2/m$  subset at  $0$  (modulo  $2/6a$ ) on the one hand and the  $1/6$ (modulo  $2/6a$ ) subset on the other, as well as according to their coincidence (or the lack of coincidence) with the extension of intrastrip mirror planes (Fig. 4).

In the "T+" ribbons, when the *interstrip two-fold axes* that lie on the extension of interlayer mirror planes (Fig. 4) are active in propagating the pattern along the  $+d$  direction (downwards in Fig. 4), they alter the fit of the adjacent strips and as a consequence they are not O-D symmetry operators. The other sets of two-fold axes, at  $0$  &  $3/6 a$ , and  $2/6$  &  $5/6a$ , respectively, are mutually exclusive. They yield identical interstrip configurations which, with regard to the cartouche "shifts" between the  $n$ th and the  $(n+1)$ st layer (downwards in Fig.4) will be called "left" and "right" respectively. The same can be said about the two-fold axes in the

ribbons based on 8-fold stars and to them similar cartouche heads (Figs. 4, 5b). Their operation is independent of those in the "T+" ribbons.

Combination of the local reflection on *interstrip mirror planes* perpendicular to  $d$  (these planes form part of the one-dimensional group  $pmm2$  of the interstrip ribbons) with a shift  $\pm a/3$  results in a partial interstrip glide plane. This plane can also be obtained by the combined action of appropriately situated 2 fold axes and  $m$  parallel to  $d$ . On both types of ribbons the  $+a/3$  and  $-a/3$  ( $=+2/3 a$ ) operations (with the starting point at  $1/6 a$ , Fig. 4) yield two mirror-related O-D positions for the consecutive strip. Applied alone this mirror plane alters the interstrip stacking relationship, Fig. 5a, b).

For strictly  $a/2$  thick unit strips with ideal symmetry  $p1m1$  always one set of interstrip two-fold axes and one glide operation yield identical result. This is not true if we take doubled unit layers,  $1a$  thick that always contain a central row of "propellers" based on local four-fold axes ( $c$  in Fig. 4). Therefore, in the following description we shall postulate the difference between interlayer (=partial) 2 fold axes and such glide planes as follows. The two-

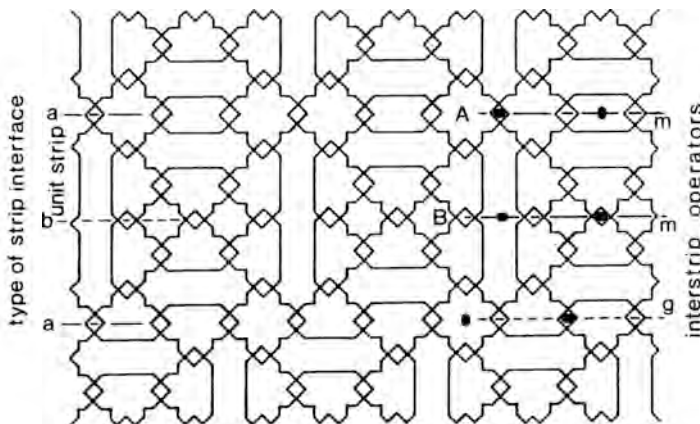


Figure 5.- Examples (a, b) of stacking of pattern strips that do not obey O-D relationships.

Figura 5.- Ejemplos (a, b) de apilamiento de franjas de motivos que no obedecen las relaciones O-D.

fold axis acts as such not only upon the two adjacent strips between which it is sandwiched but also upon interlayer operators in the adjacent ribbons of "opposite kind" (i.e., it is preserving the same sense of shift produced by these operators above and below the level of the four-fold axes). Similarly, the glide plane acts as such also on the operators in the adjacent ribbons of the "opposite kind" - it is reversing the sense of shift of strip elements produced by them. Only one kind of shift was ascribed here to one kind of interstrip contact (i.e. ribbon); more complex cases can be easily derived.

The simplest, "maximally ordered" structures can then be expressed as a combination of O-D operations on two kinds of interstrip contacts (ribbons). The tetragonal structure in Figs. 1 to 4, combines two-fold rotation that yields a shift to the left on the "T+" contacts (abbreviated below as  ${}^*2_L$ ) with two-fold rotation

that results in a shift to the right on the contacts through 8-fold stars ( ${}^*2_R$ ). If  $1a$  thick layers are considered, "propellers" around any subset of original four-fold axes preserve their sense of rotation ( $\underline{g}$  in Fig.4). Substituting the two-fold axes with a glide plane with the glide component equal to  $-a/3$  in the "T+" level will induce the "propellers" in adjacent strips to alter the sense of rotation. Whereas first coordination spheres of propeller elements do not change, the second coordination spheres do (compare the propellers in the adjacent levels). The new stacking sequence is  $2a$  thick, the stacking angle  $71.565^\circ$  (combination of square metrics with the glide component  $a/3$ ), the four-fold axes become only local operators of symmetry and this "maximally ordered" sequence ( ${}^*g_L \times {}^*2_R$ ) has symmetry  $p2$ . The remainder of derived structures are in Table I. Due to the above definitions of action, the pairs of sequences  $g_L \times g_R$  and  $\underline{g}_L \times \underline{g}_R$ , as well

Table I .- Maximally ordered variants of the O-D pattern from Puerta del Vino, Alhambra.  
Tabla I .- Variantes ordenadas al máximo del motivo O-D de la Puerta del Vino, Alhambra.

Pattern	Plane group symmetry	Interstrip symmetry operators <sup>(1)</sup>	Stacking period <sup>(2)</sup>	Stacking of blocks <sup>(3)</sup>
Fig. 1	$p4$	${}^*2_L \times {}^*2_R$	$1a$	cyclic tetragonal $p4gm \rightarrow p4$
Fig. 6	$p2$	${}^*2_L \times {}^*2_L$	$1a$	parallel staggered $p2$
Fig. 7	$p2$	${}^*g_L \times {}^*2_R$	$2a$	complex $p2$
Fig. 8	$pg$	${}^*g_L \times \underline{g}_R$	$2a$	herringbone $pgg \rightarrow pg$

Notes: (1) A single contact type and single (resulting) shift-sense combination are given; details about further combinations are in the paper. Superscript + denotes interfaces with "T" and "+" elements, \* those with 8-fold stars; subscript L denotes a (resulting) shift  $-a/3$ , R denotes  $+a/3$  for the downward sequence of strips in Figs. 1-8.

(2) Stacking period in terms of the intrastrip  $a$  period.

(3) denotes symmetry reduction by tile markings.

as  $2_L \times g_1$  and  $2_R \times g_1$ , respectively, coalesce into one case each (except for the shift of origin and orientation). Only the following four independent different sequences are left:  $p4$  (the only sequence where identical operations can take place on both mutually perpendicular sets of ribbons, Fig. 4),  $p2$  (stacking thickness  $a$ , Fig. 6),  $p2$  (stacking thickness  $2a$ , Fig. 7) and  $pg$  (stacking thickness  $2a$ , Fig. 8).

Search in Alhambra gave no examples of sequences other than  $p4$  or of any stacking errors in it. Reasons for the lack of variants can be (a) predilection for tetragonal plane groups, heavily present in Alhambra, (b) technical simplicity of  $p4$  and easy adjustability to rectangular wall

panels available and (c) adherence to old examples in the case of restores. Still, stacking faults on the two ribbon systems are very easy to make and it required special attention of artesans to avoid them.

#### O-D variants as block structures

In Fig. 3, the  $p4$  variant ( $2_L \times 2_R$ ) of the studied O-D pattern was presented as a block structure (or, in two-dimensions, rather as a tiling) in which the  $p4gm$  symmetry of the tiling was reduced by "diagonal" tile markings (orientation of cartouches) to  $p4$ . Tracing out the same marked tiles in other stacking variants

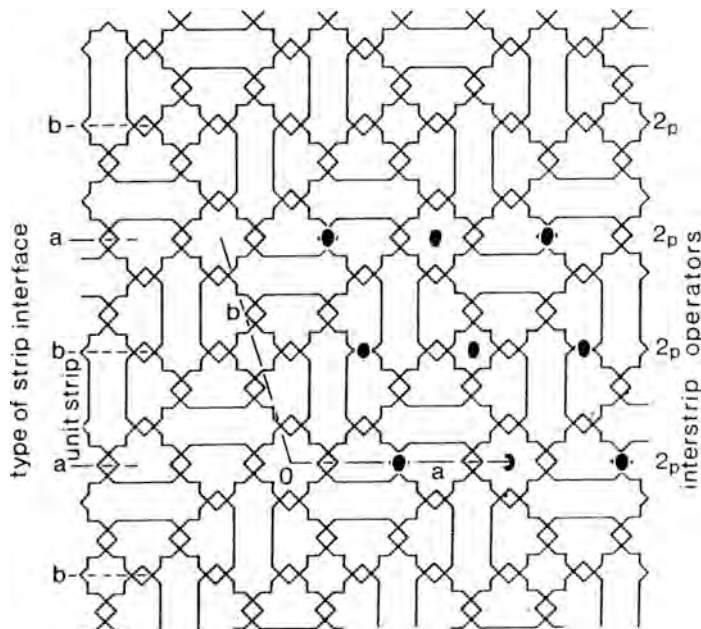


Figure 6.- Oblique stacking of  $1a$  layers of the Puerta del Vino pattern based on two-fold rotation axes  $2_p$  that result in the same shifts (i.e. to the left) on both interlayer contacts. Stacking thickness  $1a$ , plane group of symmetry  $p2$ .

Figura 6.- Apilamiento oblicuo de laminas  $1a$  del motivo de la Puerta del Vino basado en una serie  $2_p$  de ejes de rotación binarios que resultan en los mismos desplazamientos (i.e. a la izquierda) sobre ambos contactos interlaminares. Espesor del apilamiento  $1a$ , grupo de simetría plana  $p2$ .



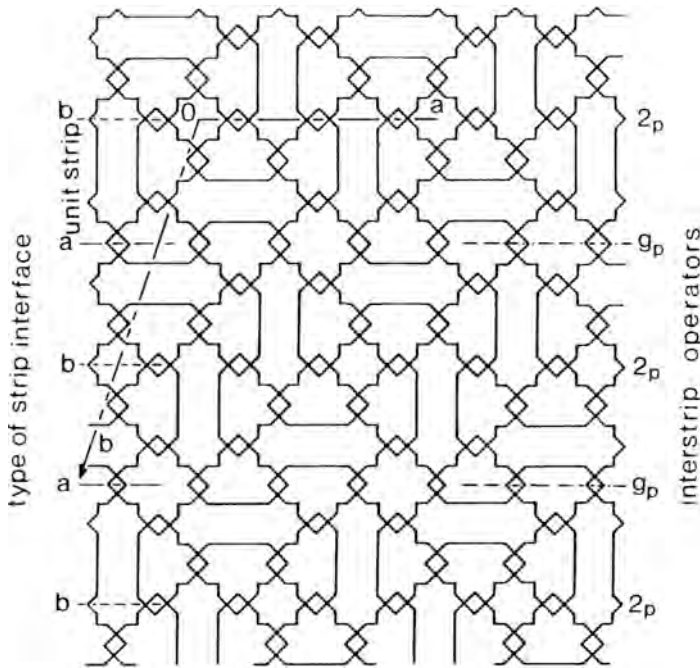


Figure 7.- Oblique stacking of  $1a$  layers based on a combination of interlayer two-fold axes and glide planes. Stacking thickness  $2a$ , plane group of symmetry  $p2$ .  $g_p$  denotes interlayer, partial glide-reflection planes with the shift  $-1/3 a$ ,  $2_p$  denotes zones with partial two-fold axes.

Figura 7.- Apilamiento oblicuo de laminas  $1a$  basado en una combinación de ejes binarios y planos de deslizamiento (ambos son interlaminares). Espesor del apilamiento  $2a$ , grupo de simetría plana  $p2$ ,  $g_p$  implica planos de reflexión-deslizamiento parcial, interlaminares, con el deslizamiento  $-1/3 a$ ,  $2_p$  implica zonas con ejes binarios parciales.

gives the following results. The  $(\sqrt{2}_v \times \sqrt{2}_v)$  stacking gives parallel-stacked, staggered tiles. The symmetry of the tiling ( $p2$ ) remains preserved for marked tiles as well, but the original  $a' = a/2$  parameter becomes doubled ( $=1a$ ) (Fig. 9). The  $g \times g$  combinations represent a 1:1 intergrowth of these tilings, with the herringbone pattern created by tile pairs forming alternative columns ( $pgg$  is reduced to  $pg$  by markings) (Fig. 10). The  $g \times 2$  case has alternating triple and single columns of parallel-stacked tiles ( $p2$ ) (Fig. 11). The block representation shows readily that the complex stacking variants can be only created as intergrowths of the tetragonal variant with the oblique ( $p2$ ,  $1a$ )

arrangement. In these intergrowths, the planes (100) or (010) of the former tiling grow together with the planes (010) of the latter tiling. Thus, only planar mistakes and lamellar "intergrowths" are possible; coherent irregular or "island"-like combinations of different stackings are excluded.

#### Selected degenerate cases

Examples of cartouche/star/T-element arrangements other than in Alhambra are known (e.g. monastery of Santo Domingo, Cáceres; chapel in Mayirga de Campo, Valladolid; Casa de Pilatos, Sevilla; all being Mudejar art) but

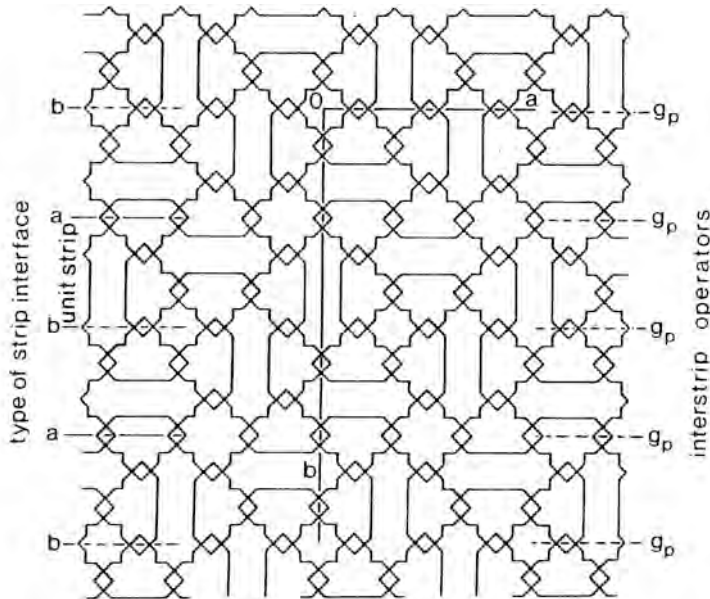


Figure 8.- Zig-zag stacking of  $1a$  layers of the Puerta del Vino pattern based on action of glide-reflection planes on both kinds of interlayer contacts. Stacking thickness  $2a$ , plane group of symmetry  $pg$ .  $g_p$  denotes interlayer, partial glide-reflection planes with the shifts  $\pm 1/3 a$ .

Figura 8.- Apilamiento en zig-zag de laminas  $1a$  del motivo de la Puerta del Vino basado en la actuación de planos de reflexión-deslizamiento sobre ambas clases de contactos interlaminares. Espesor del apilamiento  $2a$ , grupo de simetría plana  $pg$ .  $g_p$  implica planos de reflexión-deslizamiento parcial, interlaminar, con desplazamientos  $\pm 1/3 a$ .

they all approximate in somewhat simpler ways the degenerated non-OD arrangements in Fig. 5.

Crystallographically most interesting are the cases that consist entirely of square tiles that contain one cartouche and two T's adjacent to it (Fig. 2d). We discovered them in the monumental work of Goury & Jones (1842) in which we were looking for confirmation that the ornaments traced on the walls of the Sala de los Reyes were there already in the times of these scholars. Instead of these, Goury & Jones present two unit-cell twinning (or O-D) varieties of the above defined case (Fig. 12a,b) for all of these

walls, the present very varied tracings notwithstanding.

The pattern traced on the wall of a side room of the central tower of the Alcazar de Genil (Granada) is very close to the just mentioned cmm version of Goury & Jones (1842). In this pmm complication derivative of the cmm pattern, cartouches are alternately split up or replaced by pairs of 8-fold stars (Fig. 13). However, this pattern can be derived directly from the p4mm pattern of the 8-fold stars and 4-fold rosettes in Fig. 2c by one local change per original unit mesh, showing its somewhat remote relationship to the Puerta de Vino pattern.

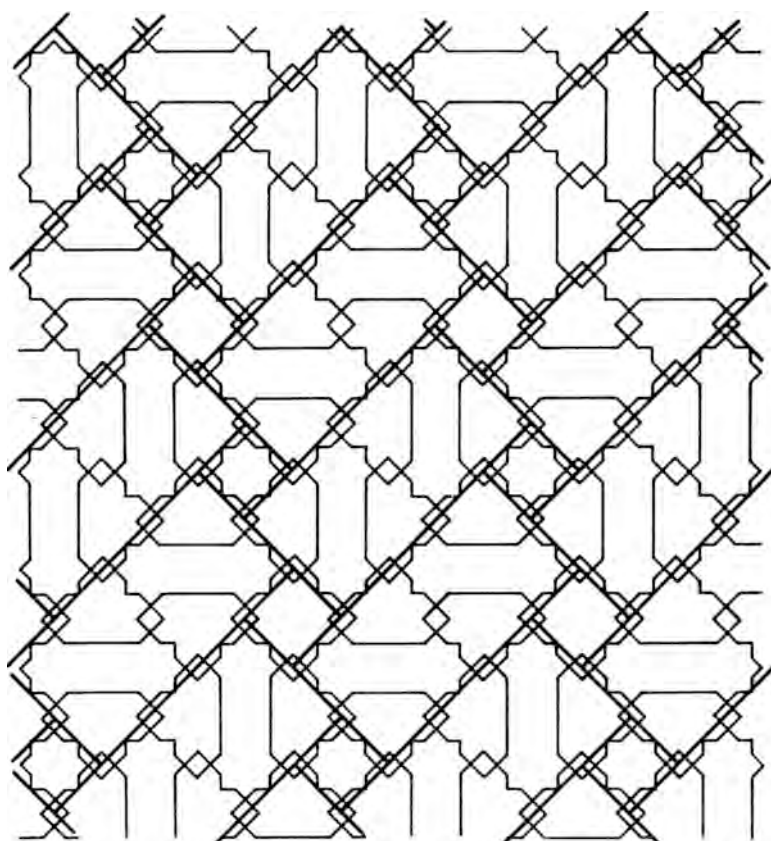


Figure 9.- The tiling scheme for the oblique stacking of  $1a$  layers (stacking thickness  $1a$ , plane group of symmetry  $p2$ , Fig. 6) based on interlayer two-fold rotation axes. Parallel, staggered tiling of rectangular and square tiles.

Figura 9.- Esquema del alicatado para el apilamiento oblicuo de laminas  $1a$  (espesor del apilamiento  $1a$ , grupo de simetría plana  $p2$ , Fig. 6) basado en ejes de rotación binarios interlaminares. Alicatado escalonado, paralelo, de azulejos rectangulares y cuadrados.

### Dating

Patio de los Leones with the pattern tracings under study was constructed by Muhammad V after his accession in 1354. According to Gallego-Burín (1993), Sala de los Reyes dates from about 1377. The eastern facade of Puerta de

Vino was adorned under the same ruler although the gate itself is much older, predating A.D. 1302.

According to Dr. P. Marinetto Sanchez (Museo del Arte Hispano-Musulmán, Granada) the tracings in Sala de los Reyes were well preserved in the upper parts of the walls, even

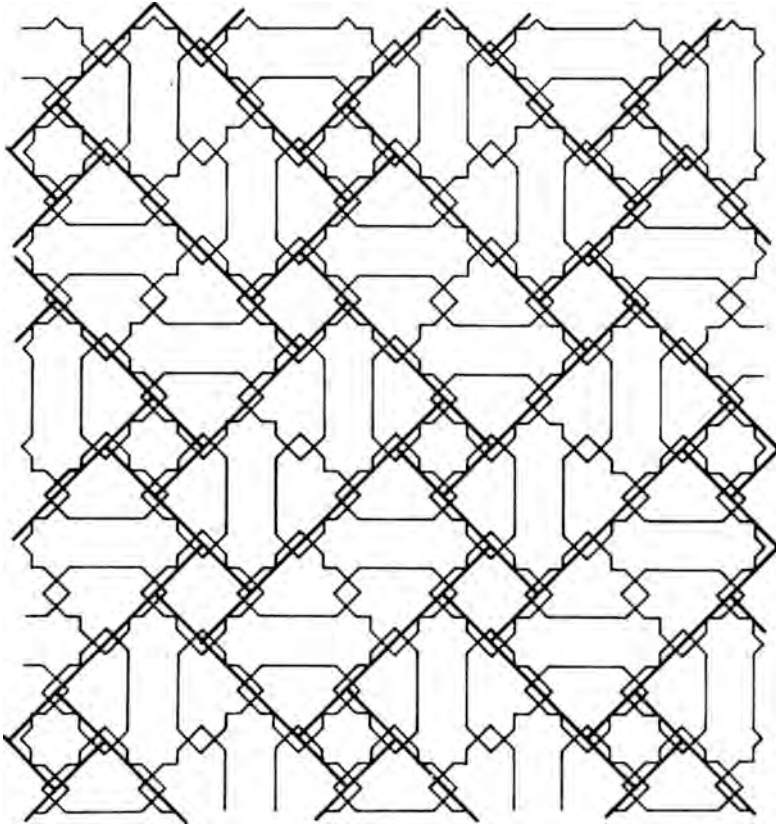


Figure 10.- The *pg* sequence of *1a* layers from Fig. 8 expressed as complex tiling of rectangular and square tiles (intergrowths of tilings from Figs 3 and 9).

Figura 10.- Secuencia *pg* de laminas *1a* de la Fig.8 expresada como alicatado complejo de azulejos rectangulares y cuadrados (interrecimientos de alicatados de la Figs. 3 y 9).

with traces of original gilding in the grooves. Thus, it appears that the otherwise usually reliable source on the ornamentation in Alhambra, Goury & Jones (1842) relied in this detail (and a number of other details) on draughtsman's approximate reconstructions of those facts that were missing from, or were insufficiently documented, in the field records.

The pattern from Alcazar de Genil is attributed to the romantic restoration of the building by the architect-conservator of Alhambra, R. Contreras in 1863 (Gomez Moreno 1892). No sure old examples of all these patterns are known so that Figs. 12 and 13 most probably represent modern creations.

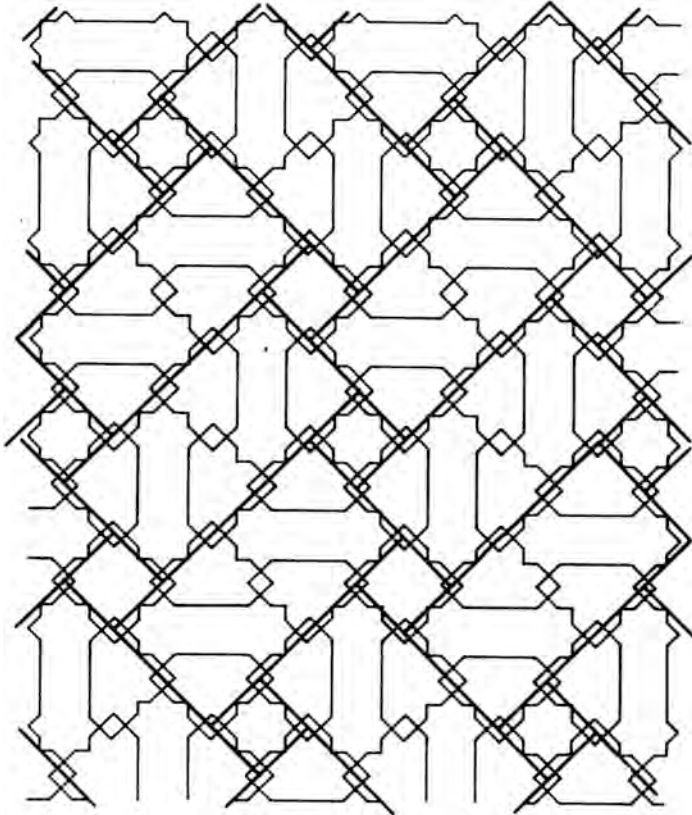


Figure 11.- The  $p2(2a)$  sequence of  $1a$  layers from Fig. 7 expressed as a complex tiling of rectangular and square tiles (intergrowths of tilings from Figs 3 and 9).

Figura 11.- Secuencia  $p2(2a)$  de láminas  $1a$  de la Fig. 7 expresada como un alicatado complejo de azulejos rectangulares y cuadrados (intercrecimiento de alicatados de las Figs. 3 y 9).

## Epilogue

On the one hand, the present study is directed at art symmetrologists to whom it intends to show that there are other fathoms to explore besides the determination (and description) of plane group symmetry. On the other it is directed

towards junior crystallographers as a step by step description of a fairly complex O-D structure, albeit still in two dimensions.

On the one hand it confirms what was observed especially for the case of pattern colouring and the resulting symmetries (Makovicky, 1986): esthetic cannons and -

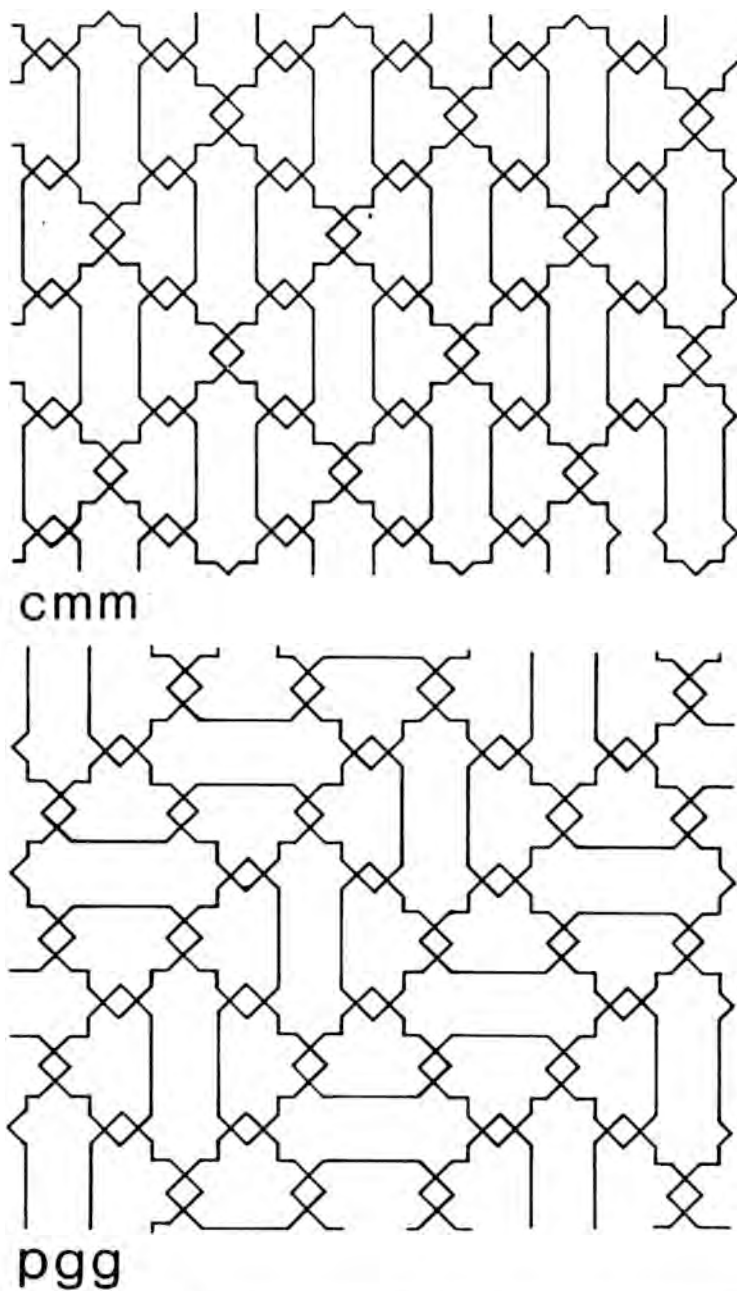


Figure 12.- Gourey and Jones' (1842) interpretation of the studied pattern in Patio de los Leones (east). The cmm and pgg variants of the pattern based on "one cartouche plus two T" square tiles.

Figura 12.- Interpretación de Gourey y Jones (1842) del motivo estudiado en el Patio de los Leones (Este). Las variantes cmm y pgg del motivo están basadas en azulejos cuadrados de «una tarjeta más dos T».

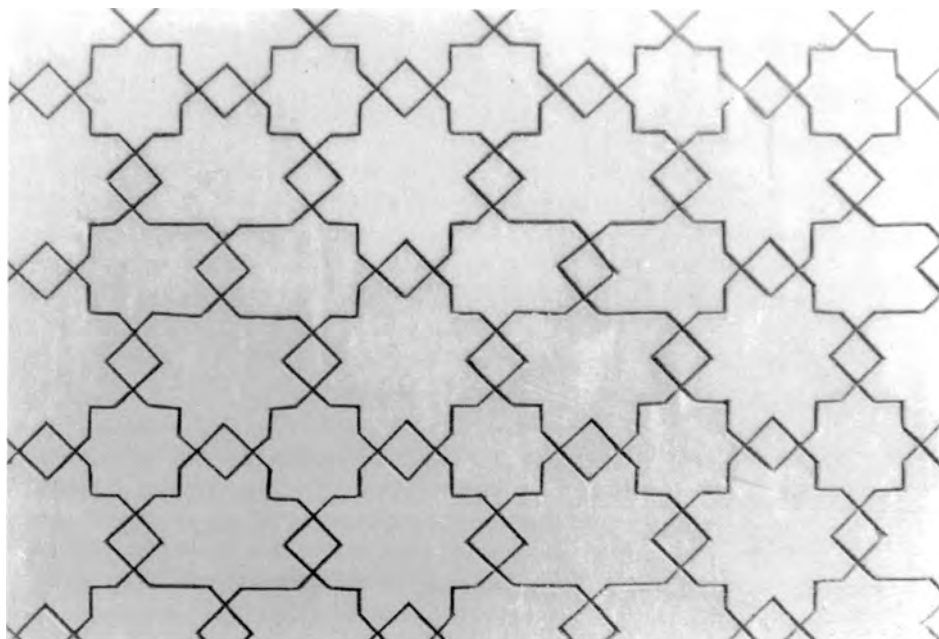


Fig. 13.- Pattern from Alcazar de Genil, plane group  $pmm$ , based on two types of composite square tiles analogous to those in Fig. 12.

Figura 13.- Motivo de Alcazar de Genil, grupo plano  $pmm$ , basado en dos tipos de azulejos cuadrados compuestos análogos a los de la Fig. 12.

perhaps - practical considerations left a number of potential and often interesting possibilities unexplored by the ancient artisans.

On the other, the pattern with its truncated square corners reminds heavily of "fluorite omission derivatives" (such as the Mn oxide braunite); with its interlayer relationships it reminds of  $b/3$  shifts in phyllosilicates, albeit its two independent types of interlayer relationships make it more complex (and similar to, for example, stibivanite, Merlino et al. (1989).

Finally, the block description reminds of the block structures of oxides of heavy transition metals (Nb, W, etc.). The dual character - the strip and the block description - of this pattern

is fascinating and invites to look for similar relationships in three-dimensional O-D structures.

#### Acknowledgements

This study was made possible by a grant to one of us (Emil Makovicky) from Ministerio de Educacion y Ciencia and by the kind permission and facilities of the Patronato de la Alhambra.

We are obliged to the University of Granada (Research Group GIMPY N° 4028 of "Junta de Andalucia") and the University of Copenhagen for their support and understanding.

### References

- Gallego Burín, A. (1993). - Granada, Guía artística e histórica de la ciudad. Edit. Comares, Granada.
- Gomez Moreno, G.M. (1892). - Guía de Granada. 1982 Edition, Univ. of Granada.
- Goury, J. & Jones, O. (1842). - Plans, elevations, sections and details of the Alhambra. London.
- Guinier, A. et al. (1984). - Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography Ad-Hoc Committee on the Nomenclature of disordered, modulated and polytype structures. *Acta Cryst.* A40, 399-404.
- Makovicky, E. (1986). - Symmetry of art: Coloured and generalized symmetries. *Comp. & Maths. with Appls.* 12B, 949-980.
- Makovicky, E. (1989). - Ornamental brickwork. Theoretical and applied symmetology and classification of patterns. *Computers & Mathematics with Applications*, 17, 955-999.
- Merlino, S., Orlandi, P., Perchiazzi, N., Basso, R. & Palenzona, A. (1989). - Polytypism in stibivanite. *Canadian Mineralogist*, 27, 625-632.
- Pavon Maldonado, B. (1989). - El Arte Hispanomusulman en su Decoración Geométrica. 2nd ed. Agencia Española de Cooperación Internacional, Madrid.

October 1993; May 1994.



## **Coupled fluid flow and chemical reaction: a steady state model of the dissolution of gibbsite in a column.**

### **Combinación de flujo de fluidos y reacción química en la modelización de la disolución de gibbsita en una columna: un modelo de estado estacionario.**

Josep M. SOLER (1), José L. MOGOLLON (2), Antonio C. LASAGA (3).

(1) Department of Geology and Geophysics, Yale University, P.O. Box 208109, New Haven, CT 06520-8109, USA.

(2) Instituto de Ciencias de la Tierra, Universidad Central de Venezuela, Aptdo. 3895, Caracas 1010-A, Venezuela.

(3) Department of Geology and Geophysics, Yale University, P.O. Box 208109, New Haven, CT 06520-8109, USA.

**Abstract:** A model that simulates the dissolution of gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) in a column has been developed. The model consists of solving the transport-reaction equation for steady state conditions in one dimension, with both advective and diffusive transport terms, and with a reaction term that takes into account the dependence of the dissolution rate on mineral surface area, solution saturation state and pH. The speciation of Al in solution is also considered in the equation.

The model is solved for the initial steady state, allowing the comparison with the results of gibbsite column dissolution experiments. Then, the time evolution of one particular system, up to 80 years, is calculated. The results show the very important effect of solution saturation state on the rate, causing significant non-linearities in the system.

**Key Words:** Modeling, gibbsite, dissolution, flow, reaction, kinetics, simulation, finite difference analysis, water-rock interaction.

**Resumen:** En este trabajo se ha desarrollado un modelo que simula la disolución de gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) en una columna. El modelo resuelve la ecuación de transporte y reacción en una dimensión para condiciones de estado estacionario. La ecuación contiene términos de transporte difusivo y advectivo y un término de reacción que tiene en cuenta el efecto de la superficie de mineral, estado de saturación de la solución y pH en la velocidad de reacción. La especiación de Al en la solución también se ha tenido en cuenta.

El modelo es resuelto para el estado estacionario inicial, lo que permite la comparación con los resultados de experimentos de disolución de gibbsita en columna. Posteriormente se procede al cálculo de la evolución temporal de uno de los sistemas para una duración simulada de 80 años. Los resultados muestran el importante efecto del estado de saturación de la solución sobre la velocidad de disolución, causando una evolución no lineal del sistema.

**Palabras clave:** Modelización, gibbsita, disolución, flujo, reacción, cinética, simulación, método diferencia finita, interacción agua-roca.

## Introduction

The chemical interaction between rocks and solutions is a topic that has focused a great deal of research in recent years because of all its implications and applications (toxic and radioactive wastes, weathering and diagenesis, metamorphism, formation of ore deposits). The study of dissolution and precipitation rates of minerals and the effects of parameters such as temperature and pH on these reactions has been going on for quite a long time, but a very important advance in the knowledge of the kinetics of mineral precipitation and dissolution has been achieved in the last years thanks to the study of the effect of the saturation state of the solutions with respect to minerals on the rates (Rimstidt & Barnes, 1980; Dove & Crerar, 1990; Nagy et al., 1991; Nagy & Lasaga, 1992; Burch et al., 1993). This has also proved to be a key factor in correctly understanding the effects of other parameters, such as pH or the presence of certain species in solution (catalysts/inhibitors). The coupling of solute transport and chemical reaction in computational models that take these reaction rates into account has provided a very powerful tool to investigate how these processes proceed and how they are affected by different physical and chemical conditions (Lichtner, 1988; Steefel & Van Cappellen, 1990; Steefel & Lasaga, 1990; Steefel & Lasaga, 1992; Lasaga & Rye, 1993). These models are only intended to be simplifications of complex natural systems, but they allow the calculation of the long-term time evolutions and provide a new reference frame in the study of water-rock interactions.

In this paper, a one-dimensional model that simulates the dissolution of gibbsite in a column is presented. This model solves the transport-reaction equation for steady state conditions, with both advective and diffusive transport terms, and with a reaction term that takes into account the dependence of the dissolution rate on the available mineral surface area, solution saturation state (expressed in terms of the Gibbs

Free Energy of the reaction  $-\Delta G_r$ ) and pH. Model calculations are compared to the results of gibbsite dissolution experiments and the validity of the model is evaluated. The long term evolution of the system is also discussed.

## Model Scheme

In order to simulate the dissolution of gibbsite in a column, a mathematical model, based on the coupling of fluid flow and reaction, has been developed. The model solves the transport-reaction equation in one dimension for steady state conditions, which can be written as

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \phi D \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\phi v c_i) + \phi \text{Rate}_i = 0 \quad (1)$$

where  $c_i$  is the concentration of species  $i$  in solution (moles/m<sup>3</sup> fluid),  $x$  is distance (m),  $D$  is the combined molecular diffusion/hydrodynamic dispersion coefficient (m<sup>2</sup>/sec),  $\phi$  is porosity,  $v$  is the pore velocity (m/sec) and  $\text{Rate}_i$  is the net rate of release of species  $i$  into solution (moles/m<sup>3</sup> fluid/sec).  $D$  is given by

$$D = D_m + D_h \quad (2)$$

where  $D_m$  is the molecular diffusion coefficient (considered here to be constant) and  $D_h$  is the hydrodynamic dispersion coefficient, defined as

$$D_h = \alpha v \quad (3)$$

where  $\alpha$  is the dispersivity of the porous medium (m).

The mineral dissolution rate, expressed in terms of the change in concentration of species  $i$  in solution, at constant temperature, can be written as

$$\text{Rate}_i = \frac{A_g}{V} v_{i0} k_{\text{diss}} (a_{\text{H}^+})^{n_0} f(\Delta G_r) \quad (4)$$

(Lasaga, 1984)

where  $A_0$  is the surface area of mineral per unit

volume of rock ( $m^2/m^3$  rock),  $V$  is the volume of solution per unit volume of rock, which is equal to porosity if the medium is saturated with fluid,  $v_{i0}$  is the stoichiometric content of species  $i$  in mineral  $\theta$ , and  $k_{diss}$  is the mineral dissolution rate constant (moles/ $m^2$ /sec).  $a_{H^+}$  is the activity of  $H^+$ , and the term  $(a_{H^+})^{nH}$  expresses the pH dependence of the dissolution rate. Finally, the  $f(\Delta G_r)$  term expresses the very important effect of the solution saturation state on the dissolution rate.  $\Delta G_r$  is the Gibbs Free Energy of the reaction (Kcal/mole) and is given by

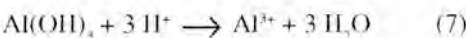
$$\Delta G_r = R T \ln \Omega \quad (5)$$

where  $R$  is the gas constant,  $T$  is temperature (K) and  $\Omega$  is the solution saturation state, given by

$$\Omega = IAP/K_{eq} \quad (6)$$

with  $IAP$  being the Ionic Activity Product and  $K_{eq}$  the equilibrium constant for the mineral dissolution reaction. All the thermodynamics of mineral dissolution are expressed by the requirement that  $f(\Delta G_r=0) = 0$ , i.e., that the dissolution rate under equilibrium conditions be equal to zero. Other than that, the reaction rate is kinetically controlled.

The  $\Delta G_r$  dependencies have been proved to be highly non-linear (Nagy et al., 1991; Nagy & Lasaga, 1992; Burch et al., 1993), with a constant value for the rate under far from equilibrium conditions (giving what is known as dissolution plateau) and a very sharp change towards lower dissolution rates starting at some point closer to equilibrium. In the case of gibbsite, if the reaction is written as



$\Delta G_r$  will be given by

$$\Delta G_r = R T \ln \frac{a_{Al^{3+}}/(a_{H^+})^3}{K_{eq}} \quad (8)$$

assuming the activity of water to be unity. As a consequence, the reaction rate will be a function of both  $Al^{3+}$  and  $H^+$ . The  $\Delta G_r$  dependence of gibbsite dissolution has been determined by Nagy & Lasaga (1992) for 80 °C and pH 3, and it is given by

$$f(\Delta G_r) = 1 - \exp \left[ -8.12 \left| \frac{\Delta G_r}{RT} \right|^{3.01} \right] \quad (9)$$

The dependence of the rate on  $\Delta G_r$  can be seen in figure 1. For  $\Delta G_r$  values between 0 and -0.2 Kcal/mole, the dissolution rate data increase almost linearly with increasing  $\Delta G_r$ ; when  $\Delta G_r$  is in the range between -0.2 and -0.5 Kcal/mole, the rate changes dramatically and in a non-linear way with  $\Delta G_r$ ; finally, for  $\Delta G_r$  less than -0.5 Kcal/mole, the dissolution rate remains constant at its maximum value.

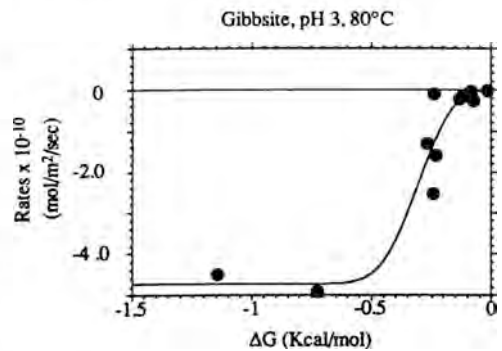
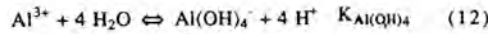
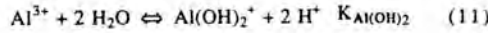
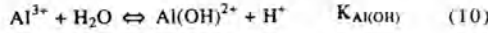


Fig. 1: Dissolution rate of pure gibbsite vs. the Gibbs Free Energy of reaction at 80 °C and pH 3, after Nagy & Lasaga (1992).

Fig.1: Velocidad de disolución de gibbsita pura vs. Energía Libre de Gibbs de la reacción, a 80 °C y pH 3. Tomado de Nagy & Lasaga (1992).

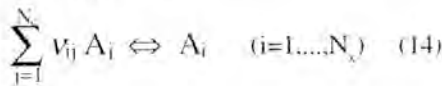
In the model, the dissolution of gibbsite (reaction 7) is combined with the speciation of aluminum in solution and the dissociation of water, which are expressed by the following

chemical equilibria and equilibrium constants:



The total number of species in solution ( $N_{\text{tot}}$ ) can be distributed between  $N_p$  primary species and  $N_s$  secondary species. The number of primary species ( $N_p$ ), which is the number of independent chemical components in the system, will be given by the total number of species ( $N_{\text{tot}}$ ) minus the number of independent chemical equilibria relating them. Seven species in solution ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) and four independent chemical equilibria are considered in this particular case, which makes the number of primary species be equal to three.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{H}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$  are chosen as primary species, since they are the ones present in the gibbsite dissolution reaction (reaction 7).

Following the approach previously described by Reed (1982), Lichtner (1985), Kirkner & Reeves (1988) and Steefel (1992), the different equilibrium relationships can be written as the production of one mole of secondary species:



where  $A_j$  and  $A_i$  are the chemical formulas of the primary and secondary species respectively, and  $\nu_{ij}$  is the number of moles of primary species  $j$  in one mole of secondary species  $i$ . Having done this, the total concentrations of primary species ( $U_j$ ) can be defined as

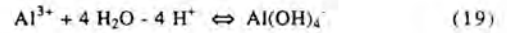
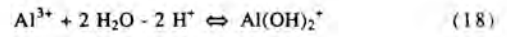
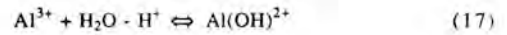
$$U_j = c_j + \sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ij} X_i \quad (15)$$

where  $c_j$  and  $X_i$  are the concentrations of primary and secondary species respectively, and the transport-reaction equation will only have to be solved for primary species, in the form

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \phi D \frac{\partial U_j}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} (\phi v U_j) + \phi \text{Rate}_j = 0 \quad (16)$$

where the rate term only includes the irreversible reactions (the dissolution of gibbsite in this case).

Therefore, the chemical equilibria are first written as production of one mole of secondary species:



Second, total concentrations of primary species are defined as

$$U_{\text{Al}^{3+}} = c_{\text{Al}^{3+}} + c_{\text{Al}(\text{OH})^{2+}} + c_{\text{Al}(\text{OH})_2^+} + c_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} \quad (21)$$

$$U_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} - c_{\text{Al}(\text{OH})^{2+}} - 2c_{\text{Al}(\text{OH})_2^+} - 4c_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} - c_{\text{OH}^-} \quad (22)$$

or, using the law of mass action for each equilibrium

$$U_{\text{Al}^{3+}} = c_{\text{Al}^{3+}} + \frac{K_{\text{Al}(\text{OH})} a_{\text{Al}^{3+}}}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Al}(\text{OH})^{2+}}} + \frac{K_{\text{Al}(\text{OH})_2} a_{\text{Al}^{3+}}}{(a_{\text{H}^+})^2 \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_2^+}} + \frac{K_{\text{Al}(\text{OH})_4} a_{\text{Al}^{3+}}}{(a_{\text{H}^+})^4 \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}} \quad (23)$$

$$U_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} - \frac{K_{\text{Al}(\text{OH})} a_{\text{Al}^{3+}}}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Al}(\text{OH})^{2+}}} - 2 \frac{K_{\text{Al}(\text{OH})_2} a_{\text{Al}^{3+}}}{(a_{\text{H}^+})^2 \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_2^+}} - 4 \frac{K_{\text{Al}(\text{OH})_4} a_{\text{Al}^{3+}}}{(a_{\text{H}^+})^4 \gamma_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}} - \frac{K_w}{a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-}} \quad (24)$$

where the  $a_i$  and  $\gamma_i$  terms are the activity and activity coefficients of species  $i$ , respectively. Finally, the transport-reaction differential equation for steady state in one dimension (eqn. 16) has to be solved for both  $U_{Al^{3+}}$  and  $U_{H^+}$ . This system of two second-order non-linear ordinary differential equations is solved using a finite difference scheme with appropriate boundary conditions. One boundary condition is given by the composition of the solution entering the column, and the other one is established by a no change in concentration condition across the end of the column (no flux condition). If the finite difference one-dimensional grid consists of  $n+1$  points, a system of  $2n$  non-linear equations with  $2n$  unknowns ( $U_{Al^{3+}}$  and  $U_{H^+}$ ) will be obtained. The equations are solved using a Newton-Raphson solution scheme. The activity coefficients (Debye-Hückel) and speciation are calculated separately for each grid point at each iteration of the Newton-Raphson calculation.

Having solved the equations, the initial steady state concentration profiles for the system are obtained, and they can be compared with the results of the gibsbsite column dissolution experiments. In order to proceed with the time evolution of the system, the quasi-stationary state approximation is used (Lichtner, 1988). Using this approach, the time evolution of the system is represented by a sequence of steady states. The implicit assumption is that the mineral content, surface area and porosity change slowly compared to the time required to reach steady state.

After the initial steady state has been obtained, the new mineral grain sizes, porosities, pore velocities and  $D$  coefficients at each grid point are calculated. Assuming the mineral grains to be spherical in shape, the change in radius can be calculated from the following expression:

$$r_{t+\Delta t} = (r_t^3 - r_t^2 k_{diss} f(\Delta G_t) \Delta t / 3 \bar{V})^{1/3} \quad (25)$$

where  $\Delta t$  is the time increment (sec),  $r_t$  is the

grain radius (m) at time  $t$ ,  $r_{t+\Delta t}$  is the radius at time  $t+\Delta t$  and  $\bar{V}$  is the gibsbsite molar volume ( $m^3/mole$ ). The new porosity will be given by

$$\phi = 1 - \frac{4}{3} \pi r^3 N \quad (26)$$

where  $N$  is the number of grains per unit volume of rock (grains/ $m^3$  rock). Compaction has not been considered in the calculation. The new pore velocity will be calculated from

$$v = \frac{v_D}{\phi} \quad (27)$$

where  $v_D$  is the Darcy velocity ( $m^3$  fluid/ $m^2$  rock/sec), which remains constant during the course of one experiment. The new  $D$  coefficient will be obtained from equations 2 and 3. A new calculation, corresponding to a new  $\Delta t$  time step, will now be initiated, and this cycle can be continued until the specified simulation time is reached. The  $\Delta t$  value used in the simulation has to be checked for convergence, i.e., the value has to be small enough so the results are independent of  $\Delta t$ .

It should be emphasized that the time evolution of the geometrical characteristics of the system has been treated in a very simple way; the particles have been assumed to be spherical in shape, with no contact area among different grains. This way, as mineral dissolution proceeds, the grains maintain their spherical geometry and their whole surface area is in contact with the flowing solution. Besides, since this is a one-dimensional simulation, more complex three-dimensional processes, such as the formation of dissolution channels due to heterogeneities in the flow, have not been taken into account. These factors should not be critical for the initial steady state calculations, since the porous medium is initially homogeneous and the amount of mineral dissolved is very small, but they could have important effects in the long term evolution of the system.

### Model Parameters

The model parameters have been chosen in

order to simulate the gibbsite column dissolution experiments by Mogollón et al. (1993). In these experiments, gibbsitic ore from the "Los Pijiguaos" bauxitic deposit in Venezuela, with a grain size of less than 350  $\mu\text{m}$  and a specific surface area of 9.9  $\text{m}^2/\text{g}$ , was packed in columns 3.65 and 7.5 cm in length and 0.9 cm in diameter. Solutions, with initial Al concentrations of less than 1  $\mu\text{M}$ , were made to flow through them under a constant flow rate and full fluid saturation conditions. The columns were immersed in a water bath held at a constant temperature of 25 °C. Different experiments with different input pH and flow rates were conducted, and the output solutions were regularly analyzed for Al and pH until steady state was reached, i.e., until the Al concentration and pH were constant at the column outlet.

The values for the equilibrium constant of the gibbsite dissolution reaction (reaction 7) and the  $k_{\text{diss}}$  and  $n_0$  terms in equation 4 have been taken from the experimental work by Mogollón et al. (1993):

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= 10^{7.83} \\ k_{\text{diss}} &= 8.8 \times 10^{-12} \text{ moles/m}^2/\text{sec} \\ n_0 &= 0.29 \end{aligned}$$

The  $f(\Delta G_r)$  term in equation 4 has been taken from Nagy & Lasaga (1992) (eqn. 9). This function was determined at 80 °C and pH 3. No pH or temperature effects on this function have been considered.

The equilibrium constants governing the speciation of Al and the dissociation of water have been taken from Hem & Roberson (1990):

$$\begin{aligned} K_{\text{Al(OH)}} &= 10^{-5.0} \\ K_{\text{Al(OH)}_2} &= 10^{-10.1} \\ K_{\text{Al(OH)}_4} &= 10^{-22.7} \\ K_w &= 10^{-14.0} \end{aligned}$$

The molecular diffusion coefficient ( $D_m$ ) has been set to a standard value of  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  for

diffusion in water at 25 °C.  $D_m$  for porous media would be smaller than that. A dispersivity value of 0.03 cm has been used, based on the data of Savage et al. (1992) for ground granite of 250  $\mu\text{m}$  mean grain size and the range of fluid flow velocities in the experiments ( $v_D = 61 - 1050 \text{ m/yr}$ ).

The initial grain radius, assuming a spherical shape, has been calculated to be  $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}$ , from

$$r = \frac{3}{A_s \rho} \quad (28)$$

where  $A_s$  is the mineral specific surface area ( $A_s = 9.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and  $\rho$  is the density of the material ( $\rho = 2.71 \times 10^6 \text{ g/m}^3$ , from Mogollón et al., 1993). The number of grains per unit volume of rock (N) is then calculated to match the porosity, according to

$$N = (1 - \phi) \frac{3}{4\pi r^3} \quad (\text{grains/m}^3 \text{ rock}) \quad (29)$$

The length of the column in the model simulations was set to 10 cm, with a grid spacing of 0.1 cm, and  $\Delta t$  was set to 1 yr. These values gave good calculation convergence.

## Results and discussion

The model calculations for the initial steady state and the experimental results are in very good agreement over the entire range of experimental conditions (input pH: 3.22-4.49;  $v_D$ : 61-1050 m/yr; initial  $\phi$ : 0.37-0.42). This is shown in figure 2. Moreover, all the experiments reached steady state within the first 48 hours, which makes the quasi-stationary state approximation valid (48 hours is a very short time compared to the time needed to significantly alter the system).

With this basis, one of the experiments was selected to do a long term simulation. The parameters that characterize this experiment are:

input pH = 3.54  
 $v_D = 314$  m/yr  
 initial  $\phi = 0.39$  ( $N = 1.042 \times 10^{20}$  grains/m<sup>3</sup> rock)  
 column length = 3.65 cm

$$Pe = \frac{vL}{D} \quad (30)$$

where L is a reference length scale of 1 cm, range from 25 to 30 for the whole length of the column during the course of the entire simulation. These values, together with the geometry of the experimental design and the good agreement between experiment results and model calculations for the initial steady state, suggest that this one-dimensional model is a good approximation to the actual three-dimensional experiment. However, the geometrical considerations already discussed could have important effects on the dissolution rates, and therefore, on the evolution of the system. This should be taken into account when analyzing the following results.

Figure 3 shows the model and experimental

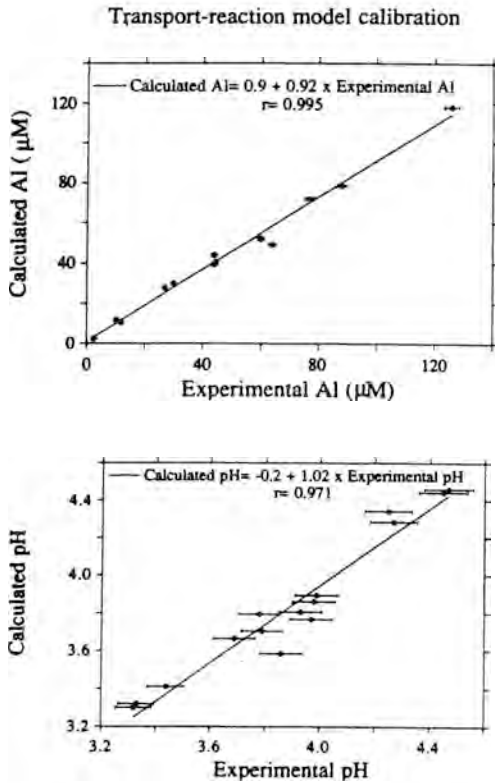


Fig. 2: Correlation between model and experimental results for (a) Al concentration and (b) pH. after Mogollón et al. (1993).

Fig. 2: Correlación entre los resultados del modelo y de los experimentos para (a) concentración de Al y (b) pH. Tomado de Mogollón et al. (1993).

With these parameters, the whole column is under flow-dominated conditions. The values of the Peclet number, defined as

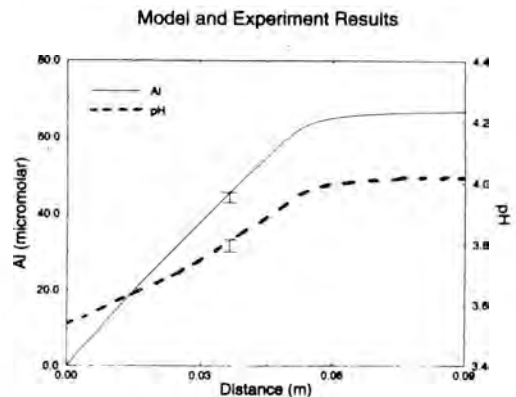


Fig. 3: Calculated Al concentration and pH profiles, together with data points corresponding to a column 3.65 cm long. Both profiles and data points correspond to the initial steady state of the system.

Fig. 3: Perfiles de concentración de Al y pH calculados según el modelo, junto con el resultado experimental de una columna de 3.65 cm de longitud. Los dos perfiles y los resultados del experimento corresponden al estado estacionario inicial.

results for Al concentration and pH. Two distinct regions can be distinguished. Up to approximately 0.05 m, the Al concentration increases almost linearly with distance, and after that point the curve flattens out and the concentration remains almost constant. The first region corresponds to far from equilibrium conditions, where  $\Delta G_r$  is sufficiently low so that it has no effect on the dissolution rate ( $f(\Delta G_r) = 1$ ). Under these conditions, only the pH has some influence on the rate. This is why the concentration profile in this region is given by a slightly concave downwards curve instead of just a straight line. As pH increases with distance, due to the consumption of  $H^+$  as gibbsite dissolves, the dissolution rate decreases proportionally to  $(a_{H^+})^{0.29}$ . At 0.05 m, the  $\Delta G_r$  effect becomes important and the dissolution rate diminishes significantly as the solution gets closer to equilibrium with respect to gibbsite. From that point on, the value of the dissolution rate becomes progressively smaller and the Al concentration approaches asymptotically the equilibrium value. It should now be mentioned that the good correlation between experimental and model results showed in figure 2 applies to both near to and far from equilibrium conditions.

Figures 4, 5, 6, 7 and 8 show the time evolution of the system up to 80 years, in terms of the Al concentration, pH,  $\Delta G_r$ , porosity and grain size, respectively. Figures 4, 5 and 6 show that for times greater than 40 years, the whole region between 0 and 0.09 m is under far from equilibrium conditions, i.e., the Al concentration and pH do not flatten out at values near equilibrium as  $\Delta G_r$  remains less than -0.5 Kcal/mole. This occurs because the gibbsite surface area has diminished as the mineral has dissolved, and so has the dissolution rate, making the solution more undersaturated with respect to gibbsite. Dissolution has also made the porosity and grain size profiles not uniform. The grain size, and therefore the gibbsite surface area, increases with distance, while porosity, as expected, decreases (see figures 7 and 8). The

effect of the increase in surface area can also be seen from the Al concentration profiles (figure 4). For  $t \geq 40$  yr, the concentration profiles, which are now in the far from equilibrium region, are not concave downwards but concave upwards. This reflects an increase in the dissolution rate with distance, due to the fact that the area term in the rate has become more important than the pH effect. It is also important to note that once the whole region is under far from equilibrium conditions ( $t > 40$  yr), the shapes of the porosity and grain size profiles are approximately conserved. Prior to that moment, the profiles show an inflexion reflecting the change from far from equilibrium to close to equilibrium conditions.

Finally, it is possible to compute chemical denudation rates from the changes in porosity in

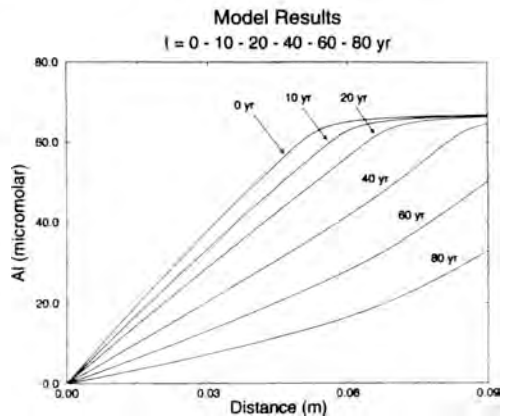


Fig. 4: Al concentration vs. distance profiles for times equal to 0, 10, 20, 40, 60 and 80 years. The profile moves to the right as time increases. For times greater than 40 years, the whole region is under far from equilibrium conditions.

Fig. 4: Gráfico de concentración de Al vs. distancia para tiempos iguales a 0, 10, 20, 40, 60 y 80 años. La curva se desplaza hacia la derecha con el transcurso del tiempo. El perfil completo está en condiciones lejos de equilibrio para tiempos mayores de 40 años.



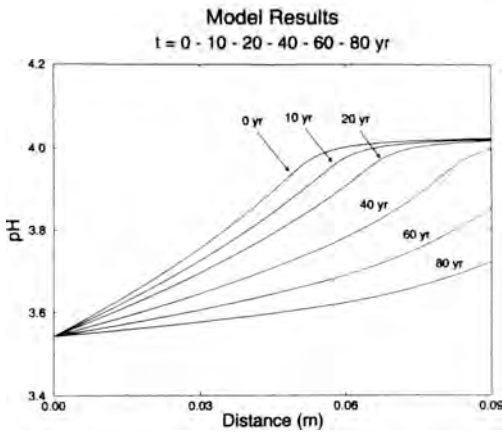


Fig. 5: pH vs. distance profiles for times equal to 0, 10, 20, 40, 60 and 80 years. The profile moves to the right as time increases. For times greater than 40 years, the whole region is under far from equilibrium conditions.

Fig. 5: Gráfico de pH vs. distancia para tiempos iguales a 0, 10, 20, 40, 60 y 80 años. La curva se desplaza hacia la derecha con el transcurso del tiempo. El perfil completo está en condiciones lejos de equilibrio para tiempos mayores de 40 años.

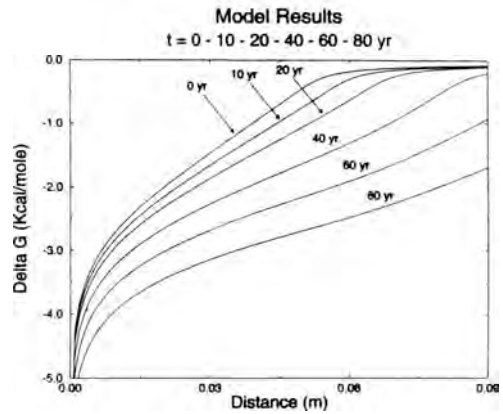


Fig. 6:  $\Delta G_r$  vs. distance profiles for times equal to 0, 10, 20, 40, 60 and 80 years. The profile moves to the right as time increases. For times greater than 40 years, the whole region is under far from equilibrium conditions.

Fig. 6: Gráfico de  $\Delta G_r$  vs. distancia para tiempos iguales a 0, 10, 20, 40, 60 y 80 años. La curva se desplaza hacia la derecha con el transcurso del tiempo. El perfil completo está en condiciones lejos de equilibrio para tiempos mayores de 40 años.

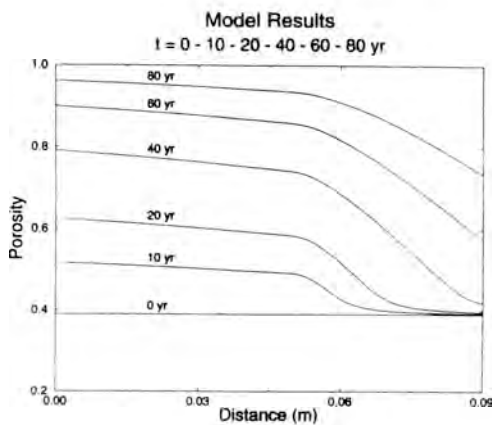


Fig. 7: Porosity vs. distance profiles for times equal to 0, 10, 20, 40, 60 and 80 years.

Fig. 7: Gráfico de porosidad vs. distancia para tiempos iguales a 0, 10, 20, 40, 60 y 80 años.

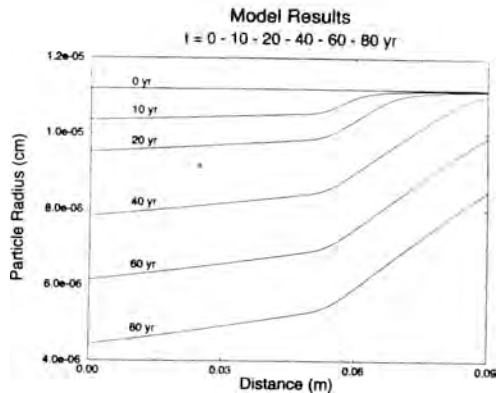


Fig. 8: Particle radius vs. distance profiles for times equal to 0, 10, 20, 40, 60 and 80 years. The grains are considered to have a spherical shape.

Fig. 8: Gráfico de radio de partícula vs. distancia para tiempos iguales a 0, 10, 20, 40, 60 y 80 años. Se ha asumido en el modelo que los granos tienen forma esférica.

the columns. Taking only into account the upper 5 cm of the profile, which have been under far from equilibrium conditions during the whole simulation and where porosity decreases in almost a linear way with distance at every specified time (figure 7), an average value for the porosity at every time ( $\phi_{avg}$ ) can be considered. If we assume a unit cross-sectional area (1 cm<sup>2</sup>) for the column, a chemical denudation rate can be calculated from

$$R_{cd} = \frac{(\phi_{avg} - \phi_{in})z}{t} \quad (\text{cm/yr}) \quad (31)$$

where  $\phi_{in}$  is the initial porosity,  $z$  is the considered length of the column ( $z = 5$  cm) and  $t$  is the elapsed time (yr). The values of  $R_{cd}$  for times equal to 10, 40 and 80 yr are 0.055, 0.048 and 0.035 cm/yr respectively. Again, the decrease of  $R_{cd}$  with time reflects the decrease in the dissolution rate far from equilibrium due to the loss of surface area.

## Conclusions

The model presented in the paper for the dissolution of gibbsite in one dimension, which is based on the coupling of fluid flow and reaction, has proved to be effective in simulating the dissolution of a gibbsitic ore in a column. The model solves the transport-reaction equation for steady state, with both advective and diffusive transport terms, and with a reaction term that incorporates the effects of solution saturation state and pH. The speciation of Al in solution is also incorporated into the model. The non-linear reaction rate represents a very important factor in the calculations. No a priori assumption of equilibrium for the reaction has to be done, and the long term evolution of the system is completely dependent on the kinetics of the dissolution process. The non-linearity of the rate is physically reflected by the grain size and porosity distributions in the profiles. These important effects apply not only to simple laboratory systems, but also to complex natural ones, and they have to be taken into account in

any attempt to model the evolution of the systems.

## Acknowledgments

The work presented in this paper has been financially supported by the NSF grants EAR-9017976 and EAR-9219770 and the DOE grant DE-FGO2-90-ER14153. The authors would also like to acknowledge the comments by two anonymous reviewers, which helped to significantly improve the original manuscript.

## List of Symbols

- $A_i$  chemical formula of secondary species  
fórmula química de especie secundaria
- $A_j$  chemical formula of primary species  
fórmula química de especie primaria
- $A_s$  mineral specific surface area  
área superficial específica de mineral
- $A_\theta$  area of mineral per volume of rock  
superficie de mineral por vol. de roca
- $a_i$  activity of species  $i$   
actividad de especie  $i$
- $c_i$  concentration of species  $i$   
concentración de especie  $i$
- $c_j$  concentration of primary species  
concentración de especie primaria
- $D$  combined molec. diff./hydr. disp. coeff.  
coef. combinado de dif. molec./disp. hid.
- $D_h$  hydrodynamic dispersion coefficient  
coeficiente de dispersión hidrodinámica
- $D_m$  molecular diffusion coefficient  
coeficiente de difusión molecular
- $f(\Delta G_r)$  function of  $\Delta G_r$   
función de  $\Delta G_r$
- IAP ionic activity product  
producto de actividad iónica
- $K_{Al(OH)}$   $Al(OH)_2^+$  equilibrium constant  
constante de equil. para  $Al(OH)_2^+$
- $K_{Al(OH)_2}$   $Al(OH)_2^+$  equilibrium constant  
constante de equil. para  $Al(OH)_2^+$
- $K_{Al(OH)_4}$   $Al(OH)_4^-$  equilibrium constant  
constante de equil. para  $Al(OH)_4^-$
- $K_{eq}$  equil. constant for gibbs. dissolution  
const. de equil. para disol. de gibb.

$K_w$	H <sub>2</sub> O equilibrium constant constante de equilibrio para H <sub>2</sub> O	$\alpha$	dispersivity dispersividad
$k_{diss}$	dissolution rate constant constante de disolución	$\gamma_i$	activity coefficient of species i coeficiente de actividad de especie i
L	reference length of 1 cm longitud de referencia igual a 1 cm	$\Delta G_r$	Gibbs Free Energy of the reaction Energía Libre de Gibbs de la reacción
N	number of grains per volume of rock número de granos por volumen de roca	$v_{i\theta}$	stoich. content of i in mineral $\theta$ contenido estequiom. de i en mineral $\theta$
$N_c$	number of primary species número de especies primarias	$v_{ij}$	moles of primary spec. j in 1 mole of i moles de esp. primaria j en 1 mol de i
$N_{tot}$	total number of species in solution número total de especies en solución	$\rho$	density of the gibbsitic ore densidad del material gibbsítico
$N_x$	number of secondary species número de especies secundarias	$\phi$	porosity porosidad
$n_\theta$	exponent for pH catalytic effect exponente para efecto catalítico de pH	$\phi_{avg}$	average porosity porosidad promedio
Pe	Peclet number número de Peclet	$\phi_{in}$	initial porosity porosidad inicial
R	gas constant constante de los gases	$\Omega$	solution saturation state estado de saturación de la solución
$R_{cd}$	chemical denudation rate velocidad de denudación química		
Rate <sub>i</sub>	dissolution rate for species i vel. de disolución para especie i		
Rate <sub>j</sub>	dissolution rate for primary species vel. de disol. para especie primaria		
$r_t, r_{t+\Delta t}$	particle radius at times t and t+ $\Delta t$ radio de partícula a tiempo t y t+ $\Delta t$		
T	temperature temperatura		
t, $\Delta t$	time, time increment tiempo, incremento de tiempo		
$U_j$	total concentration of primary species concentración total de especie primaria		
V	volume of solution per volume of rock volumen de solución por vol. de roca		
$\bar{V}$	gibbsite molar volume volumen molar de gibbsita		
v	pore velocity velocidad de flujo		
$v_D$	Darcy velocity velocidad Darcy		
$X_i$	concentration of secondary species concentración de especie secundaria		
x	distance distancia		
z	column length of 5 cm longitud de columna de 5 cm		

## References

- Burch, T.E., Nagy, K.L., Lasaga, A.C. (1993): Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80 °C and pH 8.8. *Chem. Geol.* 105, 137-162.
- Dove, P.M. & Crerar, D.A. (1990): Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 955-969.
- Hem, J.D. & Roberson, C.E. (1990): Aluminum hydrolysis reactions and products in mildly acidic aqueous systems, in «Chemical Modeling of Aqueous Systems II», D.C. Melchior and R.L. Bassett, ed. ACS Symposium Series 416, 429-446.
- Kirchner, D.J. & Reeves, H. (1988): Multicomponent mass transport with homogeneous and heterogeneous chemical reactions: effect of the chemistry on the choice of numerical algorithm. 1. Theory. *Water Resources Research* 24, 1719-1729.
- Lasaga, A.C. (1984): Chemical kinetics of water-rock interactions. *Jour. Geophys. Res.* 89, 4009-4025.

- \_\_\_\_\_ & Rye, D.M. (1993): Fluid flow and chemical reaction kinetics in metamorphic systems. *Am. Jour. Sci.* 293, 361-404.
- Lichtner, P.C. (1985): Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 779-800.
- \_\_\_\_\_ (1988): The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 143-165.
- Mogollón, J.L., Ganor, J., Soler, J.M., Lasaga, A.C. (1993): Column experiments and the complex dissolution rate law of gibbsite. *Am. Jour. Sci.* (submitted).
- Nagy, K.L., Blum, A.E., Lasaga, A.C. (1991): Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80 °C and pH 3: the dependence on solution saturation state. *Am. Jour. Sci.* 291, 649-686.
- \_\_\_\_\_ & Lasaga, A.C. (1992): Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80 °C and pH 3: the dependence on solution saturation state. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3093-3111.
- Reed, M.H. (1982): Calculation of multi-component chemical equilibria and reaction process in systems involving minerals, gases and aqueous phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 513-528.
- Rimstidt, J.D. & Barnes, H.L. (1980): The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1683-1700.
- Savage, D., Bateman, K., Richards, A.G. (1992): Granite-water interactions in a flow-through experimental system with applications to the Hot Dry Rock geothermal system at Rosemanowes, Cornwall, U.K. *Appl. Geochem.* 7, 223-241.
- Steefel, C.I. (1992): Coupled fluid flow and chemical reaction: model development and application to water-rock interaction. Ph.D. thesis, Yale University, New Haven, Connecticut, 234 p.
- \_\_\_\_\_ & Lasaga, A.C. (1990): Permeability change due to coupled flow and reaction, in «Chemical Modeling of Aqueous Systems II», D.C. Melchior and R.L. Bassett, ed. ACS Symposium Series 416, 212-225.
- \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_ (1992): Putting transport into water-rock interaction models. *Geology* 20, 680-684.
- \_\_\_\_\_ & Van Cappellen, P. (1990): A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: the role of nucleation, precursors and Ostwald Ripening. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2657-2677.

Octubre 1993; Junio 1994

## Reglas de selección entre mecanismos de transición polimórfica en soluciones de sustancias enantiotrópicas.

Manuel MERLO, Alberto SANTOS, Luis GAGO DUPORT

Dept. Estructura y Propiedades de los Materiales. Universidad de Cádiz. Apdo 40. 11510 Puerto Real (Cádiz).

**Abstract:** The phase transition mechanisms taking place between two polymorphic modifications which are coexisting inside a solution, were monitored experimentally by XRD and optical microscopy. An analytical model is further developed to characterize the relative stability for both the metastable and stable phases. The selection between two possible kinetical pathways is found to be dependent of the distance to the critical point and of the solubility differences. Finally, the conditions for spinodal-like patterns formation, observed at the transition temperature, are described by using the Coupled Map Lattice formalism.

**Key words:** Polymorphism, nucleation, ammonium nitrate.

**Resumen:** Los mecanismos de transición de fase en condiciones de coexistencia de dos modificaciones polimórficas, cristalizadas a partir de soluciones, son estudiados experimentalmente mediante DRX y microscopía óptica. Las relaciones de estabilidad termodinámica entre ambas fases y la posibilidad de selección entre distintos mecanismos de evolución dinámica son caracterizadas en función de la distancia a la temperatura crítica y de la diferencia de solubilidades. La inestabilidad interfacial en la temperatura crítica es descrita mediante un modelo de simulación basado en algoritmos de mapas acoplados (Coupled Map Lattice).

**Palabras clave:** Polimorfismo, metaestabilidad, nucleación, nitrato amónico.

### Introducción.

La formación inicial de fases estructuralmente metaestables es un hecho frecuente en procesos de cristalización por enfriamiento rápido de sustancias que presentan varias modificaciones polimórficas, siendo habitual la utilización de este principio, tanto en el diseño de procesos de cristalización industrial, como en la interpretación de procesos geológicos a partir del análisis de las secuencias temporales de precipitación.

Cuando este tipo de cristalización ocurre, lleva implícita la existencia de una segunda

etapa de transición de fase, mediante la cual los cristales de la forma metaestable se transforman en la modificación estable (Ostwald, 1896). Este es un proceso complejo, donde pueden actuar distintos mecanismos para una misma sustancia, siguiendo pautas cinéticas específicas de cada situación termodinámica.

En el caso particular de soluciones de sustancias enantiotrópicas o hidratadas estos mecanismos ha sido estudiados para diversos sistemas (Gago-Duport & García-Ruiz, 1986, Sirota, 1987, Merlo et al., 1992) habiéndose determinado experimentalmente que la transformación hacia la forma estable puede tener

lugar mediante la selección entre dos tipos de procesos. El primero de ellos es la transformación directa al estado sólido de la estructura metaestable, en cuyo caso el potencial es la distancia en temperaturas a la temperatura crítica. Un segundo mecanismo (Cardew & Davey, 1985) consiste en la disolución de la fase metaestable en favor de la estable, como consecuencia de la diferencia de solubilidades.

Partiendo de estos hechos, en este trabajo se analizan las relaciones de estabilidad de ambas formas estructurales, estable y metaestable, bajo condiciones de coexistencia. El estudio se ha referido a un entorno cercano a la temperatura de transición polimórfica y se ha aplicado al caso concreto de soluciones acuosas de nitrato amónico y nitrato de níquel.

La evolución dinámica de este tipo de sistemas depende de un mecanismo competitivo entre las dos fases y ha sido modelizada empleando ecuaciones de balance para la sobresaturación y el número de cristales de cada fase. A partir de ellas, la estabilidad global del sistema es analizada en el espacio de fases.

Finalmente se discuten las características morfológicas de tipo espinodal observadas en la temperatura crítica, donde ambas fases están macroscópicamente en equilibrio. A partir del formalismo de redes de mapas acoplados (CML) y suponiendo solamente heterogeneidades termodinámicas locales, se muestran los resultados de un modelo de simulación que describe la evolución morfológica observada experimentalmente.

### Estabilidad termodinámica entre polimorfos. Diagramas de solubilidad metaestable vs. temperatura.

La estabilidad relativa entre ambas formas estructurales puede ser caracterizada por medio del diagrama de fases (solubilidad versus temperatura) incluyendo la solubilidad de cada fase, en el rango de temperaturas donde su existencia es metaestable.

Un diagrama de este tipo se muestra en la

(fig. 1) para una solución de nitrato de níquel. En este caso existen tres modificaciones estructurales con dos transiciones entre fases estables a ambos lados de su temperatura crítica ( $T_{VI-IV}$ ), ( $T_{IV-II}$ ) y dando lugar a la posibilidad termodinámica de una transición metaestable (dihidrato  $\rightarrow$  hexahidrato) a la temperatura  $T_m$ . Para una composición  $C_1$  correspondiente al instante en que ocurre la cristalización de la forma metaestable, la diferencia de solubilidades entre ambas fases es ( $d=C_2-C_1$ ), siendo  $C_1$  y  $C_2$  las solubilidades respectivas de las fases VI y IV a la temperatura de cristalización  $T_1$ . La solubilidad de equilibrio para la coexistencia de ambas fases correspondiente al valor en la temperatura crítica se ha indicado como  $C_c$ .

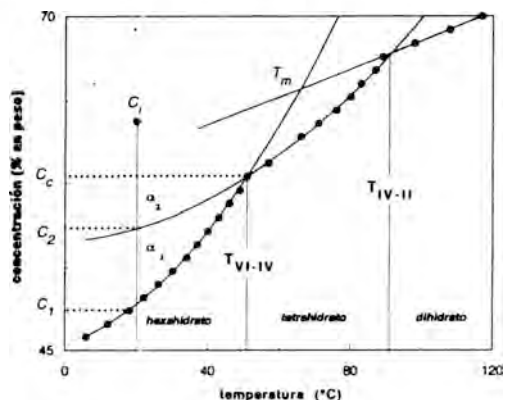


Fig. 1. Diagrama de solubilidad versus temperatura para  $Ni(NO_3)_2$  mostrando la diferencia de solubilidades entre fases estables y metaestables con la temperatura.  $T_{VI-IV}$  y  $T_{IV-II}$  representan puntos de transición entre fases estables a ambos lados de dicho valor.  $T_m$  es una transición metaestable II-VI.

Las velocidades de cristalización de la fase metastable y estable puede ser referidas a su sobresaturación respectiva:

$$L_m = K_m (\sigma_i - d) \quad (1)$$

$$L_c = K_c \sigma_i \quad (2)$$

( $L_m$ : velocidad de crecimiento/disolución para la fase metaestable;  $L_e$ : velocidad de crecimiento para la fase estable;  $d=C_2-C_1$ ;  $\sigma=C_2-C_1$  y  $K_m$ =cte. cinética (crecimiento/disolución) para la fase metaestable,  $K_e$ =cte. cinética para el crecimiento de la fase estable. El valor a partir del cual  $L_m$  es negativo ( $\sigma < d$ ) corresponde el inicio del proceso de disolución.

La posibilidad de que durante el proceso de disolución de la fase metaestable tenga lugar la transformación directamente, por medio de un cambio estructural al estado sólido, depende de la diferencia de temperatura  $|T_i - T_c|$  y puede ser caracterizada mediante una ecuación de Avrami:

$$L_i = 1 - \exp - [ |T_i - T_c|^2 / k_i ] \quad (3)$$

Aplicando relaciones trigonométricas en la fig. 1, la cinética de crecimiento/disolución para la fase metaestable de la ec. (1) puede ser expresada en función de la distancia a la temperatura crítica:

$$L_m = K_m (\sigma_i - \sigma_c + \Delta S |T_i - T_c|) \quad (4)$$

Siendo  $\sigma_c$  la sobresaturación referida a la solubilidad de la fase estable en la temperatura crítica y  $\Delta S$  una medida de la entropía asociada al cambio estructural:

$$\Delta S = d\mu_2/dT = \text{tg } \alpha_2 \quad (5)$$

( $\mu_2$ = diferencia de potencial químico de la fase metaestable para el valor de la temperatura en  $C_1$  (fig. 1) respecto a su valor en el punto crítico;  $dT$ = diferencia de temperaturas entre la temperatura crítica y la correspondiente a  $C_1$ ;  $\alpha_2$ = ángulo subtendido por la intersección en el punto crítico de la curva de solubilidad para la fase metaestable (aproximada linealmente) con la recta que define la concentración de equilibrio en dicho punto crítico.

Comparando las ecs. (3) (4) se obtiene el valor de la distancia  $|T_i - T_c|$ , a partir del cual, uno u otro mecanismo es seleccionado por el sistema como vía de evolución al equilibrio.

Esta situación ha sido representada en la fig. (2) para el caso del nitrato amónico. En la parte superior de la figura se muestra un ajuste polinómico de la curva de solubilidad en la región crítica, para las dos fases (IV y III) a partir de los datos de Nyvlt (1983). En la parte inferior se muestran los valores para la velocidad máxima de disolución (curva 1) así como la velocidad de transformación al estado sólido (curva 2), ambos en función de la temperatura. El área entre las dos curvas indica el intervalo de distancias a la temperatura crítica donde la

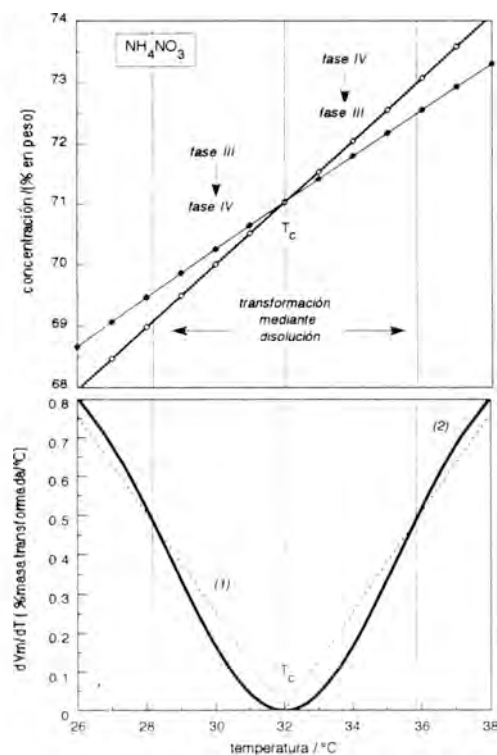


Fig. 2. (a) Curva de solubilidad para  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en un entorno de la temperatura crítica. (b) Selección entre mecanismos de transformación en función de la distancia a  $T_c$ : (1) velocidad máxima de transformación mediante disolución, (2) velocidad de transformación al estado sólido.

transformación polimórfica de la fase metaestable tiene lugar por medio de disolución. El punto de intersección muestra la temperatura en la que ambos mecanismos son igualmente probables y se corresponde con los límites máximos de histéresis citados en la literatura (Sieverts & Theberath, 1925) para la transformación al estado sólido del nitrato amónico.

## Experimental

### *Materiales y técnicas.*

Se utilizaron soluciones acuosas de nitrato de níquel y nitrato amónico, como sustancias típicas que presentan varias transiciones estructurales a baja temperatura. En el caso del nitrato de níquel la transformación por medio del solvente entre tetrahidrato (metaestable) y hexahidrato (estable) fue seguida mediante DRX. Se partió de una solución saturada a 55°C. Introducida en un portamuestras estanco de aluminio ( $v=0.74 \text{ cm}^3$ ), fue enfriada de modo natural hasta la temperatura ambiente. A partir de este momento y en condiciones isotérmicas, la evolución dinámica del sistema se determinó de forma cuantitativa mediante el análisis de la intensidad integrada de dos reflexiones, características respectivamente de cada una de las fases. En el caso del nitrato amónico se utilizó un microcalorímetro, Mettler (FP84), que permite la observación, en tiempo real, del proceso de cristalización mediante microscopía óptica con luz polarizada. A tal objeto, los portamuestras fueron de zafiro ( $v=0.01 \text{ cm}^3$ ), herméticamente cerrados.

### *Procedimiento y resultados.*

El resultado de los experimentos de difracción de rayos X para el nitrato de níquel se recoge en la (fig. 3) donde la parte (a) muestra las dos reflexiones utilizadas en la estimación de la fracción de masa transformada de cada fase en función del tiempo. En la parte (b) se han representado los valores de dicha curva norma-

lizados previamente al valor máximo y mínimo de cada reflexión. Las líneas de puntos representan las velocidades de crecimiento y disolución para el tetrahidrato y hexahidrato. El tiempo total de transformación es de un orden de magnitud (veinte veces mayor) que el determinado, durante la misma transformación al estado sólido, mediante calorimetría (Merlo et al., 1992)

Los experimentos para el nitrato amónico se realizaron en condiciones isotérmicas, para valores seleccionados de temperatura en torno a 32.1°C, que corresponde a un punto de transición bien definido entre dos fases ortorrómbicas con grupos espaciales Pmna (fase III) y Pmmn (fase IV). Se empleó el siguiente procedimiento:

Una suspensión acuosa de cristales de la fase IV fue calentada a una velocidad de 4°C/min. hasta la temperatura de 36°C donde fué mantenida el periodo de tiempo necesario para que fuese observable al microscopio la aparición de algunos cristales de la fase III (estable en esas condiciones), por transformación via estado sólido de la fase IV. A partir de ese momento se descendió la temperatura, primero hasta el valor de 33°C, donde la transformación procede lentamente, pudiendo observarse la evolución del sistema formado por una suspensión de cristales de ambas fases en el tiempo. La figura 4 (a) muestra el inicio de la disolución de la fase IV a favor del crecimiento de la fase III.

Cuando la disolución de la fase IV es prácticamente completa, la temperatura se descende hasta 30°C para visualizar el proceso en condiciones de temperatura simétricas respecto al valor de  $T_c$ . Tal como se aprecia en la fotografía de la (fig 4, (b)), el cambio de situación da lugar al crecimiento de los cristales de la fase IV, ahora estable.

Es interesante notar, como el crecimiento de la fase estable tiene lugar aún cuando su relación superficie/volumen es mayor que la correspondiente al cristal cercano de la fase III representado en la fotografía. Puesto que la estabilidad relativa entre dos cristales, en una solución es, esencialmente, un fenómeno superficial, resulta obvio que en este caso la tensión superficial



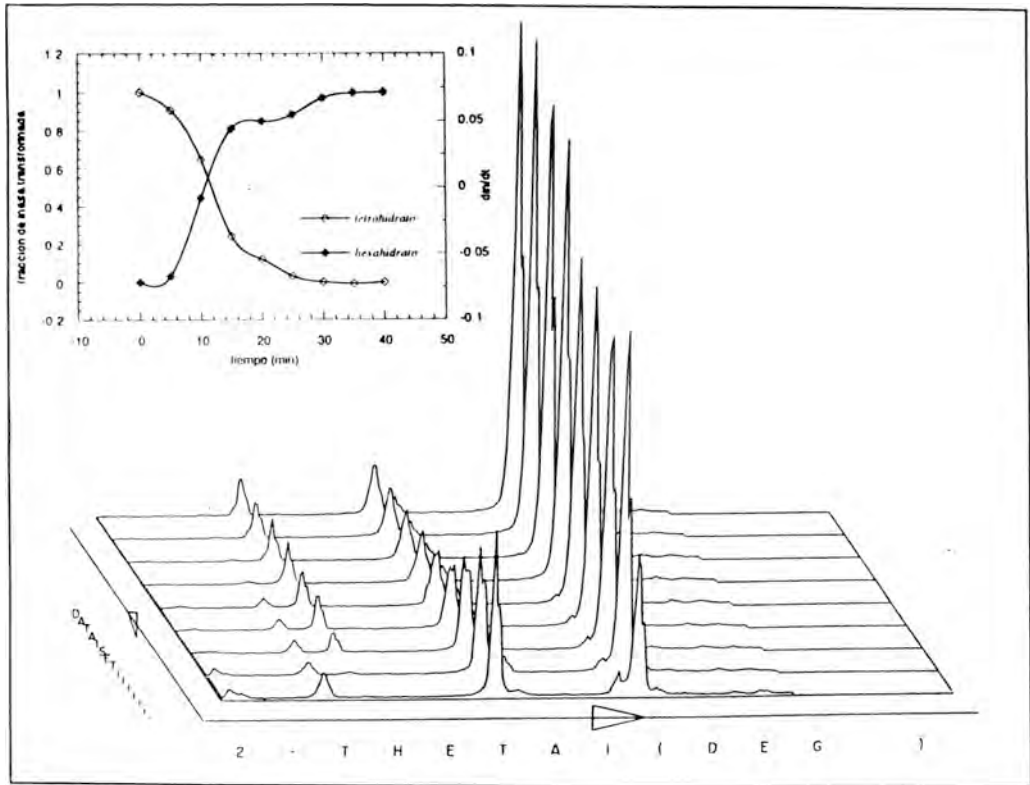


Fig. 3. Periodo de coexistencia del  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (6\text{H}_2\text{O})$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot (4\text{H}_2\text{O})$  seguido en tiempo real mediante DRX. (b) Fracción de masa transformada vs. tiempo entre ambas fases. Las líneas discontinuas indican las velocidades de crecimiento-disolución.

de la fase estable, para un valor dado de la temperatura, es mayor que la de la fase metaestable, invirtiéndose el efecto al otro lado de la temperatura crítica, y siguiendo una pauta análoga a la de su curva de solubilidad.

Una comprobación adicional de este hecho se realizó llevando el sistema a la temperatura crítica (con una desviación de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  debida al error instrumental). La evolución en el tiempo dio como resultado la formación de morfologías como la que se recoge en la (fig.4, (c)), con interfases difusas de tipo Turing (Turing, 1952), mucho más cercanas a las que

presentan sistemas con dominio de miscibilidad, durante el proceso de descomposición espinodal, que a las asociadas con los fenómenos de envejecimiento de Ostwald, donde el cristal que se disuelve adopta formas redondeadas.

Finalmente, se analizó el comportamiento del sistema en la situación termodinámica opuesta, esto es, en el valor de la distancia  $|T_c - T_i|$  a partir de la cual la transformación vía estado sólido tiene lugar como el mecanismo más viable. En la (fig.4, (d)) se ha representado esta situación para  $T = 24^\circ\text{C}$ .

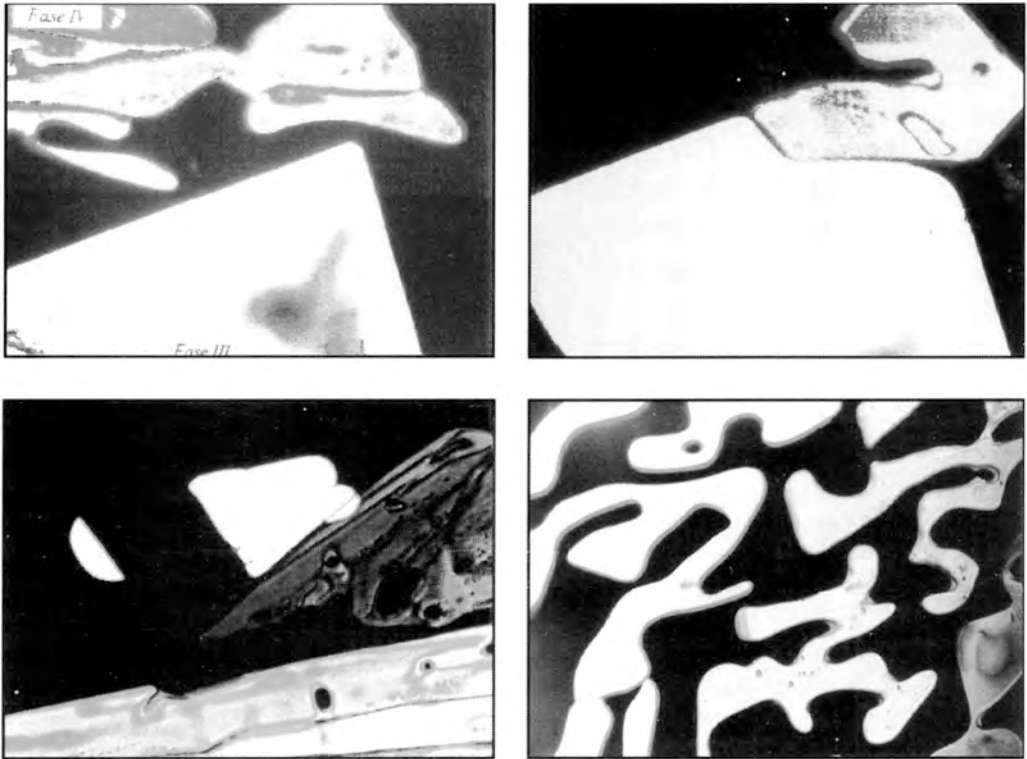


Fig. 4. Disolución (a) y crecimiento (b) de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (IV) para temperaturas  $T > T_c$  y  $T < T_c$ . (c) Morfologías de tipo espinodal en la temperatura crítica; (d) Transformación conjunta al estado sólido (1) y mediante disolución (2), en el límite de histéresis.

### Modelo de evolución dinámica. Bifurcaciones en torno a la temperatura crítica

#### *Transformación mediante disolución de la fase metaestable*

Las ecuaciones (1) y (2) empleadas en el apdo 2 refieren la velocidad de transformación a la sobresaturación específica de cada fase, medida respecto a la sobresaturación inicial del sistema y asumiendo que solo existen dos cristales, uno de cada forma estructural.

Su utilización para seguir la evolución diná-

mica del sistema, hasta que se alcanza el equilibrio, requiere conocer la interacción entre ambos valores de la sobresaturación en cada instante, como función del número de cristales de ambas modificaciones estructurales y de su velocidad de crecimiento/disolución. Para ello es necesario establecer las siguientes ecuaciones de balance para la sobresaturación:

$$\sigma_1^m = (\sigma_1 - d)(1-x)K_m \frac{L_1^3 + (\sigma_1 - d)^3}{L_1^3} \quad (6)$$

$$\sigma_t^e = \sigma_t \cdot x K_e \frac{L_1^3}{L_1^3 + \sigma_t^3} \quad (7)$$

$$\sigma_{t+1} = \sigma_t - \sigma_t^m - \sigma_t^e \quad (8)$$

( $\sigma_t^e, \sigma_t^m$ : Fracciones de sobresaturación empleadas en el crecimiento de cristales de las fases estable y metaestable (crecimiento/disolución), en t;  $\sigma_t$  = sobresaturación global del sistema en t;  $L_1$ : tamaño inicial de los cristales (se ha supuesto igual en ambas fases);  $K_m, K_e$ : Constantes de velocidad; d: sobresaturación equivalente a la diferencia de solubilidades; x: fracción de cristales de la fase estable, el número total de cristales en el sistema ha sido normalizado a 1.

La evolución en el tiempo de la sobresaturación, de acuerdo con la ec.(8), se ha representado en la (fig.5) para  $\sigma_0 = 1.9$ , variando la relación  $K_m/K_e$  (entre 1/10 y 1/60), con una fracción inicial de cristales de la fase estable de 0.3 y una diferencia de sobresaturaciones metaestable/estable de 0.5. En esta descripción del proceso, la fracción de cristales de ambas fases permanece constante pero su tamaño evoluciona en función los cocientes en las ec.(6), (7). En el caso de la fase metaestable el comportamiento de crecimiento o disolución es modulado por el signo de la diferencia  $\sigma-d$ . De este modo, cuando  $\sigma < d$ , el primer término de la ec.(7) resulta negativo (disolución) y el cociente, con  $L^3 - (\sigma-d) > 0$ , decreciente (disminución del tamaño)

Es obvio, que el comportamiento global del sistema en torno al punto crítico depende, tanto de la proporción de cristales de ambas fases para una distancia dada a la temperatura crítica, como del valor de dicha distancia (caracterizada por aquí por la diferencia de solubilidades, d). La interacción entre sobresaturaciones, en función de estas variables, puede expresarse como:

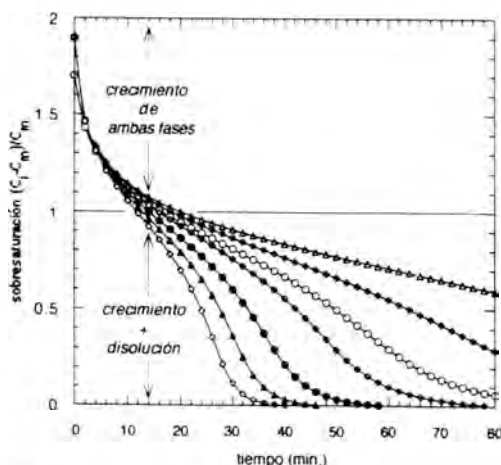


Fig. 5. Curvas sobresaturación vs. tiempo para distintos valores de la relación  $K_m/K_e$ . El punto de inflexión representa la sobresaturación adicional debida a la disolución de la fase metaestable.

$$\sigma_{t+1}^e(x,d) = [\sigma_t - (\sigma_t - d)(1-x)]x \quad (9)$$

$$\sigma_{t+1}^m(x,d) = (\sigma_t - d - \sigma_{t+1}^e)(1-x) \quad (10)$$

El efecto de la diferencia d, sobre el sistema, se muestra en los diagramas logísticos de la (fig.6 (a),(b)). Para valores  $\sigma < d$  la evolución es cíclica entre dos atractores, para cualquier proporción entre cristales de ambas fases. Sin embargo, con  $\sigma > d$  el sistema es atraído por el punto fijo  $s=1$  o diverge, en función del valor de x.

En el espacio de fases (fig.6,(c)), las ec.(9) (10), para un valor de  $\sigma = cte$ , dan lugar a un sistema de dos órbitas acopladas en torno a la línea  $x=0$ , de forma que sucesivas iteraciones de puntos con  $-1 < x < 1$  generan valores alternantes del signo para (x,d). En la (fig.6, (c)) se han añadido algunas trayectorias. El resultado es una morfología análoga a la que presenta, en el diagrama de solubilidad, la superficie entre las dos curvas de equilibrio en torno al punto crítico y que define la región de coexistencia de las dos fases para el conjunto de valores (x,d)

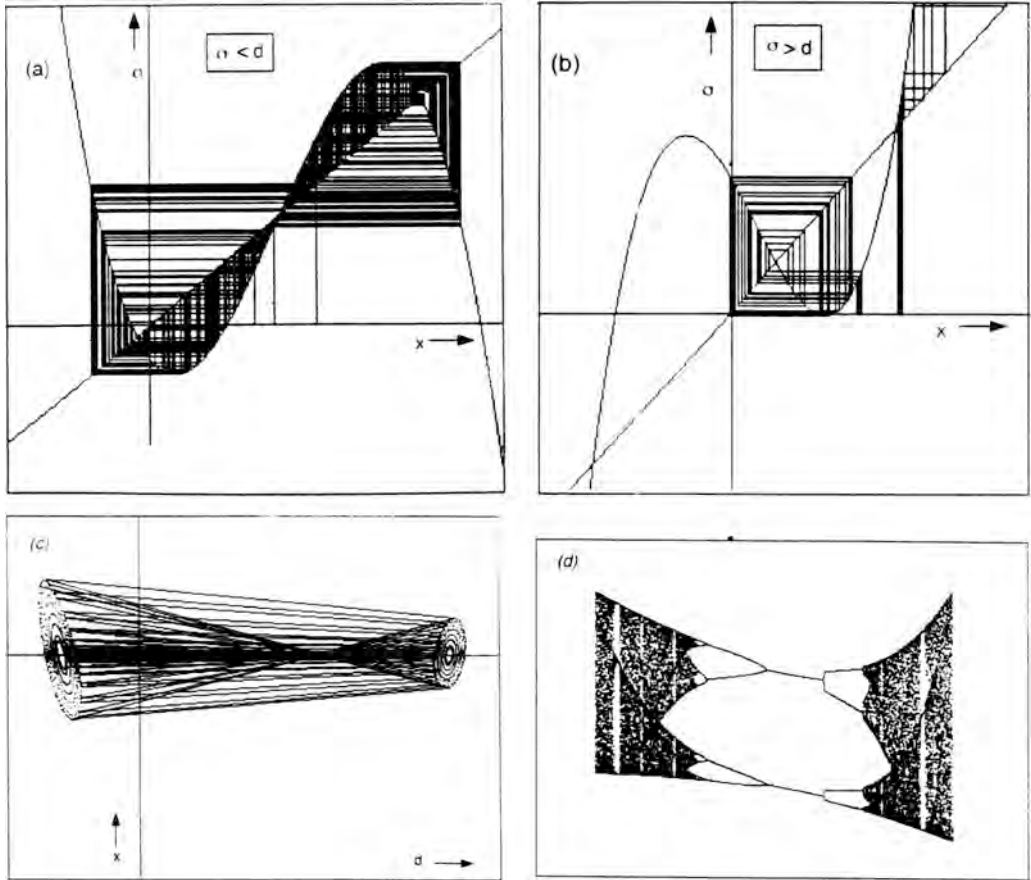


Fig. 6. (a), (b), diagrama logístico mostrando un comportamiento alternante entre dos puntos atractores cuando  $(\sigma < d)$  o divergente para  $(\sigma > d)$ . (c) Representación en el espacio de fases para las ec. (9), (10). (d) Esquema de bifurcación para valores crecientes de  $d$  (vease texto).

Finalmente en la (fig.6,(d)) se ha representado el diagrama de bifurcación para la (ec.9) con valores crecientes de  $d$ . También en este caso el comportamiento es aproximadamente simétrico en torno a un eje existiendo dos bifurcaciones a cada lado del mismo y transición hacia el caos para valores  $(x,d)$  grandes.

#### *Comportamiento en la temperatura crítica.*

La morfología de interfases difusas (Fig.3) obtenida experimentalmente cuando una sus-

pensión de cristales es situada en el punto crítico ha sido modelizada empleando una red de mapas acoplados. (Kaneko, K. 1992).

Puesto que en el punto crítico la energía libre de las dos fases es nominalmente idéntica las únicas inhomogeneidades termodinámicas capaces de desarrollar una cinética han de ser de tipo local, asociadas a pequeñas regiones del sistema que verifiquen la desigualdad :

$$\gamma_1 dS_1 \neq \gamma_2 dS_2 \quad (11)$$

( $\gamma_i$ : tensión superficial;  $dS_i$ : elemento de superficie por unidad de volumen a una distancia dada entre cristales de cada fase).

Nótese que, a diferencia de lo que ocurre en los fenómenos de envejecimiento de Ostwald (donde al ser  $\gamma = \text{cte}$ , todo depende de  $dS$ ), aquí los dos términos, tensión superficial y área de la superficie, pueden contribuir a la desigualdad y, por tanto, a la inestabilidad local de la interfase.

Partiendo de este supuesto, la evolución de un punto de la red en el tiempo ha sido caracterizada mediante una ecuación de balance del tipo competición entre especies (Solé et al., 1992) con coeficientes  $\gamma_1 = \gamma_2 + d\gamma$  (similar probabilidad para las dos modificaciones estructurales, siendo  $\gamma = 1.1$ , con  $d\gamma = 1.03$ ). La evolución espacio-temporal para cada una de las fases en un punto  $\mathbf{r} = (i, j)$  de la red viene determinada por una expresión del tipo:

$$x_{n+1}(\mathbf{r}) = f(x_n(\mathbf{r})) + D\nabla^2 x_n(\mathbf{q}) \quad (12)$$

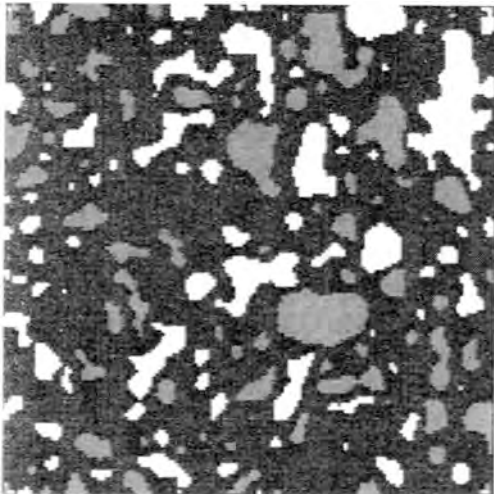


Fig. 7. Simulación de la evolución morfológica en  $T_c$  obtenida a partir de un modelo (CML), dando lugar a la formación de estructuras tipo Turing. Compárese con la (fig.4,(c)).

( $x_{n+1}, y_{n+1}$ , probabilidad de cada forma estructural en el punto  $(i, j)$ ;  $D$ =coeficiente de difusión. El término laplaciano representa un gradiente de difusión lineal extendido a los cuatro vecinos  $(i-1, j)$ , etc.).

La simulación se ha realizado para una red de  $200 \times 200$  puntos con un coeficiente de difusión  $D = 0.05$ . En el instante inicial se han definido en la red diez regiones de forma rectangular y distintos tamaños, que representan la coexistencia de los dos tipos estructurales presentes en la muestra. En el resto de los puntos de la red, representativos de la solución intersticial, se ha supuesto una probabilidad inicial  $x_n = y_n = 0.5$ . La evolución al cabo de 28 iteraciones para un conjunto de cristales de ambas fases se muestra en (fig.7). El resultado es una morfología del tipo Turing que reproduce las características observadas experimentalmente (fig.4, (c)).

### Conclusiones.

La evolución de una modificación polimórfica metaestable resultante de un proceso de cristalización en soluciones puede seguir un mecanismo de transformación al estado sólido o bien un proceso de disolución + crecimiento a través del solvente. La selección entre uno u otro depende de la distancia a la temperatura crítica en que tiene lugar la transformación, siendo favorecido termodinámicamente el segundo, en el intervalo de temperaturas situado dentro de los límites de histéresis para la transformación al estado sólido.

De este modo, es posible definir una gradación de comportamientos en la evolución del sistema que, desde la temperatura crítica, da lugar a: (1) formación de interfases difusas análogas a las obtenidas en fenómenos de descomposición espinodal, (2) mecanismo de competición entre especies estructurales en el rango de temperaturas donde tiene lugar el mecanismo disolución+crecimiento y, finalmente (3), transformación al estado sólido.

### Lista de símbolos

$T_c$ : Temperatura crítica

$T_m$ : Temperatura crítica para la transición entre dos fases metaestables.

$L_m$ : Velocidad de crecimiento/disolución para la fase metaestable

$L_c$ : Velocidad de crecimiento para la fase estable

$L_s$ : Velocidad de crecimiento de la fase estable por transformación al estado sólido

$L_i$ : Tamaño inicial de los cristales

$d$ : Sobresaturación equivalente a la diferencia de solubilidades entre ambas fases

$\sigma_i$ : Sobresaturación para la fase estable en el instante inicial.

$\sigma_c$ : Sobresaturación referida a la solubilidad de la fase estable en la temperatura crítica.

$\sigma_i^e, \sigma_i^m$ : Fracciones de sobresaturación empleadas en el crecimiento de cristales de las fases estable y metaestable (crecimiento/disolución), en función del tiempo

$\sigma_i$ : Sobresaturación global del sistema en el instante  $t$ .

$K_m, K_e$ : Constantes cinéticas para el crecimiento de la fase estable y la disolución (o crecimiento) de la fase metaestable.

$K_s$ : Constante cinética para el crecimiento de la fase estable mediante transformación al estado sólido.

$\Delta S$ : Entropía asociada al cambio estructural.

$m_2$ : Diferencia de potencial químico de la fase metaestable en  $C_1$  respecto a su valor en la temperatura crítica.

$dT$ : Diferencia de temperaturas entre la temperatura crítica y la correspondiente a  $C_1$

$\alpha_2$ : ángulo subtendido por la intersección en el punto crítico de la curva de solubilidad para la fase metaestable (aproximada linealmente) con la recta que define la concentración de equilibrio en dicho punto crítico

$x$ : Fracción de cristales de la fase estable.

$g$ : Tensión superficial.

$dS_i$ : Elemento de superficie por unidad de volumen.

$D$ : coeficiente de difusión.

### Referencias

Cardew, P.T. & Davey, R.J. (1985): The kinetics of solvent-mediated phase transformation *Proc. R. Soc. London A* **398**, 415-428.

Gago Duport, L. & García-Ruiz, J.M. (1986): Nucleation behaviour at high supersaturation. *J. of Crystal Growth* **76**, 630-635.

Kaneko, K. (1992): Overview of coupled map lattices. *Chaos* **2** (3), 279-282

Merlo, M., Santos, A., Gago Duport, L. (1992): Numerical determination of nucleation parameters in polymorphic crystallization from solutions. in «Dynamics in small confining systems». J. Drake, J. Klafter, R. Kopelman and D. Awschalon, *Mat. Res. Soc. Proc.* **290**, 317-323.

Nyvt, J. (1983): Sirka metastabilini oblasti Nectericyh Anorganiky soli vč vodnych roztocich. *Chemike Listy/Svazek* **77**, 1106-1109.

Ostwald, N. (1896): *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*. Vol II. Según cita en Nucleation (A.C. Zetzelmoyer Ed). M. Dekker. New York.

Sirota, N. N (1987) Certain problems of polymorphism (II) *Cryst. Res Technol.* **22**, 11-19

Sieverts, A., Theberath, H.Z. (1925) *Z. Anorg. Chem* **144**, 61 en *Gmelin's: Handbuch der Anorganischen Chemie «Amonium»*. Verlag Chemie.

Solé, R.V., Bascompte, J., Valls, J. (1992): Nonequilibrium dynamics in lattice ecosystems: Chaotic stability and dissipative structures. *Chaos* **2**(3), 387-395

Turing, A. M( 1952). *Trans. R. Soc. London* , **237**, 37

## **The determination of major oxide and ten trace element concentrations in fifty-eight geochemical reference samples by X-ray spectrometry (WD-FRX).**

### **Determinación de óxidos mayoritarios y 10 elementos traza en 58 patrones internacionales por fluorescencia de rayos X (WD-FRX)**

Iñaki YUSTA, Francisco VELASCO, José Miguel HERRERO.

Dpto. Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco. Apdo. 644, E-48080 Bilbao, Spain.

**Abstract:** This study presents a analytical methodology for major and trace elements (Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr) determinations in geological samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence, reporting recalibration data for fifty-eight geochemical reference standards. The samples have been prepared as lithium borate fused beads -for major analysis- and pressed powder pellets -for trace element determination-. Some of the GSR used have been completed with new data, particularly the standards of the Bureau of Analysed Samples of England and those of the University of Liège. In general, comparison of the analytical results with literature "working values" provides good agreement for our purposes.

**Key words:** Analytical method, WD-FRX, major oxides, trace elements, fused beads, pressed powders, geological reference samples.

**Resumen:** En este estudio se ofrece una metodología para el análisis de mayores y trazas (Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr) en muestras geológicas mediante fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda, contrastada con la recalibración de 58 patrones geoquímicos internacionales. El análisis de mayoritarios se ha realizado sobre perlas de boratos de litio, y el de trazas sobre pastillas de polvo prensado. Algunos de los patrones han sido completados con nuevos datos, en particular los suministrados por el Bureau of Analysed Samples of England y los de la University of Liège. En general, la comparación de los resultados analíticos con los valores recomendados muestra una buena concordancia.

**Palabras clave:** Metodología analítica, fluorescencia de rayos X, óxidos mayoritarios, elementos traza, perlas, pastillas, patrones internacionales.

#### **Introduction**

The use of X-ray fluorescence spectrometry is very common in geochemical reconnaissance surveys because of the possibility of obtain

accurate quantitative results for the range of major to trace elements with short time consuming sample preparation methodology. The geochemical exploration, mainly in sedimentary terrain, focuses our efforts in the

development of an appropriate analytical method (Yusta, 1993). The installation of a new Philips WD-FRX spectrometer in our laboratories made necessary the revision of our analytical method, developed with an old-fashioned manual spectrometer. Major element analysis has been performed using glass-disk specimen, whereas powder pellets were used for the determination of trace elements. In this paper we present the analytical method and recalibration results in 58 Geochemical Reference Standards (GSR) for all the major and 10 trace elements (Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr).

## Procedure

### *Specimen preparation*

The major element contents were determined on 30.5 mm diameter fused glass disks, which in detail are made of 0.8000 g of rock powder (previously dried overnight in an oven at 105°C) mixed with 4.7000 g of an appropriate flux (Spectromelt A12, MERCK ref. 11802). The flux, prepared with  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  and  $\text{LiBO}_2$  in 66:34 proportions, is suitable for the fusion of a wide variety of materials (Claisse, 1989), both acid (granites, sandstones...) and basic rock and minerals (carbonates...). We add 2 or 3 drops of a LiBr solution [50% wt] in ultra pure water (Claisse, 1989; Vivit and King, 1988) as non-wetting agent. All these compounds are ignited with oscillation in a platinum crucible on a Philips PERL'X2 automatic bead machine during 5 min. The reproducibility test performed on several GSR replicates yields CV% values—Coefficient of Variation (Harvey, 1989) also referred as relative standard deviation—below 2 for all the major elements.

For the analysis of trace elements, samples are prepared as 40 mm diameter pressed powder pellets following the method of Zyl (1982) with slight modifications. A 4.5000 g portion of rock powder is well mixed in a plastic container, with 1.8000 g of an organic binder—90% EMU 120 FD (BASF) and 10% Ceridust VP3910

(HIOECHST)—. Afterwards, the mixture is pressed in an HERZOG HTP 4 hydraulic press, using an aluminium cup as support. The pellets obtained following this method are extremely compact and no dusty, preventing the contamination of the spectrometer sample chamber. Both standards and samples are stored in a dessicator.

### *Instrument and analytical conditions*

The analyses of the major (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P and Mn) and ten trace elements (Ba, Co, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn and Zr) were performed on a PHILIPS PW 1480 wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer. The system has a four-position internal sample device connected with an external sample changer which allows the automated analysis of thirty sample batches. All the elements were analysed using a side window Sc-Mo target X-ray tube and under a vacuum path. The analytical conditions adopted in this work are listed in Table 1.

Calibration of each analyte was obtained by regression analysis of a set of  $n=58$  international rock standards (Tables 2 and 3). We are chiefly interested in the determination of trace elements in sediments and sedimentary rocks by the scope of geochemical exploration. Because of the lack of standards of sedimentary rocks that would encompass the range of potentially mineralised rocks, we use in our calibrations a suite of geological standards of wide compositions (Table 4). This procedure ensures the possibility of analysing many different rocks. Additionally we have included, in the calibration curves, two "in house" standards for covering the maximum  $\text{SiO}_2$  (99.95%) and CaO (55.45%) possible content in our routine work. Besides these standards, we make use of other "in house" standards, for control purposes.

Several corrections were implemented in the calibration procedure of the beads and pressed pellets. Spectral overlap was corrected for the following elements:  $\text{MgK}\alpha$  (overlap of  $\text{CaK}\alpha$  III),  $\text{CoK}\alpha$  ( $\text{FeK}\beta$  I),  $\text{NiK}\alpha$  ( $\text{RbK}\beta$  II),  $\text{VK}\alpha$  ( $\text{TiK}\beta$  I), and  $\text{ZrK}\alpha$  ( $\text{SrK}\beta$  I). The



Table 1.— Instrumental conditions for major and trace elements.

Tabla 1.— Condiciones instrumentales del análisis de mayores y trazas.

Element	line	kV	mA	Col	Crystal	Det.	LI	UI	Peak 2 $\theta$	B-	B+	time	Corrections
Al	$\gamma$ K $\alpha$	40	75	C	PE	FI	28	78	145.12	-	-	40	10a
Ca	K $\alpha$	30	20	F	LiF200	FI	30	80	113.09	-	-	40	10a
Fe	K $\alpha$	30	20	F	LiF200	FI	35	70	57.52	-	-	40	10a
K	K $\alpha$	40	75	F	LiF200	FI	30	70	136.69	-	-	40	9a
Mg	K $\alpha$	40	75	F	PX1	FI	25	80	22.12	-	-	100	10a, LOI, L
Mn	K $\alpha$	50	60	F	LiF200	FI	18	70	62.97	-	-	100	8a
Na	K $\alpha$	40	75	C	PX1	FI	25	80	26.80	-	-	100	10a, LOI
P	K $\alpha$	40	75	C	GE	FI	25	75	141.04	-	-	60	10a
Si	K $\alpha$	40	75	F	PE	FI	25	75	109.25	-	-	40	10a, b
Ti	K $\alpha$	50	60	F	LiF200	FI	26	75	86.14	-	-	40	10a
Ba	K $\alpha$	90	30	C	LiF220	Sc	25	75	15.54	-	0.70	60/30	19a, B(Ca)
Co	K $\alpha$	90	30	F	LiF220	FI	18	75	77.90	3.50	3.50	60/30	p/cp-2
Cu	K $\alpha$	90	30	F	LiF200	FI	21	75	45.03	0.70	0.70	60/30	p/cp-2
Ni	K $\alpha$	90	30	F	LiF200	FI	19	75	48.67	0.60	0.60	60/30	p/cp-1
Pb	L $\beta$	90	30	C	LiF200	Sc	25	75	28.25	1.00	1.00	60/30	p/cp-1
Rb	K $\alpha$	90	30	C	LiF200	Sc	22	78	26.62	0.50	0.50	60/30	p/cp-2
Sr	K $\alpha$	90	30	C	LiF200	Sc	25	75	25.15	0.50	0.50	60/30	p/cp-1
V	K $\alpha$	90	30	F	LiF220	FI	29	75	123.17	-	2.00	60/30	19a, L
Zn	K $\alpha$	90	30	F	LiF200	FI	25	65	41.80	0.80	-	60/30	p/cp-2
Zr	K $\alpha$	90	30	F	LiF200	Sc	25	65	22.51	0.26	-	60/30	p/cp-2, L
	cp-1	90	30	F	LiF200	Sc	25	75	21.15 (order 1)			60/30	
	cp-2	90	30	F	LiF200	Sc	25	75	43.17 (order 2)			60/30	

Col = collimator: C = 0.7 $\mu$ m coarse; F = 0.3 $\mu$ m fine. LI = lower level; UI = upper level.

Det = detector: FI = flow proportional counter; Sc = scintillation counter.

Discrimination settings: LI = lower level; UI = upper level.

Goniometer position: Peak 2 $\theta$  = spectral line; B = background, - and + 2 $\theta$  from peak position.

Counting times in seconds. For trace elements, 60 s on peak and 30 s on background positions.

Corrections: a = ALPHAS; B = BETAS; L = peak overlap (see text); LOI = specific alpha for loss on ignition;

Ratios: cp = Molybdenum-Compton as internal ratio; p = peak.

correction of inter-element matrix effect for the major elements was performed applying in the general algorithm the  $\alpha$ -coefficients. These coefficients have been calculated with the PHILIPS's ALPHAS—on line software— (PHILIPS, 1988) based on the  $\alpha$ -coefficients of DeJongh (1973)—, including for Mg and Na a specific factor that corrects the effect of loss on ignition (De Jongh, 1979). In selected cases, when the compositional range was broad—say Si, Ca—, the application of the B's—BETAS coefficients developed by Raspberry and Heinrich

(1974)—, was applied successfully. Most trace elements were corrected for matrix effect using Compton scatter radiation from the Molybdenum target as an internal ratio (Vivit and King, 1988; Andermann and Kemp, 1958; Rose et al., 1986; Levinson and de Pablo, 1975). The Mo-Compton intensity was measured in two different angles: Cp-1, 2 $\theta$  = 21,16° (first order) and Cp-2, 2 $\theta$  = 43,17° (second order); in both positions with LiF 200 crystal.

Anomalous geochemical samples may exceed the range covered by the calibration

Table 2.—List of international geochemical reference samples used in our WD-FRX calibration.  
 Tabla 2.—Patrones geoquímicos internacionales utilizados en la calibración.

Standard	Rock type	Issuer	Standard	Rock type	Issuer
GS-N	Granite	ANRT	GSR-1	Granite	XIGMR
FK-N	K-Feldspar		GSR-2	Andesite	
DR-N	Diorite		GSR-3	Basalt	
UB-N	Serpentine		GSR-4	Sandstone	
BX-N	Bauxite		GSR-5	Shale	
DT-N	Disthene		GSR-6	Limestone	
GA	Granite	CRPG	GSS-1	Soil	
GH	Granite		GSS-4	Soil	
BR	Basalt				
Mica-Mg	Phlogopite		LLL-1	Limestone	BVFA
Mica-Fe	Biotita		ADT	Dolostone	
MA-N	Granite	GIT-IWG			
AL-I	Albite		PRI-1	Psammite	UL
BE-N	Basalt		AWI-1	Shale	
AN-G	Anorthosite		SBO-1	Schist	
IFG	Iron Formation		CCH-1	Limestone	
			DWA-1	Dolomite	
BCS 15e	Limestone	BAS			
BCS 9h	Dolomite		QLO-1	Quartz latite	USGS
BCS29f	K-Feldspar		RGM-1	Rhyolite	
BCS76A	Na-Feldspar		STM-1	Syenite	
BCS76G	Na-Feldspar		MAG-1	Marine mud	
BCS-375	Na-Feldspar		SCo-1	Shale	
BCS-376	K-Feldspar		SDC-1	Mica schist	
FeR-1	Iron Formation	CCRMP	BHVO-1	Basalt	
FeR-2	Iron Formation		GXR-1	Jasperoid	
FeR-3	Iron Formation		GXR-2	Soil	
FeR-4	Iron Formation		GXR-3	Hot springs Deposit	
			GXR-4	Porphyry Copper	
			GXR-5	Soil	
SOIL-5	Soil	IAEA	GXR-6	Soil	
SOIL-7	Soil				
			ShP-1	Shale	KNC

Sample issuers:

ANRT	Association Nationale de la Recherche Technique, France.
CRPG	Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, France.
GIT-IWG	Groupe International de Travail-International Working Group, France.
BAS	Bureau of analysed Samples, England.
CCRMP	Canadian Certified Reference materials Project, Canada.
IAEA	International Atomic Energy Agency, Vienna.
XIGMR	Xian Institute of Geology and Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences.
BVFA	Bundesversuchsunnd Forschungsanstalt Arsenal, Geotechnisches Institut, Austria.
UL	Université de Liège, Belgium.
USGS	United States Geological Survey, U.S.A.
KNC	Knox College, Department of Geology, U.S.A.

Table 3.— List of GSR samples used in this work, grouped according to rock affinities.  
 Tabla 3.— Listado de patrones internacionales utilizados, agrupados según tipos de roca.

[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]
QLO-1	SOIL-5	FK-N	MAG-1	GSR-6	ADT	BHVO-1	GSS-4	GXR-1
RGM-1	GSS-1	BCS-376	SCo-1	LLL-1	DWA-1	BR	GXR-2	GXR-3
STM-1	PRI-1	BCS29f	GXR-4	CCH-1	BCS 9h	DR-N	GXR-5	IFG
GA	GSR-4	AL-I	ShP-1	BCS 15e		BE-N	GXR-6	FeR-1
GH		BCS-375	GSR-5			GSR-2	BX-N	FeR-2
GS-N		BCS76A	AWI-1			GSR-3	DT-N	FeR-3
MA-N		BCS76C	SDC-1			UB-N		FeR-4
GSR-1			SBO-1			Mica-Mg		
			SOIL-7			Mica-Fe		
						AN-G		

[1] Granites and acid rocks.

[2] Siliceous soils and sediments.

[3] Feldspars.

[4] Shale, schists and related rocks.

[5] Limestones.

[6] Dolomite and dolostones.

[7] Intermediate and basic rocks and ferromagnesian minerals.

[8] Aluminous soils, rocks and minerals.

[9] Iron-rich samples.

Table 4.— Range of contents for major and trace elements in the standards used in calibrations.

Tabla 4.— Rangos de concentración para mayores y trazas en los patrones utilizados en la calibración.

	Range (%)		Range (ppm)
CaO	0.01— 55.08	Ba	1.5— 5000
K <sub>2</sub> O	0.007— 12.81	Co	0.21— 100
SiO <sub>2</sub>	0.03— 90.36	Cu	2— 6520
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01— 59.2	Ni	2— 2000
Na <sub>2</sub> O	0.006— 10.59	Pb	2— 5200
MgO	0.01— 35.21	Rb	0.4— 3600
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T	0.03— 75.86	Sr	3— 1370
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01— 2.39	V	0.5— 317
MnO	0.003— 2.88	Zn	0— 3500
TiO <sub>2</sub>	0.003— 2.71	Zr	2— 1210

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>T = total iron as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Table 5.— Summary of reproducibility data for the standard GXR-4 after [Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + LiBO<sub>2</sub>] fusion.

Tabla 5.— Parámetros estadísticos obtenidos en el estudio de reproductibilidad del patrón GXR-4, tras fusión con [Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + LiBO<sub>2</sub>].

	w. v.	Mean	Std. dv.	CV%
SiO <sub>2</sub>	66.13	66.15	0.42	0.63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.60	14.13	0.11	0.75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T	4.42	4.39	0.03	0.78
MnO	0.02	0.02	0.00	1.93
MgO	2.75	2.76	0.01	0.54
CaO	1.41	1.31	0.01	0.90
K <sub>2</sub> O	4.83	4.64	0.07	1.43
TiO <sub>2</sub>	0.48	0.47	0.00	0.99
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.27	0.30	0.00	1.50

w. v.: working values from SIGNII (Govindaraju, 1989). Coefficient of variation (CV%) is calculated with respect to this reference data.

Table 6.- Major element concentrations (percentage wt) for 58 GSR samples analysed in this study, ordered according criteria of Table 3.  
 Tabla 6.- Concentración de los óxidos mayoritarios (%) en los 58 patrones analizados en este estudio, ordenados según los criterios de la Tabla 3.

	SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T		MnO		MgO		CaO		Na <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> O		TiO <sub>2</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#
QLO-1	65.55	65.97	16.18	16.34	4.35	4.35	0.09	0.09	1.00	1.01	3.17	3.17	4.20	3.92	3.60	3.62	0.62	0.61	0.25	0.26
RGM-1	73.45	74.76	13.72	13.96	1.96	1.93	0.04	0.04	0.28	0.27	1.15	1.20	4.07	4.11	4.30	4.40	0.27	0.27	0.05	0.05
STM-1	59.64	59.28	18.39	18.51	5.22	5.26	0.22	0.23	0.10	0.11	1.09	1.14	8.94	8.10	4.28	4.21	0.14	0.13	0.16	0.16
GA	69.90	70.59	14.50	14.65	2.83	2.82	0.09	0.08	0.95	0.89	2.45	2.47	3.55	3.36	4.03	4.08	0.38	0.37	0.12	0.13
GH	75.80	76.36	12.50	12.69	1.34	1.38	0.05	0.05	0.03	0.01	0.69	0.73	3.85	3.62	4.76	4.55	0.08	0.08	0.01	0.01
GS-N	65.80	65.91	14.67	14.63	3.75	3.71	0.06	0.05	2.30	2.23	2.50	2.45	3.77	3.46	4.63	4.62	0.68	0.66	0.28	0.28
MA-N	66.60	65.91	17.62	17.47	0.47	0.47	0.04	0.04	0.04	0.04	0.59	0.62	5.84	6.28	3.18	3.27	0.01	0.01	1.39	1.38
GSR-1	72.83	73.92	13.40	13.43	2.14	2.20	0.06	0.06	0.42	0.38	1.55	1.77	3.13	2.81	5.01	4.90	0.29	0.29	0.09	0.09
SOIL-5	(70.60)	59.91	15.47	15.76	6.36	6.87	0.11	0.12	2.50	2.06	3.10	3.37	2.59	2.30	2.24	2.30	0.78	0.91	0.25	0.26
GSS-1	62.60	62.37	14.18	14.41	5.19	5.19	0.23	0.22	1.81	1.74	1.72	1.71	1.66	1.51	2.59	2.61	0.81	0.80	0.17	0.17
PRI-1	68.63	69.82	10.89	10.73	3.28	3.35	0.04	0.04	3.12	3.24	2.44	2.60	1.73	1.35	3.77	3.98	0.72	0.73	0.19	0.18
GSR-4	90.36	90.96	3.52	3.39	3.22	3.31	0.02	0.02	0.08	0.01	0.30	0.28	0.06	0.32	0.65	0.67	0.26	0.27	0.22	0.22
FK-N	65.02	64.21	18.61	18.00	0.09	0.08	0.01	0.01	0.01	0.04	0.11	0.13	2.58	2.73	12.81	13.18	0.02	0.00	0.02	0.01
BCS-376	67.10	67.46	17.70	18.11	0.10	0.10	0.02	0.01	0.03	0.05	0.54	0.49	2.83	2.57	11.20	11.05	0.02	0.01		0.02
BCS29f	67.10	66.75	17.80	18.11		0.10		0.01		0.07		0.48	2.75	2.58	11.30	11.04		0.01		0.02
AL-1	69.34	68.93	18.59	18.95	0.08	0.07	0.00	0.00	0.04	0.03	0.38	0.39	10.59	9.71	0.14	0.13	0.01	0.00	0.04	0.04
BCS-375	67.10	67.51	19.80	20.07	0.12	0.12	0.03	0.00	0.05	0.01	0.89	0.84	10.40	9.52	0.79	0.74	0.38	0.37		0.02
BCS76a	67.00	64.67	19.80	20.42		0.11		0.00		0.04		0.79	10.40	8.46	0.80	0.63		0.36		0.02
BCS76g	64.10	61.78		19.13		0.16		0.00		0.02		0.83	10.00	9.16	0.48	0.45		0.37		0.02
MAG-1	50.36	51.15	16.37	16.48	6.80	7.00	0.10	0.10	3.00	3.03	1.37	1.39	3.83	2.82	3.55	3.38	0.75	0.71	0.16	0.16
SCO-1	62.78	61.92	13.67	13.50	5.14	5.19	0.05	0.05	2.72	2.61	2.62	2.54	0.90	0.79	2.77	2.72	0.63	0.59	0.21	0.20
GXR-4	66.13	63.99	13.61	14.13	4.42	4.36	0.02	0.02	2.75	2.84	1.41	1.36	0.76	0.94	4.83	4.70	0.48	0.47	0.27	0.30
ShP-1	60.65	60.11	17.53	17.93	7.23	7.11	0.10	0.09	1.93	2.02	0.59	0.49	1.47	1.41	3.28	3.28	1.03	0.94	0.19	0.15
GSR-5	59.23	58.59	18.82	18.66	7.60	7.64	0.02	0.02	2.01	1.96	0.60	0.61	0.35	0.56	4.16	4.25	0.66	0.66	0.16	0.16
AWI-1	60.35	61.17	16.55	16.42	7.14	7.33	0.14	0.14	2.00	2.06	0.67	0.77	0.76	0.39	3.07	3.16	0.91	0.92	0.15	0.14
SDC-1	65.85	65.15	15.75	15.98	6.90	6.91	0.11	0.11	1.69	1.69	1.40	1.42	2.05	2.17	3.28	3.24	1.01	0.99	0.16	0.15
SBC-1	55.16	55.40	18.26	18.46	7.03	7.21	0.17	0.18	1.88	2.10	1.64	1.83	0.68	b.d.	3.53	3.69	0.95	0.94	0.17	0.17
SOIL-7	(38.51)	37.11	(8.88)	9.11	(3.67)	3.71	0.08	0.09	(1.87)	1.85	(22.81)	23.13	(0.32)	0.45	(1.46)	1.42	(0.35)	0.53	(0.11)	0.12

Table 6 (Cont.)

	SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> T		MnO		MgO		CaO		Na <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> O		TiO <sub>2</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#	w.v.	#
GSR-6	15.60	15.90	5.03	5.23	2.52	2.53	0.06	0.06	5.19	4.98	35.67	35.68	0.08	0.09	0.78	0.78	0.33	0.33	0.05	0.06
LLL-1	0.29	0.29	0.15	0.21	0.03	0.02	0.00	0.01	0.65	0.65	54.60	54.55	0.01	b.d.	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01
CCH-1	0.95	0.91	0.32	0.04	0.18	0.17	0.01	0.01	2.71	2.77	52.05	52.81	0.05	b.d.	0.08	0.06	0.02	0.03	0.05	0.05
BCS 15e	0.51	0.58	0.15	0.36		0.09		0.01	0.19	0.19	55.08	54.91		b.d.		0.03		0.03		0.01
ADT	0.24	0.27	0.15	0.27	0.17	0.17	0.02	0.03	13.80	14.36	39.10	38.70	0.02	b.d.	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01
DWA-1	0.07	0.05	0.11	b.d.	0.27	0.26	0.07	0.06	21.39	20.43	30.91	31.04	0.04	0.45	0.01	0.03	0.01	0.01	0.04	0.03
BCS 9h	0.88	0.87		0.35		0.22		0.07	20.60	20.87	30.96	30.68		b.d.				0.01		0.01
BHVO-1	49.94	49.89	13.80	13.64	12.23	12.33	0.17	0.17	7.23	7.09	11.40	11.42	2.26	2.63	0.52	0.56	2.71	2.77	0.27	0.27
BR	38.20	38.46	10.20	9.70	12.88	12.76	0.20	0.20	13.28	13.11	13.80	13.87	3.05	3.27	1.40	1.42	2.60	2.66	1.04	1.05
DR-N	52.85	53.21	17.52	17.16	9.70	9.71	0.22	0.21	4.40	4.24	7.05	7.01	2.99	2.31	1.70	1.73	1.09	1.08	0.25	0.23
BE-N	38.20		10.07		12.84		0.20		13.15		13.87		3.18		1.39		2.61		1.05	
GSR-2	60.62	61.13	16.17	16.25	4.90	4.96	0.08	0.08	1.72	1.67	5.20	5.28	3.86	3.57	1.89	1.82	0.52	0.52	0.24	0.24
GSR-3	44.64	44.33	13.83	13.61	13.40	13.34	0.17	0.17	7.77	7.76	8.81	8.89	3.38	2.94	2.32	2.27	2.36	2.38	0.95	0.95
UB-N	39.43	39.54	2.90	2.75	8.34	8.43	0.12	0.12	35.21	35.39	1.20	1.22	0.10	b.d.	0.02		0.11	0.10	0.04	0.01
Mka-Mg	38.30	37.52	15.20	15.23	9.46	9.26	0.26	0.26	20.40	20.42	0.08	0.04	0.12	0.09	10.00	9.76	1.63	1.63	0.01	0.01
Mka-Fe	34.40	33.81	19.50	19.05	25.65	25.13	0.35	0.35	4.55	4.61	0.43	0.42	0.30	0.43	8.75	8.59	2.50	2.48	0.45	0.40
AN-G	46.30	46.84	29.80	29.67	3.36	3.36	0.04	0.04	1.80	1.77	15.90	16.11	1.63	1.30	0.13	0.14	0.22	0.23	0.01	0.02
GSS-4	50.95	50.74	23.45	23.67	10.30	10.51	0.18	0.18	0.49	0.47	0.26	0.26	0.11	0.20	1.03	1.05	1.80	1.86	0.16	0.16
GXR-2	47.49	46.55	35.09	35.32	2.66	2.79	0.13	0.13	1.41	1.47	1.30	1.26	0.75	0.65	1.65	1.71	0.50	0.49	0.14	0.16
GXR-5	41.35	43.23	38.17	37.95	4.83	5.14	0.04	0.04	1.97	2.13	1.18	1.15	1.05	1.45	1.06	1.11	0.37	0.41	0.07	0.09
GXR-6	46.64	47.68	33.44	32.37	7.98	8.36	0.13	0.14	1.01	1.05	0.25	0.26	0.14	0.29	2.25	2.40	0.83	0.90	0.08	0.10
BX-N	7.40	7.21	54.21	53.76	23.17	23.20	0.05	0.05	0.11	0.13	0.17	0.16	0.04	0.27	0.05	0.07	2.37	2.33	0.13	0.13
DT-N	35.45	36.68	59.20	59.27	0.66	0.60	0.01	0.00	0.04	0.09	0.04	0.06	0.04	0.04	0.12	0.15	1.40	1.36	0.09	0.07
GXR-1	48.52	47.70	6.63	6.65	35.74	35.44	0.11	0.11	0.36	0.35	1.34	1.23	0.07	b.d.	0.06	0.05	0.06	0.05	0.15	0.15
GXR-3	13.35	13.21	12.09	11.14	27.16	26.35	2.88	2.87	1.34	1.38	19.03	18.88	1.13	0.79	0.88	0.88	0.17	0.18	0.25	0.25
IFG	41.20	41.90	0.15	0.10	55.85	55.68	0.04	0.05	1.89	1.92	1.55	1.61	0.03	0.35	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.07
FeR-1	16.95	16.80	0.52	0.53	75.86	72.92	0.22	0.22	0.30	0.28	3.29	3.31	0.03	0.95	0.02	0.02	0.03	0.03	2.39	2.39
FeR-2	49.21	49.56	5.16	4.97	39.21	39.25	0.12	0.12	2.10	2.07	2.17	2.19	0.51	0.88	1.33	1.38	0.18	0.19	0.27	0.28
FeR-3	53.61	54.03	0.09	b.d.	44.50	44.63	0.08	0.08	1.02	0.95	0.84	0.85	0.03	b.d.	0.03	0.01	0.01	0.01	0.07	0.08
FeR-4	50.07	50.88	1.70	1.48	39.92	40.14	0.19	0.19	1.41	1.34	2.23	2.26	0.05	0.52	0.29	0.31	0.07	0.07	0.13	0.13

w. v. = working values — recommended or proposed values—. In parentheses, information values. All the references from Govindaraju (1989) except the following: ShP-1 (Moore, 1978); Soil-5 and Soil-7 (Govindaraju, 1989; IAEA, 1978 and 1984); LLL-1 and ADT (Schroll, 1987a and b); BCS set (Govindaraju, 1989; BAS, 1975).

# = values determined in our laboratory by XRF; b.d. = below detection limit. BE-N sample has not been analysed for major elements.

Table 7.—Trace element concentrations (ppm) for 58 GSR samples analysed in this study.  
 Tabla 7.—Concentraciones en elementos traza (ppm) de los 58 patrones analizados en este estudio.

	Ba		Co		Cu		Ni		Pb		Rb		Sr		V		Zn		Zr	
	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#
QLO-1	1370	1455	7	11	29	24	6	5	20	20	74	74	336	335	54	52	61	59	185	196
RGM-1	807	791	2	3	12	8	4	7	24	24	149	154	108	107	13	15	32	33	219	240
STM-1	560	531	1	11	5	b.d.	3	3	18	21	118	115	700	663	(9)	3	235	229	1210	1332
GA	840	818	5	5	16	21	7	7	30	30	175	174	310	298	38	39	80	74	150	132
GH	20	b.d.	1	1	14	15	3	4	45	41	390	381	10	10	5	7	85	57	150	130
GS-N	1400	1427	65	26	20	21	34	36	53	53	185	186	570	572	65	60	48	44	235	220
MA-N	42	13	1	b.d.	140	112	3	18	29	248	3600	3594	84	96	1	7	220	228	25	5
GSR-1	343	277	3	3	3	0	2	5	31	31	466	461	106	104	24	30	28	25	167	148
SOIL-5	560	574	15	20	b.d.	82	13	16	130	154	140	129	330	338	150	137	370	387	220	218
GSS-1	590	575	14	16	21	17	20	23	98	95	140	141	155	158	86	99	680	647	245	255
PRI-1	510	518	7	9		b.d.	22	23	12	12	88	90	87	86		73	41	46	382	391
GSR-4	143	121	6	8	19	16	17	18	8	7	29	30	58	59	33	39	20	18	214	227
FK-N	200	212	16	2	2	2	3	7	240	238	860	874	39	39	3	3	10	9	13	8
BCS-376		269		b.d.	5	4		4	61	61	368	381	55	58		4	5	5		9
BCS29f		265		b.d.		4		4		63		387		59		5		5		31
AL-1	85	62	1	b.d.	3	0	3	3	5	3	6	6	80	85	6	4	8	6	43	44
BCS-375		25		b.d.	3	b.d.		3	8	10	48	48	64	64		20	12	12		192
BCS76a		20		b.d.		b.d.		3		8		49		64		28		10		219
BCS76g		11		b.d.		9		4		152		29		71		26		28		215
MAG-1	479	626	20	24	30	26	53	51	24	28	149	150	146	153	140	131	130	128	126	124
SCO-1	570	602	11	15	29	25	27	26	31	33	112	115	174	166	131	122	103	101	160	170
GXR-4	1640	1668	15	14	6520	6231	42	41	52	44	160	149	221	221	87	82	73	79	186	219
Shp-1	636	542	26	24	34	25	58	46	14	11	125	135	125	127	120	118	93	98	218	221
GSR-5	450	433	21	26	42	47	37	41	9	9	205	210	90	92	87	83	55	60	96	103
AWI-1	384	360	21	24	36	29	66	58	22	21	130	135	107	105		128	100	96	223	234
SDC-1	630	678	18	20	30	26	38	32	25	25	127	124	183	177	102	100	103	98	290	292
SBO-1	553	552	21	23	33	24	62	56	27	21	161	161	147	143		132	82	67	175	195
SOIL-7	159	166	9	10	26	12	26	30	60	64	51	51	108	107	66	95	104	103	185	176

Table 7 (Cont.)

	Ba		Co		Cu		Ni		Pb		Rb		Sr		V		Zn		Zr	
	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#	w. v.	#
GSR-6	120	161	9	6	23	20	18	22	18	17	32	31	913	905	36	36	52	53	62	44
LLL-1	45	111	2	b.d.	2	1	3	9	5	9	5	2	190	169	9	8	25	24	1030	1034
CCH-1	26	25	0	b.d.		2	11	15	6	7	5	5	267	273		10	29	27		5
BCS 15a		38		b.d.		4		9		3		4		231		10		9		81
ADT	55	75	2	b.d.	3	1	2	7	200	207	3	2	118	99	10	7	1300	1339	805	750
DWA-1	34	15	0	b.d.		1		7	35	31		3	49	47		6	78	85		5
BCS 9h		22		b.d.		0		5		61		3		73		3		78		43
BHVO-1	139	169	45	51	136	136	121	115	3	5	11	10	403	396	317	293	105	103	179	162
BR	1050	1268	52	58	72	73	260	267	8	8	47	49	1320	1357	235	237	160	120	250	265
DR-N	385	437	35	39	50	45	15	16	55	56	73	74	400	391	220	200	145	145	125	113
BE-N	1025	1244	60	58	72	81	267	270	4	6	47	48	1370	1362	235	244	120	126	260	248
GSR-2	1020	1054	13	15	55	54	17	20	11	10	38	40	790	796	96	93	71	68	99	103
GSR-3	526	636	47	56	49	51	140	140	7	6	37	38	1100	1104	167	170	150	142	277	266
UB-N	30	30	100	60	28	20	2000	1891	18	14	6	5	10	8	75	59	85	83	8	8
Mica-Mg	4000	4759	24	34	4	10	110	124	9	4	1300	1287	25	28	90	102	290	312	20	59
Mica-Fe	150	88	23	21	5	31	35	37	13	24	2200	2110	5	7	135	162	1300	1363	800	799
AN-G	34	40	25	13	19	15	35	33	2	3	1	4	76	75	70	64	20	20	11	12
GSS-4	213	206	22	38	41	38	64	68	59	63	75	73	77	79	247	274	210	217	500	519
GXR-2	2240	2119	9	8	76	75	21	20	690	712	78	81	160	161	52	59	530	549	269	307
GXR-5	2000	1914	30	22	354	354	75	74	21	16	41	41	110	110	56	64	49	54	140	198
GXR-6	1300	1393	14	18	66	65	27	25	101	100	90	85	35	40	186	195	118	129	110	152
BX-N	34	b.d.	35	33	18	14	190	180	135	139	10	2	110	106	310	401	75	77	520	507
DT-N	130	73	12	4	9	6	16	16	30	27	5	6	27	33	150	150	28	28	370	387
GXR-1	750	881	8	15	1110	1104	41	33	730	457	(14)	b.d.	275	285	80	76	760	789	38	18
GXR-3	5000	6950	46	17	15	26	60	71	15	10	92	88	950	1013	42	35	207	136	63	103
IFG	2	25	29		13	37	23	21	7	12	0	3	3	4	4	1	27	35	2	4
FeR-1	1000	1468	12		100	136	8	b.d.	5200	5103		4	90	108	100	73	3500	4907	13	46
FeR-2	240	312	7	6	45	56	21	23	11	12	66	68	58	67	37	39	43	45	39	46
FeR-3	11	12	2		6	16	10	8	9	14		2	31	36	8	7	36	35	2	5
FeR-4	43	44	2	5	13	19	6	3	8	10	16	18	62	65	11	15	27	25	18	20

w. v. = working values —recommended or proposed values—. In parentheses, information values. All the references from Govindaraju (1989) except the following: ShP-1 (Moore, 1978); Soil-5 and Soil-7 (Govindaraju, 1989; IAEA, 1978 and 1984); LLL-1 and ADT (Schroll, 1987a and b); BCS set (Govindaraju, 1989; BAS, 1975); AN-G, BE-N and MA-N (Govindaraju and Roelandts, 1993). # = values determined in our laboratory by XRF; b.d. = below detection limit.

curves for some trace elements (e.g. Ba, Cu, Pb, Zn), but in those cases a good qualitative approximation is obtained, sufficient for our purposes.

Several assays have been performed to assess the effect of different variables in the process of fusion (e. g. temperature of fusion, flatness of the platinum dishes, inaccurate weighting of products) and analysis (short and long term derive, ageing of glass disks). We have prepared ten replicates of the standard GXR-4 and each was subjected to three or four measurements under the analytical conditions listed in Table 1. Some bead specimens were analysed six times during a two-year period. Table 5 reflects the statistical results of the study of reproducibility performed on the complete set of measurements carried out (up to fifty). The CV% figures are usually less than 1%. Only for Mn, P and K the CV% values are slightly greater. These results are related, in the two former elements, with their lower concentrations in the samples (below 0,3%). Therefore, it can be concluded that the reproducibility of the method is very good.

## Results and discussion

In the Tables 6 and 7 we report the analytical results for major and trace elements for the standards used in the calibration procedure. As general, the values given for comparison purposes are "working values" in the sense of Govindaraju (1989), considering therefore both recommended and proposed values. The values in parentheses indicate "information values" rather than "working values". Literature values are extracted from the compilation report SIGNII (Govindaraju, 1989) and certificate information sheets given by the standard issuer (Moore, 1978; Schroll, 1987a y b; IAEA, 1978; Dybczynski et al., 1978; IAEA, 1984; BAS, 1975; Govindaraju & Roelandts, 1993). In the above cited tables we include additional data for some of the reference standards. The BCS suite has been completed with some major and all the trace elements analysed. New trace data

is provided for the following standards: DWA (Cu, Ni, Rb, V, Zr), PRI (Cu, V, Zr), CCH (Cu, Rb, V, Zr), SBO (V), AWI (V), FeR-1 (Rb) and FeR-3 (Rb).

### *Major elements*

With respect to the accuracy for the results on the whole standard set, in general the figures are within 5% for Si, Al, Fe, Mg, Ca, K and Ti, being within 10% for Mn and P. Elements like Si, Al, Fe and Ca are the least discrepant, in general below 2%. The worst values of CV% are obtained in the case of Na, for which the determinations are less precise—the quantitative lower detection limit appears at the 0,1% concentration level—. In all the major elements the greatest discrepancies are identified with the lowest concentration levels, with the exception of the standard Soil-5. The differences observed for Si, Al and Fe in this GSR possibly are attributable to the informative character of the values referenced for this rock (IAEA, 1978).

The observed differences are not relevant for our geochemical purposes. The accuracy obtained permits chemical classifications of rocks, based on the concentration of major elements, and allows us the interpretation of trace elements as a function of major mineralogy (Yusta, 1993).

### *Trace elements*

The utilisation of a large suite of geological standards is necessary for the trace element analysis due to the variability of the contents encountered in geochemical exploration. For each element the adequacy of standards have been carefully examined, rejecting the grosser outlying values for the calculation of the constants of the calibration lines—made by a least square fitting—. The number of standards involved varies between thirty-five for the determination of V to forty-eight for Sr and Pb. In general, during the calibration we have rejected the Iron Formation samples and some of the single minerals, say Mica-Mg, Mica-Fe, DT-N, etc. Nevertheless the results for these standards are good in some cases.

The values obtained in comparison with the



reported working values show an overall good agreement. The calculated CV% values are typically below 10% for more than the half of the standards. The best agreement is encountered for Rb, Sr, Zn and Zr, which show values of CV below 10% in more than the 70% of the standards analysed. As a general rule, greater discrepancies are observed in the proximity of the detection limit of each element.

For Zn, the discrepancies appear in some of the Fe-enriched samples and in the granite GH. In the case of GH, Webb et al. (1990) suggest the revision to a lower value, specifically 65 ppm Zn.

Other analyte like Sr, Rb and Zr show similar behaviour as Zn, where the grosser differences appear in samples with concentrations near the lower detection limits and in the Iron Formation standards.

As pointed out by Potts et al. (1990) the greater disagreement for the Zr occurs in samples within the range [0–100] ppm; in our work particularly in soils from the suite GXR and Fe-enriched samples. Some of the GXR sample are Ba-enriched, therefore the overlap of BaK $\alpha$  spectral line may raise the obtained results, as can be observed in the table 7. Another spectral interference has been detected for the granite MA-N. This rock shows Zr values (5 ppm) far below the working value (25 ppm). The presence of anomalous content of Cs (640 ppm) affects severely the intensities measured for the positive background, raising them and consequently lowering the peak net. Finally, the Zr values obtained for the feldspars BCS 375 and 376 are similar to the reported by Webb et al. (1990).

The results for Ba, Cu, Co, Ni and V are somewhat worse than the obtained for the elements above discussed. With regard to the Ba, the measurements have been performed with the crystal LiF220. This crystal, in comparison with the LiF200, permits the adequate separation of spectral lines, but reduces considerably the response of X-ray. Furthermore, for this element, as occurs in the case of Zr, it is possible the interference of the

first order Cs K $\alpha$  spectral line in the position of the background. This effect has been detected for the GIT-IWA standards MA-N and Mica-Fe.

We have treated with special attention the determination of Co in Fe-enriched samples. In rocks where the Fe concentration exceeds approximately 15% wt, we observe that CoK $\alpha$  spectral line measurements are overestimated, giving poorer results, in spite of the use of the LiF220 crystal. The application of several corrections (ALPHAS, Compton as internal ratio, Fe overlap, etc.) for correcting the effect of the difference of matrix without success, made necessary the assembling of specific programs to solve this problem. Particularly the values are obtained fitting more than one straight line segment to the standard data as a function of Fe variation. In our routine work we apply this method in samples with Fe contents within [15–40] % wt. range. Samples with higher Fe concentrations are analysed separately using a set of "in house" specific standards.

## References

- Andermann, G. & Kemp, J.W. (1958): Scattered X-rays as internal standards in X-ray fluorescence analysis, *Analytical Chemistry* **30**, 1306.
- BAS (1975): Certificate of Analyses. Analysed samples for students of metallurgical analysis issued by Bureau of Analysed Samples LTD. London, England.
- Claisse, F. (1989): Automated sample preparation for analysis of geological materials. In: "X-ray Fluorescence analysis in the geological sciences. Advances in methodology". Short course. Ahmedali, S. T., ed. Geological Association of Canada, 39–54.
- De Jongh, W.K. (1973): X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections. *Stainless steel, X-Ray Spectrometry* **2**, 151–158
- \_\_\_\_\_. (1979): The atomic number  $Z=0$ :

- loss and gain on ignition in XRF analysis treated by the JN-equations, *X-Ray Spectrometry* **8**, 52-56.
- Dybczynski, R.; Tugsavul, A & Suschy, O. (1978): Report on the inter comparison run Soil-5 for the determination of trace elements in soil, Report IAEA/RI./46, Vienna, Austria.
- Govindaraju, K. (1989): 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandards, *Geostandards Newsletter*, **13**, Special Issue, 113 pp.
- \_\_\_\_\_. & Roelandts, I. (1993): Second report (1993) on the first three GIT-IWG rock reference samples: anorthosite from Greenland, AN-G; basalt d'Essey-la-Côte, BE-N; granite de Beauvoir, MA-N, *Geostandards Newsletter* **17**, 227-294.
- Harvey, K. (1989): Automated X-Ray Fluorescence in Geochemical Exploration. In: "X-ray Fluorescence analysis in the geological sciences. Advances in methodology". Short course. Ahmedali, S. T., ed. Geological Association of Canada, 221-257.
- IAEA (1978): Certified Reference Material, Soil-5 (trace and some other elements in soil), Report IAEA/LAB/243. IAEA, Vienna, Austria.
- \_\_\_\_\_. (1984): Certified Reference Material IAEA/Soil-7, Report IAEA/LAB/243, IAEA, Vienna, Austria.
- Levinson, A.A. & De Pablo, L. (1975): A rapid X-ray fluorescence procedure applicable to exploration geochemistry, *Journal of Geochemical Exploration* **4**, 399-408.
- Philips (1988): X44 Analytical software. Operation manual, 3rd ed. Almelo, Holland.
- Potts, P.J.; Webb, P.C. & Watson, J.S. (1990): Zirconium determination by ED-XRF: a critical evaluation of silicate reference materials as calibration standards, *Geostandards Newsletter* **14**, 127-136.
- Rasberry, S.D. & Heinrich, K.F.J. (1974): Calibration for inter element effects in X-ray fluorescence analysis, *Analytical Chemistry*, **46**, 81-89.
- Rose, W.I.; Bornhost, J. & Sivonen, S.J. (1986): Rapid, high-quality major and trace element analysis of powdered rock by X-ray fluorescence spectrometry, *X-Ray Spectrometry* **15**, 55-60.
- Moore, D.M. (1978): A sample of the Purington Shale prepared as a geochemical standard, *Journal of Sedimentary Petrology* **48**, 995-998.
- Schroll, E. (1987a): Certificate of Analysis, Dolomit-TOPLA, IU-EA-ADT, BVFA-Arsenal: Inform 1, 23 pp. Vienna, Austria.
- \_\_\_\_\_. (1987b): Certificate of Analysis, Limestone LAFATSCH, IU-EA-ADT, BVFA-Arsenal: Inform 1, 25 pp. Vienna, Austria.
- Vivit, D.V. & King, B.S. W. (1988): The determination of major oxide and trace element concentrations in eighteen Chinese standard reference samples by X-ray fluorescence spectrometry, *Geostandards Newsletter* **12**, 363-370.
- Webb, P.C, Potts, P.J. & Watson, J.S. (1990): Trace element analysis of Geochemical Reference Samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Geostandards Newsletter* **14**, 361-372.
- Yusta, I. (1993): Litogeoquímica del Cretácico Inferior en el Anticlinal de Bilbao (Cuenca Vasco-Cantábrica). Doctorate Thesis. Universidad del País Vasco. 485 p.
- Zyl, C.V. (1982): Rapid preparation of robust pressed powder briquettes containing a styrene and wax mixture as binder, *X-Ray Spectrometry* **11**, 29-31.

## El campo pegmatítico de Forcarey y las mineralizaciones de Sn, Ta, y Nb asociadas (Pontevedra, Galicia, España).

Mercedes FUERTES FUENTE, Agustín MARTÍN IZARD

Dpto. de Geología, Universidad de Oviedo, C/ Jesús Arias de Velasco S/N. 33005 Oviedo.

**Abstract:** The aim in this paper is to present the geological and mineralogical features of the Forcarey pegmatite field which is host by a Variscan low-middle pressure metasedimentary sequence. The mineralogical and chemical characteristics of the Nb-Ta-Sn associated mineralization are also described.

The pegmatites own to the «rare element» class and can distinguish five groups. On the basis of on the different averages in «rare element» as Li, Nb, Ta, Be, Sn, the Sn-Nb-Ta ores, the replacement phenomena, mineral composition, etc. can establish a differentiation trend from the parental Pontevedra two micas granite (less evolved), to the E type pegmatites (more evolved) with Sn-Nb-Ta associated ores.

**Keywords:** Galicia, niobium, tin, tantalum, rare element, pegmatite.

**Resumen:** En este trabajo se presenta una descripción geológica y mineralógica del campo pegmatítico de Forcarey, encajado en metasedimentos afectados, durante la orogenia Varisca, por una deformación polifásica y un metamorfismo de intermedia-baja presión. Asimismo, se describen las características de las mineralizaciones de casiterita y columbo-tantalita asociadas.

Las pegmatitas se clasifican dentro de la clase de «elementos escasos», y se han separado cinco grupos. El diferente contenido en elementos escasos como Li, Nb, Ta, Be y Sn, la presencia de mineralizaciones de Sn, Nb y Ta, los fenómenos de reemplazamiento, la química mineral, etc. muestran que existe una zonación en estos grupos, de modo que los cuerpos con mayor grado de diferenciación son los más alejados del granito parental (granito alcalino de dos micas de Pontevedra), y los mineralizados en Sn, Nb y Ta.

**Palabras clave:** Galicia, niobio, estaño, tántalo, elementos escasos, pegmatita.

### Introducción

La región estudiada se localiza en la provincia de Pontevedra, en la zona de Galicia Media Tras-Os-Montes y dentro de ella, en la subzona denominada «Área esquistosa de Galicia Central» (Fig. 1).

El campo pegmatítico aflora a lo largo de una estrecha franja limitada, al Oeste, por el Granito Alcalino de dos micas de Pontevedra, y, al Este, por los materiales del Sinforme de Forcarey. Al Norte acaba en una formación

migmatítica de metatexitas y diatexitas, y, al Sur, termina en una granodiorita de la serie calcoalcalina, la granodiorita precoz de Avión (Fig. 2).

En este trabajo se clasifican estos cuerpos pegmatíticos en una serie de grupos que ponen de manifiesto la zonación del campo pegmatítico de elementos escasos. Por otro lado, se presentan las características y distribución de la mineralización de Sn, Nb y Ta dentro de los grupos establecidos.

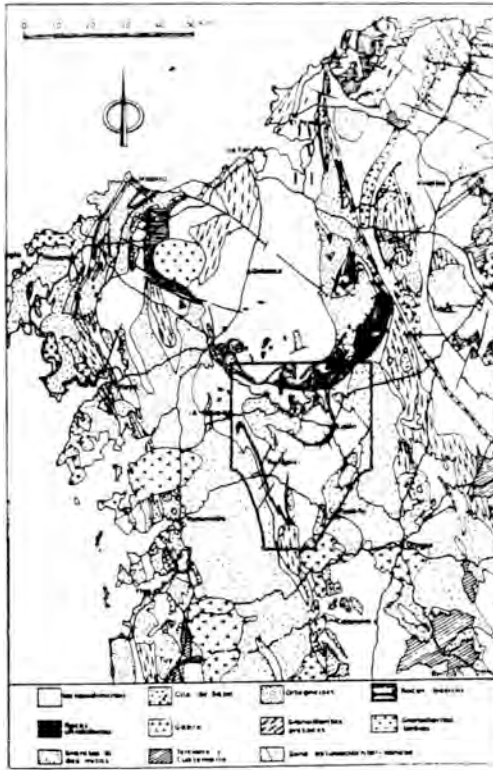


Figura 1. Esquema geológico del Area Esquistosa de Galicia Central dentro de la zona de Galicia Media Tras Os Montes (Marquín & Klein, 1982).

## Localización geológica

### *Descripción del encajante*

El encajante pertenece al denominado Grupo Paraña (Marquín, 1981). Está formado por una potente secuencia muy monótona de esquistos micáceos y cuarcíticos, con un espesor aproximado de 4000 metros. Existen algunos niveles de esquistos con porfidoblastos de plagioclasa, esquistos grafitosos, y también aparecen tramos de esquistos rojizos. En la parte más alta de este Grupo y muy próximo al contacto con el Grupo Lalín-Forcarey, también

denominadas Unidades de Lalín y Forcarey, hay unas intercalaciones de cuarcitas blancas con moscovita, que representan buenos niveles guía desde el punto de vista cartográfico. Tienen un espesor máximo de seis metros al Oeste de Forcarey, y en el resto, la potencia de estas capas es inferior a un metro.

No existen datos faunísticos ni radiométricos para establecer la edad exacta de estos materiales. Se sitúan en el Paleozoico Inferior (Hilgen 1971; Van Meerbeke et al., 1973), pero podrían abarcar del Precámbrico al Silúrico.

Estas formaciones representan los derivados metamórficos de sedimentos pelíticos y areniscosos, a veces algo feldespáticos, con intercalaciones de subarcosas.

Las rocas antes mencionadas están afectadas por una deformación polifásica de edad Varisca. Los acontecimientos tectonometamórficos y magmáticos se desarrollan en tres fases. Una primera fase de deformación, de la que no se han encontrado pliegues a ninguna escala que puedan atribuirse con seguridad a ella pero, sin embargo, existe una esquistosidad S1 que en algunos puntos se conserva dentro de microlitones delimitados por la esquistosidad de segunda fase. Durante la segunda fase de deformación (D2) se desarrolla la esquistosidad más penetrativa a escala regional (S2). La dirección que presenta, en la mayor parte de la superficies estudiadas, varía entre N150E y N-S, con buzamientos de medios a elevados (60° a 80°) al Oeste. Los cuerpos pegmatíticos se disponen concordantes con esta foliación. Para algunos autores (Hilgen, 1971; Minnigh, 1978) durante esta fase tendría lugar el cabalgamiento de las Unidades de Lalín y Forcarey, pero la aloctonía de estos materiales no es apoyada por todos. Así, para Marquín (1981), existe un tránsito gradual, desde el punto de vista litológico, entre el Grupo Lalín-Forcarey y las rocas subyacentes. Para este autor, la foliación que aparece es una esquistosidad de plano axial en relación con pliegues asimétricos vergentes al Este con ejes de dirección NNW-SSE. La última fase de deformación (D3) es aquí muy

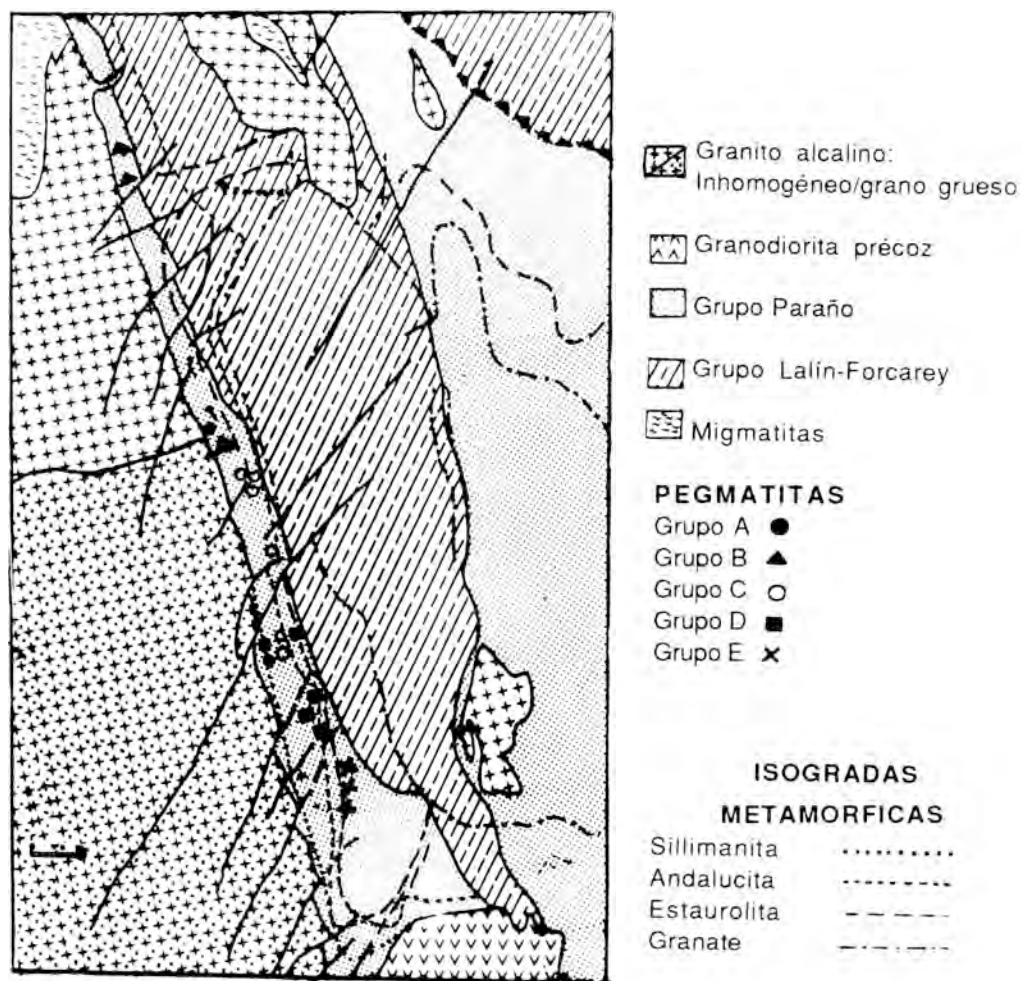


Figura 2. Esquema geológico del área estudiada.

intensa, y desarrolla una crenulación y/o esquistosidad de crenulación S3 menos penetrativa que la S2, subvertical a muy inclinada al Oeste (siempre más verticalizada que la S2), y con una dirección coincidente con la S2. A esta fase corresponderían la mayoría de los pliegues que se observan en el campo, así como las macroestructuras que aparecen en la zona, el Sinforme de Forcarey y Lalín y el Antiforme del Candán (Fig. 2). Además, produce una deformación visible en las rocas graníticas.

Posteriormente a estas fases principales de deformación se desarrollan fracturas de tensión de dirección N70E, y fracturas de cizallamiento de dirección N30-40E y sus conjugadas.

La deformación de estos materiales durante el ciclo Varisco está acompañada de un metamorfismo de intermedia baja-presión, en facies de esquistos verdes a anfíbolitas, al que se superpone un metamorfismo térmico inducido por los granitos. El área se encuentra englobada en la isograda de la andalucita, aun-

que la zona meridional está, en parte, dentro de la isograda del granate. También aparece sillimanita justo en el contacto con el granito (Fig 2).

#### *Características de los cuerpos graníticos*

Las pegmatitas estudiadas están, probablemente, en relación con el Complejo Granítico Occidental. Está constituido por el granito de dos micas de Pontevedra, de tipo alcalino (Capdevilla & Floor, 1970) que tiene signos de deformación. Pertenecería al grupo de granitos pre-sincinemáticos con la tercera fase de deformación Varisca.

Aquí presenta dos facies: en la mitad Norte, aflora como un granito de dos micas heterogéneo. En la mitad Sur, es un granito de dos micas de grano medio a grueso (Fig. 2).

En líneas generales, el contacto con los materiales del grupo Paraño es neto, sigue la dirección de las estructuras variscas, y está afectado por fallas tardías de dirección N30-45E.

Estos granitos originan en el encajante una aureola metamórfica que puede alcanzar hasta dos kilómetros, además del cortejo de cuerpos pegmatíticos y pegmoaplíticos.

#### **El campo pegmatítico**

El campo pegmatítico está formado por una serie de cuerpos y filones pegmatíticos y pegmoaplíticos de dimensiones variadas, que van desde unos pocos metros hasta más de un kilómetro de longitud. Los cuerpos de mayor tamaño tienden a dar formas filonianas, con una relación longitud-potencia muy alta, mientras que los cuerpos pequeños siempre son más irregulares, con formas en huso y estrangulamientos laterales.

Se disponen subparalelos al contacto del Grupo Paraño con el Complejo Granítico Occidental. Son cuerpos subverticales o ligeramente inclinados al Oeste, concordantes con la

esquistosidad principal de campo de la zona, y con direcciones comprendidas entre N160-180E. En conjunto, las pegmatitas se presentan en grupos y alcanzan el mayor desarrollo en el borde Sur de la zona.

La zona de contacto entre la pegmatita y el encajante presenta las siguientes características:

A) En el borde del cuerpo pegmatítico aparece una banda aplítica formada por cuarzo, albita, moscovita y turmalina. En otros casos es una aplita constituida por albita con parches relictos de microclina, que ponen de manifiesto un proceso de albitización en esta zona.

B) En el encajante aparece una banda de esquistos greissenizada de unos 5 cm. de potencia media, aunque ocasionalmente puede alcanzar más de un metro. A continuación, una banda de esquistos turmalinizados de dos o tres metros de espesor. Debido a la intercalación de pequeños cuerpos aplíticos de 10-20 cm. de potencia puede aparecer la secuencia antes descrita repetida dos o tres veces a partir del borde del cuerpo pegmatítico s.s..

Este campo pegmatítico tiene, en su extremo meridional, explotaciones mineras de estaño al que acompañaba berilo, y que actualmente están abandonadas. Según Hesen (1967), la proporción de casiterita en las pegmatitas del área estudiada por él no excedería el 0,2%.

En general, pasan de pegmatitas s.s. a pegmoaplitas, y algunas podrían considerarse filones aplíticos. En la mayor parte de ellas el feldespato dominante es la albita.

En función de su mineralogía, paragénesis, texturas y características de campo los diferentes cuerpos pegmatíticos se han clasificado en los siguientes grupos (Tabla I).

#### *Grupo A: Apófisis graníticas.*

Estos cuerpos intrusivos son los más pequeños, no superando los cincuenta metros de longitud y menos de diez metros de potencia. Tienen una geometría variable con formas de elipsoidales a subredondeadas. Los bordes no

Tabla 1. Cuadro resumen de las características de las pegmatitas del Campo de Forcarey.

GRUPOS	MINERALOGIA		RELACION CON EL ENCAJANTE		FORMAS Y DIMENSIONES DE LAS PEGMATITAS	
	Minerales principales	Minerales accesorios	Efectos sobre el encajante	Grado metamórfico	Forma	Longitud X Potencia
GRUPO A	Albita Microclina Cuarzo Moscovita Biotita	Granate	Greisenización Turmalinización	Isograda Sillimanita	Elipsoidales Subredondeadas Contornos irregulares, bulbosos	50 m X 10 m
GRUPO B	Albita Microclina Moscovita Cuarzo	Turmalina Berilo Granate	Greisenización Turmalinización escasa	Isograda Sillimanita-Andalucita	Filones concordantes	900 m X 200 m
GRUPO C	Albita Cuarzo Moscovita Microclina	Berilo Eosphorita- Childrenita	Greisenización fuerte y formación de granate Turmalinización	Isograda Andalucita	Filones bandeados concordantes	100-800 m X 5-20 m
GRUPO D	Albita Espodumena Microclina Cuarzo Moscovita	Ambigonita Litiolita-Trifilita Casiterita Columbo-Tantalita	Greisenización fuerte y formación de Casiterita Turmalinización	Isograda Andalucita-Estauroilita	Filones zonados concordantes	100-300 m X 10-20 m
GRUPO E	Albita Cuarzo Moscovita Microclina muy albitizada	Berilo Columbo-Tantalita Casiterita Apatito	Greisenización fuerte y formación de Casiterita Turmalinización	Isograda Estauroilita-Granate	Filones bandeados concordantes	100-1000 m X 50-100 m

son netos y frecuentemente presentan límites irregulares con el encajante. De todos los grupos, este es él que contienen el mayor número de enclaves turmalinizados incluidos en su masa.

Están constituidos principalmente por albita, ocasionalmente con parches relictos de microclina, microclina anhedral, cuarzo y, en menor proporción, moscovita y biotita. Esta última es menos abundante que la mica blanca y en algunos puntos está moscovitizada. El principal accesorio es el granate.

Dentro de estos cuerpos aparecen bandas centimétricas de microclina, con estructuras en peine, en una matriz formada por cuarzo, albita y moscovita. Estas bandas se distribuyen al azar, no tienen gran continuidad lateral y tienden a disponerse paralelas al contacto con el encajante.

#### *Grupo B: Pegmatitas estériles.*

Las pegmatitas de este grupo se presentan en filones de longitud variable, pudiendo alcanzar hasta 900 metros y potencias de hasta 200

metros. Son las más próximas al Granito Occidental.

Su mineralogía principal es albita con parches relictos de microclina, moscovita, cuarzo y microclina parcialmente albitizada. Como accesorios hay berilos centimétricos, granates idiomórficos almandino-espesartita y turmalina de la variedad chorlo. Este último mineral sólo aparece abundantemente en uno de los cuerpos de mayor tamaño, el cual alcanza casi un kilómetro de longitud. En él, la turmalina se presenta en grandes cristales de hasta diez centímetros junto con moscovita y berilo. La turmalinización que produce es mucho menor que la originada por el resto de pegmatitas pertenecientes a este grupo. Probablemente debido a que en esta pegmatita el escape de volátiles, principalmente boro, al encajante, es menor que en el resto.

#### *Grupo C: Pegmatitas bandeadas de albita-berilo-fosfatos.*

Afloran en filones alargados de dimensiones variadas (desde 100 hasta 800 metros de

longitud y de 5 a 20 metros de potencia). Son cuerpos de grano fino y con un bandeo paralelo al contacto con el encajante. El bandeo está formado por albita y cuarzo alternando con cuarzo y moscovita. En las bandas albiticas hay alguna microclina, corroída e interpenetrada por la albita. El berilo es el accesorio más abundante. Está alterado y presenta formas subidiomórficas. También aparece, en menor proporción, fosfato hidratado de hierro, manganeso y aluminio de la serie eosporita-childrenita.

Ocasionalmente se pueden presentar, dentro del cuerpo pegmoaplítico, filoncillos de poca continuidad lateral, paralelos al bandeo y distribuidos al azar. Están constituidos por microclina con estructuras en peine en una matriz de cuarzo, albita y moscovita.

En el encajante producen una turmalinización y greisenización muy llamativa. Ocasionalmente se forman blastos de granate en estas zonas de contacto.

#### *Grupo D: Pegmoaplitas de albita-espodumena.*

Son pegmoaplitas que se presentan en filones alargados de 100 a 300 metros de longitud y de 10 a 20 metros de potencia.

Tienen cierta estructura interna. Así, las zonas de borde están formadas por una espodumena alterada y fracturada, de pequeño tamaño, que se encuentra incluida en masas de cuarzo con extinción ondulante y formas ameboidales. Está acompañada por albita mirmequítica y algo de microclina muy corroída. Los minerales accesorios son abundante amblygonita, litiofilita-trifilita y berilo subidiomórfico.

Hacia las zonas internas del cuerpo, se pasa a una alternancia de bandas de diferentes características. Las primeras tienen una potencia variable, de 15 a 40 cm., y están formadas por albita, moscovita y cuarzo, y como accesorios casiterita, berilo, columbo-tantalita. Puede aparecer algo de microclina interpenetrada por las

albitas. Las otras bandas, de 8 a 10 centímetros de potencia, están formadas por grandes cristales de espodumena, muy alterada a una masa cymatolítica, junto con albita mirmequítica y feldespato potásico. Estas últimas bandas se enriquecen en cuarzo y se hacen más potentes en las zonas centrales del cuerpo pegmatítico.

La columbo-tantalita y casiterita aparecen dispersas con mayor abundancia por las zonas albiticas, en las que suelen concentrarse en el tránsito entre las dos bandas antes descritas. Los mayores cristales de columbo-tantalita están en las zonas centrales del cuerpo, asociados generalmente a masas de cuarzo. La casiterita está zonada y tiene numerosas inclusiones de columbo-tantalita. Cuando esta última aparece aislada, tiene una gran variedad composicional, incluso dentro de un mismo cristal, y en todos los casos suele tratarse de columbita rica en hierro.

#### *Grupo E: Pegmoaplitas de albita.*

Estas rocas afloran en filones que van de 100 metros hasta más de un kilómetro de longitud y pueden alcanzar 50 metros de potencia. Suelen presentar greisens bien desarrollados que llegan al metro de potencia.

En muchos casos se presentan bandeadas, alternando bandas de grano fino y homogéneo, constituidas principalmente por albita con cantidades menores de cuarzo, moscovita y microclina muy albitizada, con otras bandas de pegmatita más potásica, formadas por microclina y cuarzo dentro de una matriz de cuarzo, albita y moscovita. Como accesorios en las bandas albiticas hay berilo subidiomórfico, apatito, casiterita y columbo-tantalita.

En este grupo destacan los fenómenos de albitización de la microclina y las texturas mirmequíticas. Algunas de estas mirmequitas se forman en el contacto entre la albita y la microclina. En la mayoría de los casos, no aparece microclina, sino que se desarrollan en el interior de cristales de albita formando coronas mirmequíticas que delimitan el contorno de



primitivos cristales. La albita externa a estas coronas está en continuidad óptica con la interna, y siempre más limpia de impurezas que esta última. También aparece albita rodeada de una corona mirmequítica, que presentan en su núcleo parches relictos de microclina (Fig.3).

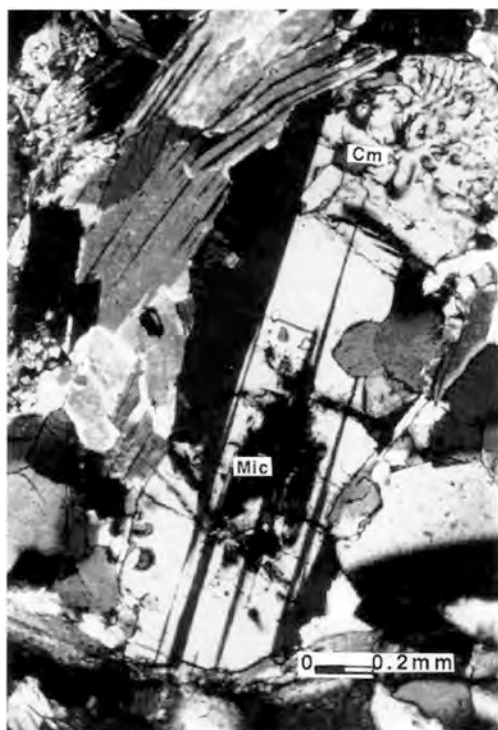


Figura 3. Microfotografía de albita que presenta en uno de sus extremos una corona mirmequítica (Cm). El núcleo negro lo forma un parche relictos de microclina (Mic).

Tras el estudio con microsonda electrónica se vio que la albita interna a la corona mirmequítica es progresivamente, hacia su borde externo, más cálcica (hasta 2% An) y rica en otros cationes (K, Mn, Ti) e impurezas.

Autores como Paraskovopoulos (1953) considera que estas texturas son el resultado de un proceso de albitización del feldespato potásico, lo que llevaría consigo una liberación

de sílice, que originaría la mirmequita, y de potasio, que provocaría sericitización de la plagioclasa neoformada. Esto último se observa frecuentemente apareciendo, en este caso, coronas mirmequíticas que rodean albita sericitizada y con muchas impurezas, concentradas principalmente en las proximidades de dicha corona. Externamente a esta, la albita está prácticamente inalterada y limpia (Fig. 4).

Otra explicación de esta textura y que creemos más acertada para la mayoría de los casos, es la propuesta por Byerly & Vogel (1973). Según ellos, la formación de mirmequitas sería el resultado de un crecimiento y migración hacia fuera de los límites de grano de la plagioclasa, desencadenado por un aumento de temperatura. Este proceso de difusión

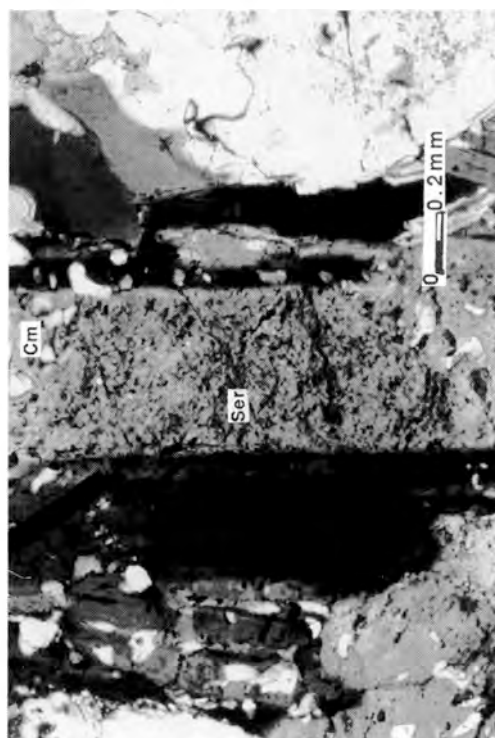


Figura 4. Microfotografía de albita con corona mirmequítica (Cm). La albita interna a dicha corona está sericitizada (Ser).

intergranular llevaría asociado una segregación de impurezas y cationes (Ca, K, Ti, Mn) y de SiO<sub>2</sub> con formación de la corona mirmequítica. El aumento de temperatura estaría relacionado, en el caso de Forcarey, con el metamorfismo sin-tardicinemático asociado a la tercera fase de deformación Varisca.

La casiterita y la columbo-tantalita aparecen dispersas por estos cuerpos pegmatíticos, y están, en general, asociadas a las zonas más ricas en albita y en los greisens. La casiterita presenta menos inclusiones de columbo-tantalita que en el grupo anterior, y la columbo-tantalita tiene también composiciones muy variables, pero suele ser más rica en Ta que la del grupo D, lo cual indicaría un mayor grado de diferenciación.

#### La mineralización de Sn-Nb-Ta

La mineralización de Sn, Nb y Ta se presenta dispersa en los cuerpos pegmatíticos pertenecientes a los grupos D y E. En general, va siempre asociada a las bandas más ricas en albita y a los cuerpos con mayor grado de albitización. Además, en las pegmatitas del grupo D y E, aparecen cristales centimétricos de casiterita asociada a las zonas de greisen.

La casiterita suele presentar formas idiomórficas y está generalmente maclada. La mayoría de los cristales presentan zonación oscilatoria y numerosas inclusiones de columbo-tantalita, más frecuentes en la casiterita del grupo D. En lo referente a su composición química, tienen altos contenidos en Nb y Ta (la suma de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> puede alcanzar hasta el 5-6%) y menores en Fe y Ti (no supera ninguno de los dos el 2%). Así mismo, también tienen cantidades muy pequeñas de Mn, Si y W.

Del estudio óptico y con microsonda electrónica se pueden diferenciar los siguientes tres tipos:

1. Casiteritas que engloban cristales de niobio-tantalita, pudiendo aparecer también adosados a sus bordes.

Además, presentan un zonado oscilatorio

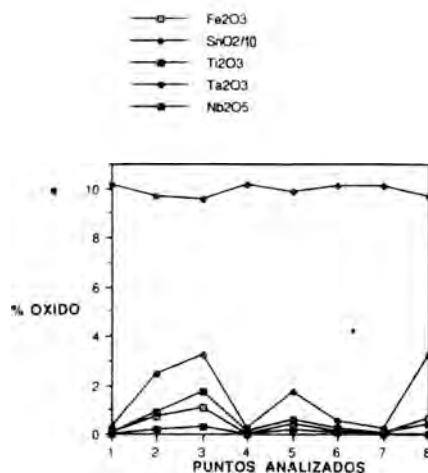


Figura 5. Representación de la composición en % óxido de los puntos analizados por microsonda electrónica correspondientes a la casiterita de la figura 6.



Figura 6. Microfotografía de casiterita zonada. Los números señalan los puntos analizados con la microsonda.

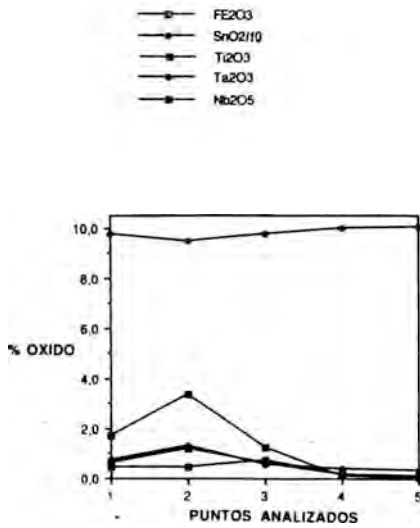


Figura 7. Representación de la composición en % óxido de un barrido con microsonda de la casiterita de la figura 8, desde la zona sin inclusiones hasta la zona que las presenta.

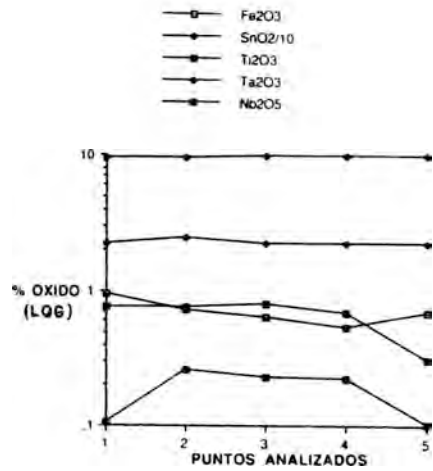


Figura 9. Representación de la composición en % óxido de los puntos analizados con la microsonda electrónica correspondientes a la casiterita de la figura 10.

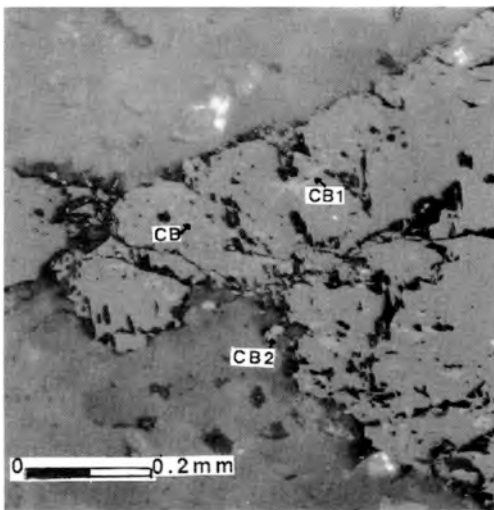


Figura 8. Microfotografía de una casiterita con pequeñas inclusiones vermiculares de columbitantalatos (CB). También aparecen inclusiones irregulares de mayor tamaño (CB1) y pequeños cristales (CB2) adosados a sus bordes.

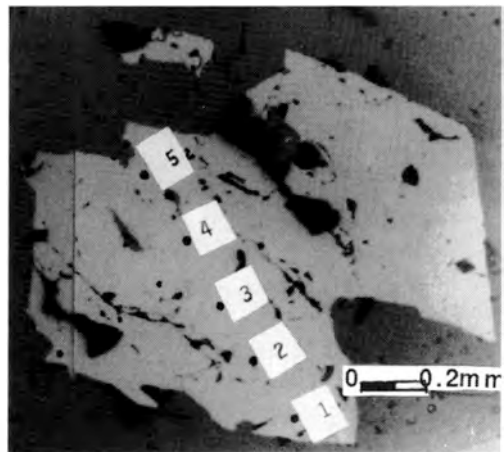


Figura 10. Microfotografía de casiterita sin inclusiones, ni zonados. Los números señalan los puntos analizados con la microsonda.

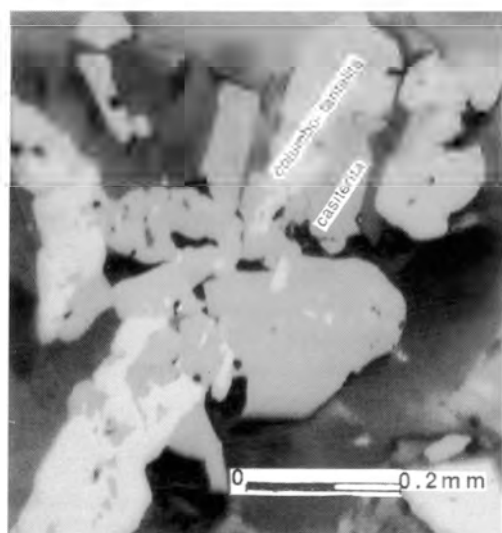


Figura 11. Microfotografía de intercrecimientos entre casiterita (gris oscuro) y columbo-tantalita (blanco).

que se pone de manifiesto por la aparición de bandas de diferente color, que va desde tonalidades rojizas, amarillentas hasta incolores.

En la gráfica de la Figura 5, correspondiente a la casiterita de la Figura 6, se pone de manifiesto el marcado zonado oscilatorio en el que varía la proporción de Sn frente al Ta, Nb, Fe y Ti.

2. Casiteritas que presentan vermículas de columbo-tantalita en zonas bien delimitadas y próximas a sus bordes. A su vez, también engloban inclusiones de cristales mayores subidiomórficos de columbo-tantalita, y presentan zonación oscilatoria.

En el gráfico (Fig. 7), correspondiente a la Figura 8, se observa que la casiterita próxima a las zonas de inclusiones vermiculares se empobrece en Nb, Ta, Fe y Ti hasta ser prácticamente pura. Esto no ocurre en el resto de inclusiones de columbo-tantalita, sino el efecto contrario, la casiterita se enriquece en los componentes minoritarios antes mencionados a medida que nos acercamos a las inclusiones.

3. Casiteritas sin zonación oscilatoria. Sue-

len tener tonos amarillentos parduscos y no presentan ningún tipo de inclusiones de columbo-tantalita. Solo aparecen en los cuerpos pegmatíticos del Grupo E.

En el gráfico (Fig. 9) se puede apreciar como la casiterita de la Figura 10 no presenta apenas variación en su composición química.

Este tipo de casiteritas son las que presentan la proporción más elevada de Nb y Ta, predominando notablemente el segundo sobre el primero.

La columbo-tantalita puede presentarse de tres formas:

1. Como se ha visto hasta ahora, en inclusiones dentro de la casiterita. Estas inclusiones suelen disponerse en zonas bien delimitadas y son más abundantes hacia los bordes de la casiterita. Es frecuente también que se sitúen en fracturas, en los planos de macla y adosados a los bordes externos de las casiteritas.

2. En cristales intercrecidos con la casiterita (Fig. 11), en cuyo caso la columbo-tantalita presentan contenidos altos en Sn (hasta 8% en peso SnO<sub>2</sub>).

3. Cristales aislados de columbo-tantalita. En general son ricas en hierro, pero la composición es muy variable de unos cristales a otros. Así, tenemos desde ferrotantalita y ferrocolumbita hasta manganocolumbita.

En el gráfico de la Figura 12 se presenta la proporción Mn/Mn+Fe frente a Ta/Ta+Nb de la columbo-tantalita perteneciente a los grupos D y E. Por otro lado se comparan con otras pertenecientes a unas pegmatitas de espodumena de un campo pegmatítico diferente al aquí estudiado, el Campo pegmatítico de Lalfín.

Se observa como los puntos se sitúan en áreas del cuadro bien delimitadas, en función del grupo pegmatítico al que pertenecen los columbo-tantalatos. Los del grupo D tienden a ser ferrocolumbitas mientras que los del grupo E serían más ricos en Ta, dando ferrotantalatos, aunque existe una zona intermedia de solapamiento. Comparando con la columbo-tantalita de las pegmatitas de Lalfín, se ven dos tendencias claras y diferentes en función del

campo pegmatítico al que pertenecen. En el campo pegmatítico de Forcarey la columbo-tantalita tiende a ser rica en Fe, mientras que en Lalín el enriquecimiento es en Mn.

Si consideramos el gráfico de la Figura 13 propuesto por Cerny & Ercit (1985), en el campo pegmatítico que nos ocupa la actividad del flúor ha sido menor, en comparación con el de Lalín.

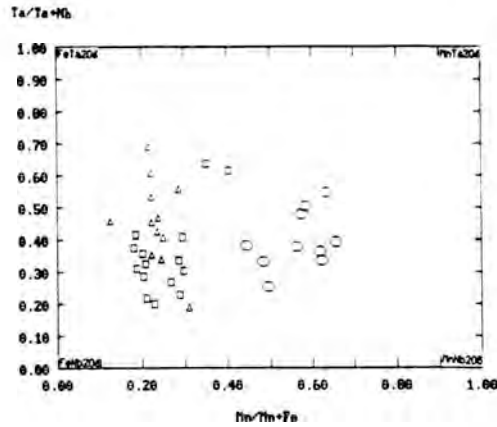


Figura 12. Ratio Ta/Ta+Nb frente a Mn/Mn+Fe en el cuadrilátero de los columbo-tantalatos. Grupo E (Δ) Grupo D (□) Pegmatita de Lalín (⊞).

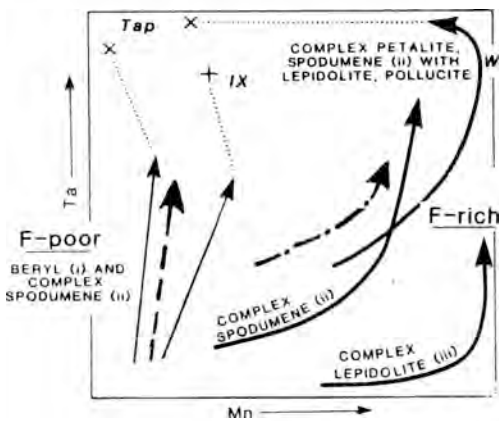


Figura 13. Tendencias de fraccionación de los columbo-tantalatos e influencia de la actividad del flúor (Cerny & Ercit, 1985). TAP (tapiolita); IX (ixiolita); W (wodginita); Campo de Forcarey (---); Campo de Lalín (- - - -).

**Conclusiones**

De acuerdo con la clasificación de Ginsburg et al., (1979), el campo pegmatítico estudiado pertenecería al grupo de elementos escasos dado que son pegmatitas evolucionadas geoquímicamente, con un emplazamiento metamórfico típico de esta clase, es decir, en facies que van de la parte alta de los esquistos verdes a la baja de las anfibolitas, además de presentar enriquecimientos en elementos escasos como Be, Li, Nb, Ta, Rb, Sn.

Cerny (1989) en su clasificación de pegmatitas propuso una serie de tipos y subtipos dentro de la clase de elementos raros que aparecen en la Figura 14. De estos, se han encontrado en el desarrollo de este trabajo el «tipo berilo», «tipo complejo», «tipo albita-espodumena» y «tipo albita».

Comúnmente, en grupos de pegmatitas relacionados genéticamente aparecen varios de los tipos y subtipos arriba mencionados. Dentro de los límites impuestos por las condiciones estructurales locales, los halos de pegmatitas rodean el granito parental tendiendo a presentar zonaciones regionales. A partir del granito hacia afuera, las pegmatitas aumentan su grado de fraccionación, son más complejas en su estruc-

Class	Type	Subtype	
Aluminous	Rare-element	Deep-level	
		Muscovite	
		Muscovite	
		Complex	
		Rare-earth	Allanite-monazite (gadolinite) <sup>1</sup> P
		(i) Beryl	Beryl-columbite
			Beryl-columbite-phosphate
		Complex	Spodumene
			Psalite
			Amblygonite
	Lepidolite		
Aluminous	Micaolitic	(iv) Albita-spodumene	
		(v) Albita	
		Lepidolite-topaz-tourmaline	
		Beryl-topaz	

Figura 14. Clasificación de las pegmatitas graníticas (Cerny, 1989).

tura interna y paragénesis, y aumenta el grado de reemplazamiento y mineralización (Cerny & Meintzer, 1988). De esta forma, las pegmatitas de tipo berilo, están restringidas a las zonas intermedias dentro del modelo regional, mientras que los otros tipos (complejas, de albita-espodumena, y de albita), se sitúan en las zonas marginales, aunque las de albita-espodumena, de albita y el subtipo complejas de lepidolita tienden a aparecer aisladas (Cerny, 1982).

El campo pegmatítico de Forcarey presenta, como hemos visto, una serie de cuerpos con características comunes que permiten clasificarlos en grupos. En la Figura 2 se puede observar que los grupos D y E son los más alejados del Complejo Granítico Occidental, y también constituyen las pegmatitas más evolucionadas, con los contenidos más altos en elementos escasos como Li, Rb, Nb, Ta, Be y Sn. Están mineralizadas, tienen fenómenos de reemplazamiento marcados y una cierta estructura interna, mientras, los grupos A, B y C representan estadios de menor diferenciación.

Por todo ello se deduce que hay una clara disposición en grupos, cuyo grado de diferenciación aumenta progresivamente hacia el Sur y en dirección Oeste-Este, estando las pegmatitas menos evolucionadas (grupo A) más próximas al Complejo Granítico Occidental y las de mayor grado de evolución (grupo E) las más alejadas. Es común que, como ocurre en este campo, la fracciónación de grupos pegmatíticos cogenéticos incrementa con el descenso del gradiente metamórfico (Cerny & Meintzer, 1988).

En este campo pegmatítico puede apreciarse una zonación similar a la descrita por Cerny (1989) (Fig. 15). El grupo A correspondería a las que él denomina «barren pegmatites», y son las más próximas al granito Occidental. El grupo B serían las pegmatitas de tipo berilo. Asociadas espacialmente a estas aparecen las del grupo C, que pertenecerían al subtipo de «pegmatitas con berilo, fosfatos y columbita» (aunque este último mineral no ha sido encontrado). De este grupo se pasaría a las más

diferenciadas, las pegmatitas complejas de espodumena/petalita o lepidolita, que no han sido localizadas en este campo pegmatítico. Las siguientes en la evolución serían las pegmatitas tipo albita-espodumena, que corresponderían a las del grupo D. El grupo E serían las pegmatitas tipo albita, últimas en el proceso de diferenciación.



Figura 15. Esquema de la sección vertical de un sistema zonado granito fértil-pegmatitas (Cerny, 1989): 1. granito fértil; 2. «barren» pegmatita y pegmatita con berilo; 3. tipo berilo, pegmatitas con fosfatos y columbita; 4. pegmatitas complejas de espodumena (o petalita) con estaño, tántalo y localmente mineralización de cesio. 5. fallas.

Por otro lado, como se puede ver en el gráfico de la Figura 12, la columbo-tantalita de las pegmatitas del grupo E está más enriquecida en Ta que la del grupo D, y ambas presentan unos valores similares en la relación Mn-Fe. Este enriquecimiento en Ta del grupo E apunta hacia un mayor grado de diferenciación de estas pegmatitas respecto a las del grupo D. Un aumento en el contenido en Mn también indicaría lo mismo, como ocurre con el campo pegmatítico de Lafn, más diferenciado que el de Forcarey.

La composición química de la columbo-tantalita ayuda a la separación entre campos

pegmatíticos diferentes, como se puede ver (Fig. 12 y 13) entre el campo estudiado y el campo pegmatítico de Lalín. Además orienta sobre la composición de los fluidos pegmatíticos (Fig. 13). Así, en el campo de Forcarey eran más pobres en flúor que en el caso de Lalín.

### Referencias

- Byerly, G. R. & Vogel, T. A. (1973): Grain boundary processes and development of metamorphic plagioclase. *Lithos*, **6**, 183-202.
- Capdevila, R. & Floor, P. (1970): Les différents types des granites hercyniens et leur distribution dans se nord-ouest de L'Espagne. *Bol. Geol. y Min.* **81**, 215-225.
- Cerny, P. (1982): Petrogenesis of granitic pegmatites. *Granitic pegmatites in science and industry. Min. Assoc. Can. Short Course handb.* **8**, 405-461.
- Cerny, P. & Ercit, T. S. (1985): Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites. *Bull. Mineral.* **108**, 499-533.
- Cerny, P. & Meintzer R.E. (1988): Fertile granites in the Archean and Proterozoic fields of rare element pegmatites: crustal environment, geochemistry and petrogenetic relationship, deposits. *Recent advances in the geology of granite related mineral deposits. CIM Special Vol.* **39**, 170-207.
- Cerny, P. (1989): Exploration strategy and methods for pegmatite deposits of tantalum, Lanthanides, tantalum and niobium. Springer, 274-302.
- Ginsburg, A.I. ; Timofeyev, I.N. ; Feldman, L.G. (1979): Principles of geology of the granitic pegmatites. Nedra, Moscow ( in russian)
- Hesen, B.J. (1967): Mineralogy and petrography of some tin-lithium and beryllium bearing albite pegmatites near Doade, Galicia (Orense). *Leidse. Geol. Med.* **36**, 249-259.
- Hilgen, J.D. (1971): The Lalin Unit: a new structural element in the Hercynian orogen of Galicia ( NW Spain). *Proc. Kon. Ned. Akad. V. Wet. B.* **74**, 298-40
- Marquinez, J. (1981): Estudio geológico del Area Esquistosa de Galicia Central ( zona de Lalín-Forcarey-Beariz). *Cuad. Lab. Xeol. Laxe*, **2** (1), 135-154.
- Marquinez, J.L. & Klein, E. (1982): Evolución temporal y distribución del metamorfismo en el Area Esquistosa de Galicia Central (NO, de España). *Trab. Geol., Universidad de Oviedo.* **12**, 227-242.
- Minnigh, L.D. (1978): Tectonic and petrographic aspects of an Area SE of the Lalin Unit ( prov. Orense and Pontevedra, NW Spain). *Geologia de la parte Norte del Macizo Ibérico. Cuadernos del Seminario de estudios cerámicos de Sargadelos.* **27**, 203-217.
- Paraskovopoulos, G.M. (1953): Beitrag Zur Kenntnis der Fesdspaste der Tessiner Pegmatite. *TMPM. Ser.* **3**, 3, 191-271.
- Van Meerbeke, G.L.E. ; Hilgen, J.D. ; Floor, P. (1973): Preliminary results of the investigations of the Central Galician Schis Area (Prov. of Orense and Pontevedra, NW Spain). *Leidse Geol. Med.* **49**, 33-37.

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto CICYT GEO91/1077.

Los análisis de microsonda han sido realizados en los Servicios Comunes de Investigación de la Universidad de Oviedo.

Septiembre 1993; Abril 1994





## Dating and geochemistry of tin-bearing granitic rocks and their minerals from NE of Gerez mountain, Northern Portugal.

### Datación y geoquímica de las rocas graníticas portadoras de Sn y de sus minerales del NE de la cordillera Gerez, Norte de Portugal.

Ana M. R. NEIVA

Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, 3 000 Coimbra, Portugal

**Abstract.**- The major, rare earth and other trace elements of a peraluminous muscovite-biotite granite, a metaluminous biotite monzonite and peraluminous granites of the Tourém-Fiães-Mourilhe complex (felsic granite, heterogeneous granite and cordierite-biotite granite) and compositions of their minerals indicate that these rocks are not genetically related, although they are close in age.

Tin content of these granitic rocks ranges between 14 and 53 ppm. In the muscovite-biotite granite the degree of fractionation is an important parameter for magmatic tin enrichment, while in the granites from the complex the degree of partial melting of orthogneiss with restite retention seems to be an important parameter for such enrichment. In the muscovite-biotite granite, tin is concentrated in both primary biotite and muscovite, while in granites from the complex and monzonite, tin is concentrated in metamorphic-metasomatic biotites. These granitic rocks contain ilmenite and are characterized by  $fO_2 < Ni-NiO$  buffer.

**Key Words:** granitic rocks, micas, age, tin, northern Portugal

**Resumo.**- Os elementos maiores e menores e terras raras dum granito peraluminoso, moscovítico-biotítico, dum monzonito metaluminoso, biotítico e dos granitos peraluminosos do complexo de Tourém-Fiães-Mourilhe (granito félsico, granito heterogéneo e granito cordierítico-biotítico) e as composições dos seus minerais indicam que estas três rochas graníticas não estão relacionadas geneticamente, embora tenham idades próximas.

O teor de estanho destas rochas graníticas varia entre 14 e 53 ppm. No granito moscovítico-biotítico o grau de fraccionação é um parâmetro importante no enriquecimento de estanho magmático, enquanto nos granitos do complexo o grau de fusão parcial de ortogneisse com retenção de restito parece ser um importante parâmetro nesse enriquecimento. No granito moscovítico-biotítico o estanho está concentrado nas biotite e moscovite primárias, enquanto nos granitos do complexo e monzonito o estanho se encontra concentrado nas biotites metamórfico-metasomáticas. Estas rochas graníticas possuem ilmenite e são caracterizadas por  $fO_2 < \text{Ni-NiO}$ .

**Palavras chave:** Rochas graníticas, micas, idade, estanho, norte de Portugal.

**Resumen:** Los elementos mayores, menores y tierras raras de un granito peraluminico moscovitico-biotítico, de un granito monzonítico metaluminico biotítico y de dos granitos peraluminicos del complejo de Tourem-Fiães-Mourilhe (granito félsico, granito heterogéneo y granito cordierítico-biotítico), y las composiciones de sus minerales, indican que estas tres rocas graníticas no están relacionadas geneticamente, aunque sean de edades parecidas.

El contenido de estaño de estas rocas graníticas varia entre 14 y 53 ppm. En el granito moscovítico-biotítico el grado de fraccionación es un parámetro importante en el enriquecimiento del estaño magmático, mientras que en los granitos del complejo el grado de fusión parcial del ortogneis con relictos restíticos parece

ser el parámetro importante para dicho enriquecimiento. En el granito moscovítico-biotítico el estaño está concentrado en la biotítica y moscovita primarias, mientras que en los granitos del complejo y en el monzonítico, el estaño se encuentra concentrado en las biotitas metamórfico-metasomáticas. Estas rocas graníticas contienen ilmenita y están caracterizadas por una  $fO_2 < \text{tampón Ni-NiO}$ .

**Palabras clave:** Rocas graníticas, micas, edad, estaño, Norte Portugal

## Introduction

The Tourém-Fiães-Mourilhe granitic complex consists of three types of syn- to late-tectonic peraluminous granites which are intermingled. This complex is located in the NE

part of Gerez mountain, northern Portugal, and extends into Galicia at the NW border of the Iberian Tableland (Fig. 1a). Some outcrops of monzonite were intruded and totally surrounded by this complex. The muscovite-biotite granite from Parada and Tourém is partially surrounded



Fig. 1a. Location of the NE part of Gerez mountain on the map of Portugal.

1b. Geological map of this area (after Moreira & Ribeiro, 1991). 1-Silurian schists; 2-medium-grained muscovite-biotite granite; 3-coarse- to medium-grained porphyritic light pink biotite granite; 4-medium- to coarse-grained slightly porphyritic biotite granite; 5-fine to medium-grained porphyritic biotite monzonite; 6-Tourém-Fiães-Mourilhe complex; 7-fault; 8-village.

by the same complex. The distribution of major elements of these granitic rocks fits a calc-alkaline sequence (Ribeiro, 1980).

On the basis of mineralogy, experimental petrology and major and trace element evidence, Holtz & Barbey (1991) found that the granites of this complex and their orthogneiss enclaves are genetically related. They proposed a petrogenetic model for the complex in which felsic granite, heterogeneous granite and cordierite-biotite granite would have resulted from sequential low extents of orthogneiss melting with efficient melt segregation followed by higher extents of melting with restite retention.

This contribution presents new radiometric ages and geochemistry of a muscovite-biotite granite and a monzonite and their minerals and also of the minerals of the granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex, calculates thermodynamic conditions of crystallization and discusses petrogenetic models and tin enrichment.

## General Geology

The granitic rocks intruded the Silurian schists. The medium-grained muscovite-biotite granite (Parada and Tourém) is syn- to late-tectonic, deformed by the Asturian phase of the Hercynian movements, crops out in the W and N of the studied area (Fig. 1 b). It contacts sharply at W the coarse- to medium-grained porphyritic light pink biotite granite (Gerez), and is surrounded by the Tourém-Fiães-Mourilhe granitic complex (formed by three types of syn- to late-tectonic peraluminous granites which are intermingled).

To the N and NNE of Sezelhe and to SW and NW of Fiães do Rio there are some outcrops of a fine- to medium-grained porphyritic biotite monzonite intruded and surrounded by the Tourém-Fiães-Mourilhe complex.

This complex consists of syn- to late-tectonic fine- to coarse-grained felsic granite,

coarse-grained heterogeneous granite and coarse- to medium-grained cordierite-biotite granite which are intermingled. The heterogeneous granite dominates. The granites generally present lineation and contain large enclaves of orthogneisses and metapelitic schists, small mica-rich lenses and rare of quartzite and vaugnerite (Holtz, 1989; Holtz & Barbey, 1991) and monzonite. These granites intruded the Silurian schists and produced a contact metamorphic aureole which consists of andalusite schists far from the granites and sillimanite schists and migmatites near the granites (Ribeiro, 1978). They also contact at W the Gerez granite and at W and N the Parada-Tourém granite, and at SW the medium- to coarse-grained slightly porphyritic biotite granite of Paradela.

## Petrography

The medium-grained muscovite-biotite granite is an alkali-feldspar granite and contains quartz, microperthitic K-feldspar, albite, muscovite (11%), biotite (3%), andalusite, sillimanite, monazite, apatite, zircon, ilmenite and rutile.

The monzonite contains phenocrysts of labradorite-oligoclase and K-feldspar up to 8x7 mm. The matrix consists of quartz, andesine-oligoclase, microperthitic K-feldspar, biotite (24-26%), actinolitic hornblende (<1%), allanite, apatite, zircon, ilmenite, rutile, fluorite and titanite. Myrmekite was also found.

The granites of the Tourém-Fiães-Mourilhe complex belong to the monzogranite family (Le Bas & Streckeisen, 1991). They contain quartz, microperthitic K-feldspar, plagioclase, biotite, muscovite, andalusite, sillimanite, monazite, xenotime, apatite, zircon, ilmenite and rutile. The fine- to coarse-grained felsic granite contains <5% biotite and a relative low amount of plagioclase (15-20%) showing thin rims of oligoclase around euhedral to subhedral cores of more calcic oligoclase. The

coarse-grained heterogeneous granite has more biotite (5-15%) and plagioclase which is complexly-zoned with patchy, corroded oligoclase cores and rims of less calcic oligoclase and also of albite. The coarse- to medium-grained cordierite-biotite granite has  $\leq 30\%$  cordierite, 10-25% biotite, 6% muscovite, very little K-feldspar and 40% oligoclase-albite of both types found in the other two granites of this complex. The felsic granite is nearly free of restitic mineral phases, while the heterogeneous granite and cordierite-biotite granite contain restite phase assemblages (cordierite, biotite, plagioclase and accessory phases).

Quartz is anhedral, with undulatory extinction, presents some generations and contains inclusions of other minerals.

K-feldspar is microperthitic, subhedral and is often twinned on the Carlsbad law. Cross-hatch twinning is generally poorly defined. It contains inclusions of plagioclase, quartz and more rarely of micas.

Plagioclase is generally subhedral and polysynthetically twinned. The composition was already given.

Biotite is subhedral, pleochroic from  $\gamma$ -reddish brown to  $\alpha$ -pale yellow, containing inclusions of ilmenite, apatite and zircon. Inclusions of monazite and xenotime in biotite were also found in granites. Generally biotite is dispersed in matrix, but in the heterogeneous granite and cordierite-biotite granite there are clusters of biotite flakes (0.5-3 cm) often containing cordierite.

Muscovite is subhedral, often intergrown with biotite and rarely with quartz. The muscovite of the muscovite-biotite granite is primary, while that of granites from the complex was probably formed from biotite.

Andalusite and sillimanite are included in micas, but also in other minerals. However in granites from the complex, sillimanite occurs in aggregates of fibrolite trapped in cordierite and retro-morphic muscovite.

Large cordierite crystals, generally pinitized,

occur in the cordierite-biotite granite either associated with biotite or dispersed. Much smaller and rarer crystals of cordierite were also found in the heterogeneous granite. Cordierite contains inclusions of monazite and fibrolite.

Monazite occurs as small crystals within biotite of the muscovite-biotite granite and as large crystals associated with xenotime mostly included in biotite, but also in cordierite of granites from the complex. It presents irregular surfaces and sponge-like texture indicating partial resorption in the heterogeneous granite. Amphibole was only identified in monzonite. It is pleochroic, Z-green, Y-brownish green, X-light yellow;  $2V_x = 65^\circ$ ; with inclusions of apatite and is surrounded by biotite.

Titanite was also only found in monzonite. It is either subhedral or anhedral, but the latter dominates. Titanite surrounds and penetrates biotite among the cleavages as a secondary replacement. It is slightly pleochroic from  $\alpha$ -nearly colourless to  $\beta$ -pale yellow.

#### Analytical methods

The major elements of the minerals were determined using an electron microprobe, the Modified Cambridge Geoscan with Link Systems energy-dispersive system at Manchester University.

The micas were separated by magnetic separator and heavy liquids in order to determine their trace elements. The purity estimated by petrographic examination of the powders is  $\sim 99.8\%$ . The main contaminants are zircon, apatite, monazite and xenotime.

The trace elements of micas and rocks and the major elements of rocks were determined by X-ray fluorescence (XRF) at Manchester University, U.K. Precisions for trace elements were about  $\pm 4\%$ , except for Rb and also major elements which were better than  $\pm 1\%$ . Rare-earth elements (REE) of the rocks were determined by neutron activation with a precision of about  $\pm 5\%$  at the Imperial College Reactor Centre, Ascot, U.K.

H<sub>2</sub>O+ was determined using a Penfield tube and FeO by titration with a standardised potassium permanganate solution. The determinations of both were obtained with a precision of about  $\pm 1\%$ . Cl and F were determined by selective ion electrode analysis. Total Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of biotites and Li of micas and rocks were determined by atomic absorption with a precision of about  $\pm 2\%$ .

The radiometric studies were carried out at the Department of Earth Sciences, University of Leeds. After ion exchange chemical separation, Rb and Sr concentrations were determined by standard isotope dilute techniques using a mixed spike of <sup>84</sup>Sr and <sup>87</sup>Rb, both more than 99% enriched, whose calibration was checked against Sr 607 K-feldspar, which gave a calculated age with 0.6% of the certificate value. Isotopic analyses were carried out on VG Micromass 30 and Isomass 54 mass spectrometers. Rb concentrations are reproducible to within 0.7% at the 95% confidence level. Reproducibility of Sr isotopic compositions was monitored using SRM 987, which gave a mean of <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr of 0.71025 $\pm$ 0.00001 over the period of work.

Regression lines were calculated using the least-squares method of York (1969) as implemented in the program Isoplot (Ludwig, 1986). Errors are quoted at the 95% confidence level and are 2 $\sigma$ .

### General geochemistry of the granitic rocks

Major element, trace element and rare earth contents of the granitic rocks are given in Table 1. The granites are peraluminous, while the monzonite is metaluminous.

In the Rb-Ba-Sr diagram of El Bouseily & El Sakkary (1975), the muscovite-biotite granite plots in the area of very differentiated granites, the monzonite falls in the granodiorite and quartz diorite field and the granites of the Tourém-Fiães-Mourilhe complex plot in the area of anomalous granites or close to it (Fig. 2a), because they contain restite minerals.

Among the granites from this complex the felsic granite is the poorest in restite minerals and plots at the contact with the normal granite field.

The monzonite is the richest in Ti, Al, Mg, Ca, P, F, Zr, Sr, Ba and the poorest in Si. The diagrams of F and Y versus CaO (Fig. 2b, c) suggest that there is no relationship between muscovite-biotite granite, monzonite and the granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex which is also evidenced by their lack of subparallel chondrite normalized REE patterns and the fact that HREE patterns of monzonite cut those of granites from this complex (Fig. 3). Xenotime was only identified in the granites from the complex and monzonite has the highest zircon content which explains the fact that these rocks have more Y than the muscovite-biotite granite. The monzonite has the highest  $\Sigma$ REE concentration and the greatest (La/Sm)<sub>N</sub> ratio, while the muscovite-biotite granite is the poorest in all rare earths, because the monzonite is the richest in phosphate and zircon and also contains allanite, and that granite is the poorest in them. The enrichment of monzonite in LREE compared with the other granitic rocks of the area is also explained by its relatively higher contents of apatite and allanite. The monzonite also has greater (La/Yb)<sub>N</sub> and Eu/Eu\* ratios than the muscovite-biotite granite and greater (La/Yb)<sub>N</sub> than the granites of the complex, which have more Yb than monzonite, because they contain xenotime.

Sn content of these granitic rocks ranges between 14 and 53 ppm, with the highest value in the cordierite-biotite granite (Table 1). The metallogenetically-specialized granites in the world contain 16 to 30 ppm Sn, while the granites not associated with tin ores contain 3 to 5 ppm Sn (Lehmann, 1990).

The distribution patterns of tin as a function of the independent indicator of fractionation Rb/Sr is presented in Fig. 2d. In the muscovite-biotite granite from Parada and Tourém Sn increases with increasing Rb/Sr ratio. In this log-log diagram, the correlation found for this

Table 1. Average chemical analyses in wt %, trace elements and rare earths in ppm of granitic rocks from NE of Gerez mountain, northern Portugal

	1	s	2	s	3h	s	3i	s	3j	s
SiO <sub>2</sub>	74.55	0.89	60.76	1.01	72.82	0.80	69.28	1.97	64.32	2.10
TiO <sub>2</sub>	0.07	0.11	0.99	0.04	0.17	0.01	0.53	0.14	0.86	0.15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.24	0.17	16.48	0.24	13.82	0.24	15.16	0.84	15.90	1.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	0.58	0.17	5.13	0.16	1.46	0.17	3.93	1.17	6.16	0.75
MnO	0.01	0	0.03	0	0.01	0.02	0.04	0.02	0.05	0.02
MgO	0.21	0.12	3.19	0.43	0.47	0.05	1.37	0.56	2.32	0.19
CaO	0.37	0.10	3.30	0.07	0.53	0.12	1.02	0.28	1.67	0.23
Na <sub>2</sub> O	3.56	0.55	2.92	0.13	2.78	0.07	2.49	0.50	3.31	0.18
K <sub>2</sub> O	4.12	0.50	5.77	0.23	5.91	0.51	4.08	0.70	3.26	0.46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.27	0.09	0.81	0.18	0.23	0.01	0.32	0.05	0.25	0.09
S	0.03	0.01	0.06	0.02	n.d.		0.12	0.11		
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0.68	0.20	0.89	0.07						
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.16	0.03	0.11	0.03	0.97	0.11	1.33	0.43	1.23	0.19
Total	99.85		100.42		99.17		99.67		99.33	
Cl	102	4	244	111	n.d.		172	123	147	
F	412	331	1538	194	n.d.		576	204	593	
Cr	3	3	76	9	17	4	47	23	81	23
V	9	1	54	5	7	9	49	26	63	51
Nb	32	11	33	4	n.d.		15	6	27	
Zn	45	4	96	4	27	1	82	25	114	35
Sn	39	9	36	13	n.d.		26	11	53	
Li	40	19	79	26	n.d.		47	18	47	
Ni	*		42	7	9	1	27	10	31	9
Zr	46	33	579	16	87	8	153	33	192	30
Cu	7	12	34	14	n.d.		17	8	50	
Sc	*		13	2	4	1	9	3	16	1
Y	7	3	21	2	29	1	26	3	30	4
Sr	56	11	564	34	163	6	138	35	175	23
Pb	21	6	38	6	n.d.		36	23	36	
Ba	122	74	1344	80	919	64	557	156	373	124
Rb	386	102	227	8	160	22	157	22	165	46
Cs	14	8	*		n.d.		*		*	
Ta	2	1	4	1	n.d.		5	3	6	
U	4	4	7	2	n.d.		*		*	
Th	5	5	65	8	n.d.		23	13	25	
n	3		5		3		8		4	
Hf	33.0		16.0		n.d.		6.90		6.8	
La	10.25		105.35		17.55	1.22	24.20	5.27	35.60	8.7
Ce	27.30		267.24		39.13	3.33	51.40	10.20	76.94	19.28
Nd	12.63		92.76		16.88	1.55	23.53	4.23	35.04	9.16
Sm	2.97		12.90		4.33	0.38	5.62	0.59	7.75	1.70
Eu	0.38		2.06		0.98	0.03	1.03	0.21	1.24	0.12
Gd	1.74		7.88		3.72	0.30	4.64	0.41	6.51	1.34
Tb	0.38		0.86		n.d.		n.d.		n.d.	
Yb	0.30		1.20		2.76	0.15	2.25	0.43	2.58	0.48
Lu	0.06		0.12		0.47	0.03	0.36	0.07	0.45	0.08
Dy	n.d.		n.d.		4.24	0.22	4.48	0.50	5.54	0.92
Er	n.d.		n.d.		2.79	0.20	2.38	0.36	2.87	0.54

1-Medium-grained muscovite-biotite granite; 2-fine- to medium-grained porphyritic biotite monzonite; 3-granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex (h-fine- to coarse-grained felsic granite, i-coarse-grained heterogeneous granite, j-coarse- to medium-grained cordierite-biotite granite).

s-standard deviation; n.d.-not determined; \* -below the limit of sensitivity, n-number of analyzed samples.

Analyst: A. Neiva, except for some analyses of 3h, i and j, which are of Holtz and Barbey (1991).

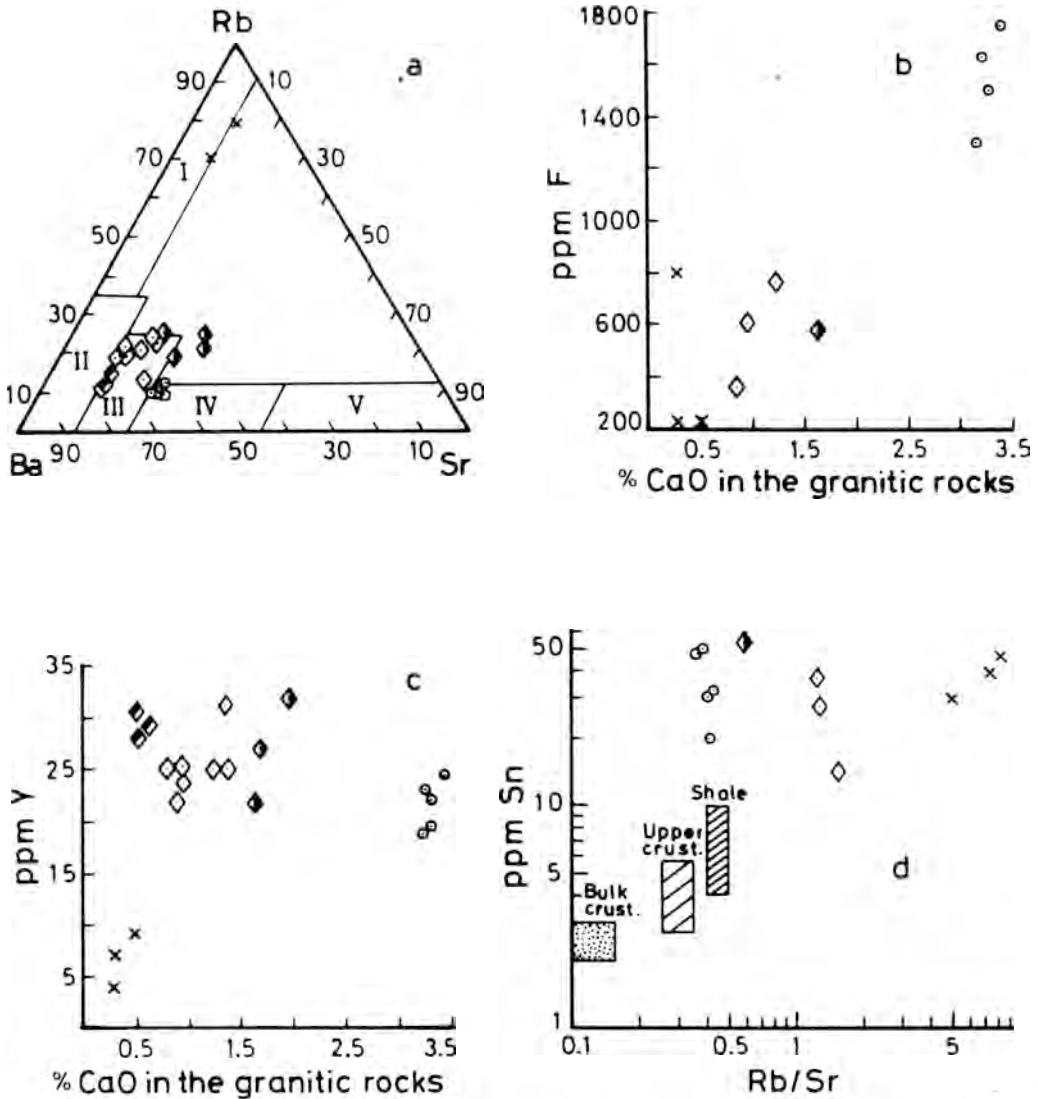


Fig. 2. Plot of granitic rocks from NE of Gerez mountain on: (a) Rb-Ba-Sr diagram where the areas: I=strongly differentiated granites, II=normal granites, III=anomalous granites, IV=granodiorites and quartz diorites, V=diorites; (b) F versus CaO diagram; (c) Y versus CaO diagram; (d) tin content as a function of Rb/Sr. Boxes with reference compositions according to data in Taylor & McLennan (1985) and Rosler & Lange (1976).

Symbols: x -muscovite-biotite granite from Parada and Tourém; o -monzonite from Fiães do Rio and Sezelhe; ♦ -felsic granite, ◇ -heterogeneous granite, ◆ -cordierite-biotite granite from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex.

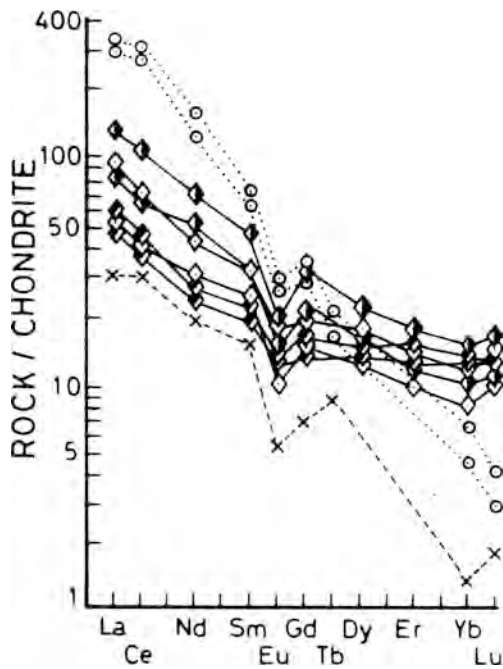


Fig. 3. Chondrite-normalized abundances of granitic rocks from NE of Gerez mountain.

Symbols as in Fig. 2. - - - muscovite-biotite granite, ..... monzonite — granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex.

granite can be traceable back to crustal composition with Sn content below 5 ppm. The tin enrichment of this granite is in accordance with a fractional crystallization model. The samples of monzonite have a nearly constant Rb/Sr ratio, but Sn content ranges between 20 and 50 ppm. In the granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex Sn content tends to increase with decrease in the Rb/Sr ratio.

These granitic rocks have  $Fe_2O_3/FeO$  ratio ranging between 0 and 0.26. In the  $Fe_2O_3/FeO$  versus  $SiO_2$  diagram of Lehmann (1990), all these granitic rocks correspond to the ilmenite series, which agrees with the petrographic observations.

### Isotopic data

Analytical isotopic data are presented in Table 2 and the results are summarised in Table 3.

The whole-rock Rb-Sr isochron for the muscovite-biotite granite yield an age of  $306 \pm 5$  Ma (Fig. 4). This granite presents a high initial

Table 2. Rb-Sr analytical data of granitic rocks from NE of Gerez mountain, northern Portugal.

Rock type or mica	Sample	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr$
Musc.-biot. granite 1	a	291.98	58.620	14.511	0.77865
	b	494.71	66.099	21.871	0.81006
	c	363.55	44.311	24.000	0.82030
	d	484.53	57.170	24.798	0.82280
Monzonite 2	a	237.65	540.537	1.2727	0.71316
	b	233.50	606.336	1.1147	0.71245
Biotite 2	a	758.32	45.850	48.8392	0.91841
	b	744.02	23.011	97.3205	1.11971
Heterogeneous granite 3j	a	161.19	126.664	3.692	0.73617
	b	179.16	136.182	3.815	0.73200
	c	180.64	139.632	3.752	0.73250
	d	184.35	120.168	4.453	0.74046
Cord.-biot. granite 3j	e	147.72	219.303	1.9518	0.72303
	f	158.17	206.753	2.2169	0.72392
Biotite 3i	a	688.74	5.774	398.3330	2.28376
Biotite 3j	e	550.22	5.126	353.3800	2.11705

Analyst: A. Neiva.

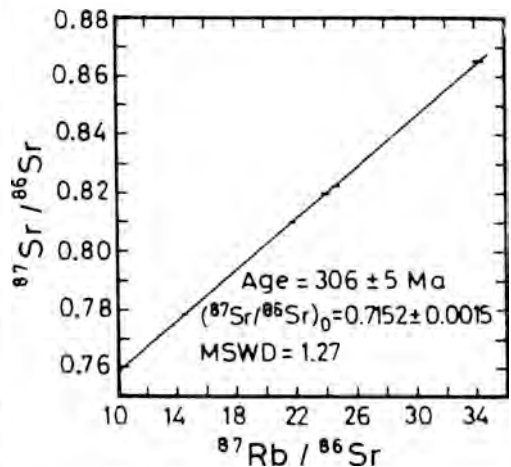


Fig. 4. Whole-rock Rb/Sr isochron of the medium-grained muscovite-biotite granite (Parada and Tourém).



Table 3. Summary of Rb-Sr isochron age and Rb-Sr mica-granitic rock pair ages from NE of Gerez mountain, northern Portugal

Granitic rock type or mica-granitic rock pair	Age (Ma)	( <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr) <sub>0</sub>	MSWD
Muscovite-biotite granite 1	306±5	0.7152±15	1.27
Biot. 2a-Monzonite 2a	303±3	0.7077±1	0
Biot. 2b-Monzonite 2b	297±3	0.7077±1	0
Biot. 3ia-Heterog. granite 3ia	276±3	0.7217±2	0
Biot. 3je-Cord.-biot. granite 3jb	279±3	0.7153±1	0

The uncertainty for age is 2σ. MSWD-mean square of weighted deviates.

<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratio (0.7152) and consequently is probably derived from partial fusion of crustal material.

The variation of Rb/Sr is limited in monzonite and it was impossible to get a whole-rock isochron for the granites of the Tourém-Fiães-Mourilhe complex. Therefore biotite-whole rock pair ages were determined. They are 300±3 Ma and 278±3 Ma respectively for the biotite of monzonite and biotite of granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex.

The initial <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr ratios defined by biotite-whole rock pairs are 0.7077±0.0001 for monzonite and 0.7217±0.0002 and 0.7153±0.0001 for heterogeneous granite and cordierite-biotite granite respectively of the Tourém-Fiães-Mourilhe complex (Table 3). That for monzonite is higher than expected for the least silicic rock of the area, while those for

granites of the Tourém-Fiães-Mourilhe complex are consistent with an origin of partial melting of orthogneiss enclaves as experimentally shown by Holtz & Johannes (1991).

**Geochemistry of minerals**

*Feldspars*

Feldspar compositions are given in Table 4. Only the monzonite contains plagioclase and K-feldspar phenocrysts.

The plagioclase of monzonite has the highest anorthite content, while that of the muscovite-biotite granite is generally the poorest in anorthite content. In the Tourém-Fiães-Mourilhe complex the anorthite content tends to increase from plagioclase cores of the felsic granite to those of the cordierite-biotite granite.

Table 4. Compositions of feldspars of granitic rocks from NE of Gerez mountain, northern Portugal

		1	2	3h	3i	3j
Anorthitic content of plagioclase	Phenocrysts	-	An <sub>24</sub> -An <sub>55</sub>	-	-	-
	Matrix	An <sub>0</sub> -An <sub>8</sub>	An <sub>21</sub> -An <sub>35</sub>	An <sub>12</sub> -An <sub>21</sub>	An <sub>4</sub> -An <sub>25</sub>	An <sub>7</sub> -An <sub>29</sub>
Orthoclase content of alkali feldspar	Phenocrysts	-	Or <sub>55</sub> -Or <sub>90</sub>	-	-	-
	Matrix	Or <sub>76</sub> -Or <sub>95</sub>	Or <sub>88</sub> -Or <sub>97</sub>	Or <sub>55</sub> -Or <sub>97</sub>	Or <sub>75</sub> -Or <sub>90</sub>	

Column headings as in Table 1.  
Analyst: A. Neiva.

No significant distinction in K-feldspar composition was found, except that in monzonite the Or content of phenocryst K-feldspar is generally lower than that of the matrix K-feldspar.

### Biotites

The average major and trace element contents of the analyzed biotites are given in Table 5. Most are Fe<sup>2+</sup>-biotites according to the nomenclature of Foster (1960), but in the monzonite they range from Mg-biotite to Fe<sup>2+</sup>-biotite with the (Fe<sup>3+</sup>+Fe<sup>2+</sup>)/Mg ratio of 0.86-1.04.

The biotites of muscovite-biotite granite (Parada and Tourém) and of granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex plot in the aluminum-potassic field (Fig. 5a), while those of monzonite fall in the calc-alkaline field (Nachit et al., 1985). Plotted in the (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>)-MgO-(FeO+MnO) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-total FeO-MgO

triangles, the biotite of the muscovite-biotite granite corresponds to plutonic biotite of igneous origin (Fig. 5b, c), while the other biotites correspond to metamorphic-metasomatic biotites (Gokhale, 1968).

The diagrams of Ti, Sc and Rb of biotites versus CaO in the granitic rocks (Fig. 5d, e, f) show that the biotites of muscovite-biotite granite, monzonite and granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex are not related. In this area, the biotite of muscovite-biotite granite is the richest in Al, Fe, F, Nb, Zn, Sn, Li, Rb, Cs, Ta and the poorest in Ti, Mg, Cr, Ni, Sc, Ba, while the biotite of monzonite is the richest in Mg, Ba and the poorest in Fe, Nb, Zn (Table 5). The biotite of the granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex is the poorest in F.

There is a regular increase in Ti, Sc (Fig. 5d, e), Al, Mg, V, Ba, Sc/Mg, Cr/Fe<sup>3+</sup>, Ba/K (Fig. 6a-g) and decrease in Rb (Fig. 5f), Zr and Zn (Fig. 6h-i) of biotite of granites from the Tourém-

Table 5. Average chemical analyses in wt % and trace elements in ppm of micas and amphibole of granitic rocks from NE of Gerez mountain, northern Portugal.

	Biotites						Muscovites				Hornblende	
	1	2	s	3i	s	3j	1	s	3i	3j	1	2
SiO <sub>2</sub>	37.20	37.70	0.40	36.58	0.85	34.48	46.79	0.38	47.79	45.79	SiO <sub>2</sub>	51.73
TiO <sub>2</sub>	2.21	3.69	0.56	3.15	0.04	3.37	0.24	0.10	0.40	1.11	TiO <sub>2</sub>	0.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.28	15.20	0.38	19.26	0.58	19.98	34.81	0.93	33.23	35.93	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.45	0.96	0.24	0.92	0.37	0.86	0.60	0.50	0.27	0.36	FeO	13.10
FeO	22.05	17.76	0.52	19.71	1.04	19.70	1.35	0.13	2.06	0.83	MnO	0.45
MnO	0.31	0.22	0.10	0.11	0.11	0.21	-	-	0.05	0.07	MgO	15.38
MgO	4.33	11.13	0.62	7.28	1.11	8.48	-	-	1.16	1.24	CaO	12.66
Na <sub>2</sub> O	0.18	0.30	0.12	0.09	0.08	0.60	0.82	0.18	0.70	0.71	Na <sub>2</sub> O	0.45
K <sub>2</sub> O	7.48	9.66	0.27	9.27	0.34	8.67	10.72	0.50	9.40	9.62	K <sub>2</sub> O	0.28
Cl	0.03	0.03	0.01	0.04	0.02	0.05	-	-	-	-	-	97.68
F	0.61	0.39	0.05	0.22	0.03	0.18	0.36	0.16	0.04	0.03	-	-
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3.86	3.03	0.06	3.53	0.14	3.42	4.02	0.20	4.64	4.28	-	-
Σ	99.99	100.07	-	100.16	-	100.14	99.78	-	99.74	99.97	-	-
OECl	0.01	0.01	-	0.01	-	0.01	-	-	-	-	-	-
OEf	0.26	0.16	-	0.02	-	0.08	0.15	-	0.02	-0.01	-	-
Total	99.72	99.90	-	100.06	-	100.05	99.63	-	99.72	99.96	-	-
Cr	97	326	33	272	145	586	7	3	68	240	-	-
V	*	237	18	258	118	352	19	4	87	212	-	-
Nb	217	56	19	109	9	97	222	42	35	36	-	-
Zr	1317	522	35	722	109	596	335	27	107	56	-	-
Sn	228	132	33	131	13	137	271	8	14	29	-	-
Li	1193	251	117	169	47	152	218	80	29	31	-	-
Ni	49	123	24	75	12	167	*	*	*	*	-	-
Zr	52	134	3	56	14	29	10	7	44	63	-	-
Sc	*	40	3	39	9	58	13	3	20	7	-	-
Y	4	8	3	10	4	3	15	3	*	*	-	-
Ba	*	1145	127	5	1	332	86	21	*	323	-	-
Rb	2150	970	18	915	37	656	1844	467	*	*	-	-
Cs	451	15	14	24	19	9	54	14	*	*	-	-
Ta	39	*	*	*	*	*	31	3	20	18	-	-
La	37	28	11	17	7	17	25	3	15	16	-	-
Ce	41	34	2	15	9	20	26	1	15	13	-	-
Nd	7	21	3	6	4	7	8	2	2	1	-	-
n	1	5	3	3	1	3	3	3	3	3	-	-

Column headings as in Table 1. - not detected; \* - below the limit of sensitivity; n - number of analyzed biotites and muscovites from different samples of the same granite.

Analyst: A. Neiva.

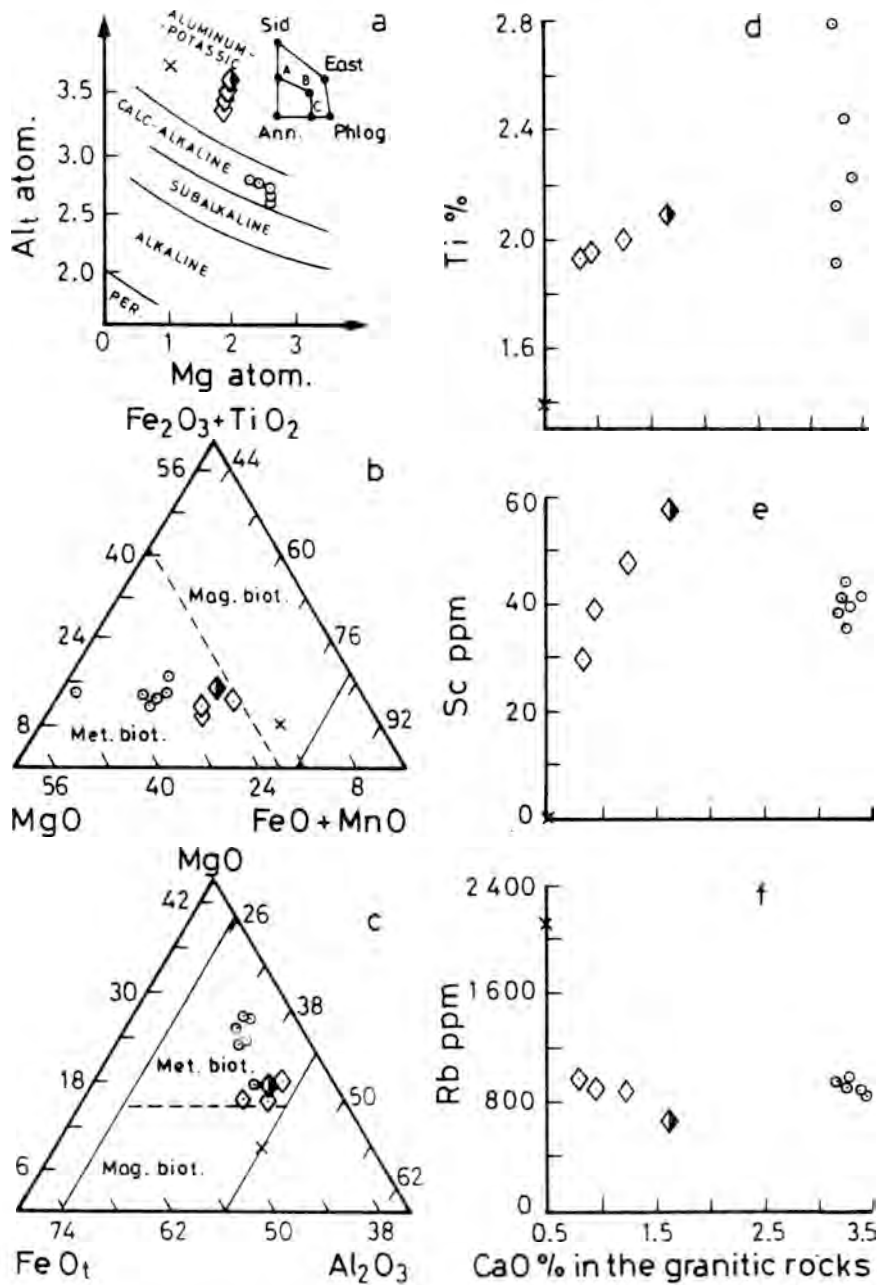


Fig. 5. Plot of biotites of granitic rocks from NE of Gerez mountain: (a) Total Al versus Mg diagram; (b) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>)-MgO-(FeO+MnO) diagram; (c) MgO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diagram; (d), (e) and (f) some trace elements of biotites versus CaO of granitic rocks.

Symbols as in Fig. 2. In (a) and (b) Mag. biot.=magmatic biotite, Met. biot.=metamorphic-metasomatic biotite.

Fiães-Mourilhe complex with increasing CaO of these granites. The biotite of cordierite-biotite granite has significantly more Ti, Cr, Ni, Sc, Ba and less Zn, Zr, Rb than the biotite of the heterogeneous granite.

#### Muscovites

The average major and trace element contents of the analyzed muscovites are given in Table 5.

The chemical composition of muscovite of the muscovite-biotite granite corresponds to primary muscovite (criteria of Miller et al., 1981; Monier et al., 1984 and Speer & Becker, 1992). Muscovite of granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex has a high  $Fe_i^{2+}+Mg$  content (0.29-0.34 atom) and consequently plots in the field of secondary white mica formed from biotite in the diagram  $Al^{IV}+Al^{VI}$  versus  $Fe_i^{2+}+Mg$  (Neiva, 1992), which confirms the petrographic observations. The secondary

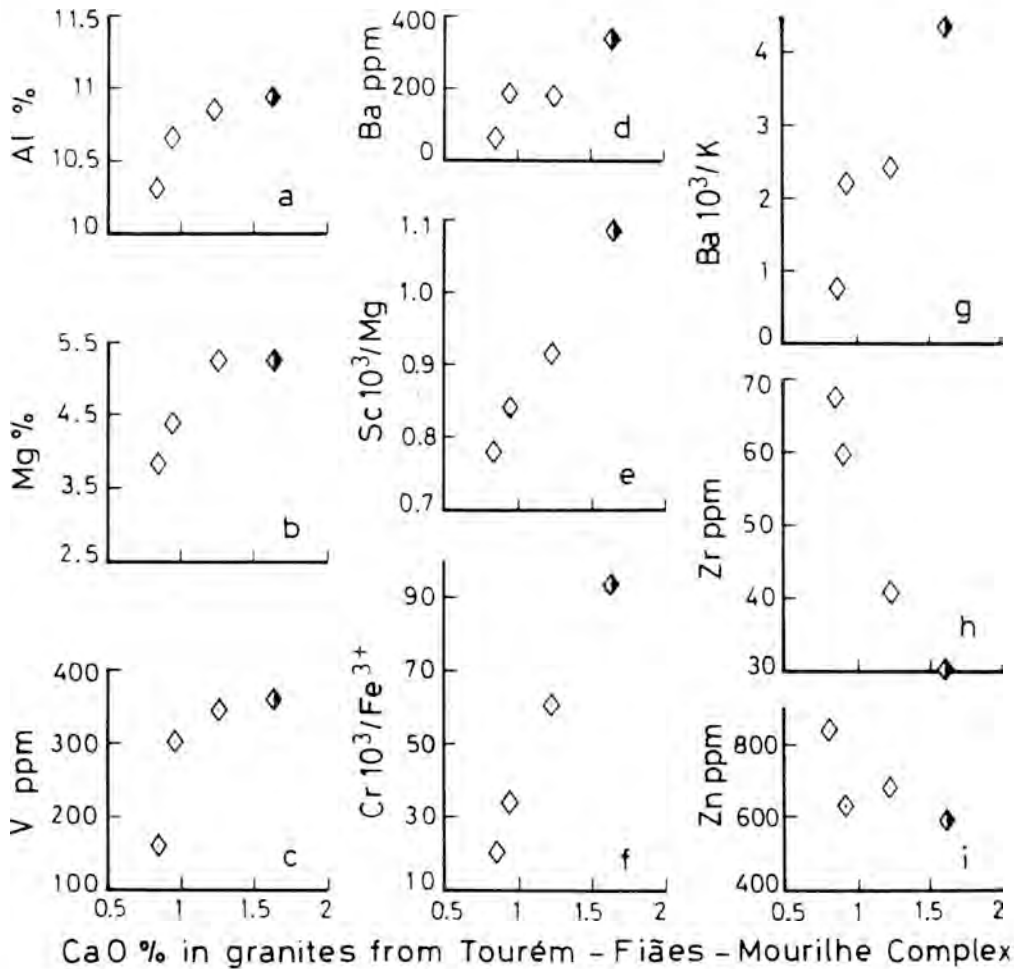


Fig. 6. Variation diagrams of major and trace elements and ratios of biotite of granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex. Symbols as in Fig. 2.

muscovite has higher Ti, Mg, ( $\text{Fe}_i^{2+} + \text{Mn} + \text{Mg}$ ), Cr, V, Zr, Sc and lower K, F, Nb, Zn, Sn, Li, Y, Rb, Cs, Ta, La, Ce, Nd contents and  $\text{Fe}_i^{2+}/(\text{Fe}_i^{2+} + \text{Mg})$  than the primary muscovite. Considering only the secondary muscovite, that of cordierite-biotite granite has more Ti, Al, Mg, Cr, V, Sn, Zr, Sc, Ba and less Si, Fe, Zn than that of the heterogeneous granite.

In the muscovite-biotite granite, primary muscovite is richer in Sn than biotite, while in the granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex the contrary was observed (Table 5). The primary micas of the muscovite-biotite granite have significantly higher Sn content than the other metamorphic-metasomatic micas.

#### *Andalusite and sillimanite*

They are relatively pure and the only other element present in significant amount is iron up to 0.36 wt % FeO in andalusite.

#### *Cordierite*

Cordierite is restitic and has a Mg/(Mg+ $\text{Fe}_i^{2+}$ +Mn) ratio of 0.62 and no significant zoning was found.

#### *Amphibole*

Amphibole was only found in monzonite. Chemical analysis is given in Table 5.

According to the nomenclature of Leake (1978), it belongs to the calcic amphibole group. As it has  $(\text{Na} + \text{K})_A$  0.134, Ti 0.030, Mg/(Mg+ $\text{Fe}^{2+}$ ) 0.73 and Si 7.460 it is an actinolitic hornblende. The calculated  $\text{Fe}^{3+}$  is 0.360 on the basis of 23 (O) with adjustment of the total cation to 13, excluding (Ca+Na+K), by varying the  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

#### *Ilmenite*

Ilmenite is present in all the granitic rocks studied. MnO contents are 4.26% in muscovite-

biotite granite, 5.34% in monzonite and 3.39% in granites of the Tourém-Fiães-Mourilhe complex, which also suggest that these rocks are not related, because the richest ilmenite in Mn belongs to the least silicic rock (monzonite).

### **Thermodynamic conditions of minerals**

The two-feldspar geothermometer of Furlman & Lindsley (1988) was applied and based on estimated pressure. The large tabular primary muscovite of the muscovite-biotite granite is ferriceladonic (Table 5) and may have crystallized at 2.6-3.1 Kb (Anderson & Rowley, 1981). This granite contains primary andalusite and sillimanite. The andalusite crystallizes at pressure <3.75 Kb, while the sillimanite is formed at >3.75 Kb (Holdaway & Muskhopadhyay, 1993). Therefore a pressure of 3-4 Kb was estimated for this granite. The melting experiments of Holtz & Johannes (1991) on an orthogneiss enclave from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex showed that this gneiss is probably the source of the anatectic granites from this complex which were generated at 800°C and 5 Kb. The monzonite is the least silicic granitic rock of this area; its metamorphic-metasomatic biotite (300±3 Ma) is contemporaneous of the emplacement of granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex (303±5 Ma). So the highest pressure of 5 Kb is assumed. The feldspars were probably also reequilibrated. The calculated temperatures for feldspars (Table 6) are with an error of ±30-50°C. Some of these temperatures are consistent with microcline occurrence (Table 6) as this feldspar is not stable at temperature much in excess of 500°C. Most of the feldspars certainly have undergone reequilibration during cooling or after crystallization. In monzonite the temperature for phenocryst feldspars is higher than that for matrix feldspars.

Plotted in the  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ -Mg diagram of Wones & Eugster (1965) (Fig. 7a), the biotites of granitic rocks from NE of Gerez mountain fall on the side of the  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$

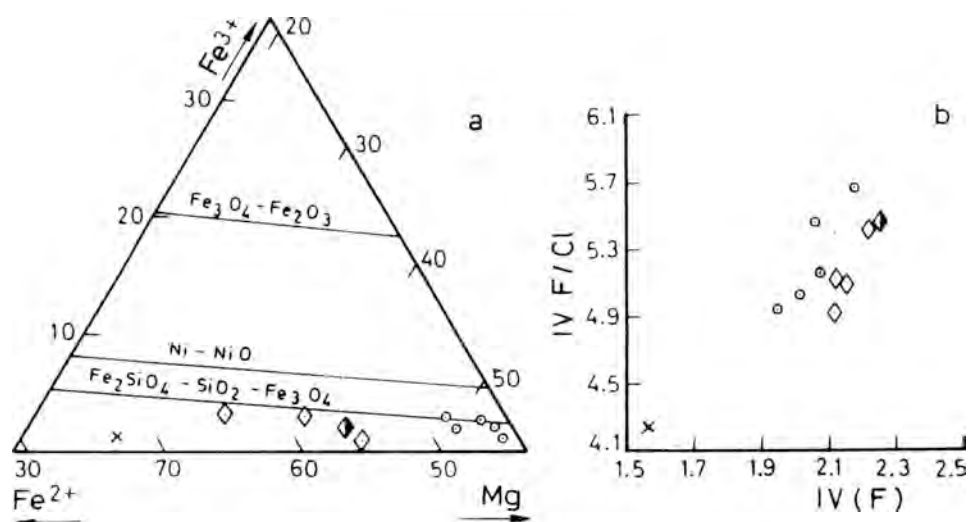


Fig. 7. (a)  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ -Mg diagram of biotites of granitic rocks from NE of Gerez mountain, with the lines representing composition of biotites in the system  $\text{KFe}^{3+}\text{AlSi}_3\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})$ - $\text{KFe}^{2+}\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ - $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  at constant  $f_{\text{O}_2}$  (after Wones and Eugster, 1965); (b) Correlation of F/Cl intercept value [IV(F/Cl)] with F intercept value [IV(F)] for the same biotites. Symbols as in Fig. 2

buffer curve away from the  $\text{Fe}^{3+}$  apex or close to this buffer curve.

The muscovite-biotite granite has a very low normative An content up to 0.03% and 0.04% F. With increasing fluorine content on phase relationships in the synthetic granite system Qz-Ab-Or, with excess water at 1 Kb, the minimum liquidus temperature decrease from 730°C for the fluorine free system (Tuttle & Bowen, 1958) to 690°C for the system with 1 wt % added fluorine (Manning, 1981). The biotite of this granite plots in the magmatic field (Fig 5b, c). A temperature of 700°C is estimated for biotite.

A temperature of 800°C is estimated from the chemical compositions of the actinolitic hornblende and metamorphic-metasomatic biotite of monzonite using two diagrams for the distributions of  $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}+\text{Mg})$  and  $\text{Mg}/(\text{Ti}+\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+}+\text{Mn}+\text{Mg})$  between coexisting hornblende and biotite (Hetjman, 1975). This temperature is higher than the estimated for the feldspars (Table 6).

The anatectic granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex were generated at 800°C (Holtz & Johannes, 1991). However the biotites of these granites are metamorphic-metasomatic and isotopic data gives evidence that the age of biotite is younger than that of

Table 6. Some thermodynamic conditions of two-feldspars and mica crystallization from NE of Gerez mountain, northern Portugal

	1	2	3i	3j
Two-feldspars T°C				
Phenocrysts	-	572-739	-	-
Matrix	516	416-564	607-631	-
Biotite:				
$\log (f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})$	3.7	3.9-4.1	4.3-4.4	4.4
$\log (f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HCl}})$	2.6	1.3-1.8	2.0-2.4	2.0
$\log (f_{\text{HCl}}/f_{\text{HF}})$	1.1	2.1-2.8	1.8-2.3	2.4
Muscovite:				
$\log (f_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{HF}})$	3.3-3.7		4.5-4.7	4.6

monazite. The highest temperature for feldspars of these granites is 631° C (Table 6). The granites contain up to 0.06 % F. A temperature of about 700° C was assumed for biotite and muscovite.

At the assumed temperatures of biotite equilibration and for their compositions these micas should be in equilibrium with K-feldspar and iron oxides. It is then possible to estimate roughly  $f_{O_2}$  value which is  $<10^{-15}$  bars for the muscovite-biotite granite magma and fluids that equilibrated with the biotite of granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex, while it is  $10^{-15}$  bars for fluids that equilibrated with biotite of monzonite.

In the plots of intercept values in biotite  $[IV(F/Cl)] = 3.45 X_{Mg} + 0.041 X_{An} + 0.21 X_{Sid} - \log(X_F/X_{Cl}) + 5.01$  versus  $[IV(F)] = 1.52 X_{Mg} + 0.42 X_{An} + 0.20 X_{Sid} - \log(X_F/X_{OH})$  of granitic rocks from NE of Gerez mountain (Fig. 7b), where An=annite and Sid=siderophyllite, calculated as described by Munoz (1984), there is a positive correlation. The smaller  $[IV(F/Cl)]$  and  $[IV(F)]$  values are correlated with higher degrees of F/Cl and F enrichment respectively. The biotite of the muscovite-biotite granite presents the highest degrees of both F/Cl and F enrichment and is the only magmatic biotite, while the others are metamorphic-metasomatic. There is a general tendency for the biotite of monzonite to present a higher degree of F enrichment than the biotite of granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex. The differences in mica intercept values can be related either to differences in the exchange temperature or to differences in relative halogen acid activity present during halogen=OH exchange (Munoz, 1984). At the same temperature  $\log(f_{H_2O}/f_{HF})$  calculated from muscovite composition is similar or lower than that calculated from biotite composition for the muscovite-biotite granite, while it is similar or higher than that calculated from biotite composition for the granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex (Table 6).

The muscovite-biotite granite magma

presents the lowest  $\log(f_{H_2O}/f_{HF})$ ,  $\log(f_{HCl}/f_{HF})$  and the highest  $\log(f_{H_2O}/f_{HCl})$ , while the fluids in equilibrium with biotite of monzonite have the lowest  $\log(f_{H_2O}/f_{HCl})$  and the fluids in equilibrium with micas of granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex have the highest  $\log(f_{H_2O}/f_{HF})$ .

### Discussion

The major and trace elements and REE of muscovite-biotite granite from Parada and Tourém, monzonite from Fiães do Rio and close to Sezelhe and granites from the Tourém-Fiães-Mourilhe complex and chemical compositions of their minerals show that these three granitic rocks are not genetically related.

The peraluminous muscovite-biotite granite is  $306 \pm 5$  Ma old, contains magmatic  $Fe^{2+}$ -biotite, albite ( $An_0$ - $An_8$ ), has a high initial  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ratio of 0.7153 and is probably derived by partial fusion of crustal pelitic metasedimentary materials. The granite magma was probably emplaced at 3-4 Kb, 700° C,  $f_{O_2}$   $10^{-18}$  bars and feldspars equilibrated at  $\sim 516^\circ$  C.

The metaluminous monzonite contains rare actinolitic hornblende and 24-26 % metamorphic-metasomatic biotite with  $(Fe^{3+}+Fe^{2+})/Mg=0.86-1.04$  of  $303 \pm 3$  Ma old. In this area it is the poorest granitic rock in Si and the richest in Ti, Al, Mg, Ca, P, F, Zr, Sr and Ba; its plagioclase is the richest in Ca and its biotite is the richest in Mg, Ba and the poorest in Fe, Nb, Zn. The biotite and actinolitic hornblende equilibrated at 800° C with fluids of  $f_{O_2}$   $10^{-15}$  bars. At  $\sim 5$  Kb the feldspars equilibrated at 739-572° C (phenocrysts) and 564-416° C (matrix).

The granites of the Tourém-Fiães-Mourilhe complex have an age of emplacement of  $303 \pm 5$  Ma given by the U/Pb age of monazite determined by Holtz & Juteau (1987). This age is nearly contemporaneous with the age of the muscovite-biotite granite and the age of the metamorphic-metasomatic biotite of monzonite. Thus the monzonite is probably earlier which is supported by the occurrence of monzonite en-

claves in the granites of that complex. The monzonite has a steep  $(La/Yb)_N$  profile which clearly separates it from the others (Fig. 3). This implies a different source region mineralogy.

The peraluminous granites from that complex are generally the poorest in Rb. The three main granite types are felsic granite which corresponds to nearly restite-free melt and heterogeneous granite and cordierite-biotite granite which correspond to restite-rich melts. They resulted from sequential low extents of orthogneiss melting with efficient melt segregation followed by higher extents of melting with restite retention (Holtz & Barbey, 1991).

The biotites of the heterogeneous granite and cordierite-biotite granite are metamorphic-metasomatic which agrees with the fact that they are restitic. They are the poorest in F in the area and are of  $278 \pm 3$  Ma old, the youngest age determined in the area. The biotite of cordierite-biotite granite has more Ti, Cr, Ni, Sc, Ba and less Zn, Zr, Rb than the biotite of heterogeneous granite. The retromorphic muscovite of the former is richer in Ti, Al, Mg, Cr, V, Sn, Zr, Sc, Ba and the poorest in Si, Fe, Zn than that of the latter.

The granites of the Tourém-Fiães-Mourilhe complex were probably generated at 5 Kb and  $800^\circ\text{C}$  by melting of orthogneiss enclaves (Holtz & Johannes, 1991), but their biotite and muscovite may have equilibrated at  $\sim 700^\circ\text{C}$  with fluids of  $f_{\text{O}_2} 10^{-18}$  bars and feldspars equilibrated at  $631\text{--}607^\circ\text{C}$ .

These granitic rocks have Sn content ranging between 14 and 53 ppm. They present three distinct distribution patterns of tin in the  $\log\text{Sn}\text{--}\log\text{Rb/Sr}$  diagram. Only in the muscovite-biotite granite this pattern corresponds to a fractional crystallization model. This granite contains magmatic biotite and muscovite which are the richest in Sn, F, Nb, Ta, Zn, Li, Rb and Cs. Tin content of muscovite is higher than that of biotite. In monzonite, tin ranges between 20 and 50 ppm and its metamorphic-metasomatic biotite concentrate tin. In granites of the Tourém-

Fiães-Mourilhe complex tin increases with decreasing Rb/Sr and from heterogeneous granite to cordierite-biotite granite, therefore in the sequence of formation by higher extents of melting with restite retention. Apparently the variable rate of partial melting and variable melt-restite mixing ratios are responsible for tin enrichment in these granites of this complex (Fig. 2d). This mechanism is not common in tin granites, which are mainly characterized by a model of fractional crystallization during their magmatic evolution (Lehmann, 1990). In the granites from this complex, tin is concentrated in metamorphic-metasomatic biotite which has similar Sn content to that of monzonite. All of these granitic rocks have  $f_{\text{O}_2}$  below Ni-NiO buffer.

### Acknowledgements

I am grateful to Prof. J.M. Cotelo Neiva for his help in the field work and useful discussions. Thanks are due to Dr. J. Esson, Dr. M.H. Dodson and Dr. S.J. Parry for the use of laboratory facilities. Prof. D.H. Lindsley is acknowledged for the use of his programme MTHERM 3. The comments of Prof. L.G. Corretgé and of an anonymous reviewer helped to improve this paper. Funding was provided by a grant of INVOTAN and another of JNICT. This research was carried out in the programme of Geosciences Centre, INIC, Portugal.

### References

- Anderson, J.L. & Rowley, M.C. (1981): Synkinematic intrusion of peraluminous and associated metaluminous granitic magmas, Whipple Mountains, California. *Can. Mineral.* **19**, 83-102.
- El Bouseily, A.M. & El Sökkary, A.A. (1975): The relation between Rb, Ba and Sr in granitic rocks. *Chem. Geol.* **16**, 207-220.
- Foster, M.D. (1960): Interpretation of trioctahedral micas. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* **354B**, 1-49.



- Fuhrman, M.L. & Lindsley, D.H. (1988): Ternary-feldspar modeling and thermometry. *Am. Mineral.* **73**, 201-215.
- Gokhale, N.W. (1968): Chemical composition of biotites as a guide to ascertain the origin of granites. *Bull. Geol. Soc. Finl.* **40**, 107-111.
- Hetjman, B. (1975): Biotites and associated plutonic rocks in the Prachatice granulite body and its vicinity. *Acta Univ. Carolinae-Geol.* **4**, 265-300.
- Holdaway, M.J. & Mukhopadhyay (1993): A reevaluation of the stability relations of andalusite: thermodynamic data and phase diagram for the aluminum silicates. *Amer. Mineral.* **78**, 298-315.
- Holtz, F. (1989): Importance of melt fraction and source rock composition in crustal genesis - the example of two granitic suites of northern Portugal. *Lithos* **24**, 21-35.
- \_\_\_\_\_ & Barbey, P. (1991): Genesis of peraluminous granites. II. Mineralogy and chemistry of the Tourém complex (North Portugal). Sequential melting vs. restite unmixing. *J. Petrol.* **32**, 959-978.
- \_\_\_\_\_ & Johannes, W. (1991): Genesis of peraluminous granites. I. Experimental investigation of melt composition at 3 and 5 Kbar and reduced  $H_2O$ -activity. *J. Petrol.* **32**, 935-958.
- \_\_\_\_\_ & Juteau, M. (1987): Indications géochronologiques des minéraux accessoires, monazites et zircons, sur la migmatisation hercynienne de la Péninsule Ibérique. Migmatites et orthogneiss de Tourém (Nord Portugal). *C. R. Acad. Sci. Paris* **304**, 713-717.
- Leake, B. E. (1978): Nomenclature of amphiboles. *Am. Mineral.* **63**, 1023-1052.
- Le Bas, M.J. & Streckeisen, A.L. (1991): The IUGS systematics of igneous rocks. *J. Geol. Soc. London* **148**, 825-833.
- Lehmann, B. (1990): Metallogeny of tin. Lecture Notes in Earth Sciences **32**, 211 pp, Springer-Verlag, Berlin.
- Ludwig, K.P. (1986): A plotting and regression program for isotope geochemists, for use with HP series 200 computers. U.S.G.S. Open File Report, 85-513.
- Manning, D.A.C. (1981): The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 Kb. *Contrib. Mineral. Petrol.* **76**, 206-215.
- Miller, C.F., Stoddard, E.F., Bradfish, L.J. & Dollase, W.A. (1981): Composition of plutonic muscovite: genetic implications. *Can. Mineral.* **19**, 25-34.
- Monier, G., Mergoïl-Daniel, J. & Labernardière, H. (1984): Générations successives de muscovites et feldspaths potassiques dans les leucogranites du massif Millevaches (Massif Central français). *Bul. Minéral* **107**, 55-68.
- Moreira, A. & Ribeiro, M.L. (1991): Carta geológica do Parque Nacional da Peneda-Gerês na escala 1/50 000 e notícia explicativa. Parque Nacional da Peneda-Gerês e Serviços Geológicos de Portugal.
- Munoz, J.L. (1984): F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits. in «Micas», S.W. Bailey, ed. *Mineral. Soc. Am. Rev. Mineral.* **13**, 469-494.
- Nachit, H., Razafimahefa, N., Stussi, J.M., Carron, J.P. (1985): Composition chimique des biotites et typologie magmatique des granitoides. *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. II* **301** (11), 813-818.
- Neiva, A.M.R. (1992): Chemical distinction between three postmagmatic types of white mica from hydrothermally altered granites of Jales and Penamacor-Monsanto, Portugal. *Mem. Not. Mus. Lab. Mineral. Geol., Univ. Coimbra* **113**, 75-91.
- Ribeiro, M.L. (1978). Algumas observações sobre o metamorfismo na região de Tourém (N de Portugal). *Com. Serv. Geol. Portugal* **63**, 151-169.
- \_\_\_\_\_ (1980). Algumas observações sobre a petrologia e o quimismo dos granitoides da região de Tourém-Montalegre (N de Portugal). *Com. Serv. Geol. Portugal* **66**, 33-48.

- Rosler, H.J. & Lange, H. (1976): *Geochemische Tabellen*, 2nd ed. Enke, Stuttgart, 674 pp.
- Speer, J.A. & Becker, S.W. (1992): Evolution of magmatic and subsolidus AFM mineral assemblages in granitoid rocks: biotite, muscovite, and garnet in the Cuffytown Creek pluton, South Carolina. *Amer. Mineral.* 77, 821-833.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. (1985): *The continental crust: its composition and evolution*, Blackwell, Oxford 312 pp.
- Tuttle, O.F. & Bowen, N.L. (1985): Origin of granite in the light of experimental studies in the system  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *Geol. Soc. Am. Memoir* 74, 1-45.
- Wones, R.R. & Eugster, H.P. (1965): Stability of biotite: experiment, theory and application. *Am. Mineral.* 50, 1228-1272.
- York, D. (1969): Least-squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 5, 320-324.

Septiembre 1993; Mayo 1994

## Los yacimientos de cobre de Fombuena (Zaragoza, Cadena Ibérica Oriental): geología, mineralogía y geoquímica.

Antonio LOPEZ CIRIANO, Isabel FANLO, Ignacio SUBIAS, Constanza FERNANDEZ-NIETO.

Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. 50009-ZARAGOZA.

**Abstract:** The copper mineralizations of Fombuena are located in the Cantabrian Zone of the northeastern Iberian Chain. They consist of NW-SE and NE-SW trending veins and pockets enclosed by ordovician and silurian detritic and carbonatic marine formations. Initial silicification of the hosts is coeval with the deposition of pyrrhotite, cobaltite and dolomite. This association was followed by quartz, base metal sulphides (mainly chalcopyrite) and dolomite from an acid polysaline fluid at 120 to 230°C fluid which follows a progressive increase in pH,  $fO_2$  and  $fS_2$ . The mineralization emplacement took place in any time between the Autunian and the Lower Cretaceous, related to the Iberian aulacogen. The ore genesis could be related to the circulation of saline meteoric waters that leached metals from late hercynic basaltic rocks.

**Key words:** copper mineralization, fluid inclusions, geochemistry, Iberian Chains.

**Resumen:** Los yacimientos de Cu de Fombuena están situados en la Zona Cantábrica de la Cadena Ibérica Oriental y encajan en materiales marinos detriticos y carbonatados ordovícicos y silúricos. Presentan una morfología filoniana (de direcciones NW-SE y NE-SW) y en bolsadas. El depósito se inició con una silicificación del encajante y la precipitación de pirotitita, cobaltita, y dolomita. Posteriormente se depositaron cuarzo, sulfuros de metales base (calcopirita principalmente) y dolomita a partir de una solución ácida polisalina con temperatura entre 120°C y 230°C, siguiendo una pauta creciente de pH,  $fO_2$  y  $fS_2$ . Se emplazaron entre el Autuniense y el Cretácico Superior en relación con la evolución del aulacógeno ibérico. El modelo genético propuesto implica la lixiviación de metales de las rocas basálticas tardihercínicas por circulación de soluciones hidrotermales salinas de origen meteórico.

**Key words:** copper mineralization, fluid inclusions, geochemistry, Iberian Chains.

### Introducción

Las mineralizaciones de cobre objeto de este estudio constituyen un conjunto de minas abandonadas e indicios existentes en un área de unos 2 km<sup>2</sup> (barrancos de la Sierra y de la Dehesa) que se localiza a 1,5 km al E de Fombuena (S de la provincia de Zaragoza), situado al W de la Sierra de Herrera de la Cordillera Ibérica.

Los primeros trabajos mineros parecen ser muy antiguos, quizás árabes, aunque el periodo

de explotación más intensa transcurrió entre 1852 y 1862. Entre 1900 y 1907 y en 1958 y 1959, se realizaron nuevas labores en las mineralizaciones, sin obtenerse beneficios importantes. Como resultado de estas actividades mineras aparecen por todo el área numerosas galerías, pozos, calicatas y escombreras, algunas de éstas, según Ferrando (1926), con leyes en Cu entre un 2 y un 4%. En la actualidad sólo son accesibles las labores más superficiales

pues por debajo del nivel de base de los barrancos se encuentran inundadas.

### Geología del área

Se ha realizado una cartografía detallada de la zona con el fin de conseguir una ubicación geológica exacta de las distintas mineralizaciones y resaltar su relación con las diferentes estructuras (Fig. 1). Los yacimientos de cobre de Fombuena se encuentran situados en el sector central de la Cadena Ibérica Oriental, dentro de la Unidad de Herrera, que según Gozalo y Liñán (1988) es la prolongación hacia el SE de la Zona Cantábrica. En el área cartografiada afloran materiales detríticos y carbonatados marinos ordovícicos y silúricos; sedimentos continentales y volcanoclásticos del Estefaniense y Autuniense basal, discordantes sobre los anteriores, y depósitos continentales, transicionales y de plataforma del Buntsandstein y del Muschelkalk, que se superponen también discordantemente sobre los paleozoicos (Fig. 1). Los yacimientos encajan en distintas unidades del Ordovícico Superior: Fm. Fombuena y Fm. Calizas de Cistideos (Villas, 1983) y Silúrico basal: Pizarras de Orea (Sacher, 1966), Cuarcita Blanca (Lotze, 1929) y Fm. Bádenas (Carls y Gandl, 1967).

Las mineralizaciones se localizan en el flanco E y en el cierre periclinal de un anticlinal tumbado de dirección NW-SE e inmersión al S, vergente al W y con el flanco W fallado inversamente. Este anticlinal, formado durante la Orogenia Hercínica, está cortado por numerosas fallas normales que se pueden agrupar en cuatro familias distintas: NE-SW, NW-SE a NNW-SSE, E-W a ESE-WNW y N-S a NNE-SSW. Las dos primeras, conjugadas, son tardihercínicas ya que con frecuencia aparecen jalonadas por intrusiones hipovolcánicas calcoalcalinas de carácter andesítico y basáltico, que son coetáneas con los depósitos volcanoclásticos estefanienses (Conte et al., 1987). Las fallas E-W a ESE-WNW y N-S a NNE-SSW, perpendiculares entre sí, que cor-

tan a las anteriores y a los depósitos triásicos de Fombuena, se encuentran fosilizadas por la Fm. Utrillas al S, en la Sierra de Cucalón. Varias de las fracturas NNW-SSE se reactivaron durante el Mesozoico, y muchas de las fracturas NW-SE, NNW-SSE y N-S fueron reactivadas como fallas inversas durante la compresión alpina.

Las principales mineralizaciones, en forma de filones «en extensión» (en el sentido de Jebrak et al., 1983), están alojadas en las fracturas NW-SE y NE-SW. Existen además pequeñas concentraciones de óxidos y carbonatos de Cu y Fe emplazadas en las dos familias de fracturas mesozoicas. Una de estas fracturas, que hemos denominado «falla del Hocino» (Fig. 1), corta a varios de los filones «en extensión» y permite limitar la edad inferior de las mineralizaciones.

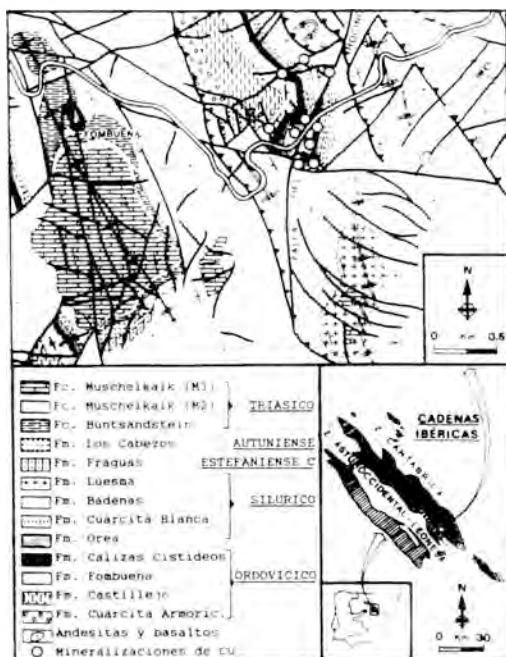


Fig. 1. Cartografía geológica detallada del área de Fombuena (Zaragoza). Los círculos blancos señalan la situación de las principales mineralizaciones de cobre.

### Morfología de las mineralizaciones

Como ya se ha indicado, las mineralizaciones de Cu de Fombuena encajan tanto en unidades detríticas como carbonatadas. En las detríticas (Fms. Fombuena, Orea, Cuarcita Blanca y Bádenas) las mineralizaciones son siempre filonianas, con direcciones NW-SE y NE-SW, buzamientos siempre mayores a 50°, corridas de 1 a 100 m y potencias entre 2 cm y 1 m. Estos filones están constituidos por cuarzo y cantidades variables de sulfuros (calcopirita y pirita principalmente). En las citadas formaciones, y siempre en niveles topográficos superiores a los de los filones, aparecen también numerosas mineralizaciones secundarias, formadas principalmente por goethita y carbonatos de cobre, con cobre nativo y óxidos de cobre ocasionales, que se presentan rellenando planos de estratificación, fisuras y fallas de diversa orientación.

En la Fm. Calizas de Cistideos la mineralización se presenta tanto en forma de filones (de direcciones NW-SE y NE-SW, espesores entre 1 cm y 1,5 m y corridas hasta de 60 m) como en bolsadas, algunas de pequeñas dimensiones (hasta de 15 cm de diámetro) aún visibles en superficie y en el interior de una de las galerías. Estas bolsadas debieron constituir las concentraciones más importantes pues según Ferrando (1926) en el periodo 1852-1862 la mayor parte del mineral (unas 3.000 Tm) se extrajo de tres bolsadas halladas a unos 13 m de profundidad, lo que supone que en conjunto ocuparían como mínimo unos 700 m<sup>3</sup>.

### Mineralogía, geoquímica de elementos menores y secuencia de depósito

El estudio mineralógico ha sido realizado mediante difracción de rayos-X, microscopía de luz transmitida y reflejada, y microsonda electrónica.

#### *Encajante*

Las unidades detríticas encajantes están

constituidas fundamentalmente por cuarzo, mica y caolinita en variables proporciones, con pequeñas cantidades de circón y turmalina, además de cementos carbonatado (dolomita y calcita) y silíceo. La Fm. Calizas de Cistideos (Fig. 1), calcárea en otras zonas de la Cadena Ibérica, es dolomítica en este sector, presentando escasas cantidades de calcita, cuarzo y moscovita. Según Carls (1983) la dolomitización de esta unidad está relacionada con procesos de emersión durante la glaciación finioordovícica.

En las paredes de los filones el encajante se encuentra generalmente silicificado y ocasionalmente pirítizado, y el carbonato recristalizado, a veces en cristales centimétricos.

#### *Mineralización*

Las menas más abundantes del yacimiento son calcopirita y pirita, y en pequeñas cantidades aparecen también esfalerita, galena, pirrotita, marcasita, cobaltita e ilmenita. El cuarzo, que llega a formar grandes cristales, y la dolomita, a veces también en cristales centimétricos, constituyen los minerales principales de la ganga.

Los minerales secundarios más abundantes son goethita y malaquita; azurita y covellita son poco frecuentes, y cobre nativo, cuprita y tenorita son muy escasos (Fig. 2d). Asociado siempre a cobaltita se ha encontrado un óxido de titanio, muy probablemente anatasa, y de manera puntual también eritrina.

La **pirita** se presenta diseminada en el encajante en forma de pequeños cristales cúbicos y piritoédricos (hasta de 0,5 cm), o en agregados de cristales subidiomorfos e idiomorfos que rellenan fisuras o reemplazan al encajante, con frecuencia incluida en calcopirita, que suele reemplazarla. Localmente se han observado transformaciones parciales de pirita a marcasita.

Los análisis por microsonda electrónica indican un contenido medio en Ni, Bi y Cu del 0,1%, y trazas de As, Sb, Ag, Au y Co.

La **pirrotita** es muy escasa y aparece diseminada en el encajante en forma de pequeños cristales subidiomorfos e idiomorfos y como

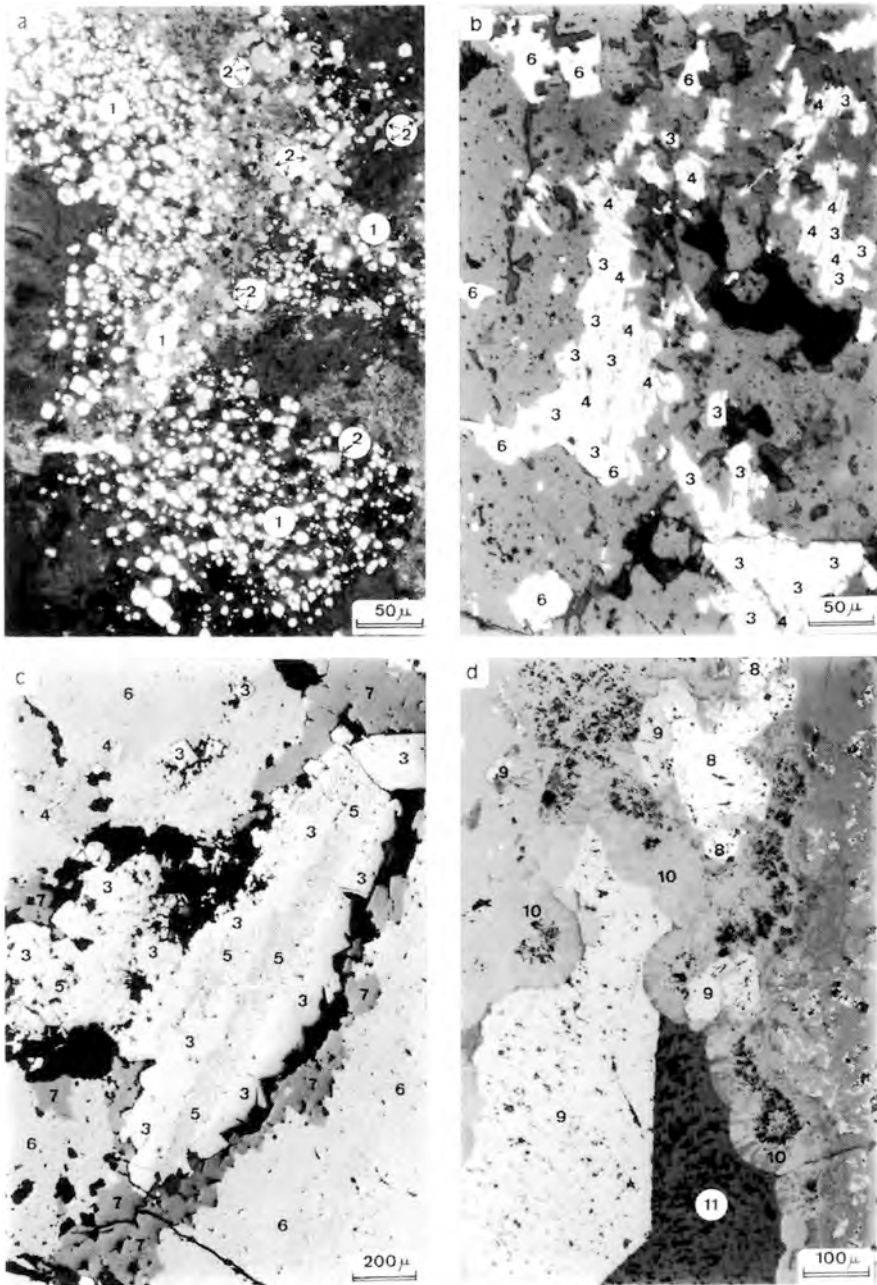


Fig. 2: Fotografías luz reflejada. a: Cobaltita (1) y anatasa (2) incluidas en el carbonato encajante. b: Granos irregulares de pirita (3) y tabulares de marcasita (4) (de posible sulfuración de pirrotita), y calcopirita (6). c: Marcasita tabular (4), agregado de marcasita+pirita (5), cristales de pirita (3), esfalerita-II (7) y calcopirita (6). d: Minerales de alteración: cobre nativo (8), cuprita (9), goethita (10) y malaquita (11).

granos irregulares y alargados dentro de la esfalerita rica en Fe.

La **cobaltita** se presenta en forma de pequeños cristales subidiomorfos equidimensionales diseminada en el encajante carbonatado en zonas puntuales del yacimiento, asociada a cuarzo microcristalino y anatasa (Fig. 2a). Los análisis por microsonda electrónica indican que se trata de cobaltitas ferroniquelíferas, con una importante variación en el contenido en Co (33,8% a 21,5%), Ni (12,8% a 0,6%) y en Fe (6,2% a 1,4%). Se ha detectado también Sb, con un contenido medio del 0,12%, y trazas de Cu, Au, Ag y Bi (Tabla 1). La relación S/(As+Sb+Bi), siempre superior a la teórica, sugiere que deficitaria en As.

La **ilmenita** ha sido observada en una sola probeta. Se trata de dos pequeños cristales idiomorfos alargados incluidos en el cuarzo microcristalino al que se asocia la cobaltita. Un análisis realizado para su definitiva identificación indica un contenido en MnO de 1,3% y trazas de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y MgO.

Asociado siempre al cuarzo microcristalino que acompaña a la cobaltita (y a la ilmenita) se encuentra un óxido de titanio (Tabla 2) que se presenta en forma de pequeños granos de morfologías irregulares (Fig. 2a). Observados a través del microscopio de luz reflejada presentan color gris claro, pleocroísmo débil, reflectancia algo superior a la de la esfalerita, sin maclas y con reflexiones internas blancas a

Tabla 1: Análisis de cobaltita por microsonda electrónica. -: no detectado. A, B, C, D y E indican distintos granos de la misma muestra. El pequeño tamaño de los granos hace que los valores obtenidos no sean muy exactos.

### COBALTITA

	S	As	Sb	Bi	Co	Ni	Fe	Cu	Ag	Au	Total
Teórico:	19.3	45.2			35.5						100
F5.A	20.6	41.5	0.1	<0.1	21.5	12.8	4.5	-	<0.1	0.1	101.1
F5.B	21.1	40.2	0.3	-	32.3	2.7	1.4	<0.1	<0.1	0.1	98.1
F5.C	21.8	39.8	0.1	-	28.5	5.3	4.7	0.1	-	0.1	100.3
F5.D	22.5	38.9	<0.1	0.2	29.4	1.3	6.2	0.1	-	-	98.5
F3.A	21.4	40.6	0.2	-	31.6	5.4	3.1	-	-	-	102.4
F3.B	21.8	40.3	0.1	-	28.0	9.9	4.0	-	<0.1	-	99.8
F3.C	22.0	39.9	0.1	-	26.3	7.4	5.6	-	-	-	101.3
F3.D	22.0	40.4	0.1	-	33.8	4.1	2.6	-	<0.1	-	103.0
F3.E	22.5	39.3	0.1	-	32.6	0.6	4.6	-	<0.1	<0.1	99.9

Tabla 2: Análisis de anatasa por microsonda electrónica. -: no detectado. A, B, C, D, E, F, G, H, I y J indican distintos granos de la misma muestra. El pequeño tamaño de los granos hace que los valores obtenidos no sean muy exactos.

### ANATASA

	TiO <sub>2</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Total
F5.A	95.4	2.4	0.3	0.5	-	<0.1	0.1	0.3	<0.1	-	99.1
F5.B	98.0	0.8	0.5	1.0	-	<0.1	<0.1	0.1	-	-	100.4
F5.C	100.4	0.6	0.1	0.1	-	<0.1	<0.1	-	<0.1	<0.1	101.4
F5.D	100.3	0.6	0.3	0.4	-	-	<0.1	-	<0.1	0.1	101.8
F5.E	100.6	0.6	<0.1	0.1	<0.1	-	0.2	0.1	-	-	101.7
F5.F	101.1	0.8	0.1	-	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	102.3
F5.G	101.1	0.6	0.2	0.3	0.1	-	<0.1	-	<0.1	0.2	102.6
F5.H	101.1	1.1	0.2	<0.1	<0.1	-	<0.1	-	<0.1	<0.1	102.5
F5.I	101.3	0.5	<0.1	0.1	-	-	<0.1	-	<0.1	0.5	102.5
F5.J	100.8	1.1	<0.1	0.2	0.1	<0.1	0.1	-	<0.1	0.2	102.6

blancoazuladas. Estas propiedades apuntan a que se trate de **anatasa** ya que el color azulado de las reflexiones internas y la ausencia de maclas descarta al rutilo y muy posiblemente también a la brookita pues, aunque no se ha encontrado descripción alguna de sus propiedades por luz reflejada en la bibliografía clásica, su color (pardoamarillento, pardorrojizo, marrón oscuro o negro) hace improbable que tenga reflexiones internas azuladas. El análisis por microsonda electrónica de este mineral (Tabla 2) indica pequeños contenidos en FeO (media

de 0,91%),  $Al_2O_3$  (0,19%),  $SiO_2$  (0,27%) y trazas de MnO,  $Cr_2O_3$ , MgO, CaO,  $K_2O$  y  $Na_2O$ .

Aunque este mineral aparece siempre asociado a cuarzo microcristalino y cobaltita, el hecho de que se presente como granos xenomorfos, poco habituales, de haber hallado ilmenita primaria incluida en ese cuarzo microcristalino con cobaltita, y de que posteriormente se produjera una nueva formación de sulfuros (Fig. 3), hacen suponer que se trate de una especie secundaria, quizás formada por alteración de ilmenita.

Tabla 3: Análisis de esfalerita por microsonda electrónica. -: no detectado. A, B y C indican distintos granos de la misma muestra.

### ESFALERITA

	S	Zn	Fe	Cu	Cd	Ga	Ge	Mn	Ag	Hg	Total
<u>Teórico:</u>	<u>32.9</u>	<u>67.1</u>									<u>100</u>
ESFALERITA-I											
F2.A	33.6	57.0	9.8	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	100.7
F2.A	33.2	56.7	10.1	0.1	0.1	-	0.1	0.1	-	<0.1	100.4
F2.A	33.0	58.4	8.2	0.9	0.1	<0.1	-	<0.1	-	<0.1	100.7
F2.A	33.7	56.3	10.3	0.6	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	101.2
F2.B	33.1	56.7	10.1	0.8	0.1	-	<0.1	<0.1	<0.1	-	101.1
F2.C	33.3	56.7	10.5	<0.1	0.1	-	<0.1	0.1	-	0.1	100.8
F2.C	33.5	56.5	10.4	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1	-	-	100.6
F2.C	33.7	56.1	10.3	-	0.1	-	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	100.4
F3.A	33.3	57.2	9.6	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	-	100.4
F3.A	33.2	56.2	10.1	0.1	<0.1	<0.1	-	0.1	<0.1	-	99.8
F3.A	33.4	56.9	9.6	<0.1	0.2	-	-	0.1	-	-	100.2
F3.A	33.1	56.3	10.7	<0.1	0.1	<0.1	-	<0.1	<0.1	<0.1	100.5
F8.A	33.1	57.4	9.0	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.1	99.8
F8.A	33.0	57.4	9.3	<0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	-	0.2	100.2
F8.A	33.4	57.3	9.6	<0.1	0.1	<0.1	-	0.1	-	-	100.5
F8.A	33.2	57.3	9.8	-	0.1	-	<0.1	0.1	<0.1	-	100.5
F8.A	33.6	57.8	9.2	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.1	<0.1	0.1	100.9
F8.A	33.2	57.5	9.6	<0.1	0.1	<0.1	0.1	<0.1	-	0.1	100.7
F8.A	33.0	57.9	9.2	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	100.6
F8.A	32.9	57.8	9.0	-	0.1	<0.1	-	<0.1	-	-	99.9
F8.A	33.0	57.1	9.8	0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	0.1	100.4
F8.B	33.4	58.1	9.7	-	0.1	-	-	0.1	<0.1	0.1	100.5
F8.B	33.2	57.4	9.8	<0.1	0.1	-	-	0.1	-	0.2	100.8
F8.B	33.2	57.6	9.6	<0.1	0.1	-	<0.1	0.1	-	<0.1	100.7
ESFALERITA-II											
F1.A	32.7	66.2	0.4	0.1	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	99.9
F1.A	32.6	66.6	0.9	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.1	-	100.4
F1.B	33.0	66.7	0.6	<0.1	0.2	<0.1	-	<0.1	-	-	100.6
F1.B	32.9	67.0	0.6	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	100.9
F1.C	32.9	67.1	0.3	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	<0.1	100.7
F1.C	32.8	65.3	0.9	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	-	<0.1	0.2	99.5
F1.C	32.9	66.8	0.5	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	-	100.5
F1.C	32.7	66.4	0.5	<0.1	0.2	<0.1	-	<0.1	-	<0.1	99.8



La **esfalerita** aparece en forma de granos irregulares entre los cristales de cuarzo de algunas vetas, a veces acompañada de pirita, galena y calcopirita. Atendiendo a criterios texturales y composicionales (Tabla 3) se han distinguido dos tipos de esfalerita, que hemos denominado I y II. La esfalerita-I, más abundante, es de color marrón oscuro y tiene un contenido medio en Fe de 9,75%, con una diferencia de centro a borde de cada grano generalmente menor al 1,0%. Presenta con frecuencia inclusiones de calcopirita, con texturas de tipo «disease», y de pirrotita, a veces también orientada. La esfalerita-II es de color marrón claro a amarillento, sin inclusiones (Fig. 2c) y con un contenido medio en Fe de 0,59% (variación dentro de cada grano inferior al 0,6%).

En ambos tipos de esfalerita se ha detectado Cd, con contenidos medios similares (0,13% y 0,11% respectivamente), y Cu, que es más abundante en la esfalerita-II (0,10%). Mn, Ga, Ge y Hg se presentan como trazas.

Con criterios texturales se ha podido determinar que la esfalerita-I, rica en hierro, es anterior a la II, que es coetánea con la calcopirita (Fig. 2c).

La **galena** se presenta en forma de masas irregulares reemplazando al encajante o entre los cristales de cuarzo de los filones, asociada a los dos tipos de esfalerita y a calcopirita, a la que en ocasiones incluye. Posee un contenido medio en Bi del 1,08%, en Ag del 0,31%, y trazas de Fe, Mn y Sb.

La **calcopirita**, que es la mena más abundante, se presenta en agregados de cristales xenomorfos entre el cuarzo de los filones, o rellenando fisuras del encajante, al que reemplaza generalmente. Además, aparece como inclusiones de formas irregulares y alargadas en la esfalerita-I, en ocasiones orientada, y a veces junto a pirrotina, a la que incluye con frecuencia (Fig. 2b). Es una especie tardía pues incluye o reemplaza a las demás menas y gangas. Los análisis detectan la presencia de As, Sb, Bi, Ge, Co, Ni y Au.

La **marcasita** aparece de dos formas dife-

rentes: 1) como cristales con secciones en forma de cuña crecidos sobre pirita o formando parte de los granos de este mineral, y 2) como cristales porosos alargados que presentan una acusada fracturación paralela y que incluyen con frecuencia pequeños granos redondeados e irregulares de pirita (Fig. 2d). Esta última marcasita, así como la pirita que incluye, pudieron haberse formado por sulfuración de pirrotita pues presenta aspectos texturales muy similares a los descritos por Murowchick (1992) para este proceso. Los dos tipos aparecen con frecuencia incluidos en calcopirita.

Se han observado dos generaciones de **cuarzo**. El cuarzo-I, en cristales de pequeño tamaño (hasta de 1 mm) constituye la silicificación del encajante y a él se asocian pirrotita, cobaltita, ilmenita y anatasa. El cuarzo-II se presenta generalmente como grandes cristales (hasta 7 cm de longitud mayor) y constituye la ganga más abundante de los filones de mayor potencia; este cuarzo está asociado a pirita, esfalerita, calcopirita y galena.

Se han reconocido también dos generaciones de **dolomita**. La dolomita-I se presenta en forma de agregados de cristales espáticos blancos rellenando fracturas y juntas de extensión o bien en forma de bolsadas, recreciendo el carbonato encajante. Esta dolomita reemplaza al cuarzo-I y es reemplazada por el cuarzo-II y los sulfuros. La dolomita-II, con frecuencia asociada a calcopirita y galena, se presenta como reecrecimientos del carbonato encajante o de la dolomita-I o como relleno de las zonas centrales de los filones constituidos por cuarzo-II (al que sustituye) y sulfuros de metales base.

En la Figura 3 se ha representado la secuencia de depósito. La división de la mineralización primaria en dos etapas se basa en la existencia de dos generaciones de cuarzo (I y II) separadas por la precipitación de dolomita (I).

La primera etapa comenzó con la silicificación parcial del encajante (cuarzo-I) y la precipitación de pequeñas cantidades de ilmenita, pirrotita y cobaltita. Al final se depositó dolomita-I.



Fig. 3: Secuencia de depósito de las mineralizaciones de Cu de Fombuena (Zaragoza). La abundancia relativa de cada fase mineral viene representada por la anchura de la elipse. Se distinguen las etapas I y II de la mineralización primaria y la fase de alteración.

Durante la segunda etapa se produjo la precipitación de cuarzo-II, el depósito inicial de pirita, y más tarde de esfalerita (al principio con contenidos mayores en Fe), galena y calcopirita. Por último, y tras el cuarzo-II, se depositó de nuevo dolomita (II).

El proceso de sulfuración de pirrotita a pirita, de haber ocurrido, pudiera haber sucedido al principio de la segunda etapa, y la formación de marcasita, tanto por posible sulfuración de la pirrotita como por precipitación directa y por transformación de la pirita, pudo haber ocurrido en los estadios finales de esta etapa o haber sido un proceso posterior a la mineralización primaria.

### Inclusiones fluidas

Se ha realizado el estudio microtermométrico con una platina CHAIX-MECA, calibrada con patrones Merck para las rutinas de calentamiento y con agua destilada y una

inclusión de CO<sub>2</sub> puro para las de enfriamiento. Los resultados han sido tratados con el software HALWAT de Nicholls y Crawford (1985).

La baja transparencia de la dolomita y la esfalerita, y la escasez y pequeño tamaño de las inclusiones (inferiores a 1 micra) del cuarzo de la silificación (cuarzo-I), han llevado a desestimar su estudio microtermométrico.

En el cuarzo-II, procedente de muestras de filones y bolsadas, las inclusiones son muy abundantes y de tamaño adecuado, habiéndose seleccionado para su estudio únicamente aquellas que no ofrecieran dudas de su carácter primario (Roedder, 1984). Se presentan generalmente aisladas y más ocasionalmente en agrupaciones puntuales y bandas de crecimiento. Tienen formas muy variadas, desde muy irregulares (las más grandes, hasta 30 micras), algunas con claras evidencias de «necking-down», a geométricas (las pequeñas, desde 1 micra). Son bifásicas, con un grado de relleno raramente inferior a 0,90, sin evidencias de existencia de CO<sub>2</sub> ni de sólidos precipitados.

La temperatura eutéctica de las inclusiones, variable entre -30 y -52°C, indica un carácter acuoso polisalino de los fluidos. En algunas de las inclusiones más grandes se ha podido medir la temperatura de fusión de la hidrohalita, que varía entre -21,9°C y -23,6°C, lo que indica una relación NaCl/CaCl<sub>2</sub> entre 2,4 y 1,2 aproximadamente, según se deduce del diagrama de Borisenko (in Shepherd et al., 1985).

La temperatura de fusión del hielo (T<sub>0</sub>) varía entre -1,6 y -17,6°C (salinidad entre 2,7% y 20,8% en peso eq. NaCl), con una moda bien definida entre -2 y -3°C. Como se puede observar en la Figura 4b, el histograma es muy asimétrico; las salinidades mayores corresponden fundamentalmente a cuarzos de filones y bolsadas en los que la calcopirita es la mena fundamental o la única observada. No obstante, existen con frecuencia en la misma muestra, e incluso en los mismos cristales, inclusiones con salinidades bajas, a veces junto con otras de salinidad elevada. En bastantes ocasiones en estos cuarzos se observa que las inclusiones de

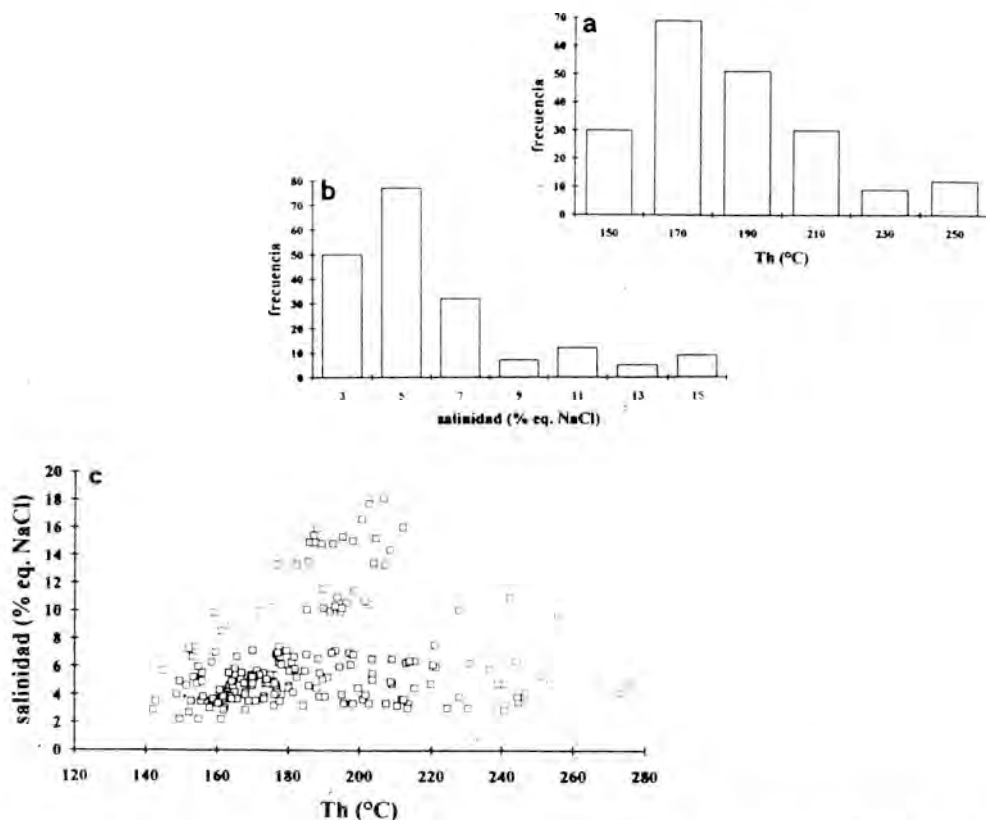


Fig. 4: Gráficas realizadas a partir de medidas microtermométricas de inclusiones fluidas del cuarzo de la segunda etapa. a: Histograma de temperaturas de homogeneización (Th). b: Histograma de valores de salinidad. c: Diagrama salinidad vs Th.

las bandas de crecimiento exteriores tienen salinidades y temperaturas de homogeneización superiores a las de las centrales, mientras que en otros, que suelen encontrarse relacionados con esfalerita y pirita, ocurre lo contrario.

La temperatura de homogeneización (Th) varía entre 120 y 280°C, con la moda a 170-180°C (Fig. 4a). Dado que la mayoría de las inclusiones con Th mayor de 230°C presentan evidencias de «necking-down», se puede tomar este valor como límite superior. Considerando una temperatura media de 175°C y teniendo en cuenta los valores extremos de  $T_m$  determinados (-1,6 y -17,6°C), la molalidad de los fluidos, determinada con el software HALWAT

(Nicholls y Crawford, 1985), oscilaría entre 0,5 y 4,5 moles NaCl/1000 kg H<sub>2</sub>O.

En la Figura 4c se muestra el amplio rango de salinidad antes citado, que se puede interpretar como una evolución de los fluidos mineralizadores teniendo en cuenta su interacción con los materiales encajantes.

## Discusión y conclusiones

### Aspectos geoquímicos

Los resultados geoquímicos, junto con los estudios de relaciones de fases, han permitido realizar algunas precisiones sobre las condiciones de depósito de los yacimientos de Fombuena.

Por las razones indicadas en el capítulo de inclusiones fluidas, se cuenta con pocos datos acerca de los procesos que dieron lugar a la primera etapa que, por su mineralogía, parece haberse formado a partir de un fluido rico en Fe, Ti, Co, y As.

Con respecto a la segunda etapa, y sobre la base del contenido en Fe de la esfalerita, se ha podido determinar que el  $\log fO_2$  aumenta desde valores cercanos a -53 (esfalerita I), hasta valores próximos a -50 (esfalerita II). El  $\log fS_2$  se comporta de una forma similar, evolucionando hacia valores más altos desde la esfalerita-I (-18.5) hasta la esfalerita II (-14).

Los estudios texturales ponen de manifiesto que los fluidos de la segunda etapa provocaron la disolución de la dolomita I y que al final de esta fase precipitó de nuevo dolomita (II). Teniendo en cuenta los rangos de molalidad y la relación  $CaCl_2/NaCl$  deducida, considerando que la molalidad del  $Mg^{2+}$  esté comprendida entre la del  $Ca^{2+}$  y 0.05 (Holland y Malinin, in Barnes, 1979), y que según Ayora et al. (1992) el hecho de no observar evidencias de  $CO_2$  en las inclusiones permite suponer un valor para la fracción molar de  $CO_2$  no superior a 0.01, el pH máximo de la solución mineralizadora al inicio de esta fase era cercano a 4.0, mientras que al término de ella se basificó hasta valores próximos a 5.0.

En la figura 5 se han representado, en función de la  $fO_2$  y el pH, las condiciones de formación de los minerales de la segunda etapa; las curvas de equilibrio de los minerales férricos y de las especies de azufre han sido calculadas para una temperatura de 175°C, el valor modal medio de las Th, a partir de las constantes de las reacciones dadas por Helgeson (1969), Haas & Robie (1973) y Schneeberg (1973).

#### Aspectos metalogénicos

Las mineralizaciones primarias de Cu del este de Fombuena rellenaron fracturas NW-SE y NE-SW originadas en época tardihercínica, probablemente durante el Estefaniense. El hecho de que sean filones subverticales, «en ex-

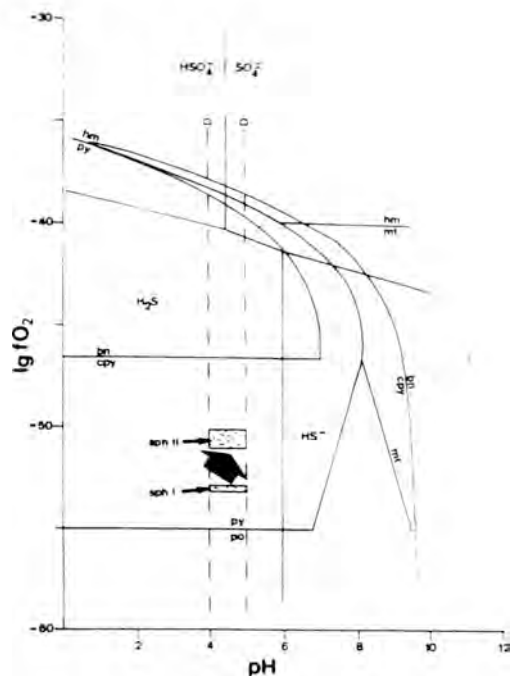


Fig. 5: Diagrama  $\log fO_2$  vs pH donde se indican las posibles condiciones de formación de la segunda fase, para una temperatura de 175°C y  $\Sigma S=0,001m$ . Abreviaturas: py: pirita, cpy: calcopirita, po: pirrotita, hm: hematites, mt: magnetita, bn: bornita, sph I: esfalerita-I, sph II: esfalerita-II. D: dolomita. La flecha negra indica la dirección probable de evolución del fluido.

tensión» y con frecuencia conjugados, hace pensar que se emplazaron durante un periodo distensivo. Varios de estos filones están cortados por una fractura NNE-SSW con barita (falla del Hocino) que pertenece a una de las dos familias de fallas normales (N-S a NNE-SSW y E-W a WNW-ESE) que cortan a los materiales triásicos y que aparecen fosilizadas por la Fm. Utrillas. Esta circunstancia permite limitar el emplazamiento de las mineralizaciones primarias de Cu de Fombuena entre el Autuniense y el Cretácico Inferior.

Por otra parte, hay que considerar que en las

dos últimas familias de fracturas citadas, o en juntas de extensión con las mismas orientaciones, se alojan la mayoría de las numerosas mineralizaciones de Ba-Pb-Zn del área, que, por otra parte, y a escala de toda la Cordillera Ibérica, no encajan en materiales de edad inferior a la de depósito del Muschelkalk. Teniendo en cuenta además que los filones de barita más próximos que han sido datados (Cadena Costero Catalana) son triásicos (Cardellach et al., 1990), no sería demasiado arriesgado suponer esa edad para los de la Cadena Ibérica. De ser así, las mineralizaciones de Cu de Fombuena se habrían emplazado en el intervalo comprendido entre el Autuniense y el Triásico Superior.

En el sector central de la Cadena Ibérica Oriental existen numerosos afloramientos de rocas ígneas calcoalcalinas, en su mayoría hipovolcánicas y generalmente de composición andesítica, emplazadas en época tardihercínica. Las mineralizaciones más abundantes en ese sector son plumbocincíferas, con o sin barita. Sin embargo, en las proximidades de los yacimientos de Fombuena, las rocas más básicas del citado mágnatismo (basaltos) son proporcionalmente más frecuentes, como también lo son las mineralizaciones de cobre. Este hecho, unido a que en algunas minas de esta zona han encontrado los autores de este trabajo minerales de elementos compatibles con rocas básicas (Co, Ni y Ti), hace pensar que exista una relación genética entre los citados basaltos y los yacimientos de cobre de Fombuena.

Alvaro et al. (1979) consideran que durante el Mesozoico la Cordillera Ibérica fue un aulacógeno. Por otra parte, Sawkins (1990) indica la posibilidad de formación de yacimientos hidrotermales de Cu en las etapas tempranas de rifting continental y de Pb-Zn en las tardías, poniendo como ejemplo de los primeros a los depósitos de Messina (Sudáfrica), que según este autor parecen haber sido generados a partir de soluciones acuosas meteóricas de baja temperatura (130-210°C) y con salinidades entre el 1 y el 26% en peso eq. NaCl. Parte de

estas soluciones podrían proceder de ambientes de «rift valley playa lakes», lo que explicaría las diferencias de salinidad. Según el citado autor estos fluidos formaron parte de un sistema convectivo hidrotermal activado por el flujo térmico inherente al rifting y lixiviaron el cobre de los basaltos existentes en la zona.

Para las mineralizaciones de cobre de Fombuena, y dadas las grandes analogías con Messina en la geología (basaltos, facies continentales, transicionales) y de plataforma somera, rifting continental) y en las características de los fluidos, podría suponerse un modelo genético muy similar al propuesto por Sawkins (1990) para dichos yacimientos surafricanos.

## Referencias

- Alvaro, M.; Capote, R.; Vegas, R. (1979): Un modelo de evolución geotectónica para la Cadena Celtibérica. *Acta Geol. Hispanica* **14**, 172-177.
- Ayora, C.; Ribera, F.; Cardellach, E. (1992): The genesis of the arsenopyrite gold veins from the Vall de Ribes District, Eastern Pyrenees, Spain. *Econ. Geol.* **87**, 1877-1896.
- Barnes, H.L. (1979): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley & Sons, New York, 797 p.
- Cardellach, E.; Canals, A.; Tritlla, J. (1990): Late and post-Hercynian low temperature veins in the Catalonian Coastal Ranges. *Acta Geol. Hispanica* **25**, 75-81.
- Carls, P. (1983): La Zona Asturoccidental-Leonesa en Aragón y el Macizo del Ebro como prolongación del Macizo Cantábrico. In: J.A. Comba (ed.), «Libro Jubilar J.M. Ríos»: Geología de España, III, 11-32.
- \_\_\_\_\_ & Gandl, J. (1967): The Lower Devonian of the Eastern Iberian Chains (NE Spain) and the distribution of its Spiriferacea, Acastavinae and Asteropyginae. Intern. Sympos. Devonian System, Calguy, 2, 453-464.
- Conte, J.C.; Gascón, F.; Lago, M.; Carls, P.

- (1987): Materiales stephano-pérmicos de la Fosa de Fombuena (provincia de Zaragoza). *Bol. Geol. Min.* **XCVIII**, 460-470.
- Ferrando, P. (1926): Resumen de la Conferencia «Filones y rocas eruptivas de la Sierra de Algairén». Pub. Ac. Ciencias Ex. Fis.-Quím. Nat. Zaragoza-Año 1925, 18-32.
- Gozalo, R y Liñán, E.(1988): Los materiales hercínicos de la Cordillera Ibérica en el contexto del Macizo Ibérico. *Estud. Geol.* **44**, 399-404.
- Haas, J.L. & Robie, R.A. (1973): Thermodynamic data for wustite,  $Fe_{0.947}O$ , magnetite,  $Fe_3O_4$  and hematite,  $Fe_2O_3$  (Abstr.). *Am. Geophys. Union Trans.* **54**, 483.
- Helgeson, H.C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.* **267**, 729-804.
- Jebrak, M.; Lhegu, J.; Touray, J.C. (1983): Filons en extension et filons en décrochement: deux familles de minéralisations F-Ba-Pb-Zn du domaine varisque français et marocain. *Bull. Soc. Geol. Nord.* **103**, 181-196.
- Lotze, F. (1929): Stratigraphie und Tektonik des Keltiberischen Grungerbirges (Spanien). *Abh.Gessel. Wissen. Göttingen math.-phys.* **14** (2), 320 p.
- Murowchick, J.B. (1992): Marcasite inversion and the petrographic determination of pyrite ancestry. *Econ. Geol.* **87**, 1141-1152.
- Nicholls, J. y Crawford, M.L. (1985): Fortran program for calculation of fluid properties from microtermometric data on fluid inclusions. *Computers & Geosciences* **11**, 619-645.
- Roedder, E. (1984): Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy, 12. Mineralogical Society of America, 461 p.
- Sacher, L. (1966): Stratigraphie und Tektonik der nord-westlichen Hesperischen Ketten bei Molina de Aragón/Spainien. Teil I: Stratigraphie (Paläozoikum). *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, **124** (2), 151-167.
- Sawkins, F.J. (1990): Metal Deposits in relation to Plate Tectonics. Springer-Verlag, 2nd ed, Berlin, 644 p.
- Schneeberg, E.P. (1973): Sulfur fugacity measurements with the electromechanical cell  $Ag/AgI/Ag_{2+8}S, fS_2$ . *Econ. Geol.* **68**, 507-517.
- Shepherd, T.; Rankin, A.H.; Alderton, D.H.M. (1985): A practical guide to fluid inclusions studies. Blackie & Son Ltd., Glasgow, 239 p.
- Villas, E. (1983): Las formaciones del Ordovícico medio y superior de las Cadenas Ibéricas y su fauna de braquiópodos. *Estud. Geol.* **39**, 359-377

Septiembre 1993; Mayo 1994.

## La mineralización de Pb-Zn-Cu-Ag de Valdeplata (Calcena, Zaragoza).

Ignacio SUBIAS PEREZ, Antonio LOPEZ CIRIANO, Isabel FANLO, Constanza FERNANDEZ-NIETO.

Cristalografía y Mineralogía. Dpto. Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. Plaza San Francisco s/n. 50.009 Zaragoza

**Abstract:** The Pb-Zn-Cu-Ag veins of Valdeplata, string E-W, are enclosed within the Buntsandstein materials. The mineralogical association consists of galena, sphalerite, tennantite, pyrite, arsenopyrite and chalcopyrite.

According to mineral equilibria and fluid inclusion data, the ore deposition took place from low to moderate salinity fluid at about 200°C. A  $fS_2$  range between  $10^{-12.6}$  and  $10^{-15}$  bars has been deduced from mineral equilibria, whilst  $fO_2$  has been calculated from the molar fraction of FeS in sphalerite, obtaining a value range between  $10^{-42.6}$  and  $10^{-42.9}$  bars.

Mineralization seems to be related to a hydrothermal event related to distension that took place during the opening of the Iberian aulacogen.

**Key words:** vein deposit, Pb-Zn-Cu-Ag, ore geochemistry, aulacogen, Iberian Chain.

**Resumen:** El yacimiento de Pb-Zn-Cu-Ag de Valdeplata presenta morfología filoniana según dirección E-W y encaja en materiales del Buntsandstein. La asociación mineral está constituida por galena, esfalerita, tenantita, pirita, arsenopirita y calcopirita.

De los datos de equilibrios minerales y de inclusiones fluidas se deduce que el proceso mineralizador se originó a partir de un fluido a 200°C con una salinidad media-baja. La  $fS_2$  ( $10^{-12.6}$  a  $10^{-15}$  bars) se ha obtenido a partir de datos de equilibrio entre minerales, mientras que la  $fO_2$  se ha calculado a partir de la fracción molar de FeS de la esfalerita, obteniendo unos valores que oscilan entre  $10^{-42.6}$  y  $10^{-42.9}$  bars.

El sistema hidrotermal generador del yacimiento se relaciona con los fenómenos distensivos ligados a la etapa de apertura del aulacógeno ibérico (Trias superior).

**Palabras clave:** filones, Pb-Zn-Cu-Ag, geoquímica de menas, aulacógeno, Cadena Ibérica.

### Introducción y antecedentes mineros

El yacimiento estudiado está situado en el barranco de Valdeplata, al NE de Calcena, provincia de Zaragoza.

Existen noticias documentales de un primer periodo de explotación minera de la zona a finales del siglo XVII: Ximénez de Aragüés

(1740) habla de «vestigios de pozos y excavaciones en las laderas del valle de la Plata», realizadas para beneficiar «una galena combinada con porción de plata». Este mismo autor recoge las opiniones del padre Pineda quien afirma, en 1635: «las minas de Calcena exceden en riqueza a las de Potosí, puesto que de cada quintal de mina se sacan 8 onzas

de plata». Ezquerria del Bayo (1839) es el primero en realizar una descripción detallada del yacimiento. Posteriormente Leitao (1851 y 1853) reconoce tres filones de dirección E-W, citando como minerales dominantes el «cobre gris argentífero, la galena y la blenda».

A principios del presente siglo se realizaron importantes labores consistentes en un pozo de 200m, con 7 plantas, para la explotación de un filón en una longitud de 1 Km. García Manrique (1960) apunta que la causa del abandono definitivo de las minas fueron las constantes inundaciones de las galerías. La empresa C.G.S. realizó trabajos de exploración en 1975 y puso de manifiesto que el filón principal de Valdeplata tiene una corrida de unos 200m y una potencia media de 1m.

Por último, Carmona et al. (1989) estudian la mineralogía de algunas muestras procedentes de este yacimiento.

### Contexto geológico

El área de estudio se ubica en la covertera mesozoica del borde N de la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica, al SE de la Sierra del Moncayo. En los alrededores de la mineralización (Fig. 1) afloran materiales triásicos y de la base del Jurásico. El Triásico se presenta en facies germánica: el Buntsandstein está representado por areniscas y lutitas rojas; el Muschelkalk, que aflora al E de las minas, comienza con un tramo formado por niveles dolomíticos en la base y arcillas versicolores con intercalaciones de yesos hacia techo. Sobre este tramo se superponen dolomías masivas y tableadas, que constituyen la barra carbonatada superior de esta facies. El Keuper, representado por un pequeño afloramiento situado sobre el Muschelkalk, está formado por arcillas versicolores con intercalaciones de yesos. En discordancia sobre estos materiales se observa un banco de brechas de la base del Lias, constituido principalmente por cantos dolo-

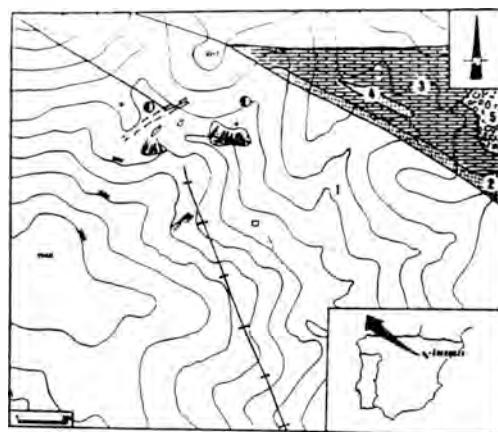


Figura 1: Situación geográfica y contexto geológico de las minas de Valdeplata. 1= Buntsandstein inferior; 2= Buntsandstein superior; 3=Muschelkalk; 4=Keuper; 5= Lias.

míticos del Muschelkalk. La presencia de las citadas brechas, que se extienden desde el Moncayo hasta la localidad de La Almunia, pone de manifiesto una importante tectónica de bloques en la zona al final del Triásico, ya que se apoyan indistintamente en materiales del Buntsandstein, Muschelkalk y Keuper, con frecuencia en discordancia angular.

Los materiales descritos forman parte de la unidad estructural denominada «Anticlinorio Moncayo-La Tierga» (Hernández Samaniego et al, 1980). A escala cartográfica existe un cambio de dirección en este anticlinal, provocado por un accidente tectónico que desplaza el eje hacia el NE, lo que favorece la individualización de una parte de la estructura, que se denomina anticlinal de Valdeplata, en el cual se localiza la mineralización.

Existen en el área dos familias de fracturas de direcciones ENE-WSW y NW-SE, siendo estas últimas las de mayor importancia. De las relaciones espaciales observadas entre ellas se deduce que las fracturas de dirección ENE-WSW, a las que se asocian las menas, son anteriores a las de dirección NW-



SE: incluso se pueden observar cantos de la mineralización en las brechas que rellenan estas últimas fracturas.

Las mineralizaciones de Calcena arman en la unidad «Areniscas de Tierga» (Arribas, 1985), de la facies Buntsandstein, y probablemente en su subunidad «Areniscas de Aranda». Estas areniscas se pueden clasificar como subarcosas; presentan texturas grano-sostenidas, con contactos predominantemente puntuales entre los granos de cuarzo y feldespatos que constituyen el esqueleto. La matriz está formada por cuarzo, feldespatos y micas. Además existe un cemento calcítico esparítico posterior formado por cristales alargados orientados al azar.

### Morfología del yacimiento

La mineralización se presenta como relleno de fracturas. Se observan tres filones paralelos, dos de ellos muy próximos entre sí, con dirección N65°E y buzamientos entre 65 y 75°SE.

Las dimensiones de los filones son variables, siendo la corrida máxima observada de 200m, mientras que el espesor oscila entre 10 cm y 1m. Según los datos de sondeo a los que se ha tenido acceso, el filón principal puede tener en profundidad una corrida de 800m y un máximo de 5m de potencia. En los hastiales de la mineralización se observan diseminaciones de sulfuros, más abundantes en el hastial sur.

Existe una fractura de dirección N115°E (Fig. 1), posterior a los filones mineralizados, rellena por una brecha constituida por cantos procedentes tanto de la serie triásica como de la mineralización, cementados por siderita esparítica en parte alterada a óxidos de hierro.

En las zonas próximas a la mineralización la roca encajante está afectada por una intensa silicificación que puede manifestarse como recristalización de los granos detríticos, o como relleno de fracturas más o menos anastomosadas de la roca de caja, donde sus-

tituye al cemento esparítico de las areniscas.

### Muestreo y Técnicas de estudio

Las condiciones de acceso al yacimiento han imposibilitado el muestreo en profundidad del mismo, por lo que las muestras proceden de los niveles superiores de las labores. Se han estudiado muestras del centro y de los bordes de los filones, de los hastiales y de los cantos de la brecha. En una primera etapa se analizaron todas las muestras por Difracción de Rayos-X para, posteriormente, realizar un estudio óptico sobre una veintena de secciones pulidas. Algunas de estas muestras fueron seleccionadas para realizar análisis químicos puntuales mediante microsonda electrónica. Para analizar los elementos traza se realizaron rutinas específicas para cada uno de los sulfuros presentes, siendo las condiciones de trabajo: 30 KV, 200 nA y un tiempo de 400 s para cada elemento. El límite de detección medio para los elementos traza fue de 100 ppm. Se realizaron análisis puntuales en distintos granos de diferentes muestras con el objeto de controlar las posibles variaciones composicionales.

El estudio de inclusiones fluidas se realizó mediante una platina calentadora-refrigeradora CHAIX-MECA acoplada a un microscopio ZEISS STANDARD 14, provisto de un objetivo LEITZ UT 50x. Los cálculos de las propiedades del fluido se han realizado mediante el software Halwat de Nicholls & Crawford (1985).

### Mineralogía y geoquímica del yacimiento

La asociación mineralógica de las minas de Valdeplata está formada por galena, esfalerita y tenanita como menas principales, junto a pequeñas cantidades de arsenopirita, pirita y calcopirita. Como productos de alteración es frecuente hallar covellina, malaquita y marcasita (Figura 2).

La **galena** es el sulfuro más abundante.

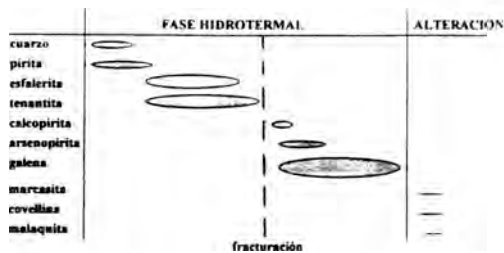


Figura 2: Asociación mineralógica.

Aparece de forma masiva, reemplazando al resto de las menas y/o rellenando fracturas presentes en las mismas. Ocasionalmente contiene pequeñas inclusiones de tenantita, calcopirita, esfalerita y arsenopirita. El contenido en elementos traza no supera el 0.8%, siendo Ag y Sb los que presentan un reparto más regular. La proporción del Bi es irregular y siempre con valores muy próximos al límite de detección de la rutina utilizada (Tabla 1).

La **esfalerita** suele aparecer asociada tanto a pirita como a tenantita, pudiéndose observar inclusiones de pirita y tenantita en esfalerita y viceversa. Ocasionalmente, esfalerita y pirita rellenan de forma simétrica pequeñas fracturas de la roca encajante. De los análisis químicos se puede destacar (Tabla 1):

a) el contenido medio en Fe, ( $0.96 \pm 0.1\%$ ) es muy regular en todos los análisis realizados; hecho que, al menos en las muestras estudiadas, no corresponde con la afirmación de la existencia de «una gradación continua en el contenido en Fe» de la esfalerita por parte de Carmona et al. (1989).

b) existe una pequeña proporción de Cu (353 ppm  $\pm 80$ ), que al igual que el Fe, es muy homogénea.

La **tenantita** aparece generalmente junto a esfalerita. Las relaciones texturales entre ambos minerales permiten suponer que ambos son coetáneos. La tenantita suele presentar un aspecto masivo y está afectada por un proceso de fracturación previo al depósito de galena. Con menor frecuencia se pueden ob-

servar inclusiones de tenantita en el interior de galena. De su composición química (Tabla 1) podemos deducir:

a) las fases analizadas cumplen la fórmula general propuesta por Charlat & Levy (1974) para la serie tenantita-tetraedrita ya que la fórmula deducida en base a los datos analíticos medios de microsonda es  $(\text{Cu}_{0.45} \text{Ag}_{0.50}) (\text{Fe}_{0.50} \text{Zn}_{1.35}) (\text{As}_{3.2} \text{Sb}_{0.8}) \text{S}_{13.05}$

b) este mineral parece ser el principal portador de plata del yacimiento, oscilando su contenido entre 2.8% y 3.8%.

c) las sustituciones entre elementos diatóxicos no son independientes, observándose como la sustitución de una parte del As por Sb favorece la entrada de Ag; mientras que Fe-Zn sustituyen al Cu.

La **arsenopirita** se presenta en forma de pequeños cristales idiomorfos (rómicos y/o prismáticos) que constituyen nubes y bandas en el interior de galena, y ocasionalmente dentro de tenantita y esfalerita. Este conjunto de cristales de arsenopirita pueden presentar fracturas rellenas de galena. En algunos puntos de las secciones pulidas se observa que la arsenopirita se asocia con cristales alotriomorfos y de muy pequeño tamaño de esfalerita y pirita. Este tipo de asociación parece similar a la que Genkin et al. (1986) consideran como propia de un proceso de descomposición de una tenantita previa. Los análisis por microsonda electrónica (Tabla 1) presentan las siguientes características:

a) existe un empobrecimiento relativo en As frente a S y Fe en todos los análisis que puede ser el resultado del proceso de descomposición anteriormente aludido.

b) la relación As/S oscila entre 1.99 y 2.01.

c) los contenidos en Ag son inferiores a 170 ppm; el Sb está siempre por debajo del límite de detección.

La **pirita** fué el primer sulfuro en depositarse y generalmente se encuentra asociada al cuarzo y a la esfalerita, que con frecuencia la reemplaza, si bien en algunos puntos de las muestras se observa la coexistencia de ambos

Tabla 1: Análisis químicos mediante microsonda electrónica de las distintas menas.

GALENA	S %	Pb %	Ag %	Sb ppm	Bi ppm				n
r	12.56-13.96	84.01-85.97	0.15-0.21	110-760	dld				11
m	13.20	85.03	0.18	315					
ESFALERITA	S %	Zn %	Fe %	Cu ppm	Cd ppm				n
r	31.85-34.06	66.58-64.03	0.80-1.16	260-470	dld				7
m	33.21	65.40	0.96	353					
PIRITA	S %	As %	Fe %	Cu %	Bi ppm	Co ppm	Ni ppm		
r	51.33-53.96	0.42-4.13	45.34-46.49	0.11-0.49	700-1500	450-650	dld		
m	52.93	1.61	46.00	0.27	1200	483			
ARSENOPIRITA	S %	As %	Fe %	Sb ppm	Ag ppm				n
r	21.16-23.46	42.36-43.51	33.30-34.69	dld	110-170				6
m	22.26	42.87	34.17						
TENANTITA	S %	As %	Sb %	Cu %	Zn %	Fe %	Ag %		
r	27.17-27.47	15.53-16.11	3.16-6.13	38.27-38.67	6.24-7.04	1.27-1.62	2.87-3.83		
m	27.30	15.69	5.76	38.63	6.55	1.54	3.37		

sulfuros. De los análisis químicos (Tabla 1) se pueden obtener las siguientes conclusiones:

a) el contenido en As en los diferentes cristales es muy irregular, oscilando entre 4.1% y 0.4%.

b) el Cu es escaso (0.27±0.11%), y se detectan pequeñas proporciones de Co (483±226 ppm) y Bi (0.12±0.03%).

La **calcopirita** aparece rellenando pequeñas fracturas que afectan a la tenantita y muy ocasionalmente como inclusiones de pequeño tamaño en galena.

#### Ambiente de formación de la mineralización

Las condiciones de formación de esta asociación mineral se pueden establecer a partir del análisis paragenético y del estudio de las inclusiones fluidas. Estas últimas aparecen muy esporádicamente dentro del cuarzo asociado a los sulfuros, y son bifásicas, con formas irregulares, de hasta 10 µ de longitud, no habiéndose detectado la presencia de CO<sub>2</sub>. El escaso número de inclusiones fluidas que han podido ser consideradas primarias (n=19) indica unas temperaturas de homogeneización (Th) entre 190.6 y 218.2°C, con salinidades relativamente bajas: entre 10 y 5 % en peso eq NaCl (Tf hielo entre -7.1 y -2.9°C). A

dichas Th y salinidades corresponde una densidad de 0.95 g/cc. No se han efectuado correcciones en las temperaturas de homogeneización debido a que la mineralización se debió formar a profundidades bastante someras, según se deduce del estudio de las texturas, estructuras y morfología del yacimiento.

La fS<sub>2</sub> del sistema puede estimarse en función de los campos de estabilidad de la tenantita en ausencia de enargita (Barton & Skinner, 1979), la asociación de calcopirita y pirita en ausencia de bornita y el contenido en Fe de la esfalerita. El rango del log fS<sub>2</sub> a 200°C oscila entre -12.6 y -15 bars.

A partir del porcentaje molar de FeS en la esfalerita y utilizando las ecuaciones de Craig & Vaughan (1987) se ha obtenido el valor de la fO<sub>2</sub>, que oscila entre 10<sup>-42.6</sup> y 10<sup>-42.9</sup>.

Por otra parte, se ha construido un diagrama log fO<sub>2</sub> vs pH, donde quedan reflejadas (Figura 3) las posibles condiciones de formación de la mina de Calcena. Este diagrama se ha realizado utilizando la temperatura de homogeneización media de las inclusiones fluidas estudiadas (200°) y los datos termodinámicos que se muestran en la Tabla 2. La sustitución del cemento calcítico por parte del cuarzo ligado a la mineraliza-

Tabla 2: Constantes de equilibrio utilizadas en la Figura 3.

Reacciones	log K <sub>200°C</sub>
1.- $H_2S + 1/2O_2 = H_2O + 1/2 S_2$	17.68
2.- $FeS_2 = FeS + 1/2 S_2$	-8.28
3.- $3FeS_2 + 2O_2 = Fe_2O_3 + 3S_2$	37.78
4.- $6Fe_2O_3 = 4Fe_3O_4 + O_2$	-40.48
5.- $Cu_2FeS_4 + 4FeS_2 = 5 CuFeS_2 + S_2$	-10.83
6.- $CuFeS_2 + H^+ + 1/4O_2 = FeS_2 + Cu^+ + 1/2H_2O$	6.40
7.- $CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$	8.80
8.- $Pb^{2+} + Cl^- = PbCl^+$	2.55
9.- $Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2$	4.00
10.- $Pb^{2+} + 3Cl^- = PbCl_3^-$	3.81
11.- $Pb^{2+} + 4Cl^- = PbCl_4^{2-}$	3.16
12.- $Zn^{2+} + Cl^- = ZnCl^+$	3.14
13.- $Zn^{2+} + 2Cl^- = ZnCl_2$	4.27
14.- $Zn^{2+} + 3Cl^- = ZnCl_3^-$	5.21
15.- $Zn^{2+} + 4Cl^- = ZnCl_4^{2-}$	4.35

Belgeson (1969): 1,6,7  
Baas & Robie (1973): 3,4  
Schneeberg (1973): 2,5

Seward (1984): 8,9,10,11  
Seward (1987): 12,13,14,15

ción, nos permite situar el límite superior del pH en un valor aproximado de 5.4. Los límites de la  $fO_2$  se han calculado en función de los datos geoquímicos de la esfalerita. Bajo estas condiciones la especie de azufre dominante es el  $H_2S$ . Por otra parte, con el objeto de conocer la capacidad de transporte de metales del fluido mineralizador y el límite inferior aproximado del pH, se han calculado las cantidades de Pb y Zn que podrían ser transportados por una solución cuyas características físico-químicas son las mencionadas anteriormente. Así, utilizando el procedimiento de Henley (1984) se ha obtenido que el pH al cual el fluido es capaz de transportar 1 ppm de Pb, que es la cantidad mínima para la formación de un yacimiento (Hanor, 1979), es igual a 5.4, valor de pH similar al límite superior de pH mencionado anteriormente para

la mina de Calcena. A pH igual a 5.0, el fluido es capaz de transportar 10 ppm de Pb, mientras que con un pH aproximado de 4.4 la cantidad de Pb en disolución sería de 100 ppm. Para las mismas cantidades de Zn disueltas en el fluido serían necesarios valores de pH de 4.9 y 3.8, respectivamente. En estas condiciones se observa que las cantidades de metales disueltos en el fluido mineralizador a valores de pH entre 4 y 5.4 son suficientes para la formación del yacimiento.

### Consideraciones finales

A partir de los datos de los análisis paragenéticos y microtermométricos podemos

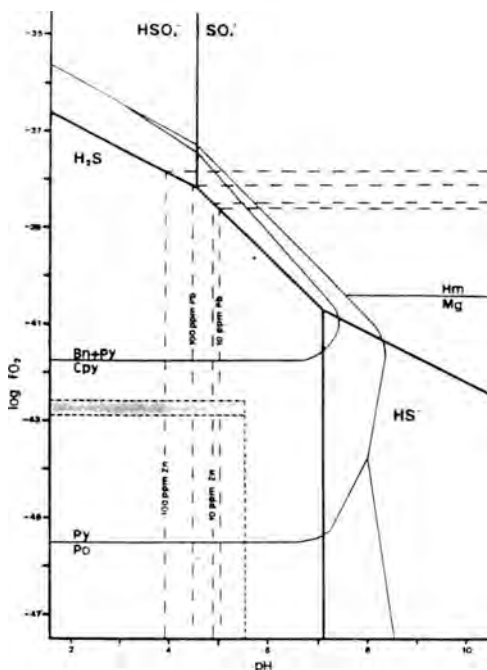


Figura 3: Diagrama log  $fO_2$  vs pH que muestra las posibles condiciones de formación del yacimiento de Calcena, para:  $T=200^\circ C$ , % moles  $FeS=1.5$ ,  $S=0.001m$ ,  $C=0.01m$ . Abreviaturas: Py= piritita, Po= pirotitita, Hm= hematita, Mg= magnetita, Bn= bornita, Cpy= calcopiritita, Cc= calcita.

concluir que los fluidos mineralizadores fueron ácidos, de salinidad moderadamente baja, temperaturas de unos 200°C, con  $fS_2$  entre  $10^{-12}$  y  $10^{-15}$  y  $fO_2$  próxima a  $10^{-17}$ . Estas características pudieron contribuir a que las soluciones tuvieran una importante capacidad de transporte de Pb y Zn. La precipitación de estos metales podría deberse a un descenso brusco de temperatura y/o a un aumento en el pH del sistema.

Alvaro et al.(1979) consideran que la Cordillera Ibérica constituyó un aulacógeno, con la etapa de graben durante el Triásico inferior y medio, la de transición, caracterizada por un estiramiento cortical y la intrusión de magmas básicos (ofitas), durante el Triásico superior, y una etapa de flexura durante todo el Jurásico y Cretácico. Por otra parte, Sawkins (1976) hace referencia a la formación de yacimientos hidrotermales de Ag-Ni-Co-As-Bi y Cu en los estadios tempranos de rifting continental, y de yacimientos de Pb-Zn en las etapas tardías. Este autor señala también que la rápida sedimentación clástica inicial, con acumulación de potentes secuencias detríticas, la formación de evaporitas, el alto flujo térmico y la activa fracturación extensional que tienen lugar en las cuencas formadas por rifting continental, son factores que contribuyen al desarrollo de salmueras metalíferas, a su migración y a la formación eventual de depósitos de sulfuros.

A la similitud geoquímica de Calcena (As-Cu-Ag-Zn-Pb) con los yacimientos referidos por Sawkins (op.cit.), se une que todas las características aludidas anteriormente estuvieron representadas en el área de formación de los yacimientos de Calcena, lo que nos lleva a suponer que estas mineralizaciones se formaron en relación con la evolución del aulacógeno ibérico. La intensa tectónica de bloques que se desarrolla al final del depósito del Keuper, junto con la intrusión de las ofitas, pudieron haber sido metalotectos importantes para este yacimiento, al favorecer la circulación y calentamiento de las soluciones.

De hecho, a unos 8 Km al ENE de las minas existe un afloramiento de ofitas, intercaladas entre los materiales del Keuper y las brechas dolomíticas, de unos 4 Km de longitud.

### Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a los Servicios Técnicos de las Universidades de Heidelberg y Oviedo las facilidades dadas para el uso de sus equipos analíticos.

### Referencias

- Alvaro, M., Capote, R., Vegas, R. (1979): Un modelo de evolución geotectónica por la Cadena Ibérica. *Acta Geol. Hisp.* Homenaje a Luis Solé i Sabaris, **14**, 172-177.
- Arribas, J. (1985): Base litoestratigráfica de las facies Buntsandstein y Muschelkalk en la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica (Zona Norte). *Est. Geol.*, **41**, 47-57.
- Barton, P.B. & Skinner, B.J. (1979): Sulfide mineral stabilities. in «Geochemistry of hydrothermal ore deposits», H.L.Barnes, ed. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley and Sons, 278-390.
- Carmona, J.M., De las Cuevas, C., Font, X., Carceller, F., Barbera, M., Andreu, A. (1989): Mineralogía de los yacimientos de Pb-Zn-Ag de Valdeplata (Moncayo). *Turiaso*, **IX**, 187-202.
- Craig, J.R. & Vaughan, D.J. (1987): Ore mineral solubility, transport and deposition. in «The geochemistry of hydrothermal ore processes», NATO ASI, Salamanca.
- Charlat, M & Levy, C. (1974): Substitutions multiples dans la série tennantite-tétraédrite. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **97**, 241-250.
- Ezquerro del Bayo, J. (1839): Observaciones geognósticas y mineras sobre la Sierra del Moncayo. *Anales de Minas*, **2**, 71-92.
- García Manrique, E. (1960): Comarcas de Borja y Tarazona y el Somontano del Moncayo. Estudio geográfico. Inst. Fernando El Católico, D.P.Z., ed., 210 p.

- Genkin, A.D.; Dobrovolskaya, M.G.; Kovalenker, V.A.; Shadlun, T.N. (1986): Paragenetic mineral associations of hydrothermal ore deposits: criteria for distinction and relationships with mineralization stages. in «Mineral Parageneses», J.R. Craig et al., ed. Theophrastus Pub., S.A., 29-54.
- Hanor, I. (1979): The sedimentary genesis of hydrothermal fluids. in «Geochemistry of hydrothermal ore deposits», H.L. Barnes, ed. 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley and Sons, 137-168.
- Haas, J.L. & Robie, R.A. (1973): Thermodynamic data for wustite,  $Fe_{.947}O$ , magnetite,  $Fe_3O_4$  and hematite,  $Fe_2O_3$  (Abstr.). *Am. Geophys. Union Trans.*, **54**, 483.
- Helgeson, H.C. (1969): Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, **267**, 729-804.
- Henley, R.W. (1984): Metals in hydrothermal fluids. in: «Fluid mineral equilibria in hydrothermal systems». J.M. Robertson, ed. *Rev. Econ. Geol.*, **1**, 115-128.
- Hernández Samaniego, A., Aragonés, A., Olmp, P., Aguilar, M., Ramirez del Pozo, J., Arbizu, M., Soto, F., García Alcalde, L. (1980): Mapa Geológico de España. E 1:50.000, Hoja nº352 Tabuena. I.G.M.E., Hoja y Memoria.
- Leitao, J.M. (1851): Noticia sobre la mina Ménsula. *Revista Minera*, **2**, 750-755.
- \_\_\_\_\_. (1853): Noticia sobre el estado de la mina Ménsula a finales de agosto de 1853. *Revista Minera*, **4**, 524-527.
- Nicholls, J. & Crawford, M.L. (1985): Fortram programs for calculation of fluid properties from microthermometric data on fluid inclusions. *Computers & Geosciences*, **11**, 5, 619-645.
- Sawkins, F.J. (1976): Metal deposits related to intracontinental hotspot and rifting environments. *Jour. of Geol.*, **84**, 653-671.
- Schneeberg, E.P. (1973): Sulfur fugacity measurements with the electromechanical cell  $Ag/AgI/Ag_{2+x}S, fS_2$ . *Econ. Geol.*, **68**, 507-517.
- Seward, T.M. (1984): The formation of the lead (II) chloride complex to 300°C: a spectrophotometric study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 121-134. (1987): Solubilities of ore minerals. in «The geochemistry of hydrothermal ore processes», NATO ASI, Salamanca.
- Ximenez de Aragüés, G. (1740): Discurso del Oficio de Bayle General de Aragon. Imprenta Real de Zaragoza.

Septiembre 1993; Abril 1994

## **Mineralogía y mineralogénesis del yacimiento de Sb-Pb de Lanzuela (Cadena Ibérica Oriental).**

Antonio LOPEZ CIRIANO, Ignacio SUBIAS PEREZ, Isabel FANLO GONZALEZ y Constanza FERNANDEZ-NIETO.

Cristalografía y Mineralogía. Dpto. Ciencias de la Tierra. Universidad de Zaragoza. Plaza San Francisco s/n. 50009-Zaragoza.

**Abstract:** The Lanzuela Sb-Pb ore is a vein-type mineralization enclosed by an Ashgillian in age dolomitic unit, which mainly consists of Sb-Pb sulphosalts. This deposit was formed in three stages. During the first ore-stage arsenopyrite, pyrite, stibnite, dolomite and possibly pyrrhotite and berthierite were deposited in a sinistral shear zone orientated N30°E and dipping 70°SE. The mineralizing solution, acid, with a temperature possibly about acid 200°C, became mildly alkaline and colder ( $T_h=75^\circ\text{C}$ ) at the end of this stage. During the second ore-stage quartz, chalcopyrite, pyrite, sphalerite, zinkenite, fülöppite, miargyrite, galena and barite were deposited from a polysaline fluid with a mean salinity of 5.5 wt. % NaCl eq, homogenization temperatures between 220 and 150°C and sulphur fugacity about  $10^{-18}$  bars. The emplacement of this stage, that took place along N-S subvertical normal faults, caused the partial replacement of the previous stibnite. The third ore-stage is marked by a remobilization of the previous paragenesis and the subsequent deposition of dolomite, sphalerite, bournonite, semseyite and barite from a solution at temperatures below 200°C.

The Sb-Pb mineralization at Lanzuela is an example of plumbian metasomatism of a previous antimony deposit as it occurs in some mineralizations in France and Central Morocco.

**Key Words:** Antimony, Pb-Sb sulphosalts, Pb-metasomatism, Iberian Chain.

**Resumen:** El yacimiento de Sb-Pb de Lanzuela es una mineralización filoniana, encajada en una formación dolomítica del Ashgillense, que está constituida fundamentalmente por sulfosales. Este yacimiento se ha formado en tres fases. Durante la primera precipitaron arsenopirita, pirita, antimonita, dolomita y probablemente pirrotina y berthierita, en una banda de cizalla sinistral N30E, 70SE. La solución mineralizadora, inicialmente ácida y de temperatura probablemente superior a 200°C, era al final polisalina, de salinidad media 5% en peso eq. NaCl y con una temperatura de homogeneización media de 75°C. Durante la segunda fase se produjo la disolución de la antimonita anterior y se depositaron cuarzo, pirita, calcopirita, esfalerita, zinkenita, fülöppita, miargirita, galena y baritina, a partir de una solución también inicialmente ácida, polisalina, de salinidad media 5.5% en peso eq. NaCl, con  $f_{S_2}$  de alrededor de  $10^{-18}$  atm y temperaturas de homogeneización entre 220 y 150°C, que se emplazó a lo largo de fallas normales subverticales N-S. Durante la tercera fase, y tras una removilización, precipitaron dolomita, esfalerita, bournonita, semseyita y baritina a partir de un fluido de temperatura inferior a 200°C. Este yacimiento parece ser un ejemplo de metasomatismo plumboso de una mineralización de Sb, similar a los existentes en Francia y Marruecos Central.

**Palabras Clave:** Antimonio, sulfoantimoniuros de Pb, Metasomatismo plumboso, Cadena Ibérica.

### Introducción: situación geográfica y geológica.

La mina de antimonio objeto de estudio está situada a unos 2,5 km al E de Lanzuela, un pequeño municipio del norte de la provincia de Teruel localizado al NE de la Sierra de Cucalón (Cordillera Ibérica). Desde un punto de vista geológico la mineralización está situada en la Cadena Ibérica Oriental, a unos 200 metros al N de la falla de Datos, un gran accidente tardihercínico NW-SE que constituye, según Gozalo y Liñán (1988), el límite meridional de la Zona Cantábrica en las Cadenas Ibéricas (Fig. 1).

La mineralización encaja en la Fm. Calizas de Cistídeos del Ashgillense, una de las dos unidades no detríticas del Paleozoico Inferior en la Cadena Ibérica Oriental. En el sector de Lanzuela la Fm. Calizas de Cistídeos está intensamente dolomitizada, proceso que según Carls (1983) sucedió probablemente en relación con emersiones locales durante la glaciación finiorovfécica. El yacimiento está emplazado en el cierre periclinal de un anticlinal asimétrico

hercínico de dirección NNW-SSE, que está cabalgado desde el SW por materiales cámbricos mediante la falla de Datos.

### Morfología

El yacimiento es, a grandes rasgos, filoniano. Las menas de Sb se presentan como diseminaciones y agregados de cristales prismáticos en el encajante dentro de una banda de cizalla sinistral de orientación N30E, 70SE, de unos 5 m de anchura y al menos 40 m de longitud, cuyas fracturas R de Riedel, de hasta 1 m de anchura, están rellenas de dolomita espática. Esta estructura está cataclastizada y cortada por varias fallas normales subverticales de dirección N-S cuyas paredes están mineralizadas por cuarzo y sulfuros de metales base diseminados.

La mineralización se presenta también en forma de filones arrosariados de sulfuros y sulfosales, y como vetas de baritina y de cuarzo con sulfuros, dentro un potente estrato dolomítico cataclastizado. Además, se han encontrado sulfuros y sulfosales diseminados en fragmentos de carbonato (de un estrecho nivel tectonizado) incluidos en un estrato limolítico de 1 m de espesor. Este nivel limolítico, que aparece intercalado entre estratos dolomíticos piritizados, ha servido de nivel de despegue para una falla inversa que corta a las fracturas de Riedel de la banda de cizalla.

### Mineralogía

La determinación de la mineralogía del encajante y de la mineralización ha sido efectuada mediante difracción de rayos-X (método de polvo cristalino), microscopía de luz reflejada y transmitida y microsonda electrónica.

### Encajante

La Fm. Calizas de Cistídeos es microesparítica, con textura en mosaico inequigranular. Está constituida fundamentalmente por dolomita, con escasas proporciones

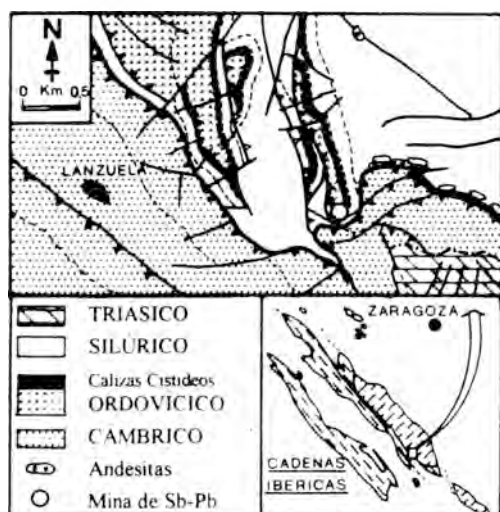


Figura 1; Situación de la mineralización de Sb-Pb de Lanzuela (Teruel).



de calcita, cuarzo y moscovita. En las zonas mineralizadas el encajante está recrystalizado y afectado por distintas alteraciones hidrotermales: silicificación, piritización, cloritización y argilitización (caolinita y dickita), detectadas en base a la aparición o incremento importante de determinados minerales respecto a los mismos estratos de la serie estratigráfica, que han sido estudiados a unos 2 km al N del yacimiento.

*Mineralización*

Los minerales metálicos más abundantes son esfalerita, pirita, zinkenita y semseyita. En pequeñas cantidades se han encontrado también antimonita, arsenopirita, calcopirita, marcasita, galena, fülöppita, miargirita y bournonita. En las Tablas 1 y 2 se recogen los análisis por microsonda electrónica de los minerales menos comunes (valores medios) y las fórmulas calculadas en base a ellos. Por otra parte, existen evidencias que hacen suponer que también se formaron pirrotina y berthierita, que posteriormente se habrían sulfurado a pirita+marcasita y antimonita+pirita, respectivamente:

-La suposición sobre la posible formación de pirrotina se basa en el hecho de haber encontrado granos tabulares porosos de marcasita y pirita con una acusada fracturación plana paralela al alargamiento (Murowchick, 1992).

Tabla 1: Análisis por microsonda electrónica de las sulfosales de Lanzuela: valores medios en %.

	FÜLOPPITA (3 anál.)	ZINKENITA (14 anál.)	MIARGIRITA (3 anál.)	BOURNONITA (3 anál.)	SEMSEYITA (9 anál.)
S	24,04	23,32	22,03	19,25	19,52
Sb	47,01	44,74	40,97	25,37	28,45
As	0,43	0,40	0,40	0,77	0,21
Bi	0,03	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Pb	29,33	31,81	0,04	42,03	51,68
Cu	<0,01	0,07	0,08	12,25	0,01
Ag	<0,01	0,01	38,11	0,11	<0,01
Zn	0,16	0,10	0,01	<0,01	0,06
Fe	0,01	0,04	<0,01	0,01	0,03
Cd	<0,01	<0,01	0,04	0,02	<0,01
TOTAL	101,01	100,50	99,74	99,97	100,26

Tabla 2: Fórmulas químicas de las sulfosales de Lanzuela, calculadas a partir de los valores de la Tabla 1.

	FORMULA TEOR.	FORMULA CALCULADA
FÜLOPPITA	Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	(Pb <sub>2,42</sub> Sb <sub>2,39</sub> )(Sb <sub>11,12</sub> As <sub>0,12</sub> )S <sub>11</sub> X: Zn+Fe+Cu
ZINKENITA	Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>11</sub>	(Pb <sub>2,41</sub> Sb <sub>2,39</sub> )(Sb <sub>11,11</sub> As <sub>0,11</sub> )S <sub>11</sub> X: Zn+Fe+Cu+Ag
MIARGIRITA	AgSbS <sub>3</sub>	(Ag <sub>0,11</sub> Sb <sub>0,11</sub> )(Sb <sub>11</sub> As <sub>0,11</sub> )S <sub>11</sub> X: Cu+Cd+Zn+Pb
BOURNONITA	Cu <sub>2</sub> PbSbS <sub>7</sub>	X <sub>1,11</sub> Cu <sub>1,11</sub> Pb <sub>0,11</sub> Sb <sub>11</sub> S <sub>11</sub> X: As+Ag+Cu+Fe
SEMSEYITA	Pb <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	(Pb <sub>2,41</sub> Sb <sub>2,41</sub> )(Sb <sub>11</sub> As <sub>0,11</sub> )S <sub>11</sub> X: Zn+Fe+Cu

-Con respecto a la berthierita, la suposición de su preexistencia se basa en el hecho de haber observado en diferentes probetas pulidas la asociación sistemática de diminutos granos alotriomorfos de pirita con unos agregados de pequeños cristales hojosos de antimonita (Fig. 5a), cuya textura y hábito es muy diferente al que presentan los demás cristales observados en el yacimiento (con el típico hábito prismático alargado). Esta asociación de antimonita+pirita, observada también en otros muchos yacimientos de antimonio (Chauris, 1977; Picot y Johan, 1977; Močlo et al., 1978; Perichaud, 1980; Fouquet, 1980; Gumiel, 1983) es considerada por los citados autores como el producto final de la sulfuración de la berthierita.

Las gangas más abundantes del yacimiento son dolomita y cuarzo, y en menor proporción baritina. Los principales minerales formados por alteración meteórica son bindheimita y cerusita, y en cantidades inferiores goethita, malaquita y anglesita.

*Inclusiones fluidas*

Se ha realizado el estudio microtermodinámico de las inclusiones fluidas de la primera dolomita precipitada, que rellena varias de las fracturas R de la banda de cizalla, y del cuarzo que acompaña a la zinkenita. Los datos de temperaturas medidas han sido procesados con el programa HALWAT de Nicholls y Crawford (1985).

Tanto las inclusiones de la dolomita como las del cuarzo tienen un tamaño pequeño, raramente superior a 20 µ. Las inclusiones de la

dolomita aparecen aisladas, con formas irregulares o geométricas, las últimas con las paredes paralelas a planos cristalográficos. Las inclusiones del cuarzo se presentan tanto aisladas como en agrupaciones, a veces siguiendo bandas de crecimiento, con morfologías muy variadas. En ambos minerales las inclusiones son bifásicas, con un grado de relleno comprendido entre 0,85 y 0,95. No se ha observado en ellas evidencias de la presencia de  $\text{CO}_2$ , y todas presentan temperaturas eutécticas inferiores a  $-21,1^\circ\text{C}$ , lo que indica un carácter polialino de las soluciones.

Las medidas de temperatura de fusión del hielo de las inclusiones de dolomita indican una salinidad baja, con un valor medio aproximado de 5% en peso eq NaCl, y sus temperaturas de homogeneización (en fase líquida) varían entre  $55$  y  $85^\circ\text{C}$ , con la moda en el intervalo  $70-75^\circ\text{C}$ . Las temperaturas de fusión del hielo de las inclusiones del cuarzo sugieren también una salinidad baja (media aproximada de 5,5% en peso eq NaCl) y las temperaturas de homogeneización varían entre  $260^\circ\text{C}$  y  $140^\circ\text{C}$ , con la moda en  $180-185^\circ\text{C}$ .

La Figura 2 muestra las diferencias de temperatura y salinidad entre los fluidos atrapados en la dolomita y el cuarzo.

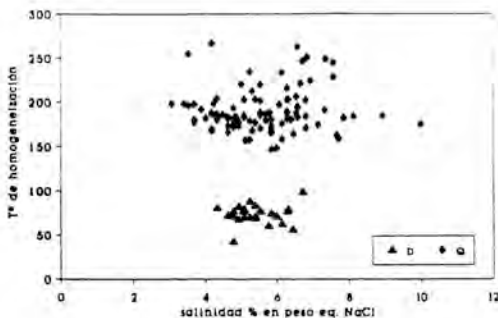


Figura 2: Diagrama de relación temperatura de homogeneización ( $^\circ\text{C}$ )/salinidad de las inclusiones fluidas de la dolomita (D) y del cuarzo (Q) de Lanzuela.

#### *Elementos de las tierras raras*

Se ha realizado también el análisis por ICP del contenido en REE del carbonato encajante (3 muestras) y de la dolomita que rellena las fracturas R de la banda de cizalla (7 muestras). El estudio de los datos obtenidos ha permitido confirmar que la citada dolomita fue depositada a partir del carbonato del encajante, removilizado posiblemente en medio cerrado, pues de borde a centro de las citadas fracturas se detecta un incremento considerable del contenido en lantánidos pesados (Fig. 3).

#### **Secuencia paragenética**

En la Figura 4 se ha representado la secuencia paragenética de la mineralización de Lanzuela, que ha sido dividida en tres fases, basadas en criterios texturales y estructurales que serán discutidos en los apartados siguientes. En la citada figura no se han representado los dos minerales supuestamente formados (pirrotina y berthierita). De haber existido estos minerales, la posición de la pirrotina habría sido precoz, pues se han observado cristales de arsenopirita, que se formó inicialmente en el yacimiento, crecidos en los bordes de algunos de los granos tabulares de marcasita+pirita descritos. En cuanto a la berthierita, debió ser anterior o quizás en parte coetánea a la antimonita pues se ha observado con frecuencia la asociación antimonita+pirita incluida en zinkenita pseudomorfa de antimonita.

A continuación se exponen las características de las tres fases paragenéticas distinguidas.

#### *Fase ferroantimonífera*

La primera fase mineralizadora se inició con la formación de pequeñas cantidades de cuarzo y arsenopirita (y posiblemente de pirrotina), y con una piritización del encajante. Este depósito precedió o fue simultáneo a la probable formación de berthierita, y anterior a la antimonita, la mena más abundante de esta fase. El fluido mineralizador produjo la disolución del encajante dolomítico y la precipitación

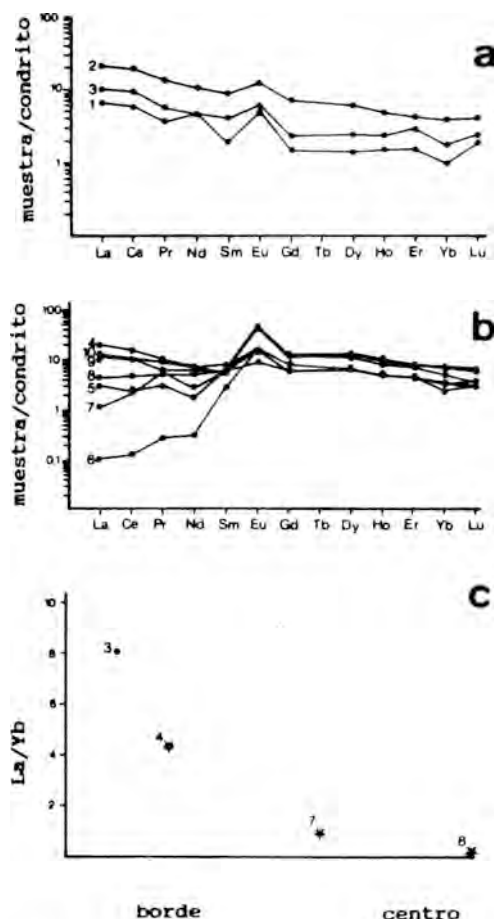


Figura 3: Lantánidos en los carbonatos de Lanzuela. a: Espectro de distribución de lantánidos del encajante, normalizados para la condrita de Boynton (1984). b: Idem de la dolomita que rellena las fracturas R de Riedel de la banda de cizalla. c: Relación La/Yb de muestras de borde y centro de una fractura R de 1 m de espesor.

al final de dolomita espática, rellenando las fracturas R de Riedel de una banda de cizalla.

Moëlo et al. (1978), en relación con el yacimiento de Pb-Sb de Bestrec (Macizo Armoricano francés), señalan literalmente que «en la fase I, con Sb, Fe y As, la presencia inicial

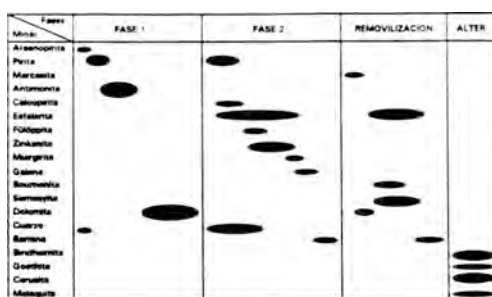


Figura 4: Secuencia paragenética del yacimiento de Sb-Pb de Lanzuela.

probable de pirrotina y de berthierita, desaparecidas posteriormente por «retromorfosis», indica una mineralización de alta temperatura para un yacimiento de antimonio (>200°C)». Por otra parte, Muñoz et al. (1992) consideran que en los yacimientos de antimonita de la Cadena Hercínica europea suroccidental que comienzan con una etapa ferroarsenifera, la precipitación de arsenopirita ocurre a una temperatura superior a 200°C (hasta 260°C), mientras que la antimonita lo hace al final, a una temperatura no inferior a 150°C. Sobre la base de estas observaciones, y partiendo del mismo supuesto que hacen Moëlo et al. (1978) sobre la pirrotina y la berthierita, la fase ferroantimonifera de Lanzuela habría comenzado a depositarse a una temperatura superior a los 200°C, finalizando con el depósito de dolomita a unos 75°C, según se deduce de las inclusiones fluidas.

La sulfuración de la berthierita a antimonita+pirita pudo haber ocurrido durante esta fase o antes de la siguiente, pues los cristales de la antimonita de esta asociación son también reemplazados por zinkenita, una sulfosal depositada durante la fase II (Fig. 5a). Esta transformación, según se deduce del estudio de Barton (1971) sobre el sistema Fe-Sb-S, puede producirse simplemente con un descenso de la temperatura, asociado o no a un aumento de la actividad de  $S_2$ . En Lanzuela pudo haber

sucedido por ese motivo, pues el descenso de la temperatura durante esa fase, como se ha comentado, fue importante.

La asociación mineralógica de la fase ferroantimonífera de Lanzuela se corresponde con un tipo de yacimientos de antimonio encajados en materiales precámbricos y paleozoicos muy común en Europa Occidental (Bernard, 1980; Bernard y Skvor, 1980; Boulardon et al., 1964; Bril, 1983; Chauris et al., 1977; Fouquet, 1980; Geffroy, 1955; Gumiel, 1983; Muñoz et al., 1992; Perichaud, 1971 y 1980; Roger, 1971) y en Marruecos Central (Jaillard, 1980; Kosakevitch, 1967; Kosakevitch y Moëlo, 1978). La única diferencia importante es que en Lanzuela la cantidad de cuarzo formado en esta fase, reconocido puntualmente y asociado a agregados de diminutos cristales de arsenopirita, parece haber sido pequeña en comparación con la formada en los citados yacimientos de Sb, en donde es la ganga fundamental y generalmente el mineral más abundante.

El fluido mineralizador de esta fase debió ser inicialmente ácido, pues produjo la disolución del carbonato encajante y la formación de caolinita y clorita como minerales de alteración. Además del carácter ácido inicial, la baja salinidad y la ausencia de  $\text{CO}_2$  son otros rasgos comunes con los fluidos que precipitaron las gangas tardías de los yacimientos de antimonio de la Cadena Hercínica europea suroccidental (Muñoz et al., 1992).

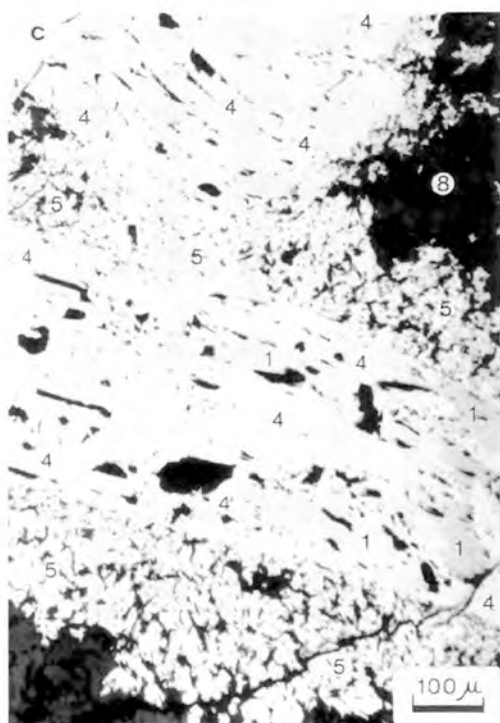
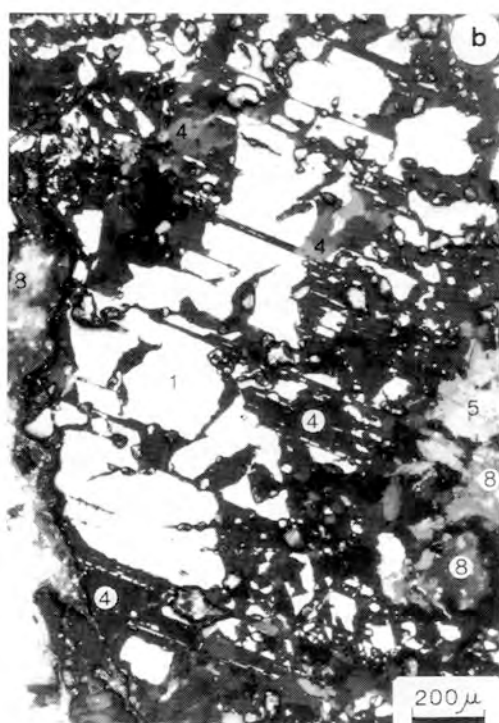
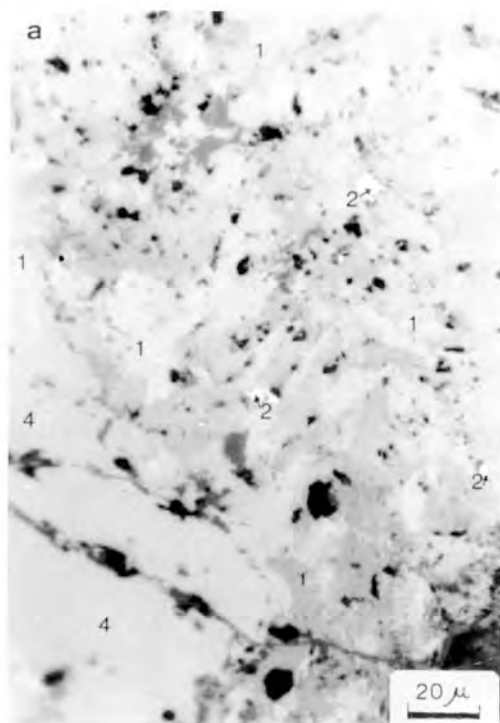
La orientación y sentido de movimiento de la banda de cizalla con la que se relaciona la fase

ferroantimonífera de Lanzuela sugiere que el emplazamiento de esta fase se produjo durante un régimen tectónico compresivo, con una dirección de compresión aproximada N-S. Teniendo en cuenta las orientaciones de las estructuras compresivas existentes en la comarca, el emplazamiento de la mineralización sólo pudo ser compatible con la formación de los pliegues hercínicos más tardíos, probablemente generados durante el Westfaliense superior, o con la de las fracturas tardihercínicas, generadas durante el Estefaniense y Autuniense basal; lo que estaría de acuerdo con los autores citados en los párrafos anteriores, que consideran que el periodo transcurrido entre el Westfaliense superior y el Autuniense inferior fue muy importante para la formación de mineralizaciones de antimonio.

#### *Fase plumbocíncifera*

La solución mineralizadora de la segunda fase causó una intensa disolución de la antimonita y, simultáneamente, la precipitación de cuarzo, pirita (en ocasiones recreciendo la de la primera fase), pequeñas cantidades de calcopirita, y esfalerita. Los primeros minerales de Pb precipitados fueron sulfoantimoniuros de relación Pb/Sb baja: zinkenita y en muy inferior proporción filöppita, que se formaron por reemplazamiento y relleno de las cavidades de la antimonita disuelta (Figs. 5b y 5c). El depósito de ambas sulfosales, y en la proporción referida, concuerda con la observación de Moëlo (1982): «un fuerte desequilibrio

Figura 5: Microfotografías de luz reflejada. **a:** Agregado de antimonita hojosa y pirita alotriomorfa (probablemente originado por sulfuración de berthierita); la antimonita es reemplazada por zinkenita. Nícoles paralelos. **b:** Restos de un cristal de antimonita reemplazado por zinkenita. Nícoles cruzados. **c:** Zinkenita pseudomorfa de cristales prismáticos de antimonita, rodeados de una corona de cristales de semseyita. Nícoles paralelos. **d:** Dolomita encajante recristalizada y baritina, que incluye zinkenita, sustituidos por un intercrecimiento de semseyita y bournonita, que a su vez contienen pequeños granos de esfalerita. Nícoles ligeramente descruzados. 1: Antimonita. 2: Pirita. 3: Esfalerita. 4: Zinkenita. 5: Semseyita. 6: Bournonita. 7: Baritina. 8: Dolomita.



antimonita-solución puede privilegiar la cristalización de zinkenita en detrimento de la fülöppita».

El último mineral de Sb depositado en esta fase fue la miargirita, que aparece en pequeña proporción, con frecuencia incluyendo a cristales aciculares de zinkenita. La relación de temporalidad de la miargirita con la galena no es tan evidente, aunque es probable que sea anterior o incluso coetánea a ella. Desde un punto de vista físico-químico cualquiera de las posibilidades es válida, ya que según Moëlo et al. (1989), la precipitación de miargirita es posible tanto en las condiciones de formación de la zinkenita como en las de la galena, que, por otra parte, son incompatibles entre sí. Por último, precipitó baritina, que es más abundante en la parte superior del yacimiento, generalmente rellenando cavidades.

Fouquet (1980) indica que la zinkenita y la fülöppita se forman en «paragénesis de baja temperatura (<200°C)». Teniendo en cuenta esta observación y que las temperaturas de homogeneización de las inclusiones del cuarzo oscilan entre 250 y 160°C (temperaturas similares a las propuestas por el citado autor), se podría deducir que la presión de formación (profundidad) es muy baja.

El pH de la solución mineralizadora de la fase plumbocínfera parece haber sido ácido ya que la precipitación inicial de cuarzo conllevó la sustitución del carbonato encajante y de la dolomita, y porque según Moëlo (1982) la disolución de la antimonita a pH básico sólo sucede si la actividad del  $S_2$  es elevada, condición que no parece haberse cumplido en Lanzauela pues si se tiene en cuenta el intervalo de temperaturas citado (250-160°C) y el diagrama  $\log a_{S_2}/T$  de Craig y Barton (1973) (Fig. 6), la actividad del  $S_2$  durante la disolución de la antimonita y la formación de pirita (y no de pirrotina) debió tener un valor próximo a  $10^{-18}$  atm.

Moëlo (1982) y Moëlo et al. (1976) observan que en los yacimientos en los que la antimonita se forma previamente a los

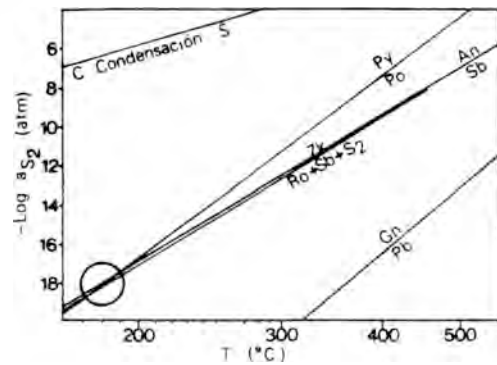


Figura 6: Gráfica de relación Temperatura/actividad de  $S_2$  (modificado de Craig y Barton, 1983). La zona delimitada con el círculo señala las posibles condiciones del medio durante la disolución de la antimonita. An: Antimonita. Gn: Galena. Pb: Plomo. Po: Pirrotina. Py: Pirita. Ro: Robinsonita. S: Azufre. Sb: Antimonio. Zk: Zinkenita.

sulfoantimoniuros de Pb, generalmente estas sulfosales van apareciendo en la secuencia de depósito según una pauta de aumento creciente de la razón Pb/Sb, que denominan «en cascada»: antimonita → zinkenita (y fülöppita) → plagionita → semseyita (ó boulangerita) → galena. En Lanzauela se pasa directamente de la zinkenita a la galena, tal vez porque la cantidad de Sb que debió quedar en solución tras el depósito de la zinkenita y miargirita era insuficiente para seguir formando sulfosales.

Moëlo (1982) indica que en la mayor parte de los yacimientos de Marruecos Central el azufre incorporado a la solución durante la disolución de la antimonita es la principal fuente de ese elemento para el depósito de las sulfosales de Pb/Sb, y quizás el único, dado que el volumen de las sulfosales formadas, aparenta ser inferior o igual al de la antimonita disuelta. Por otra parte, Kosakevitch y Moëlo (1978) consideran que si una sulfosal de Pb-Sb se forma a un volumen superior al del sulfuro disuelto, las condiciones son favorables para un bloqueo de la reacción de reemplazamiento del sulfuro, de

modo que la formación de zinkenita en detrimento de antimonita acabaría por aislar a este sulfuro de la solución, que podría atacar a la zinkenita para formar una sulfosal de mayor tasa Pb/Sb, y así sucesivamente «en cascada». Dado que en Lanzuela no ocurre este fenómeno y que las observaciones microscópicas permiten afirmar que el volumen de zinkenita formado es inferior al de la antimonita disuelta, se puede suponer también que la principal fuente del S para la precipitación de los minerales sulfurados de la segunda fase fueron los minerales antimoníferos de la primera, lo que apoyaría la baja actividad de azufre comentada antes.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores se podría afirmar que el fluido mineralizador de la segunda fase debió aportar Pb y Zn, y en menor proporción Fe, Cu, Ag y Ba. En consecuencia, se puede suponer que si este fluido no se hubiera encontrado con la mineralización antimonífera, posiblemente habría originado una clásica mineralización cuarzo-BPG con baritina apical. De hecho, las vetas de baritina y de cuarzo con pequeñas cantidades de sulfuros que se observan en Lanzuela constituyen un ejemplo puntual de ese tipo de yacimientos.

La hipótesis del párrafo anterior concuerda con lo que se observa a nivel local y regional, pues las mineralizaciones de cuarzo-BPG-baritina son las más abundantes en esta zona de la Cadena Ibérica Oriental, casi todas filonianas y en ocasiones, generalmente cuando la baritina es el mineral esencial, con morfologías que recuerdan a auténticas grietas de extensión.

La mayoría de los citados filones se orientan según dos direcciones dominantes perpendiculares, una N-S a NNE-SSW (como en Lanzuela) y la otra E-W a WNW-ESE (a veces presentes las dos en el mismo yacimiento) que, por otra parte, coinciden con las dos principales direcciones de fracturación que afectan a los materiales triásicos de la comarca. Según Pocovi et al. (1990), los filones de baritina de la Cadena Ibérica Oriental parecen haberse emplazado bajo un régimen distensivo, posiblemente du-

rante el inicio del ciclo alpino (Triásico).

Debido a que el Triásico fue una época metalogénica de gran importancia para la formación de mineralizaciones de Pb-Zn-Ba-F en toda la Cadena Hercílica (asociación «p-pol» de Bernard, 1980), parece probable que la fase plumbocíncifera de Lanzuela esté genéticamente relacionada con este tipo de mineralizaciones mesozoicas.

#### *Fase de removilización*

Esta fase comenzó con una fracturación del yacimiento y la disolución parcial del encajante y de algunos de los minerales depositados en las fases anteriores. Se produjo inicialmente una nueva precipitación de dolomita, que rellenó fisuras y cavidades, en ocasiones recreciendo a los granos de la roca encajante y a la depositada al final de la primera fase. Posteriormente precipitaron esfalerita y sulfosales de alta relación Pb/Sb (bournonita y semseyita), con frecuencia reemplazando a los minerales anteriormente formados (Fig. 5d). Moëlo et al. (1978) señalan que en un proceso de disolución, el Sb, por ser mucho más soluble que el Pb, es lixiviado en mayor proporción, de modo que las nuevas sulfosales precipitadas (semseyita y bournonita) presentan una tasa Pb/Sb superior a las removilizadas (zinkenita y fülöppita), como así sucede en Lanzuela. El último mineral depositado fue la baritina. Por otra parte, se ha observado la inversión de pirita a marcasita, proceso que según Murowchick (1992) sucede a temperatura inferior a 240°C y pH < 5.

Moëlo (1982) indica que la asociación de semseyita+galena+bournonita, que también ha sido observada en Lanzuela, se forma a partir de soluciones hidrotermales de baja temperatura. Marcoux et al. (1988), en base a la asociación de marcasita y semseyita, llegan a una conclusión similar. Fouquet (1980) considera que las sulfosales tabulares (entre ellas la semseyita) son características de «paragénesis de baja temperatura (<200°C)». Todas estas observaciones parecen apuntar a que la temperatura máxima de esta fase fue de 200°C.

El hecho de que los elementos constituyentes de los minerales formados en esta fase existieran ya en el yacimiento, y puesto que el volumen de la nueva paragénesis es claramente inferior a las dos anteriores, hace innecesario suponer un nuevo aporte de elementos en la solución que originase esta tercera fase. Por este motivo se ha considerado esta etapa mineralizadora como un proceso de removilización.

### Conclusiones

La mineralización de Sb-Pb de Lanzuela, encajada en la Fm. Calizas de Cistídeos y de morfología filoniana, ha sido consecuencia de dos fases mineralizadoras y una removilización final.

Durante la primera fase (ferroantimonífera) se depositó cuarzo, arsenopirita, pirita, antimonita y probablemente pirrotina y berthierita, a partir de un fluido hidrotermal polisalino, de baja salinidad y al principio ácido, de una temperatura inicial supuesta entre 200°C y 260°C. Esta solución provocó la disolución parcial del carbonato encajante, y lo redepositó, en medio confinado, como dolomita espática, rellenando las fracturas R de Riedel de una banda de cizalla sinistral de 5 m de espesor. El emplazamiento de esta fase parece haber ocurrido durante un periodo tectónico compresivo, probablemente entre el Westfaliense superior y el Autuniense inferior.

Durante la segunda fase (plumbocíncifera) se produjo una intensa disolución y reemplazamiento de los minerales antimoníferos de la primera. Como consecuencia de este proceso, y tras el depósito de cuarzo, pirita, calcopirita y esfalerita, precipitaron sulfosales de baja tasa Pb/Sb (zinkenita y fülöppita), miargirita, galena y, finalmente, baritina. La solución mineralizadora era polisalina, de baja salinidad, inicialmente ácida, con una baja actividad de azufre y una temperatura inicial probable entre 250°C y 160°C. El emplazamiento sucedió a poca profundidad y a favor de

fracturas normales subverticales N-S durante un periodo tectónico distensivo, probablemente durante el Mesozoico.

Durante la etapa de removilización se produjo una acusada fracturación del yacimiento, que conllevó una disolución parcial de las fases minerales previas. El depósito de los elementos removilizados se efectuó en forma de dolomita, esfalerita, bournonita, semseyita y finalmente baritina. Se produjo también la inversión de parte de la pirita preexistente a marcasita. El fluido debió tener una temperatura inferior a 200°C.

Los criterios mineralógicos, texturales, estructurales y tectónicos llevan a pensar que las fases ferroantimonífera y plumbocíncifera fueron consecuencia de dos procesos mineralizadores diferentes y separados en el tiempo geológico. Por consiguiente, la mineralización de Sb-Pb de Lanzuela constituye probablemente un ejemplo de «metasomatismo plumboso» (Moëlo et al., 1982) de una mineralización previa de antimonio.

### Referencias

- Barton, P.B. (1971): The Fe-Sb-S system. *Econ. Geol.* **66**, 121-122.
- Bernard, J.H. (1980): Paragenetic units of the Variscan megazone. *Freib. Forsch. H. C.* **352**, 55-117.
- \_\_\_\_\_ & Skvor, V. (1980): The Reactivation of the Ancient Massif and Metallogeny: the Example of the Bohemian Massif. *Econ. Geol.* **75**, 251-259.
- Boulardon, J.; Perichaud, J.J., Picot, P., Sainfeld, P. (1964): Le faisceau filonien de Pontgibaud (Puy-de-Dôme). *Bull. B.R.G.M. Fr.*, **1**, **1**, 1-41.
- Boynton, W.V. (1984): Cosmochemistry of the Rare Earth Elements: Meteoric studies, in «Rare Earth Element Geochemistry», P. Henderson, ed. Elsevier, 63-107.
- Bril, H. (1983): Etude métallogénique des mineralisations à antimoine et associée du district de Brioude-Massiac (Massif Cen-



- tral français): conditions géochimiques de dépôt; implications génétiques. Thèse Doct. D'Etat, Sci. Nat., Univ. Clermont-Ferrand, 77, 340 p.
- Carls, P. (1983): La Zona Astur-occidental Leonesa en Aragón y el Macizo del Ebro como prolongación del Macizo Cantábrico. in «Libro Jubilar J.M. Rios: Geología de España, III», J.A. Comba, I.G.M.E., 11-32.
- Chauris, L. (1977): Les associations paragenétiques dans la métallogénie varisque du massif armoricain. *Mineral. Depos.* **12**, 353-371.
- \_\_\_\_\_; Fouquet, Y.; Moëlo, Y. (1977): Les occurrences antimonifères de l'île de Sein et du Cap Sizun (Finistère). Leur place dans la métallogénie armoricaine. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristall.* **100**, 208-213.
- Craig, J.R. & Barton, P.B.Jr. (1973): Thermochemical approximations for sulphosalts. *Econ. Geol.* **68**, 493-506.
- Fouquet, Y. (1980): Les districts antimonifères de Quimper et du Cap Sizun (Finistère). Leur place dans la métallogénie de l'antimoine dans le Massif Armoricain (France). Thèse. Doct. 3ème c., Univ. Clermont-Ferrand, 227 p.
- Geffroy, J. (1955): Métallogénie de l'antimoine dans les aires hercyniennes françaises. *Bull. Assoc. anc. élèv. Lab. Géol. Appl. Paris I*, 28-35.
- Gozalo, R. & Liñán, E. (1988): Los materiales hercínicos de la Cordillera Ibérica en el contexto del Macizo Ibérico. *Estud. Geol.* **44**, 399-404.
- Gumiël, P. (1983): Metalogenia de los yacimientos de antimonio de la Península Ibérica. *Tecniterrae* **54**, 6-120.
- Jaillard, L. (1980): Les gisements d'antimoine du champ minier du Kef-N'Sour, Maroc central. *Chron. Rech. Min.* **456**, 65-80.
- Kosakevitch, A. (1967): Quelques considérations minéralogiques sur la présence de plomb et d'antimoine dans les minerais d'antimoine marocains. *Mines et Géol. Rabat* **25**, 21-33.
- \_\_\_\_\_; Moëlo, Y. (1978): Les mineralisations à antimoine du Massif hercynien du Maroc central: leurs paragenèses et leur place dans le cadre métallogénique régional. in «Résumé des principaux résultats scientifiques et techniques du Service Géologique National pour 1978», B.R.G.M. ed., Orléans, 92-93.
- Marcoux, E.; Moëlo, Y.; Picot, P.; Baubron, J.C. (1988): Evolution minéralogique et isotopique (Pb) du filon sulfuré complexe des Borderies (Massif Central français). Implications métallogéniques. *Miner. Depos.* **23**, 58-70.
- Moëlo, Y. (1982): Contribution à l'étude des conditions naturelles de formation des sulfures complexes d'antimoine et plomb (sulfosels de Pb/Sb). Signification métallogénique. Thèse Doc. D'Etat, Univ. Paris VI, 624 p.
- \_\_\_\_\_; Levy, C. (1976): L'indice à sulfoantimoniures de plomb des Cougnasses (commune d'Orpierre, Hautes-Alpes). Part II: étude paragenétique. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **99**, 38-49.
- \_\_\_\_\_; Fouquet, Y.; Laforet, C.; Chauris, L. (1978): L'indice plombo-antimonifère de Bestrée (Cap Sizun, Finistère). *Bull. Minéral.* **101**, 363-367.
- \_\_\_\_\_; Kosakevitch, A.; Picot, P. (1982): Remaniement de concentrations antimonifères par des solutions plombo-barytiques: un exemple d'interférence géochimique entre Pb et Sb par surimposition métallogénique. *Bull. B.R.G.M.* **2, II, 4**, 343-344.
- \_\_\_\_\_; Mackovicky, E.; Karup-Moller, S. (1989): Sulfures complexes plombo-argentifères: minéralogie et cristalochimie de la série andorite-fizelyite ( $\text{Pb, Mn, Fe, Cd, Sn}_{3-2x} (\text{Ag, Cu})_x (\text{Sb, Bi, As})_{2+x} (\text{S, Se})_6$ ). *Docum. B.R.G.M.* **167**, 87 p.
- Munoz, M.; Courjault-Rade, P.; Tollon, F.

- (1992): Physico-chemical and geodynamic constrains on genesis of massive stibnite veins in the southwestern European Variscan Belt. *Bol. Soc. Española Min.* **15-1**, 263-266.
- Murowchick, J.B. (1992): Marcasite inversion and the petrographic determination of pyrite ancestry. *Econ. Geol.* **87**, 1141-1152.
- Nicholls, J. & Crawford, M.L. (1985): Fortran program for calculation of fluid properties from microthermometric data on fluid inclusions. *Computers & Geosciences* **11**, 619-645.
- Perichaud, J.J. (1971): Les gisements métalliques du district à antimoine de Brioude-Massiac (Massif Central français). *Bull. B.R.G.M., Fr.* **2, II, 2**, 1-55.
- \_\_\_\_\_ (1980): L'antimoine, ses minerais et ses gisements. Synthèse géologique sur les gisements du Massif Central français. *Chron. Rech. Min.* **456**, 5-64.
- Picot, P. & Johan, Z. (1977): Atlas des minéraux métalliques. Mém. B.R.G.M., 90, Paris, 406 p.
- Pocovi, A.; Besteiro, J.; Osácar, M.C.; González Martínez, J.; Lago, M. (1990): Análisis estructural de las mineralizaciones de baritina de la Unidad de Herrera (Cordillera Ibérica Oriental). *Geogaceta* **8**, 25-27.
- Roger, G. (1971): Relations entre quelques gisements filoniens et leurs terrains encaissants; controles et sources de la minéralisation. Application à l'étude des filons antimonifères du district de Brioude-Massiac, du district Cévenol, et du gîte de Buzéins (Massif Central français). Thèse Doc. D'Etat, Sc. Nat., Fac. Sc. Paris, 332 p.

Septiembre 1993; Mayo 1994

## As palygorkides do bordo NW da bacia portuguesa do Tejo

### Las paligorskitas del NW de la cuenca portuguesa del Tajo.

Isabel DIAS<sup>(1)</sup>, Silvério PRATES<sup>(2)</sup>

(1) Centro de Geologia da Universidade de Lisboa. Campo Grande, C2, 5º, 1700 Lisboa

(2) Departamento e Centro de Geologia da Faculdade de Ciências de Lisboa. Campo Grande, C2, 5º, 1700 Lisboa

**Abstract:** This paper aims to describe physical, chemical and technological characteristics of NW tertiary Tejo basin palygorskites, from Rio Maior to Assentiz. So, results of the textural, mineralogical (total and clayey) and chemical compositions of the studied samples are presented. Studies of cation exchange capacity, of specific surface area (BET) and absorption, that enhanced the similarity between the studied samples and the spanish and american ones, were determined. The morphology observed at electron microscope shows the fibrous character of the tertiary Tejo basin material.

**Key Words:** Fibrous clays; palygorskite; Tejo; Portugal; Neogene.

**Resumo:** O presente trabalho visa descrever as características físicas, químicas e tecnológicas das palygorskites existentes no troço NW da bacia terciária do Tejo, compreendido entre Rio Maior e Assentiz. Deste modo, apresentam-se resultados caracterizando texturalmente as amostras estudadas, a sua mineralogia global, a mineralogia da fracção argilosa e a composição química. Efectuaram-se igualmente estudos de capacidade de troca catiónica, de superfície específica (BET) e de absorção, que realçam a semelhança destas amostras com as já estudadas em Espanha e E.U.A. A morfologia observada a microscópio electrónico salienta o carácter fibroso dos materiais da bacia terciária do Tejo.

**Palabras clave:** arcillas fibrosas, paligarskita, Teja, Portugal, Noógeno.

**Resumen:** Este trabajo tiene por objetivo la descripción de las características físicas, químicas y tecnológicas de las paligorskitas existentes en la parte NW de la cuenca terciaria del rio Tajo, situada entre Rio Maior y Assentiz. Se presentan resultados que caracterizan texturalmente las muestras estudiadas, su mineralogía global y la composición química. También fueron investigadas la capacidad de permuta catiónica, de superficie específica (BET) y de absorción, que realzan la semejanza de estas muestras con las ya estudiadas en España e E.U.A.. La morfología observada al microscopio electrónico destaca el carácter fibroso de los materiales de la cuenca terciaria del Tajo.

**Palabras clave:** arcillas fibrosas, paligarskita, Teja, Portugal, Neógeno.

#### Introdução

A presença de palygorskite na parte portuguesa da bacia terciária do Tejo foi pela primeira vez referida por Carvalho (1964), que posteriormente contribuiu para o seu estudo, re-

alizando amostragem dispersa por toda a bacia, visando, fundamentalmente, identificar os afloramentos em que este mineral está presente (Carvalho, 1967; 1969).

Com este trabalho pretende-se contribuir para o conhecimento das características físicas,

químicas e tecnológicas das palygorskites existentes no troço do bordo NW da bacia, compreendido entre Rio Maior e Assentiz (Fig.1).

carbonatados, os níveis mais ricos neste mineral encontram-se sob as bancadas de calcários, incidindo o presente trabalho sobre algumas das amostras aí recolhidas (Fig.2).

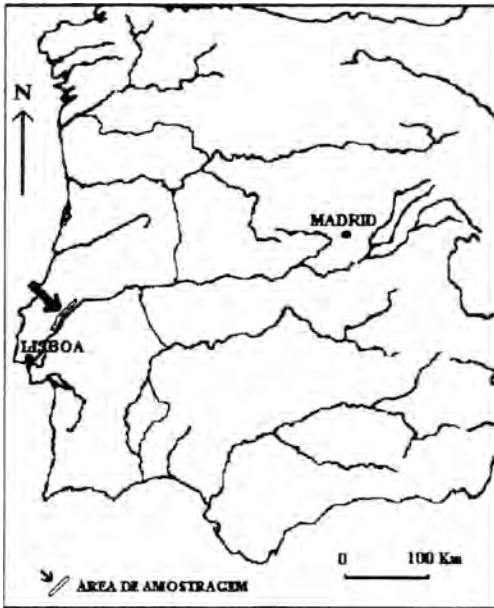


Fig.1 - Localização da área de amostragem  
Fig.1 - Location of the sampling area

As formações com palygorskite da bacia terciária do Tejo estão ainda mal datadas (Antunes, 1979) embora Zbyszewski & Almeida (1960) e Zbyszewski, Manuppela & Ferreira (1971) as atribuam ao Oligocénico. São formações de fácies continental constituídas, da base para o topo, por arenitos e conglomerados com níveis argilosos a que se sobrepõem bancadas de calcários de fácies lacustre, por vezes dolomitizados e silicificados, sobre as quais assentam níveis detritivos mais ou menos argilosos.

No estudo da amostragem realizada em todos esses níveis, verificou-se que, embora a palygorskite se encontre presente em quase todas as formações atribuídas ao Oligocénico, inclusivamente na matriz dos níveis

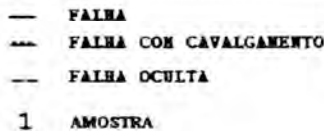
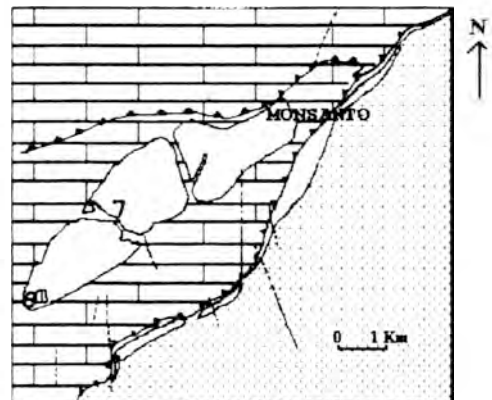
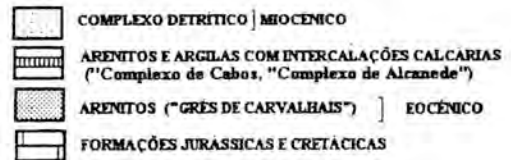
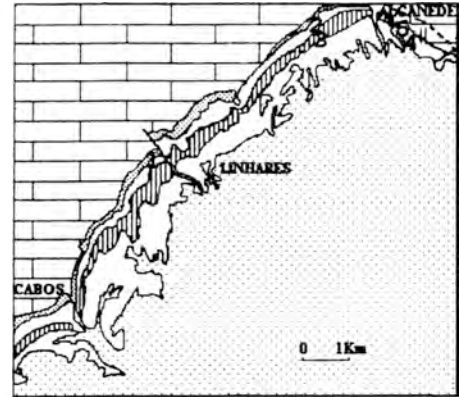


Fig.2 - Enquadramento Geológico das amostras  
Fig.2 - Geological map showing location of palygorskite samples

## Metodologías utilizadas e resultados obtidos

O procedimento laboratorial obedeceu a uma série de fases que foram comuns à generalidade das amostras, nomeadamente a dissolução do carbonato de cálcio. Esta dissolução só não se efectuou na preparação das amostras para a análise da mineralogia global, da capacidade de troca catiónica e dos ensaios tecnológicos.

### Análise Granulométrica

As amostras, após descarbonatação com HCl controlando o pH (Echallier, 1981), foram sujeitas a análises granulométricas. A crivagem dos sedimentos grosseiros foi efectuada numa série de crivos ordenados segundo razão  $\sqrt{2}$ . A análise da fracção silto-argilosa foi efectuada recorrendo a um analisador de partículas, funcionando com raios laser (Fritsch Particle Sizer-Analysette 22).

A granulometria das amostras estudadas expressa-se na figura 3.

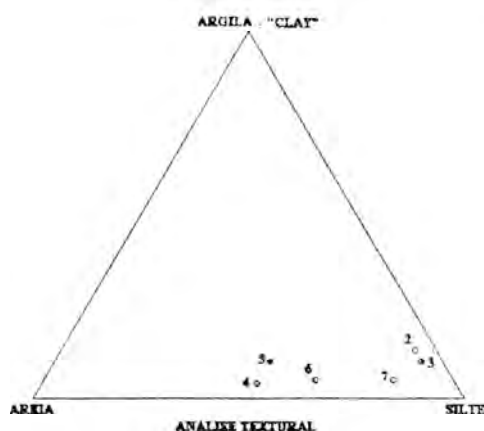


Fig.3 - Análise textural das amostras.

Realce-se o carácter predominantemente silteoso das amostras.

Fig.3 - Sample Textural analysis

### Análise Mineralógica

As análises mineralógicas (global e da fracção  $< 2\mu$ ) foram efectuadas por difracção de raios X num aparelho PHILIPS PW 1080 utilizando a radiação  $K\alpha$  do cobre.

A determinação semiquantitativa dos minerais foi realizada a partir das áreas dos picos dos difractogramas, correspondentes aos espaçamentos dos máximos de difracção característicos, sendo de seguida ponderadas pelos respectivos poderes reflectantes (Schultz, 1964; Biscaye, 1965; Martín Pozas, 1968; Galan, não publicado).

#### 1) Mineralogia global

A análise da mineralogia global foi efectuada na amostra pulverizada a dimensão inferior a  $53\mu$ , a partir da qual se preparou o agregado não orientado.

Os resultados obtidos expressam-se no Quadro 1.

#### 2) Mineralogia da fracção argilosa

A mineralogia da fracção argilosa foi obtida a partir de agregados orientados obtidos de suspensões desfloculadas, recorrendo à lei de Stokes.

Efectuaram-se três tipos de difractogramas, um da amostra orientada ao natural, outro da amostra orientada impregnada em etilenoglicol, e um aquecido a  $550\text{ C}$ .

Da análise mineralógica efectuada realça a riqueza em palygorskite, mas sempre combinada com a illite, não tendo a esmectite qualquer expressão (Quadro 2).

#### Análises Químicas da fracção argilosa

A fracção de dimensão inferior a  $2\mu$  das amostras mais ricas em palygorskite foi sujeita a análises químicas, visando a identificação dos elementos maiores.

No Quadro 3 apresentam-se os resultados

Quadro 1.- Composição Mineralógica Global

Table 1.- Total mineralogical composition.

	AMOSTRAS						
	1	2	3	4	5	6	7
FILOS.	24	25	39	84	28	64	54
QZ.	10	3	3	9	43	25	12
FELDS.	-	-	-	6	-	6	4
CALC.	63	70	70	TRACOS	28	-	30
DOL.	3	2	2	-	-	1	-
GOETH	-	-	-	-	-	4	-

FILOS.- FIOSSILICATOS; QZ.- QUARTZO; FELDS.- FELDSPATOS;  
CALC. - CALCITE; DOL. - DOLOMITE; GOETH. - GOETHITE.

Quadro 2.- Composição mineralógica da fracção argilosa.

Table 2.- Clay mineralogical composition.

	AMOSTRAS						
	1	2	3	4	5	6	7
PALYG.	77	74	41	64	75	100	90
ILITE	23	20	55	36	25	-	5
Sm	-	6	TRACOS	-	-	-	5

PALYG.- Palygorskite; Sm - Esmeectite.

obtidos das análises químicas para três amostras em estudo e a sua comparação com três amostras espanholas, uma americana e uma da ex-URSS, salientando-se a semelhança entre elas.

#### *Determinação da capacidade de troca catiónica*

O método utilizado na determinação da capacidade de troca catiónica baseou-se na norma N54-54 do LNEC (ASTM Special Publication nº142, 1954), que consiste na saturação do material com  $\text{NH}_4^+$  seguindo-se a determinação analítica da quantidade fixada desse catião. O ensaio foi efectuado para a amostra global.

No Quadro 4 apresentam-se os resultados

obtidos para algumas das amostras em estudo.

#### *Determinação da Superfície Específica - Método BET*

A superfície específica foi avaliada tendo como base as isotérmicas de adsorção de azoto a 77° K efectuadas na fracção 2µm. A obtenção da capacidade de monocamada, necessária para o cálculo da superfície específica, foi efectuada segundo a interpretação da isotérmica de tipo II através da teoria proposta por Brunauer, Emmett e Teller (Brunauer, Emmett e Teller, 1938), que conduz a uma equação - BET, que traduz matematicamente a evolução da isotérmica.

Os valores obtidos da superfície específica para as amostras em estudo são similares aos de

Quadro 3.- Análises Químicas - % de Elementos Maiores.

Table 3.- Chemical analysis

	6 #	4 #	2 #	ESP①	ESP②	ESP③	EUA④	URSS⑤
SiO <sub>2</sub>	54.71	56.63	54.84	51	54.9	51.5	53.64	55.12
TiO <sub>2</sub>	0.23	0.40	0.50				0.6	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.62	9.77	13.56	14.12	15.72	10.03	8.76	15.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.06	4.24	4.25	6.02	6.01	2.36	3.36	1.6
FeO *						0.52	0.23	
MnO	0.01	0.03	0.03				0.03	
MgO	9.11	7.44	5.72	4.6	5.15	12.28	9.05	6.14
CaO	0.07	0.08	0.67	8	3.3		2.02	1.4
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.07	0.06	0.3	0.6		0.83	
K <sub>2</sub> O	0.52	1.41	1.43	3	3.9		0.75	
P.R.	21.19	17.69	18.56	12.98	10.26			

# Palygorskites do bordo NW da bacia terciária do Tejo, Portugal

1 Palygorskite de Lebrija, Espanha (GALAN e FERRERO, 1982)

2 Palygorskite de Lebrija, Espanha (GALAN e FERRERO, 1982)

3 Palygorskite de Cáceres, Espanha (GALAN, 1979)

4 Palygorskite de Attapulugus, Georgia, E.U.A. (BRADLEY, 1940)

5 Palygorskite de Klesovo, Volynia, ex-U.R.S.S. (DROMASHKO, 1953)

\* Para as amostras da bacia terciária do Tejo (Portugal) o valor de FeO foi incluído no de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Quadro 4.- Capacidade de troca Catiónica.

Table 4.- Exchange cationic capacity.

	AMOSTRAS		
	3	4	6
C.T.C meq/100g	5	15	10

Quadro 5.- Superfície Específica (BET)

Table 5.- Specific surface (BET)

	PORTUGAL			ESPANHA*	
	3	4	6	Cáceres	Lebrija
Sup. Específica BET (m <sup>2</sup> /g)	200	163	164	146	135

\*GALAN, 1979; GALAN e FERRERO, 1982

outras amostras estudadas com o mesmo tipo de composição (Quadro 5).

*Ensaio Tecnológicos - Absorção de óleo e absorção de água - Métodos Ford e Westinghouse*

A percentagem de água/óleo absorvido pelo material foi determinada na amostra global, com base nos métodos Westinghouse (Minerals & Chemicals Philipp Corp., nº 17-A, 1973) e Ford (Manufacturing Standards Ford of Britain, 1973).

Os valores de absorção obtidos para as amostras portuguesas são idênticos aos obtidos para uma espanhola. As amostras apresentam valores de absorção relativamente aceitáveis para potenciais explorações e futuro uso como absorventes (Quadro 6).

Quadro 6.- Ensaios de Absorção  
Table 6.- Absorption tests

	PORTUGAL			ESPAÑA
	3	4	6	Lebrija*
<b>FORD</b>				
AGUA %	94	45	60	75
ÓLEO %	36	43	50	
<b>WESTINGHOUSE</b>				
AGUA %	93	54	112	
ÓLEO %	51	50	74	

\* GALÁN e FERRERO, 1982

### Análise das argilas fibrosas por microscopia electrónica

A preparação da fracção argilosa para observação em microscópio electrónico obedeceu a uma série de critérios (GARD, 1971), visando a individualização das fibras e a manutenção do seu aspecto original.

Na fotografia de uma das amostras em estudo (Fig.4), observa-se nitidamente o carácter

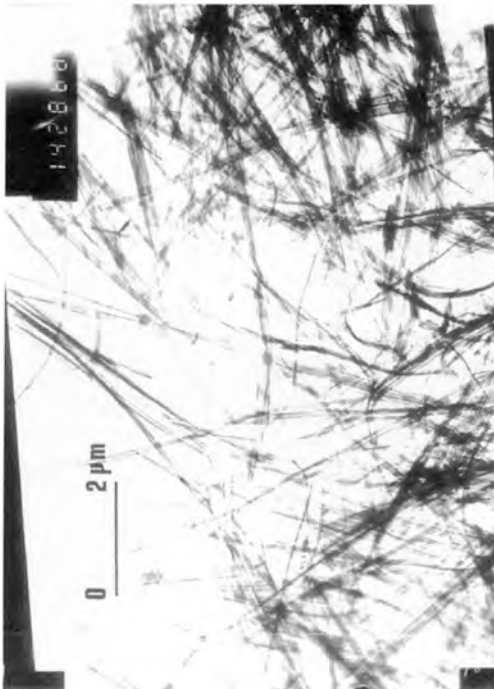


Fig.4 - Fotografia de microscópio electrónico de transmissão de partículas de palygorskite (amostra nº6)

Fig.4 - Transmission electron micrograph of palygorskite particles of sample nº 6

fibroso e a dificuldade que existe em efectuar medições do comprimento, e também da espessura das fibras, já que estas aparecem maioritariamente agrupadas e sobrepostas.

### Conclusões

Visando uma caracterização, ainda que resumida, da potencial aplicação industrial das argilas fibrosas em estudo, procedeu-se à comparação destas com congéneres espanholas, e também a conhecida de Attapulgis (EUA), que se encontram em exploração. Verificou-se que:

- do ponto de vista da constituição química, no que refere a elementos maiores, os valores encontrados são idênticos

- os valores de capacidade de troca catiónica são relativamente baixos

- os valores de superfície específica enquadram-se nos referenciados como característicos das argilas fibrosas, constituindo um bom indício das suas qualidades para eventuais aplicações industriais.

- os valores obtidos para absorção de óleo/água evidenciam qualidades que permitem utilizar estes materiais como absorventes.

No que se refere a eventuais locais de exploração consideramos, na área estudada, como locais mais favoráveis os de Boiça e Amiais, assinalados, respectivamente, com os números 2,3 e 6 na Figura 2, quer pelas características químicas, físicas e tecnológicas, quer pela relativa extensão do depósito.

### Agradecimentos

Os autores expressam os seus agradecimentos ao CRUP (Conselho de Reitores das Universidades Portuguesas) que subsidiou trabalhos de aferição de métodos de caracterização física, química e tecnológica destes materiais, através de uma acção integrada luso-espanhola, com os professores da Universidade de Sevilla Emilio Galán e Isabel Gonzalez.

Trabalho realizado no âmbito de uma Bolsa para Mestrado do Programa Ciência (JNICT);



**Bibliografia**

- Antunes, M.T. (1979)-Ensaio de síntese crítica acerca do Cretácico terminal e do Paleogénico de Portugal. *Ciências da Terra*, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, nº5, pp.145-174.
- Biscaye, P.E. (1965) - «Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans», *Geol. Soc. America Bulletin*, vol.76, pp.803-832.
- Bradley (1949) - *Amer.Min.*, 1940, 25, pp.405-413.
- Brunauer; Emmett e Teller. (1938). *Amer.Chem.Soc.*, 60, 309.
- Carvalho, A.M. (1964)-*Étude géologique et sédimentologique de la région de Ponte de Sor (bordure Est du bassin tertiaire du bas-Tage)*. Thèse de doctorat de 3<sup>e</sup> cycle, Paris.
- Carvalho, A.M. (1967) - «Atapulgite em alguns depósitos sedimentares portugueses. Considerações estratigráficas e morfoclimáticas», *Finisterra*, vol.II, nº4, Centro de Estudos Geográficos, Lisboa, pp.174-200.
- Carvalho, A.M. (1969) - «Sobre a existência de atapulgite em Portugal. Sua utilização como matéria-prima.», *Estudos, Notas e Trabalhos*. Serviço de Fomento Mineiro, vol.XVIII-Fasc.3-4, Porto, pp.341-351
- Echallier, J.C. (1981) - L'étude des minéraux argileux par diffraction des rayons X, *Physio-Géo*, nº1 pp.43-58
- Galán, E.(1979)-«The fibrous clay minerals in Spain», *Eighth Conf. on Clay Mineralogy and Petrology*, Teplice, pp.239-249.
- Galán, E. e FERRERO, A. (1982) - «Palygorskite-Sepiolite clays of Lebrija, Southern Spain», *Clays and Clay Minerals*, vol.30, nº3, pp.191-199.
- Gard, J.A. (1971) - The electron-optical investigation of clays. *Mineral. Soc.*, Londres
- Martin-Pozas, (1968) - El análisis mineralógico cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Tese de doutoramento. Universidade de Granada.
- Shultz, (1964) - Quantitative interpretation of mineralogical composition X-ray and chemical data for the Pierre shale. *Geol.Survey*. Prof.paper.391-C, 31 p.
- Singer, A. e Galán, E (1984) - *Palygorskite-Sepiolite. Occurrences, Genesis and Uses*. Dev. in Sedimentology, 37, Elsevier
- Zbyszewski, G., Almeida, F.M. (1960)-Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia explicativa da folha 26-D, Caldas da Rainha. *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa
- Zbyszewski, G., Manuppella, G., Ferreira, O.V. (1971) - Carta Geológica de Portugal na escala de 1/50000. Notícia explicativa da folha 27-C, Torres Novas, *Serviços Geológicos de Portugal*, Lisboa.

Noviembre 1993; Abril 1994.



## Geoquímica de la serie Permo-Triásica de la Cordillera Ibérica en Ródanas (Zaragoza)

Blanca BAULUZ LAZARO; Constanza FERNANDEZ-NIETO; Jose M. GONZALEZ LOPEZ

Area de Cristalografía y Mineralogía, Dpto. de Ciencias de la Tierra, Universidad de Zaragoza. Pza. San Francisco s/n. 50.009 Zaragoza.

**Abstract:** We have studied the chemical compositions of sandstones, greywackes and argillites of detrital Permo-Triassic series of Ródanas, Aragonese Branch of Iberian Range. The inherited character of these deposits suggests that both global composition and weathering and erosion degree of the source area are the chief control factors for element distribution in the rocks.

The lower  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , K/Rb, K/Cs, K/Ba and Rb/Sr ratios and higher  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  ratios and chemical index of weathering, CIW, of samples when the grain-size of the rocks diminishes, reflect a higher weathering degree of argillites in relation to greywackes and sandstones. These same trends are also registered between argillites and both PAAS and NASC shales, suggesting a more intense weathering of the former, possibly as a result of sedimentary recycling processes.

The REE distributions and Th/Sc and La/Sc ratios of argillites are similar to those of PAAS and NASC shales, indicating a provenance source area similar in composition to average continental upper crust. The total REE content in argillites is slightly higher than that of PAAS and NASC shales, probably because of the same processes reported previously. The relatively lower  $\Sigma$  REE values, Eu/Eu\* and  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  ratios in both greywackes and sandstones are attributed to fractionation mineral processes, which lead to relative enrichments in detrital heavy minerals, as zircon, consistently with their higher Zr/Th ratios.

**Key words:** Permotriassic, Iberian Range, sandstones, greywackes, argillites, geochemistry.

**Resumen:** Se ha estudiado la composición química de las areniscas, grauwacas y argilitas de la serie detrítica Permotriásica de Ródanas, Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica. El carácter heredado de estos depósitos sugiere que los factores que controlan básicamente la distribución de los elementos en las rocas son la composición global y el grado de meteorización y erosión del área fuente.

Al disminuir el tamaño de grano de las rocas descienden las razones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , K/Rb, K/Cs, K/Ba y Rb/Sr y aumentan las razones  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  y el índice de meteorización química, CIW, indicando el mayor grado de meteorización de los materiales de las argilitas respecto a los de grauwacas y areniscas. La misma tendencia se observa al comparar las argilitas con las pizarras PAAS y NASC, lo que sugiere un mayor grado de meteorización de las primeras, posiblemente como consecuencia de procesos de reciclado sedimentario.

Las distribuciones de  $\Sigma$  REE y razones Th/Sc y La/Sc de argilitas son similares a las de PAAS y NASC, mientras su REE son algo superiores, lo que indica un área fuente de composición parecida al promedio de la corteza continental superior y, de nuevo, el mayor grado de meteorización de las primeras. Los valores de  $\Sigma$  REE, Eu/Eu\*, y  $(\text{La}/\text{Yb})_n$  relativamente más bajos de grauwacas y areniscas se atribuyen a procesos de fraccionamiento mineral, con enriquecimiento en minerales detríticos pesados tales como circón, confirmados por sus elevadas razones Zr/Th.

**Palabras Clave:** Permotriásica, Cordillera Ibérica, areniscas, grauwacas, argilitas, geoquímica.

## Introducción

Las sucesiones de rocas con diferentes granulometrías que forman una serie sedimentaria detrítica constituyen un tipo de sedimentos adecuado para examinar los factores que afectan a la geoquímica de los depósitos. Estas secuencias sedimentarias se forman normalmente durante una serie simple de acontecimientos diastróficos y/o climáticos, que tienen el efecto de meteorizar y erosionar el área fuente, y es muy probable que durante el transporte se produzca relativamente poca adición de material extraño. Consecuentemente, la mayor parte de la variabilidad geoquímica de los depósitos resulte muy probablemente del calibrado sedimentario durante el transporte y el depósito. Como durante la meteorización, erosión y transporte algunos elementos virtualmente insolubles son transportados incorporados casi cuantitativamente a los sedimentos terrígenos, su distribución en las rocas sedimentarias resultantes estará relacionada con la composición del área fuente de la que proceden.

Entre los distintos tipos de rocas sedimentarias detríticas, las pelitas han sido objeto de una atención preferencial, debido a que constituyen el tipo de sedimento más abundante y a que, para muchos elementos traza, dominan el balance de masas sedimentario (Taylor & McLennan, 1985). Se han publicado numerosos trabajos sobre la geoquímica de pizarras y su relación con la composición de la corteza continental superior y los procesos responsables de la diferenciación de la corteza (Cullers et al., 1974; Cameron & Garrels, 1980; McLennan et al., 1983; Wronkiewicz & Condie, 1987; Condie, 1991; Ball et al., 1992). Más escasos son aquellos en los que se recoge, además, la geoquímica de rocas más groseras (McLennan, 1989; Wildeman & Condie, 1973; McLennan et al., 1990). De todos los elementos traza, aquellos cuya movilidad en los procesos sedimentarios es prácticamente nula, tales como los de las tierras raras (REE), Th y Sc, son los de

mayor utilidad para reflejar la composición de la corteza continental expuesta a la meteorización. Otros elementos tales como Zr, Hf, Nb y Ta tienen muchas propiedades similares a los anteriores, pero tienden a estar concentrados en los minerales pesados detríticos y, por tanto, están sometidos a un fraccionamiento importante durante el transporte y depósito. Muchos otros elementos traza (Cr, Ni, Co, V, Ba, etc.) están afectados en grados mayores o menores por procesos tales como la meteorización, disolución, transporte, depósito y diagénesis, por lo que deben considerarse con precaución y son menos útiles que los anteriores a efectos de una estimación de la composición del área fuente.

En este estudio se pretende, por un lado, establecer el grado de meteorización de los materiales de la serie permotriásica de Ródanas, en la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica y, por otro, determinar la composición del área fuente primitiva de los depósitos, teniendo en cuenta que es muy probable que se hayan producido procesos de reciclado sedimentario.

## Situación geológica

Los materiales estudiados pertenecen a una serie detrítica de edad permotriásica, situada en las proximidades de Ródanas (prov. de Zaragoza), que forma parte de la denominada Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica (Fig. 1). Se trata de secuencias granodecrecientes de areniscas, grauwacas y argilitas, de característico color rojo, con claro predominio de las rocas de tamaño más grueso, que se encuentran discordantes sobre materiales cuarcíticos del Devónico. En estudios anteriores se han identificado estos materiales como facies Buntsandstein (Arribas, 1962; J.E.N., 1976; Arribas, 1986; San Román & Aurell, 1992) (Fig. 2), pero dataciones paleobotánicas recientes en los abundantes restos vegetales que aparecen en algunos niveles, parecen indicar que por lo menos parte de estos materiales pertenecen al Pérmico Superior (Liñán, com.per.).

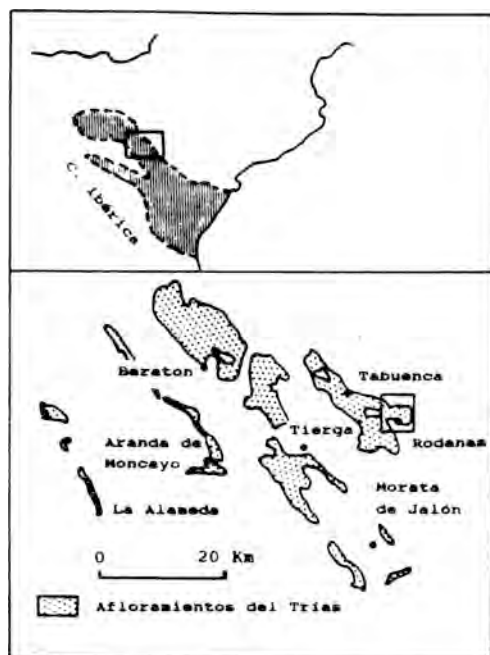


Figura 1: Afloramientos del Triás en la Cordillera Ibérica.

En líneas generales, el tramo basal está formado por lutitas con intercalaciones de areniscas correspondientes a depósitos de abanico aluvial y a sistemas fluviales de baja sinuosidad, que evolucionan en la vertical a sistemas canaliformes tipo «braided» con mayor carga arenosa, generando depósitos formados por secuencias granodecipientes de arenisca y lutita. En los tramos superiores predominan las areniscas de grano más fino y las lutitas aumentan en proporción, representado medios progresivamente más distales y con mayor influencia mareal (Arribas, 1986).

Estas facies constituyen parte del relleno de una de las cuencas intracratónicas que se generaron por la actividad tectónica distensiva debida a la apertura del aulacógeno Ibérico (Alvaro et al., 1979). Estas cuencas estaban separadas por umbrales que actuaron controlados por el hundimiento y basculamiento de

bloques sobre fallas normales hercínicas, de direcciones NW-SE y NE-SW, generalmente de tipo lístrico; este ambiente distensivo abarcó desde el Pérmico superior hasta el Triásico inferior (San Román & Aurell, 1992).

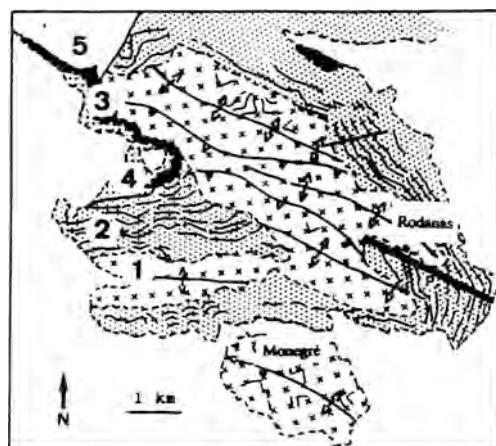


Figura 2: Esquema geológico de la zona estudiada (San Román & Aurell, 1992). 1: Paleozoico, 2: Buntsandstein, 3: Muschelkalk, 4: Keuper, 5: Jurásico, P: Perfil estratigráfico estudiado.

## Metodología

Los análisis mineralógicos se realizaron por difracción de rayos X y microscopía de luz transmitida. Los detalles metodológicos de los primeros están pormenorizados en Bauluz et al. (1993).

Los análisis químicos se efectuaron en los laboratorios X-Ray Assay de Ontario (Canadá) mediante las siguientes técnicas: fluorescencia de rayos X para la determinación de los elementos mayoritarios, Rb, Zr y Nb; activación neutrónica para Ba, Cs, Cr, Ta, Hf, Th y U; espectrometría de emisión por plasma de Argón (ICP) para Sr, V, Co, Ni, Pb e Y y espectrometría de masas/ICP para los elementos de las tierras raras (REE).

## Mineralogía

En un estudio mineralógico previo (Bauluz et al., 1993) los materiales de la serie permotriásica de Ródanas se agruparon en tres tipos litológicos en base a su contenido en minerales de la arcilla: areniscas (<20 %), grauwaças (20-40 %) y argilitas (>40%). Esta clasificación corresponde también a un progresivo descenso del tamaño de grano de las rocas. En la figura 3 se representa el perfil esquemático de la serie junto a las composiciones mineralógicas tanto de la muestra global como de sus fracciones granulométricas limo y arcilla. En la tabla 1 se recogen los valores medios, obtenidos por difracción de rayos-X, de la mineralogía global de los tres tipos de rocas establecidos.

Tabla 1: Composición mineralógica media de los tres tipos litológicos definidos, entre paréntesis la desviación estándar.

	Cuarzo	Feldespatos	Calcita	Dolomita	Siderita	M. Arcilla
Argilitas (n=13)	26.6 (14.1)	8 (2.2)	-	1 (2.4)	2.8 (1.2)	62.6 (12)
Grauwaças (n=21)	54.4 (9.4)	6.8 (2.3)	1 (3.4)	0.8 (3.2)	1.8 (0.8)	34.8 (7)
Areniscas (n=39)	71.5 (9.6)	6.7 (4.7)	2.2 (5.1)	2.2 (4.6)	0.4 (0.5)	17.1 (2.2)

Los constituyentes principales son cuarzo, feldespatos y filosilicatos de la arcilla que, mezclados en diversas proporciones, constituyen la práctica totalidad de las rocas (generalmente más del 90%) y tienen en común el carácter general de minerales heredados. Como fases minoritarias se detectaron, por microscopía petrográfica, circon, turmalina y apatito en las rocas de grano más grosero, tanto areniscas como grauwaças, así como los cementos carbonatados de las fases que figuran en la tabla 1 y óxidos de hierro.

En las fracciones finas los minerales principales son illita y clorita, con razones clorita/illita muy próximas a 0.1 que se mantienen en los tres

tipos de rocas y que constituyen en general el 95% de los filosilicatos. Junto a estos aparecen esmectitas, caolinita e interestratificados irregulares del tipo illita/esmectita como componentes minoritarios o ausentes. Excepcionalmente, en algunos niveles areniscosos de la parte superior de la serie, la esmectita es un componente principal de sus fracciones finas.

## Resultados

En la tabla 2 se presentan los valores medios de los análisis químicos correspondientes a una selección de muestras de los tres tipos litológicos, con los datos recalculados a LOI=0, junto a los de las pizarras Australianas, PAAS, (Taylor & McLennan, 1985) y al compuesto de pizarras norteamericanas NASC (Gromet et al., 1984) tomados de referencia. En la tabla 3 se recogen algunas razones entre elementos, consideradas de interés. En ella CIW es el «índice químico de meteorización» (Harnois, 1988).

### Elementos Mayores

Entre los elementos mayoritarios se pueden establecer dos grupos con comportamientos opuestos. Un grupo lo formarían SiO<sub>2</sub>, CaO y Na<sub>2</sub>O, cuyos porcentajes decrecen progresivamente desde las rocas de grano más grueso, areniscas, hasta las de grano más fino, argilitas, mientras que en el otro se encuentran Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO y K<sub>2</sub>O cuyas concentraciones aumentan en la citada secuencia. La excelente correlación existente entre los minerales de la arcilla y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (r=0.91) así como entre los elementos de este segundo grupo entre sí (p.ej. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. K<sub>2</sub>O, r=0.92; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, r=0.95), sugiere que están concentrados predominantemente en los filosilicatos, constituyendo los componentes principales de estos minerales.

La razón SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> descende al pasar de areniscas a grauwaças y a argilitas, mientras que las razones K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O varían opuestamente. En comparación con las pizarras

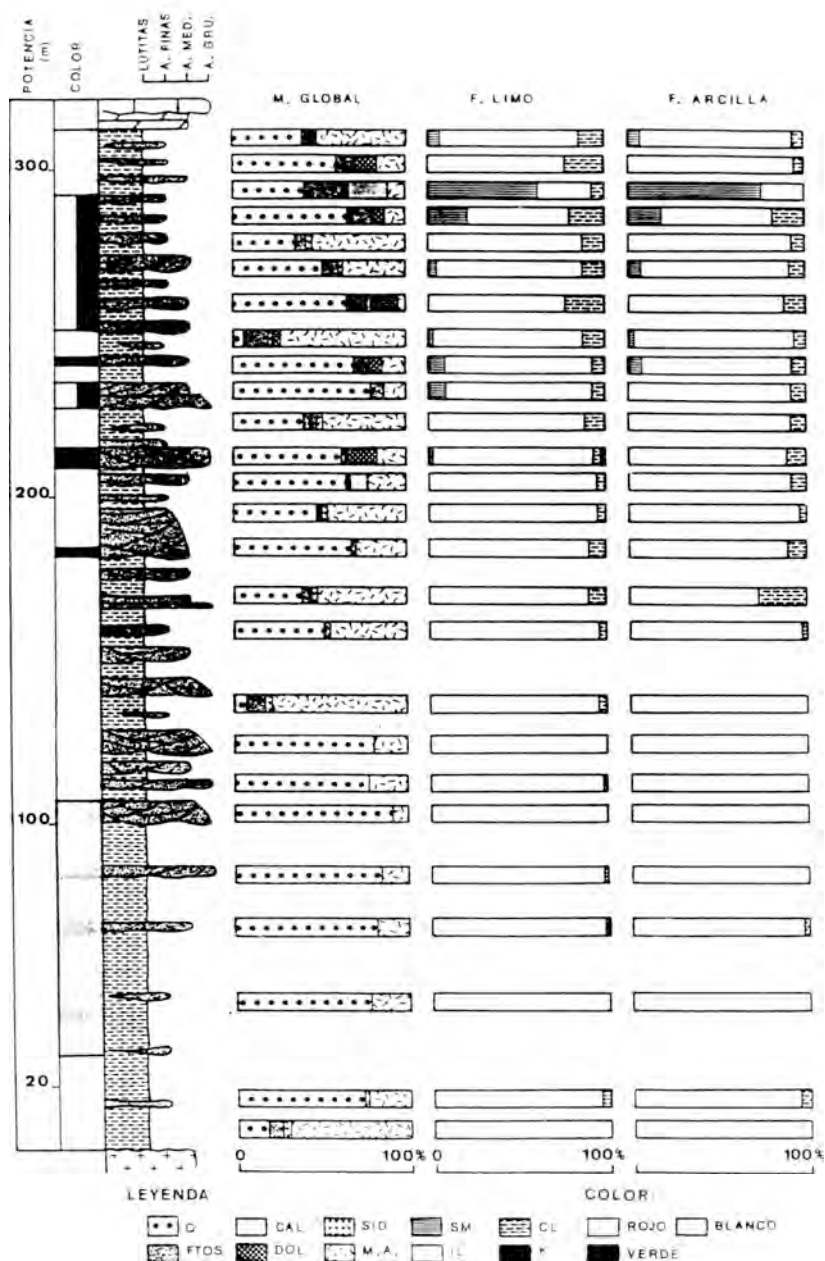


Figura 3: Perfil esquemático de la serie estudiada, indicando la mineralogía global y de las fracciones limo y arcilla: Q= Cuarzo, FTOS= Feldespatos, CAL= Calcita, DOL= dolomita, SID= Siderita, M.A.= Minerales de la Arcilla, SM= Esmeectita, IL= Illita, CL= Clorita, K= Caolinita.

Tabla 2: Valores medios de los análisis químicos de areniscas, grauwacas, argilitas y pizarras PAAS (Taylor & McLennan, 1985) y NASC (Gromet et al., 1984), entre paréntesis la desviación estándar. El contenido total en Fe viene expresado como FeO.

	Areniscas(n=6)	Grauwacas(n=4)	Argilitas(n=6)	PAAS	NASC
%					
SiO <sub>2</sub>	81.0 (4.4)	75.1 (3.2)	64.1 (4.3)	62.8	64.8
TiO <sub>2</sub>	0.76 (0.11)	0.89 (0.03)	0.78 (0.34)	1.0	0.78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.06 (1.8)	14.66 (1.6)	22.12 (3.0)	18.9	16.9
FeO(t)	0.98 (0.68)	2.03 (0.28)	3.82 (0.74)	6.5	6.33
MgO	1.29 (0.99)	1.68 (0.56)	2.17 (0.45)	2.2	2.85
CaO	2.70 (2.80)	0.55 (0.35)	0.51 (0.07)	1.3	3.56
MnO	0.35 (0.08)	0.04 (0.01)	0.04 (0.01)	0.11	0.06
Na <sub>2</sub> O	0.56 (0.13)	0.32 (0.15)	0.25 (0.13)	1.2	1.15
K <sub>2</sub> O	3.09 (0.39)	4.50 (0.85)	5.88 (0.88)	3.7	3.99
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.17 (0.03)	0.15 (0.02)	0.19 (0.01)	0.16	0.11
ppm					
Rb	97 (20)	159 (15)	213 (29)	160	125
Ba	352 (68)	582 (134)	858 (143)	650	636
Cs	5.5 (2.9)	11.2 (1.7)	17 (6.3)	15	5.2
Sr	36.8 (9.7)	64.5 (13)	123 (29)	200	142
Pb	13.3 (15)	5.7 (5)	16.4 (16.8)	20	-
Th	9.9 (1.6)	12 (0.0)	14.8 (1.3)	14.6	12
U	2.9 (0.6)	2.9 (0.4)	3.4 (0.4)	3.1	2.7
Sc	4.2 (1.8)	9.3 (1.7)	15.3 (2.1)	16	15
V	29.8 (12)	57.2 (6.8)	123.4 (20.4)	150	130
Cr	104 (57)	75.7 (15.8)	90.3 (9.1)	110	125
Co	6.3 (1.5)	10 (2.1)	12.7 (4.1)	23	26
Ni	30.2 (6.8)	31 (11.8)	47 (5.6)	55	58
Y	38.8 (12.9)	33.2 (2.5)	38 (9.1)	27	35
Zr	355.3 (119.5)	309.5 (44.4)	257.8 (100)	210	200
Nb	21.7 (9.3)	19.2 (11.1)	32.7 (6.3)	19	13
Hf	8.8 (2.9)	7.5 (0.3)	6.1 (2.3)	5	6.3
Ta	0.92 (0.2)	1.0 (0.0)	1.1 (0.4)	-	1.1
La	29.3 (5.2)	36.2 (5.1)	47.05 (5.1)	38	31
Ce	59.8 (9.7)	70.2 (9.6)	90 (9)	80	67
Nd	25.8 (4.2)	29 (4.1)	36 (4.4)	32	30
Sm	5.2 (0.9)	5.4 (0.8)	6.8 (0.6)	5.6	5.6
Eu	0.92 (0.2)	0.82 (0.3)	1.35 (0.14)	1.1	1.2
Tb	0.8 (0.2)	0.78 (0.1)	0.82 (0.2)	0.77	0.85
Yb	2.65 (0.6)	2.7 (0.2)	2.97 (0.3)	2.8	3.1
Lu	0.37 (0.09)	0.4 (0.02)	0.44 (0.04)	0.43	0.46

de referencia NASC y PAAS, las argilitas presentan la primera razón ligeramente más baja y las otras dos notablemente más altas, con un factor entre 6 y 7, debido a la escasez de Na<sub>2</sub>O en las series aragonesas.

#### Elementos Traza

Los litófilos de radio iónico grande Rb, Cs, Ba, Sr, Th y U muestran un comportamiento geoquímico similar, aumentando sus concentraciones relativas en la serie permotriásica conforme disminuye el tamaño

Tabla 3: Valores medios de razones y parámetros químicos en areniscas, grauwacas y argilitas de Ródanas y pizarras de referencia PAAS y NASC.

	Areniscas	Grauwacas	Argilitas	PAAS	NASC
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.94	5.12	2.90	3.32	3.83
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	5.52	14.06	23.52	3.1	3.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O	16.18	45.81	88.48	15.7	14.7
K/Rb	264.4	234.9	229.17	191.97	265
K/Cs	4422	3335	2871	2048	6370
K/Ba	69.1	57.96	56.89	47.25	52.08
Rb/Sr	2.6	2.5	1.8	0.8	0.9
Ba/Sr	9.6	9.0	7.0	3.3	4.5
Th/U	3.6	4.2	4.4	4.7	4.4
Th/Sc	2.8	1.3	0.96	0.91	0.8
La/Sc	8.1	3.9	3.1	2.4	2.1
Zr/Th	35.7	25.8	17.4	14.4	16.7
Zr/Hf	43.3	41.4	42.3	42.0	31.7
Yb/Hf	0.3	0.36	0.49	0.56	0.49
DRREE	124.8	145.6	185.4	160.7	109.2
(La/Yb) <sub>n</sub>	7.5	9.0	10.7	9.2	6.8
(La/Sm) <sub>n</sub>	3.5	4.2	4.3	4.3	3.5
Eu/Eu*	0.55	0.49	0.67	0.66	0.67
CTW	83	98	94	80	66

de grano de las rocas, mientras el Pb tiene un comportamiento errático. Estos elementos se correlacionan positivamente con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (p.ej. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. Rb, r=0.97; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. Th, r=0.80; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs. Sr, r=0.79) lo que sugiere que se concentran en las rocas más ricas en minerales de la arcilla. Al comparar con las muestras de referencia, NASC y PAAS, las argilitas permotriásicas están sensiblemente enriquecidas en Rb, Cs y Ba, y empobrecidas en Sr, lo que se traduce en las razones Rb/Sr=0.8-0.9 de pizarras PAAS y NASC, y 1.8 de argilitas, situación que pudiera estar relacionada con un mayor grado de meteorización en el área fuente de las argilitas que conduciría a una lixiviación relativa de Sr, de radio iónico relativamente más pequeño respecto a Rb, Cs y Ba, que quedarían preferencialmente adsorbidos, y por reacciones de intercambio catiónico, en los minerales de la arcilla de los perfiles de meteorización. Por otra parte, las razones Rb/Sr y Ba/Sr descienden desde areniscas hasta argilitas, al igual que las razones K/Rb, K/Cs y K/Ba, lo que refleja la concentración preferencial del Rb, Cs y Ba respecto al K en las arcillas y el mayor grado de meteorización de los materiales de las argilitas.



aunque la razón K/Ba podría presentar variaciones por la concentración preferencial de feldespatos en las rocas de grano más grueso.

Las razones Th/U en argilitas y grauwacas son similares a las pizarras fanerozoicas PAAS y NASC, con valores en general superiores a la media de 3.8 correspondiente a la corteza continental (Taylor & McLennan, 1985). El hecho de que la razón aumente progresivamente en las rocas de grano más fino probablemente esté relacionado con la mayor movilidad de U en las condiciones oxidantes en que se produce la meteorización.

En cuanto a los **metales de transición, Sc, V, Co y Ni**, también se concentran en las argilitas, mientras el Cr presenta un comportamiento errático. Los primeros se correlacionan bien con  $Al_2O_3$  (p.ej.  $Al_2O_3$  vs. V,  $r=0.95$ ;  $Al_2O_3$  vs. Sc,  $r=0.99$ ), por lo que se deduce que se concentran en los minerales de la arcilla. Al comparar los contenidos respectivos de estos elementos de transición en argilitas y pizarras PAAS y NASC, se aprecia que las rocas permotriásicas estudiadas presentan concentraciones en estos elementos ligeramente inferiores.

Las distribuciones de **elementos de las tierras raras (REE)** en los tres tipos de rocas están caracterizadas por un enriquecimiento en los lantánidos ligeros (LREE), lantánidos pesados (HREE) no fraccionados y anomalías negativas de Eu variables. Los diagramas de distribución normalizados a condrita (Fig.4 y 5) son similares a los de las rocas de referencia con algunas diferencias significativas.

El contenido global en REE y el grado de fraccionamiento (La/Yb)<sub>n</sub> es superior en las argilitas, lo que unido a la correlación  $Al_2O_3$  vs. (La/Yb)<sub>n</sub>,  $r=0.86$ , indica que los minerales de la arcilla son los responsables de estas características. Al comparar con las pizarras PAAS y NASC, se aprecian idénticas anomalías de Eu y grado de fraccionamiento, así como contenidos globales superiores en las argilitas permotriásicas, (que pueden atribuirse a su mayor contenido relativo en minerales de la arcilla). Las rocas de grano más grueso presentan

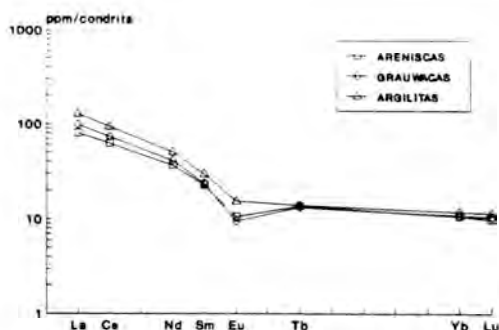


Figura 4: Diagramas de distribución de REE (normalizados a la condrita de Taylor & McLennan, 1985), de areniscas, grauwacas y argilitas.

contenidos inferiores de REE a los de las argilitas, probablemente por el efecto diluyente del cuarzo, grado de fraccionamiento inferiores y anomalías de Eu que varían en un amplio intervalo y dan valores medios sensiblemente inferiores, hechos que pudieran atribuirse a la probable presencia en estas rocas de minerales pesados detríticos, tales como circón que contribuiría a hacer más acusada la anomalía en Eu y a elevar la concentración en HREE de las rocas.

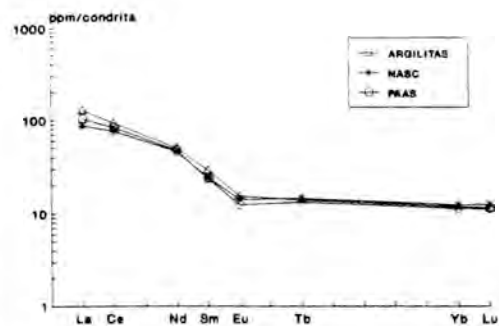


Figura 5: Diagramas de distribución de REE (normalizados a la condrita de Taylor & McLennan, 1985), de argilitas, pizarras NASC y PAAS.

En el resto de los elementos traza analizados, **Y, Zr, Hf, Nb y Ta**, las variaciones más significativas en los tres tipos de rocas, y en comparación con los datos de referencia, se centran en Zr y Hf. En efecto, mientras la razón Zr/Hf no varía prácticamente de unas rocas a otras, las concentraciones en estos elementos y la razón Zr/Th aumentan sensiblemente con el tamaño de grano de las rocas permotriásicas, junto con un descenso de la razón Yb/Hf, que sugiere una acumulación de circones detríticos en las mismas, tal como se había apuntado anteriormente, hecho que, por otra parte, se ha confirmado en el estudio microscópico de grauwasas y areniscas.

## Discusión

El carácter detrítico de los materiales analizados y el escaso efecto de procesos diagenéticos importantes, puesto de manifiesto en el estudio mineralógico previo (Bauluz et al., 1993) hacen que los factores que controlan la distribución de los elementos en los distintos tipos litológicos sean principalmente la composición global del área fuente, su grado de meteorización y erosión, el tamaño de grano y la mineralogía de las rocas sedimentarias clásticas.

La variación en las razones  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  refleja el mayor grado de meteorización a que han estado sometidos los materiales de las argilitas, con minerales de la arcilla como fases dominantes, respecto a los de las grauwasas y los de éstas respecto a los de las areniscas.

Otros datos a favor de lo anterior son los índices CIW más altos y las razones K/Cs, K/Rb y K/Ba más bajas que presentan las rocas de grano más fino. Si suponemos que el contenido en K permanece igual o un poco más alto durante las etapas baja e intermedia de la meteorización (Nesbitt & Young, 1984), estas bajas razones habrían sido causadas por el enriquecimiento en Cs, Rb y Ba de los productos de meteorización, los minerales de la arcilla.

Si comparamos las argilitas con las pizarras

fanerozoicas PAAS y NASC se aprecia una mayor meteorización de las argilitas, corroborado además por las menores concentraciones en estas de Sr, Ca y Na, así como sus razones Rb/Sr y Ba/Sr más elevadas (Nesbitt et al., 1980; Wronkiewicz & Condie, 1987). Alternativamente, estas características, así como la razón  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  muy elevada pueden ser heredadas de un área fuente de composición granítica baja en Ca muy evolucionada (Taylor et al., 1986). Sin embargo, el hecho de que esta razón sea superior en las rocas analizadas respecto a la de las pizarras de referencia y que los índices CIW de argilitas e incluso grauwasas también sean notablemente más altos, parece indicar que, sin excluir las composiciones sugeridas para el área fuente, los componentes de las rocas permotriásicas son productos de una meteorización más intensa, probablemente como consecuencia del reciclado sedimentario que ha posibilitado el que sus materiales hayan estado sometidos a ciclos sucesivos de meteorización.

Los elementos poco móviles, tales como REE, Th, Sc, Zr, Hf, Nb, etc. son utilizados ampliamente para determinar la naturaleza del área fuente de sedimentos detríticos. Las distribuciones de REE en pizarras, en particular, son frecuentemente empleadas para dichos propósitos (Taylor & McLennan, 1985). Estos autores indican que aunque las pizarras individuales pueden presentar contenidos variables en estos elementos debido a variaciones en las proporciones relativas de fases minoritarias, tales como circón, los promedios de pizarras tienden a minimizar las variaciones, razón por la que en la discusión utilizamos básicamente los resultados medios.

Los datos así obtenidos, indican que los REE, Th y Sc se concentran en los minerales de la arcilla y de ahí que sean más abundantes en las argilitas que en las grauwasas y areniscas. El Zr y Hf por el contrario presentan una tendencia opuesta.

Los diagramas de distribución de REE de las argilitas (Fig.5) son casi iguales a los de las

pizarras PAAS y NASC, aunque sus contenidos globales ligeramente superiores probablemente reflejan sus mayores contenidos en minerales de la arcilla, lo que puede deberse a un área fuente de composición distinta, o bien a un mayor grado de meteorización de los componentes de las argilitas permotriásicas.

En las areniscas y grauwacas llama la atención los valores de las anomalías en Eu. El hecho de que el valor de  $Eu/Eu^*$  sea más alto en las rocas pelíticas que en las de grano más grueso contrasta con los datos de REE en cuarcitas, areniscas y pelitas de secuencias arqueicas y fanerozoicas (Wronkiewicz & Condie, 1989; Nance & Taylor, 1976; Cullers et al., 1979), que indican una variación sistemática escasa o nula en las anomalías en Eu de estas rocas. En todo caso, la anomalía en Eu debería tener un valor más alto en las areniscas por la acumulación preferencial de feldespatos que pueden contener  $Eu^{2+}$  como vicariante del Ca. En nuestro caso es probable que tales anomalías se deban a minerales pesados detríticos, como el circón, que típicamente tiene valores bajos para la anomalía en Eu y no suele estar muy enriquecido en lantánidos pesados (Murali et al., 1983); desde el punto de vista geoquímico, la presencia de circón en estas rocas está avalada por sus elevadas concentraciones en Zr, razones Zr/Hf constantes y aproximadamente iguales a las registradas en circones, razones Zr/Th altas y, finalmente, razones  $(La/Yb)_n$  e Yb/Hf más bajas que las de las argilitas o las pizarras de referencia. Otra posibilidad adicional sería la presencia en el área fuente de granitoides peralcalinos (Emmerman et al., 1975) o de rocas migmatíticas (McCarthy & Kable, 1978), que presentan valores de anomalías en Eu muy bajas. Las diferencias de anomalías en Eu entre las rocas de grano más grueso y argilitas se pueden explicar por la concentración preferencial del circón en las primeras y por el hecho de que en los sedimentos de grano más fino los procesos de «mezcla» de componentes del área fuente son mucho más efectivos, por lo que se homogenizan las variaciones

composicionales. Por otra parte, una consecuencia del reciclado sedimentario precisamente es la concentración de minerales pesados en los sedimentos más groseros.

Por tanto, el fraccionamiento mineral puede haber sido responsable, al menos parcialmente, de las diferencias en los diagramas de distribución de REE que presentan las areniscas, grauwacas y argilitas permotriásicas. Por otra parte, la similitud en los diagramas de REE de las argilitas y las pizarras NASC y PAAS, sugiere que el fraccionamiento mineral no ha jugado un papel importante y que son más bien las características de sus respectivas áreas fuente y la intensidad de la meteorización los factores que han condicionado las abundancias y distribuciones de REE que presentan. A este respecto, sus contenidos relativamente altos en LREE, sus razones  $(La/Yb)_n$  altas, anomalías negativas en Eu y HREE poco fraccionados, se pueden relacionar con áreas fuente de composición granítica rica en K.

Los contenidos en Th en las rocas analizadas son del mismo orden de magnitud que las de las muestras de referencia, con concentraciones mayores conforme disminuye el tamaño de grano y con una buena correlación  $Al_2O_3$  vs. Th ( $r=0.8$ ), que indica su concentración en los minerales de la arcilla. La razón Th/U presenta valores medios entre 3.6 y 4.4 que se ajustan bien a los contenidos registrados en la corteza continental superior y en rocas sedimentarias (Taylor & McLennan, 1985), y el aumento de esta razón en las rocas de grano más fino posiblemente esté relacionado con el hecho de que sus componentes son productos de un mayor grado de meteorización en el área fuente.

Las razones Th/Sc y La/Sc son particularmente sensibles a la composición del área fuente de sedimentos terrígenos (Taylor & McLennan, 1985; McLennan & Taylor, 1991; McLennan & Hemming, 1992). Estas dos razones son ligeramente más altas en las argilitas permotriásicas que en las pizarras NASC y PAAS, lo que sugiere una composición algo más félsica en su área fuente primitiva, teniendo

en cuentan que la posibilidad de procesos de reciclado sedimentario tendería a disminuir las diferencias (Taylor & McLennan, 1985). En las rocas de grano más grosero estas razones aumentan considerablemente, probablemente como consecuencia de la concentración selectiva de circonio. Por otra parte, en la proyección de los datos medios en los diagramas La-Th-Sc y Th-Hf-Co (Fig.6) se aprecia que presentan una dispersión generalmente baja y una posición próxima a la media de la corteza continental superior; en comparación con composiciones más máficas; el desplazamiento hacia el lado Th-Hf de las medias de grauwacas y areniscas permotriásicas probablemente es una consecuencia del fraccionamiento mineral ya comentado. En cualquier caso parece estar clara la contribución a la geoquímica de las rocas analizadas de un área fuente primitiva de composición félsica, característica ésta que parece más acusada en dichas rocas que en las pizarras

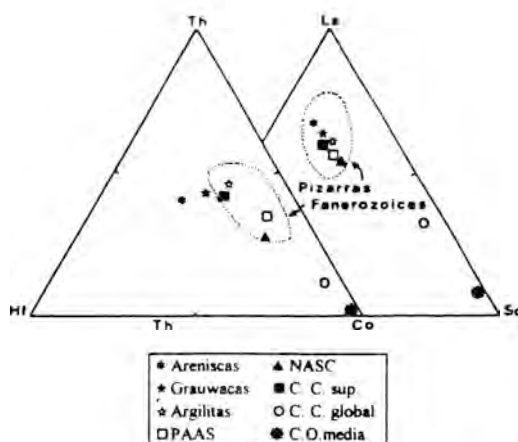


Figura 6: Representación de los diagramas triangulares Th-Hf-Co y La-Th-Sc, donde se han proyectado los valores medios de areniscas, grauwacas, argilitas, pizarras PAAS y NASC, y valores promedio de la corteza continental superior (C.C.Sup.), corteza continental global (C.C.global) y corteza oceánica media (C.O.media).

utilizadas como referencia. Esta última posibilidad se ve, además, corroborada por la concentración relativamente más baja en metales de transición típicamente asociados a composiciones máficas (p.ej. Cr y Ni) que presentan las rocas permotriásicas. Alternativamente, estas diferencias podrían atribuirse a un grado mayor de reciclado sedimentario.

Aunque la representación de los datos en estos últimos diagramas sólo permite diferenciar composiciones ácidas y básicas, su combinación con los ya comentados sobre distribución de los REE permite concluir que el área fuente primitiva de los sedimentos terrígenos permotriásicos tuvo una composición granítica rica en K y que los procesos de reciclado sedimentario probablemente son los que marcan las diferencias que presentan las argilitas respecto a las pizarras NASC y PAAS.

**Agradecimientos:** La realización de este estudio ha estado subvencionada por el proyecto PCB-1192 del CONAI, Diputación General de Aragón. Los autores agradecen a los dos referees anónimos las sugerencias realizadas para mejorar el manuscrito inicial.

## Referencias

- Alvaro, M., Capote, R., Vegas, R. (1979): Un modelo de evolución geotectónica para la Cadena Celtibérica. *Acta Geológica Hispánica* **14**, 172-177.
- Arribas, A. (1962): Mineralogía y metalogénia de los yacimientos españoles de uranio: Epila (Zaragoza). *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (G)* **60**, 229-236.
- Arribas, J. (1986): Sedimentología y diagénesis del Buntsandstein y Muschelkalk de la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica (provincias de Soria y Zaragoza). Tesis Doc. Univ. Madrid, Madrid, España, 585 p.
- Ball, T.K., Davies, J.R., Waters, R.A., Zalasiewicz, J.A. (1992): Geochemical discrimination of Silurian mudstones according to depositional process and pro-

- venance within the Southern Welsh Basin. *Geol. Mag.* **129**, 567-572.
- Bauluz, B., Fernandez-Nieto, C., Gonzalez, J.M. (1993): Mineralogía de la serie Permo-Triásica de la Cordillera Ibérica en Ródanas (Zaragoza). *Bol. Soc. Esp. Min.* **16**, 65-77.
- Cameron, E.M. & Garrels, R.M. (1980): Geochemical compositions of some precambrian shales from the Canadian Shield. *Chem Geol.* **28**, 181-197.
- Condie, K.C. (1991): Another look at rare elements in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2527-2531.
- Cullers, R.L., Yeh, L., Chaudhuri, S., Guidotti, C.V. (1974): Rare earth elements in Silurian pelitic schists from N.W. Maine. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**, 389-400.
- \_\_\_\_\_, Chaudhuri, S., Kilbane, N., Koch, R. (1979): Rare-earth in size fractions and sedimentary rocks of Pennsylvanian-Permian age from the mid-continent of the U.S.A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 1285-1301.
- Emmerman R., Daieva L., Schneider J. (1975): Petrologic significance of rare earths distribution in granites. *Contr. Miner. Petrol.* **52**, 267-283.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L. (1984): The «North American shale composite»: Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2469-2482.
- Harnois, L. (1988): The CIW Index: A new chemical index of weathering. *Sed. Geol.* **55**, 319-322.
- J.E.N. (1976): Estudio geológico de la zona de Tabuena. ENADIMSA, 2 tomos, informe interno, Madrid, 252 pp.
- McCarthy, T.S. & Kable, E.J.D. (1978): On the behaviour on rare earth elements during partial melting of granitic rocks. *Chem. Geol.* **22**, 21-29.
- McLennan, S.M. (1989): REE in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. *Rev Mineral.* **21**, 170-199.
- \_\_\_\_\_, S.M. & Hemming, S. (1992): Sm/Nd element and isotopic systematic in sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 887-898.
- \_\_\_\_\_, S.M. & Taylor, S.R. (1991): Sedimentary rocks and crustal evolution: Tectonic setting and secular trends. *J. Geol.* **99**, 1-21.
- \_\_\_\_\_, S.M., Taylor, S.R., Eriksson, K.A. (1983): Geochemistry of Archean shales from The Pilbara Supergroup, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1211-1222.
- \_\_\_\_\_, S.M., Taylor, S.R., McCulloch M.T., Maynard, J.B. (1990): Geochemical and Nd-Sr isotopic composition of deep-sea turbidites: Crustal evolution and plate tectonic association. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2015-2050.
- Murali, A.V., Parthasarathy, R., Mahadevan, T.M., Sankar Das, M. (1983): Trace element characteristics, REE patterns and partition coefficients of zircons from different geological environments. A case study on Indian zircons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 2047-2052.
- Nance, W.B. & Taylor, S.R. (1976): Rare earth element patterns and crustal evolution. I: Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1539-1551.
- Nesbit, H.W., Marcovics, G., Price, R.C. (1980): Chemical processes affecting alcais and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1659-1666.
- \_\_\_\_\_, H.W. & Young, G.M. (1984): Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanics rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1523-1534.
- San Román, J. & Aurell, M. (1992): Palaeogeographical significance of the Triassic-Jurassic unconformity in the north Iberian basin (Sierra del Moncayo, Spain). *Palaeog. Palaeocl. Palaeoec.* **99**, 101-117.

- Taylor, S.R. & McLennan, S.M. (1985): «The Continental Crust: Its composition and Evolution». Blackwell Scientific Publications, Oxford. 312 pp.
- \_\_\_\_\_, Rudnick, R.L., McLennan, S.M., Eriksson, K.A. (1986): Rare earth element patterns in Archaean high-grade metasediments and their tectonic significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2267-2279.
- Wildeman, T.R. & Condie, K.C. (1973): Rare earths in Archean graywackes from Wyoming and from the Tig Tree Group, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 439-453.
- Wronkiewicz, D.J. & Condie, K.C. (1987): Geochemistry of Archean shales from Witwatersrand Supergroup, South Africa: Source-area weathering and provenance. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2401-2416.
- \_\_\_\_\_, & \_\_\_\_\_. (1989): Geochemistry and provenance of sediments from the Pongola Supergroup, South Africa: Evidence for a 3,0-Ga-old continental craton. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1537-1549.

Septiembre 1993; Abril 1994

## Mineralogía y propiedades cerámicas de arcillas cretácicas wealdienses de Castellón.

Manuel M. JORDAN VIDAL (1); Ana BOLIX SAN FELIU (1); Carlos de la FUENTE CULLELL (2); Eduardo BALLBE LLONCH (3); Ignacio QUERALT MITJANS (4); Teófilo SANFELIU MONTOLIO (1).

(1) Departamento de Ciencias Experimentales, Unidad Cristalografía-Mineralogía, Universitat Jaume I, Castellón, Campus de Borriol s/n. Apdo 224, Castellón.

(2) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales, Facultad de Geología, Universidad de Barcelona, C/ Martí i Franquès s/n. 08028 Barcelona.

(3) Departamento de Edafología, Facultad de Farmacia, Universidad de Barcelona, Av. Juan XXIII, 08028 Barcelona.

(4) Instituto de Ciencias de la Tierra Jaime Almera, C.S.I.C. C/ Martí i Franquès s/n. 08028 Barcelona.

**Abstract:** The purpose of this contribution is to determine the mineralogical composition and technical properties of Wealdian clays from Castellon and at the same time to check the ceramic behaviour of these materials. The studied clays show a complex composition with the presence of illite, kaolinite and chlorite as clay minerals and quartz and feldspars. Such clays contain 2-5 % of carbonates. The high content of illite gives to the composition a restricted range of firing because of which the changes of the linear contraction and water absorption are more marked.

The firing curves show that at the temperature of 1140°C, the lineal contraction is near to the 5% for obtaining tiles with a water absorption between 2-5 %.

The clay plasticity ranges between 18-20 I.P. (Pfefferkorn Index). The tecnologic characteristics of these clays, allow us to consider their application in the formulation of pastes for gres.

**Key Words:** Cretaceous, clays, ceramic properties.

**Resumen:** Esta contribución tiene por objeto la determinación mineralógica y propiedades tecnológicas de arcillas cerámicas wealdienses de interés cerámico de la provincia de Castellón. Las arcillas estudiadas muestran una variada distribución mineralógica, estando presentes illita, caolinitas y cloritas, así como arenas de cuarzo y feldespatos que actúan como desengrasantes. La presencia de carbonatos oscila entre el 2 y el 5 %. El alto contenido en illita proporciona a la composición un menor rango de cocción por lo que las variaciones tanto de la contracción lineal como de la capacidad de absorción de agua son bastante elevadas.

Las curvas de gresificación, ponen de manifiesto que alcanzados los 1140°C se dan contracciones lineales de alrededor del 5% obteniéndose productos con capacidades de absorción de agua comprendidas entre el 2-5 %.

Los índices de plasticidad de estas arcillas, determinados según el método Pfefferkorn, se hallan comprendidos entre 18-19. Las características tecnológicas de estas arcillas condicionan sus propiedades, haciéndolas útiles para la formulación de pastas para gres y semigres.

**Palabras Clave:** Cretácico, arcillas, propiedades cerámicas.

## Introducción

Las modernas técnicas de construcción, la cada vez más exigente competitividad frente a los mercados europeos, la renovación tecnológica y la alta calidad del producto exigen un mayor conocimiento de las materias primas empleadas en los procesos cerámicos, dado que las transformaciones que sufren dichas materias primas en el proceso industrial condicionan la calidad de la cerámica obtenida.

La formulación de las pastas ha ido evolucionando adaptándose día a día a los nuevos procesos industriales.

A partir de los años 60 con la introducción de los hornos túneles, las arcillas calcáreas que habían sido utilizadas en los hornos árabes o de cámara ya no servían para los nuevos procesos de fabricación.

La situación se resolvió eventualmente con una arcilla de Geldo (Castellón), pero pronto se agotaron las reservas. El abuso al aumentar la proporción de arcillas de Villar (Valencia) por agotamiento de las de Geldo. Ilevó a fracasos por elevadas pérdidas de bizcocho a causa de roturas por enfriamiento. El sector resolvió el problema con éxito con la utilización de una arcilla de Chulilla (Valencia) que se adaptaba al rápido enfriamiento de los hornos túneles.

La segunda reconversión es la aparición de la técnica del atomizado y el sistema de cochura única por medio del horno monoestrato que ha traído nuevos productos como el pavimento de gres.

Desde el punto de vista de las arcillas para productos no porosos o semiporosos, la investigación debe ir encaminada en un doble sentido. Por una parte el descubrimiento de arcillas aptas para gres y semigres, y por otra, el conocimiento del grado de adaptación de estas arcillas a los nuevos procesos de monococción rápida.

Esto implica la delimitación y la realización de demuestras y ensayos de caracterización de muestras del Wealdiense próximas a los centros de consumo, que son objeto de escasa o nula explotación en la actualidad.

## Arcillas del Cretácico inferior. El Wealdiense de Castellón.

El Wealdiense de Castellón se extiende desde Morella y Vallibona, hacia poniente, relacionado con el que aparece en la provincia de Teruel y el resto peninsular. Se trata de una facies línico-fluvial caracterizada por la presencia de unas formaciones de margas, arenas, calizas, yesos, etc. Existen arcillas en las unidades Neocomiense-Barremiense (Bastida, 1982). Han existido pequeñas explotaciones de arcillas en la Sierra Esparraguera y Sierra Engarcerán, al Sur de Alcora y en Zucaina y Castillo de Villamalefa.

### *Estratigrafía.*

Sobre las calizas de facies marino-lagunar del Portlandiense se encuentra un «hard ground». Sobre él viene un conjunto de unos 15 m. de potencia, de color oscuro, compuesto de margas y calizas con pequeñas intercalaciones de areniscas y de arcillas cuarzo-micáceas que datan del Hauteriviense-Barremiense Basal. Sobre este conjunto se sitúa una serie detrítica constituida por arcillas rojo-vinosas y gris verdosas, bancos de areniscas blancas o amarillentas con estratificación cruzada o lenticular. La potencia es de 150 m (I.G.M.E., 1973).

En el tránsito sobre la facies Weald continúa una alternancia de calizas y margas de ambiente marino con una potencia aproximada de 50 m. Está formada por margas grises, cuarzo-micáceas y algunos bancos de areniscas que hacia el techo se enriquecen de carbonato cálcico y son más bien calizas arenosas.

### *Tectónica.*

Consideraremos como zócalo, desde el punto de vista de competencia de materiales respecto a la transición de los esfuerzos, el Paleozoico, Buntsandstein y Muschelkalk Inferior y la covertera, desde el punto de vista tectónico, la componen el Jurásico y el Cretácico. Toda esta



estructura se encuentra en parte cubierta por un depósito terciario discordante y afectado por algunas fallas póstumas.

El estilo estructural de la cadena Ibérica es independiente del zócalo y del espesor y facies de los sedimentos secundarios (Simón, 1984). El zócalo hercínico junto con el tegumento, Buntsandstein y Muschelkalk Inferior (Germánico), se fracturan y pliegan (Espadán). El Muschelkalk Medio superior se fractura y se engloba en el Keuper, en estructuras diapíricas (originadas en la zona de fractura y de núcleo anticlinal, río Mijares, río Palancia y río Lucena) constituyendo el nivel del despegue, a veces laminado, sobre el que el Jurásico y el Cretácico se fracturan y pliegan, con disarmonía en los plegamientos por la plasticidad del Wealdense y Albense, originando formas tabulares y subtabulares en el Maestrazgo (Guimerá, 1983).

Aunque se incluye bajo la denominación de cobertera mesozoica el potente paquete de sedimentos de todo el Jurásico y Cretácico hasta el Cenomaniense, se debe señalar que el Jurásico presenta características tectónicas algo diferentes al Cretácico, que puede atribuirse al nivel menos competente de los minerales de la facies Weald.

### *Historia Geológica.*

La erosión del relieve generado durante la orogenia herciniana origina la potente serie de conglomerados y areniscas del Buntsandstein discordantes sobre el sustrato. La regresión marina del Muschelkalk origina un conjunto calizo dolomítico, que muestra un medio tranquilo y poco profundo, intercalando en el Muschelkalk Medio un episodio evaporítico. Este medio evoluciona hacia unas condiciones de confinamiento que originan la sedimentación de arcillas y yesos del Keuper (Ortí, 1974).

Con la transgresión liásica se inicia un nuevo régimen de sedimentación marina a mar abierto que perdura hasta el Kimmergiense. Al final de este y durante el Portlandense, tiene lugar otra regresión con la presencia de calizas marino-

lagunares y areniscas de probable origen deltaico, que persistirá durante la sedimentación de los materiales wealdicos (Canerot et al., 1982). En este momento se marcan los umbrales y surcos que marcan la sedimentación durante el Cretácico. Con la transgresión generalizada del final del Barremiense se instaura un periodo marino que perdurará hasta el Cretácico Superior (Cenomaniense).

### *Yacimientos.*

Los materiales cretácicos dominan el relieve, entre Espadán y Peñagolosa, constituyendo El Campero, 915 m, coronado por arenas albienses, en Cirat y los relieves de El Castillo, Zucaina, Ludiente y Montanejos (Jordán, 1993).

En las superficies altas de Cirat, Ludiente, Arañuel, Montanejos, Poble de Arenoso, los depósitos oligomiocenos que fosilizan las estructuras secundarias se continúan a través de Cortes de Arenoso por los páramos de Mora de Rubielos, ya en la provincia de Teruel.

### **Materiales y métodos**

Los afloramientos estudiados se ubican en el término municipal de Zucaina, muy próximos al núcleo urbano, Hoja nº 615 del Mapa Geológico de España (Jordán, 1993). Los materiales estudiados corresponden a depósitos de arcillas y arenas, afectados por fracturas. La toma de muestras se realizó siguiendo un criterio estadístico adaptado a la dirección de explotación de los frentes extractivos, para conseguir la mayor representatividad de conjunto. Se han tomado muestras a todo lo largo del escarpe abierto en las terrazas en explotación (series M y F), teniendo cuidado de que el mayor número de muestras coincidiese con la dirección de máxima progresión en la extracción. Para verificar este muestreo se ha mantenido horizontalmente una equidistancia que naturalmente es más o menos grande según la longitud del escarpe, efectuado para la extracción. Se ha optado por este criterio, por estimar que, dadas

las peculiares características de estos yacimientos, era el medio de recogida que proporcionaría una mejor visión de conjunto del yacimiento, con respecto a su realidad de explotación actual (Sanfeliu, 1991).

El análisis granulométrico se realizó por las técnicas convencionales de tamizado, sedimentación en vía húmeda y valoración densitométrica A.S.T.M. (De la Fuente, 1989), para las fracciones superiores a 80 micras y por medio de la dispersión de rayos laser para la evaluación de la distribución estadística de los diámetros de partícula y la existencia de posibles agregados. De esta forma se obtuvo el cálculo de las fracciones arcilla, limo y arena.

La composición mineralógica de cada muestra y de la fracción fina, se realizó por difracción de rayos X, utilizando agregados orientados (A.O.) y el tratamiento de los mismos con etilén-glicol (Thorez, 1976), utilizando para ello un difractor SIEMENS D500, provisto de monocromador de grafito y detector de centelleo y radiación de Cu. El análisis mineralógico semicuantitativo se ha realizado siguiendo la metodología de Chung (1974) bajo los criterios expresados en Sanfeliu et al., 1989.

El análisis químico cuantitativo se efectuó por espectrofotometría de fluorescencia de rayos X con un espectrofotómetro PHILIPS PW 1730. Las mediciones de las intensidades características se realizaron sobre pastillas de la muestra obtenidas por fusión con tetraborato de litio, utilizando una dilución muestra/fundente 1/20. Los resultados analíticos se obtuvieron mediante calibrado por el método de standards externos y compensación matricial (Tertian, 1980).

La determinación de la plasticidad se obtuvo a partir de la metodología de Pfefferkorn según los criterios expuestos por Sanfeliu, 1991.

Asimismo, para conocer el comportamiento de la arcilla en el secado, se utilizó el barelatógrafo ADAMEL, con escala de masa 59,5 y escala de contracciones  $k=51,8$ .

La previsión del comportamiento de las pastas cerámicas durante el proceso de cocción

se realizó por medio del análisis dilatométrico, utilizando un dilatómetro ADAMEL-LHORMARGY.

Finalmente se realizaron los ensayos correspondientes para construir las curvas de gresificación de cada una de las muestras tras manufacturar 8 probeta/muestra e introducirlas en un horno de gradiente durante un periodo de 3 horas. El horno utilizado, es un horno tubular, que presenta un gradiente permanente ( $\Delta T=10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ ) y lineal de temperaturas, de acuerdo que una serie de probetas colocadas adecuadamente se cuecen con el mismo grado de cocción.

## Resultados y discusión

Los resultados obtenidos en el análisis granulométrico con cada una de las muestras se presentan en la tabla 1, donde es posible observar el alto contenido en la fracción arena. Existe por tanto, un contenido elevado en sílice libre de granulometría gruesa que actúa como desgrasante. En la determinación de la distribución de tamaño de partícula mediante el análisis por dispersión laser (tabla 2), se pone de manifiesto que las principales variables que han afectado al estado de la suspensión han sido, además de la concentración de dispersante, el tiempo de permanencia en ultrasonidos.

Los difractogramas correspondientes a la roca total (Fig. 1) muestran la presencia de illita y cuarzo como minerales predominantes acompañados de feldespatos, hematites y calcita.

Tabla 1.- Analisis granulométrico A.S.T.M.

Muestra	% fracción <2µm	% fracción >20µm	% 2µm-20µm
M1	21	36	44
M2	15	45	40
M3	11	56	33
M4	8	43	52
M5	10	49	41
M6	17	48	35
M7	10	59	31
F1	17	44	39
F2	19	49	32
F3	22	33	45

Tabla 2.- Analisis granulométrico por dispersión laser.

D.M. = Diámetro medio de partícula ( $\mu\text{m}$ ).

US = Tratamiento con ultrasonidos.

S.A. = Superficie específica media ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Muestra	D.M.(us) sin US	D.M.(us) con US	S.A. (ml/g)
M1	25.27	16.14	0.4829
M2	27.36	19.10	0.5225
M3	34.21	27.37	0.3782
M4	22.23	18.48	0.5670
M5	28.91	20.62	0.4342
M6	30.10	20.53	0.6220
M7	34.08	25.85	0.4291

Destaca la mayor proporción de feldspatos en las muestras M3, M6 y M7 siendo mucho menor su presencia en el resto (tabla 3). Las arenas silíceas y feldespáticas actúan como desgrasantes aumentando el coeficiente de dilatación de las pastas. En el caso de los feldspatos incrementan la permeabilidad, desarrollan la compactación y facilitan la defloculación.

Respecto a los minerales de la arcilla se aprecia en los agregados orientados (Fig.2) la presencia de illita, caolinitas y cloritas, así como posibles interestratificados illita-

esmectita. Estos minerales proporcionan la plasticidad requerida al material, actúan como dispersantes y facilitan el moldeado de las piezas aportando la resistencia mecánica necesaria para su manipulación.

La tabla 4 presenta los resultados obtenidos en el análisis químico cuantitativo. Las muestras analizadas presentan una composición química bastante similar con algunas variaciones porcentuales importantes en cuanto a com-

Tabla 3.- Analisis mineralógico semi-cuantitativo.

Q= Cuarzo; I = illita; Cl = Clorita; Plg = plagioclasa; Fd = feldespato; Hm = hematite; Ca = Calcita; Do =dolomita

Muestra	Q	I	Cl	Plg	Fd	Hm	Ca	Do
M1	55	24	4	5	3	4	5	-
M2	54	32	-	5	3	3	3	-
M3	49	16	4	6	19	2	1	3
M4	44	30	4	8	5	4	3	-
M5	45	22	14	-	8	-	9	2
M6	18	26	-	7	31	3	15	-
M7	58	9	1	5	16	-	9	2
F1	47	33	2	7	6	5	-	-
F2	54	29	-	7	-	5	5	-
F3	40	32	3	7	4	4	10	-

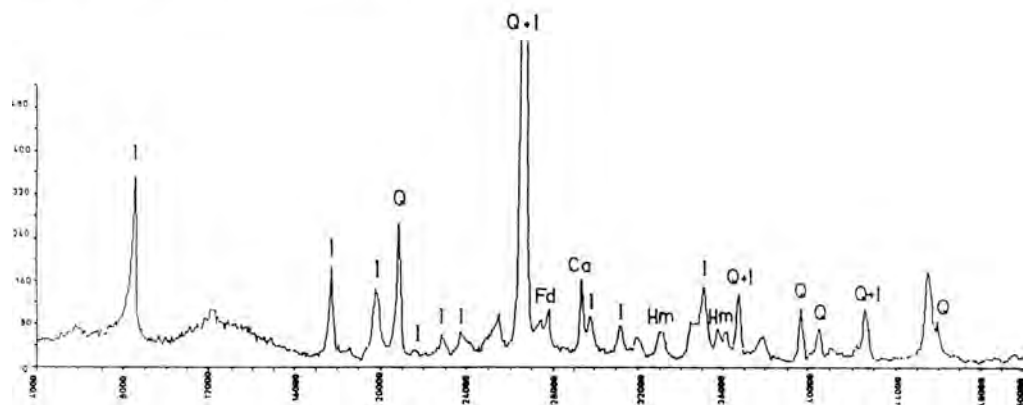


Figura 1.- Diffractograma correspondiente a la fracción total.

Q= Cuarzo; I = illita; Fd = feldespato; Hm = hematite; Ca = calcita.

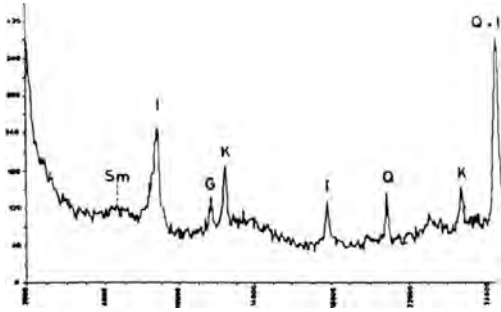


Figura 2.- Diffractograma correspondiente a la fracción  $<2\mu\text{m}</math>.$

Q= Cuarzo; I = illita; Sm = esmectita; K = caolinita; G = yeso.

Tabla 4.- Analisis químico (FRX) elementos mayoritarios.

Oxidos (%)	M1	M2	M3	M4	M5
SiO <sub>2</sub>	59,63	66,78	62,60	58,50	57,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,43	15,56	16,61	18,24	17,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,88	4,48	5,58	6,38	3,84
CaO	0,69	0,70	0,99	1,96	4,94
MgO	1,48	1,21	1,93	1,98	1,98
K <sub>2</sub> O	4,93	4,11	4,20	4,88	4,44
TiO <sub>2</sub>	0,84	0,92	0,84	0,77	0,77
MnO	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	0,17	0,11	0,10	0,15

Tabla 5.- Indice Prefferkorn de plasticidad.

Muestra	Indice Plasticidad (%)
M1	19,48
M2	19,83
M3	19,22
M4	18,20
M5	19,00
M6	20,02
M7	16,83
F1	19,60
F2	18,60
F3	18,30

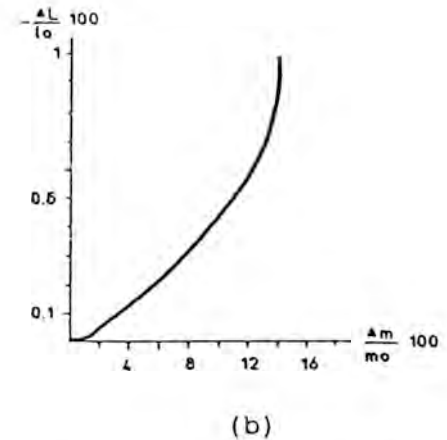
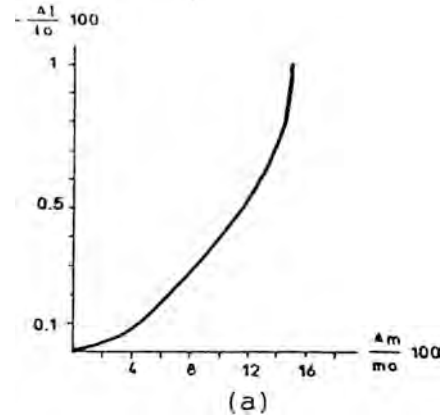


Figura 3.- Curvas de Bigot. Barelatografías.

a) muestra M1; b) muestra M2

mo = masa de la probeta seca.; lo = longitud de la probeta seca.

posición de alcalinotérreos y óxidos férricos. Destaca el elevado contenido en sílice, siempre por encima del 53%. La alúmina varía desde el 14 hasta el 20%. El contenido en hierro se sitúa por encima del 6% en la mayoría de las muestras analizadas. El contenido en alcalinotérreos (CaO y MgO) es variable. El control de estos óxidos es importante puesto que la presencia de CaO y MgO junto con los minerales de la arcilla forman fases cristalinas estables y aumentan el coeficiente de dilatación.

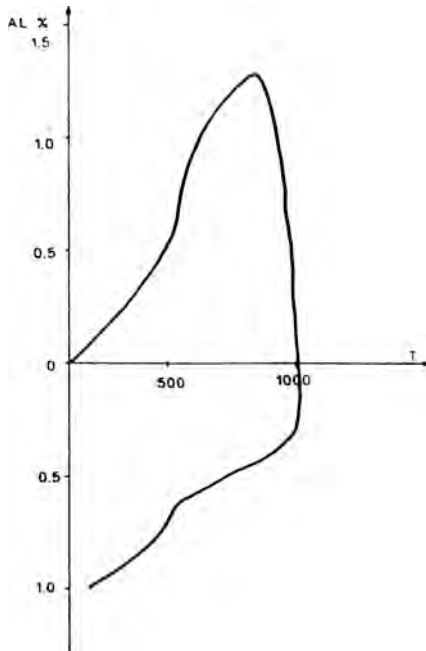


Figura 4: Curva dilatométrica para la muestra M2.

T = temperatura (°C); L = % dilatación-contracción.

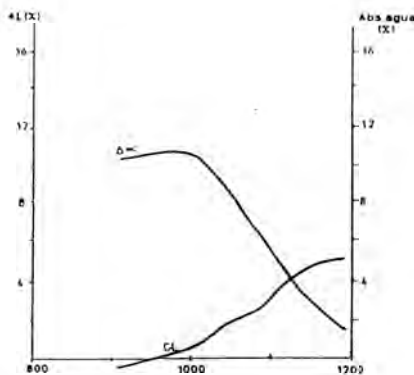
Las calcimetrías ponen de manifiesto que exceptuando algunas muestras, las arcillas estudiadas poseen un bajo contenido en carbonatos igual o inferior al 3% lo que las hace útiles para monococción gresificada. La Tabla 5 muestra los índices de plasticidad de los materiales estudiados.

El comportamiento de las muestras en los ensayos barelatográficos a los que han sido sometidas (Fig.3) es aceptable debido a que la plasticidad es baja y su secado resulta fácil a causa del alto contenido en sílice libre que dificulta el proceso de rotura de las piezas.

Las gráficas de las experiencias dilatométricas (Fig.4), presentan un comportamiento notablemente similar para todas las muestras, salvo las pequeñas desviaciones atribuibles a la diferencia en el contenido de carbonatos.

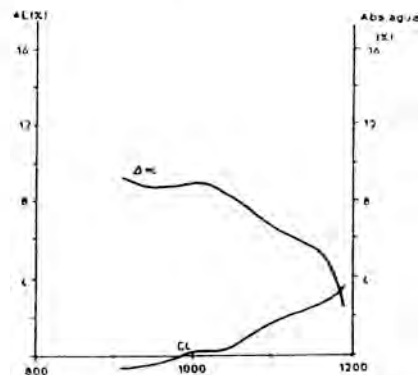
Las curvas de gresificación, ponen de manifiesto, que por sus características, estas arcillas, son recomendables para gres de pavimento cocido en horno monoestrato, ya que estos materiales cumplen los siguientes requisitos:

- Baja porosidad.
- Contracción lineal alrededor del 5 %
- Capacidad de absorción de agua comprendida entre 2-5 % a 1140 °C.



T(°C)	910	960	1000	1040	1080	1120	1160	1190
ΔL (%)	-0,43	0,03	0,50	1,87	2,37	3,04	4,33	5,11
Abs. agua (%)	10,42	10,59	10,87	8,92	8,73	4,00	2,00	1,42

(a)



T(°C)	910	960	1000	1040	1080	1120	1160	1190
ΔL (%)	-0,53	-0,39	0,13	0,33	1,38	2,00	2,43	3,39
Abs. agua (%)	9,26	8,98	9,19	8,43	7,53	4,20	4,47	2,56

(b)

Figura 5: Curvas de gresificación. a) muestra M1; b) muestra M2.

### Conclusiones

Los materiales estudiados son rocas sedimentarias detríticas definidas en general como lutitas arcillosas y lutitas arenosas.

Los niveles estudiados poseen un contenido variable de la fracción arcilla superior al 10%. Desde el punto de vista estratigráfico pertenecen al Cretácico (Neocomiense-Barremiense, facies Weald).

Las arcillas estudiadas tienen una composición mineralógica que con ligeras variaciones cuantitativas, se concreta en la presencia de illita, caolinita y clorita, como minerales arcillosos, a lo que se debe añadir cuarzo, calcita, yeso y feldspatos. El elevado contenido en cuarzo reduce la porosidad en crudo y por tanto la contracción en cocción. Pero, por otra parte, reduce la plasticidad y una elevada proporción de desgrasantes reduce la resistencia mecánica de las piezas prensadas aumentando el número de bajas en el proceso de fabricación.

Su composición mineralógica y química condicionan sus propiedades tecnológicas, que determinan su utilidad para la fabricación de productos no porosos.

Debido a las diferencias en cuanto a composición y granulometría de las distintas muestras estudiadas, debe exigirse una explotación racional de los recursos, estimando las reservas y diferenciando y controlando las calidades de la materia prima. Debe profundizarse en el conocimiento de las áreas de interés con la realización de desmuestres y ensayos más completos de sus arcillas, hasta completar su caracterización tecnológica y la estimación de la magnitud de sus recursos.

### Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a todo el equipo humano del laboratorio cerámico Sebastián Carpi, por su amabilidad y ayuda prestada en la realización de este estudio.

Ana Boix Sanfeliu, desea expresar su agradecimiento a la Conselleria de Cultura, Educació

i Ciència de la Generalitat Valenciana por la concesión de una beca de F. P.I., disfrutando de la cual ha realizado este trabajo.

### Referencias

- Bastida, J. (1982): Algunos modelos de génesis de arcillas en el cretácico inferior de la Cordillera Ibérica y del Maestrazgo. *Cuadernos Geología Ibérica*, **8**, 867-887. Madrid.
- Canerot, J.; Cugny, P; Pardo, G.; Salas, R.; Villena, J. (1982): Ibérica Central-Maestrazgo. En : El Cretácico de España. Ed. Univ. Complutense, 273-344. Madrid.
- Chung, F.H. (1974): Quantitative interpretation on X-ray diffraction patterns of mixtures II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *J. Appl. Cryst.*, **7**, 526.
- De la Fuente, C. (1989): Mineralogía y ceramidad de las arcillas del yacimiento del Sitjar, Onda (Castellón). *Acta Geológica Hispánica*, **24**, 7-14.
- Guimerá, J. (1983): Evolution de la deformation alpine dans le NE de la Chaîne Ibérique et dans la chaîne Catalane. C.R. Acad. S.C. Paris.
- I.G.M.E. (1973): Memoria explicativa del mapa geológico de España. Escala 1/50.000. Hoja nº 615. Alcora (Castellón).
- Jordán, M.M. (1993): Estudio mineralógico, físico-químico y ceramidad de las arcillas wealdienses del área de Zucaina (Castellón). Tesis de Licenciatura. Universitat Jaume I. Castellón.
- Ortí, F. (1974): El Keuper del Levante Español. *Est. Geol.*, 7-46.
- Sanfeliu, T. (1991): Mineralogía de arcillas cerámicas de Castellón. Col.lecció Universitària. Diputació de Castelló.
- Sanfeliu, T.; Queralt, I.; Martínez, S.; De la Fuente, C. (1989): Estudio mediante DRX de la dinámica mineral en procesos cerámicos. *Bol. Soc. Cast. Cult.*, 787-794.
- Simón, J.L. (1984): Comprensión y distensión alpinas en la cadena Ibérica oriental. Tesis

- doctoral. Instituto de Estudios Turolenses. 269 pp.
- Tertian, R. (1976): An accurate coefficient method for industrial X-ray spectrometric analysis, **19**, 85-111. Kental Hunt Publishing Company, Dubuque.
- Thorez, J. (1976): *Phyllosilicates and clay minerals*. Ed. G.I. Lelotte. Dison, Bélgica.
- Noviembre 1993; Abril 1994





## Caracterización mineralógica de los Almagres de Alajeró (La Gomera).

Ana BOIX<sup>1</sup>, Carlos DE LA FUENTE<sup>2</sup>, Manuel M. JORDAN<sup>1</sup>, Teófilo SANFELIU<sup>1</sup>

(1).- Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I. Apartado 224. 12080 Castellón.

(2).- Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Depòsits minerals, Universitat de Barcelona. C/ Martí i Franqués s/n. 08028 Barcelona.

**Abstract:** A baked soil is an excellent example of natural ceramization in which the ceramic process have taken place because of natural energetic causes.

In the present work, the graduality in the intensity of the ceramic processes undergone by the baked soil from Alajeró (La Gomera island) has been established through the study and mineralogical characterization of same samples taken from different horizons of the pedological profile.

This study shows that the mineralogical determination has a great importance in the explanation of this natural clay's ceramization phenomenon.

**Key words:** Baked soil, ceramic, mullite, clay minerals, mineral transformation.

**Resumen:** Un almagre es un excelente ejemplo de ceramización natural en el que el proceso cerámico tiene lugar bajo los efectos de causas energéticas naturales sobre los minerales integrantes del almagre.

En el presente trabajo se establece, a través del estudio y la caracterización mineralógica de diversas muestras tomadas en diferentes niveles del perfil edáfico, la gradualidad en la intensidad del proceso cerámico sufrido por los almagres de Alajeró (isla de La Gomera).

En el estudio se pone de manifiesto la importancia que la determinación mineralógica tiene en la explicación del fenómeno de ceramización natural de arcillas en estos niveles edáficos y su diferenciación de los niveles piroclásticos.

**Palabras clave.-** Almagre, cerámica, mullita, arcillas, transformaciones minerales.

### Introducción

Los almagres están constituidos por horizontes edáficos que han sufrido procesos naturales de rubefacción como consecuencia de haber sido fosilizados por la superposición de las coladas magmáticas posteriores al proceso edafogénico.

En la isla de La Gomera (Fig.1), es frecuente que las coladas que integran los edificios basálticos se apilen intercalados con edificios

piroclásticos, y almagres (Cubas Padilla, 1978). En el campo, no siempre son fáciles de distinguir los auténticos almagres de los niveles piroclásticos, ya que estos, a pesar de que suelen ser contemporáneos de las coladas, se alteran con más facilidad y dan también tonalidades de colores rojizos. En el presente trabajo se sugiere una vía mineralógica para discriminar ambas formaciones en base a determinaciones mineralógicas que evidencian la presencia de procesos cerámicos naturales.



Figura 1: Esquema litológico de la isla de La Gomera.

La génesis de los almagres resulta especialmente ilustrativa cuando se estudia la estructura y la superficie de las coladas basálticas. De este modo, cuando se produce una erupción magmática, al surgir y discurrir las coladas va separándose su fase gaseosa que escapará definitivamente al consolidarse las lavas. En éstas quedan unos huecos que son las antiguas burbujas, que suelen aparecer alargadas de un modo más o menos pronunciado en la dirección del flujo de la colada. La realidad es que la base y el techo de la colada se enfrían antes que su zona central cuando la colada está aún en movimiento. Esta es la razón del aspecto escoriáceo y rugoso que casi siempre presenta la base de una colada y muchas veces su techo. Esto permite distinguir fácilmente las distintas coladas basálticas, procedentes de una o varias bocas eruptivas, cuando se apilan unas sobre otras. Lógicamente, las más antiguas son las inferiores, aunque esa antigüedad mayor puede ser sólo de horas o días, según la frecuencia de los episodios lávicos (Araña Saavedra, 1974).

Pero cuando entre la deposición de dos coladas sucesivas transcurre un largo período de tiempo, de centenares, miles o incluso millones de años y la colada es horizontal o subhorizontal, la meteorización que la colada sufre puede llegar a ser edafogénica y formar un suelo sobre el techo de la colada que posterior-

mente se transformará en un almagre si sobre este suelo discurre una nueva colada superpuesta.

Así, el almagre intercalado entre dos coladas superpuestas es el mejor indicador de que entre la emisión de una y otra ha mediado un largo período de tiempo, el preciso para que se haya podido desarrollar el proceso edafogénico. Por eso, los almagres han sido definidos como «niveles rojizos correspondientes a un suelo rubefactado al discurrir sobre el mismo una colada muy caliente», (baked soil).

En la hidrogeología de los países volcánicos, tanto los almagres como los niveles piroclásticos alterados, tienen mucho interés porque constituyen, (al contener minerales arcillosos), capas impermeables que dificultan la filtración del agua hacia zonas más profundas y por ello, los manantiales suelen estar frecuentemente asociados a estas formaciones (Cendero, 1971).

En La Gomera es frecuente que las coladas que integran los edificios basálticos se apilen intercalados con depósitos piroclásticos y almagres. En esta isla se aprecia como son los apilamientos subhorizontales de las coladas los que configuran la base topográfica insular (Bravo, 1964) y, en algunas zonas, estos apilamientos son de una magnitud impresionante (Fig. 2).

Por otra parte, en La Gomera pervive una primitiva producción cerámica alfarera en la zona de Chipude cuya materia prima son las arcillas de los niveles no ceramizados de los almagres. Es este un dato a tener en cuenta puesto que evidencia que los componentes minerales de los almagres tienen aptitudes cerámicas o cierta ceramicidad.

## Materiales y Métodos

Para la realización de este estudio, se recogieron muestras de almagre en la localidad de Alajeró sobre un escarpe en la carretera que va desde el cruce de Las Paredes hacia Alajeró cerca del Caserío de Imada.



Figura 2: Perfil edáfico de los almagres de Alajero.

Para realizar la caracterización mineralógica de estos almagres se ha recurrido a la utilización de una sola técnica analítica, la difracción de rayos X.

Para ello, se ha utilizado un difractómetro automático Siemens, D-500, provisto de monocromador de grafito y detector de centelleo que utiliza la radiación  $K\alpha$  del Cu, disponible en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona a los que expresamos nuestro agradecimiento.

### Resultados

Se considera y selecciona una muestra de la parte superior (a unos 10 cm del contacto con la colada suprayacente) del almagre, porque interesa determinar la presencia de minerales neoformados por ceramización que sirva como criterio mineralógico para diferenciar los almagres de los niveles piroclásticos.

La interpretación del difractograma que se presenta, (Fig.3), pone de manifiesto la presencia en los almagres de fases minerales correspondientes a Hematites, Mullita y Cloritas.

La Tabla 1, expresa las posibles fases minerales a las que el proceso cerámico puede dar lugar.

La presencia de Mullita, constituye un indicio inequívoco de que el material ha sufrido

Tabla 1: Algunas transformaciones mineralógicas posibles en el proceso cerámico.

MINERAL	COMPOSICIÓN	TEMPERATURA DE TRANSFORMACIÓN (°C) (NEOCRISTALIZACIÓN)	FASES QUE PUEDEN FORMARSE
CAOLINITA	$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$	950 - 1050	MULLITA $2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ ALUMINA - $\gamma Al_2O_3$ TRIMIDITA $SiO_2$ SÍLICE AMORFA
MONTMORILLONITA	$4SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O$	950 - 1050	CORINDÓN $Al_2O_3$ TRIMIDITA $SiO_2$
TALCO	$4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot H_2O$	850 - 880	CLINOENSTATITA $SiO_2 \cdot MgO$ SÍLICE AMORFA $SiO_2$
SEPIOLITA	$3SiO_2 \cdot 2MgO \cdot 2H_2O$	850	ENSTATITA $SiO_2 \cdot MgO$ CRISTOBALITA $SiO_2$
ANTIGORITA	$2SiO_2 \cdot 3MgO \cdot 2H_2O$	750	ENSTATITA $SiO_2$ OLIVINO $SiO_2 \cdot 2MgO$

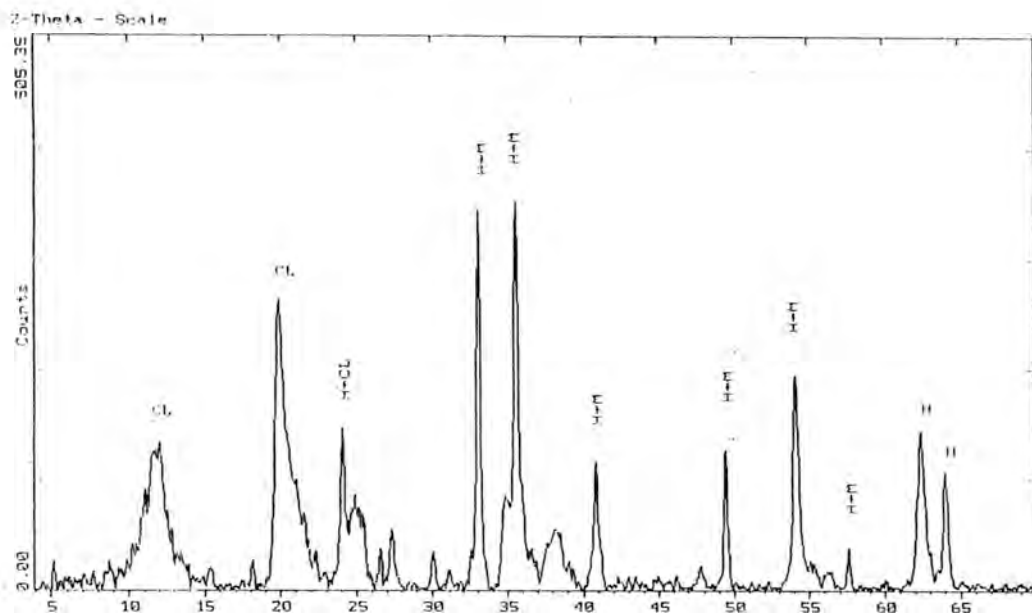


Figura 3: Fases minerales obtenidas por DRX en los niveles superiores del almagre.  
CL = Clorita; H = Hematites; M = Mullita

un proceso de ceramización natural que es más acusado en la parte superior o techo del almagre que en su día estuvo en contacto directo con la colada incandescente suprayacente que la ceramizó, proporcionando la presión y temperatura requeridas.

### Conclusiones

La caracterización mineralógica de los almagres de Alajeró nos permite deducir algunas conclusiones que consideramos de interés.

La aparición de la fase Mullita entre los minerales componentes de la parte superior o techo del almagre nos indica que estos han sufrido un proceso cerámico natural bajo la presión del peso de la colada suprayacente y, al propio tiempo, la cocción por efecto del contacto con la masa incandescente del basalto fundido, lo que ha ceramizado el techo del almagre.

Esta evidencia de la existencia de una auténtica ceramización en la parte superior del

almagre (que en su equivalente industrial vendría a ser un proceso de prensado-moldeo cerámico en caliente y prolongado), puede servir de referencia, indirectamente, para una correcta diferenciación entre los almagres y los niveles constituidos por piroclastos alterados cuya mutua discriminación no resulta siempre fácil al geólogo por la tipología, coloración y aspecto.

En este sentido, cabría una ampliación en la definición de los almagres conducente a una mayor precisión puesto que en la mayoría de los casos, además de tratarse de niveles edáficos «rubefactados», tal como se definen, cabría hablar de ceramizados y, es más, a nadie se le oculta que esa «rubefacción» viene fomentada por el proceso cerámico natural sufrido por estos materiales.

### Agradecimientos

Los autores, desean mostrar su agradeci-

miento a los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Barcelona. Ana Boix, desea mostrar su agradecimiento a la Consellería de Cultura Educació i Ciència de la Generalitat Valenciana por la concesión de una beca de FPI bajo cuyo disfrute ha realizado este trabajo.

### Referencias

- Araña Saavedra, V. & López Ruíz, J. (1974): Vulcanismo. Dinámica y Petrología de sus productos. Ed. Istmo. Madrid.
- Bravo, T. (1964): Estudio geológico y petrográfico de la isla de La Gomera. *Estudios Geológicos*, **20**, 1-21.
- Cendero, A. (1971): Estudio geológico y petrológico del complejo basal de la isla de La Gomera. *Estudios Geológicos*, **27**, 3-73.
- Cubas Padilla, C.R. (1978): Estudio de los domos sálicos de la isla de La Gomera. *Estudios Geológicos*, **34**, 107- 128.
- Edes (1970): Plan integral de La Gomera.

Noviembre 1993; Abril 1994



## Mineralogía y tratamiento mineralúrgico de las rocas feldespáticas de Llançà (Girona).

Rafael RUIZ PARDO<sup>(1)</sup>, Carlos DE LA FUENTE CULLELL<sup>(1)</sup>, Teófilo SANFELIU MONTOLIO<sup>(2)</sup>

(1) Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Depósitos Minerales, Facultad de Geología, Universidad de Barcelona.

(2) Departamento de Ciencias Experimentales, Universitat Jaume I, Castellón.

**Abstract:** Minerals which are present in the feldspar rocks from the exploitation of Llançà (Girona) used as raw materials in the ceramic industry were studied. The aim of this study is to establish a relationship between the mineralogical composition of the rocks and the dressing required for its use in ceramics, glazed and refractories industries.

The deposit of feldspar rocks from Llançà is one of the most important in Spain. This work shows how the preparation treatment is conditioned for the mineralogical components of the rock. valid criteria for the optimization of this dressing process have been deduced in this paper.

**Key words:** Llançà, feldspars, raw materials, dressing, pegmatites, ceramics, value increasing.

**Resumen:** Se estudian en este trabajo los minerales que constituyen el yacimiento, en explotación, de las rocas feldespáticas de Llançà (Girona) en relación con su utilización como materia prima en industrias cerámicas. Para ello se abordan las relaciones existentes entre la composición mineralógica de las rocas feldespáticas y el tratamiento mineralúrgico que requieren para ponerlas en condiciones de ser utilizadas en las industrias cerámicas, del vidrio y refractarios.

En este trabajo y con el ejemplo de Llançà, que constituye uno de los yacimientos de rocas feldespáticas más importante de España, se evidencia como el tratamiento mineralúrgico está condicionado por la mineralogía de los componentes del yacimiento que se explota.

De este estudio se deducen también criterios válidos para la optimización del proceso mineralúrgico que actualmente se aplica a estos materiales.

**Palabras clave:** Llançà, feldspatos, materias primas, tratamiento mineralúrgico, pegmatitas, cerámica, valoración.

### Introducción

La mineralurgia trata básicamente del estudio, planteamiento y resolución de los problemas que tiene la industria extractiva para la valorización de los minerales.

En este caso se entiende por valoración el incremento del valor neto que pueden tener esos recursos naturales no renovables. Para conseguir esta valoración o incremento de valor se

aplican a los minerales diversas tecnologías, en ocasiones muy sencillas y en otras más complejas que permiten a los mismos constituirse en materias primas.

En este trabajo se aborda el estudio de un yacimiento de rocas feldespáticas en explotación sito en Llançà (Girona), desde los puntos de vista mineralógico y mineralúrgico, obviamente interrelacionados por su relación existente en la obtención directa de materias primas

feldespáticas. La explotación de pegmatitas, seguida de su adecuado tratamiento posterior para la separación de fases minerales proporciona feldespatos de alta calidad para la industria cerámica.

Se tratará por lo tanto la caracterización mineralógica de las rocas feldespáticas del yacimiento de Llançà y al propio tiempo se planteará una visión geoeconómica sobre el aprovisionamiento de estas materias primas y las posibilidades de una optimización de los procesos de tratamiento y de viabilidad de una explotación minera de estas características.

Así, se pone de manifiesto que la investigación mineralúrgica no es posible sin un previo y exhaustivo conocimiento mineralógico del yacimiento que se explota; pero a su vez la exigencia práctica de la utilización de estos recursos naturales, condiciona la realización de un estudio mineralógico específico con aplicación de aquellas técnicas que permiten evidenciar las propiedades tecnológicas de estos minerales.

### **Materiales y métodos.**

Estas rocas feldespáticas se encuentran en el litoral gerundense, al norte de la península del Cap de Creus. El depósito principal y planta de tratamiento se localiza sobre la riera de La Ballea formando parte del macizo de L'Albera a cuatro kilómetros de la localidad de Llançà por la carretera que une Llançà con Figueras.

Las pegmatitas de Llançà aparecen en forma de intercalaciones lenticulares en esquistos pelíticos. Se trata de pegmatitas enteramente gneisificadas a las que algunos autores dan el nombre de «metapegmatitas». En ellas, hay que distinguir, (Carreras, 1973) la composición mineralógica primaria y los minerales tipomorfos de la fase de metamorfismo regresivo (Fot. 1).

Sobre algunos aspectos del estudio mineralógico que pudieran parecer secundarios como la granulometría que presentan los minerales de estas rocas, resultan si se consideran los

aspectos mimeralúrgicos, de un interés fundamental, dado que en su aplicación cerámica por ejemplo, la distribución y forma de las partículas minerales condiciona totalmente las propiedades fisicoquímicas de las pastas tales como superficie específica, plasticidad, textura, poder defloculante, reactividad, velocidad de colaje, etc.,

El estudio mineralógico se ha realizado sobre doce muestras de roca feldespática recogidas en los frentes de cantera del yacimiento de Llançà (Fot. 2). La caracterización mineralógica de las muestras se ha realizado por difracción de rayos x (se han cuantificado las distintas fases de acuerdo con las distintas intensidades relativas de sus picos) y microscopía óptica convencional, lo que permite caracterizar la roca y determinar las texturas y disposiciones de los minerales en la misma.

En cuanto al proceso mineralúrgico llevado a cabo en Llançà se ha realizado un seguimiento crítico del programa de flujo de las operaciones de tratamiento de estas rocas feldespáticas, comprendido por la simple extracción mediante voladuras con saneado de las cortas, transporte a planta, trituración hasta 150 mm, lavado, filtrado para separación de arenas y arcillas, nueva trituración hasta 12 mm, separación magnética y clasificación por neumociclónado.

Si hacemos referencia a otros yacimientos de rocas feldespáticas, en función de la geología del mismo y de la naturaleza mineralógica, en el diagrama de flujo podríamos además incorporar técnicas de separación magnética por alta intensidad y de separación electrostática (una fase de separación o varias, en función de las especificaciones técnicas requeridas y la mineralogía) Vazquez Gavia y Ruíz Sierra, 1989. Del mismo modo se podría pensar en la incorporación de beneficiar las rocas feldespáticas mediante separación por flotación. En la actualidad la mayoría de los minerales de feldespato se purifican mediante flotación por espumas, en varias etapas y en circuitos ácidos con fluorhídrico y sulfúrico, utilizando diversos reactivos según el tipo de mineral tratado.





Foto 1



Foto 2

La flotación del feldespato consiste en eliminar las impurezas contaminantes y mantener el contenido en alúmina superior al 17%, incluso en los minerales de feldespato de menor calidad. La técnica de flotación regulariza el producto al hacer una exhaustiva eliminación de las impurezas que pueda contener. Su implantación sólo está justificada cuando existen grandes reservas de mineral, así como cuando en el mercado existen grandes expectativas de consumo a medio y largo plazo.

De la operación anterior se obtiene como subproducto vendible la arena de sílice (Ver Fig. 1, 2 y 3, donde se muestran varios ejemplos de diagramas de flujo o circuitos de purificación-enriquecimiento de rocas feldespáticas).

Ya por último y ante la existencia de hierro asociado al feldespato sobre la superficie formando parte su red cristalina y limonitizado

sobre la superficie de ciertos granos de esta fase, (después del proceso de flotación) se puede recurrir a la Lixiviación; que consiste en tratar al feldespato en medio ácido, con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  al 10% Lopez Gómez, et, al, 1988.

### Resultados obtenidos.

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos x (Tabla I.) correspondientes a cinco muestras de las doce recogidas nos evidencian una gran similitud entre las mismas, lo que corroboró, el previo análisis microscópico.

El análisis óptico nos confirma la presencia de Cuarzo, Plagioclasa sódica, Ortosa, Moscovita, Clorita, Apatito y Rutilo y su abundancia relativa y disposición en la roca explotada en Llançà (Fot. 3).

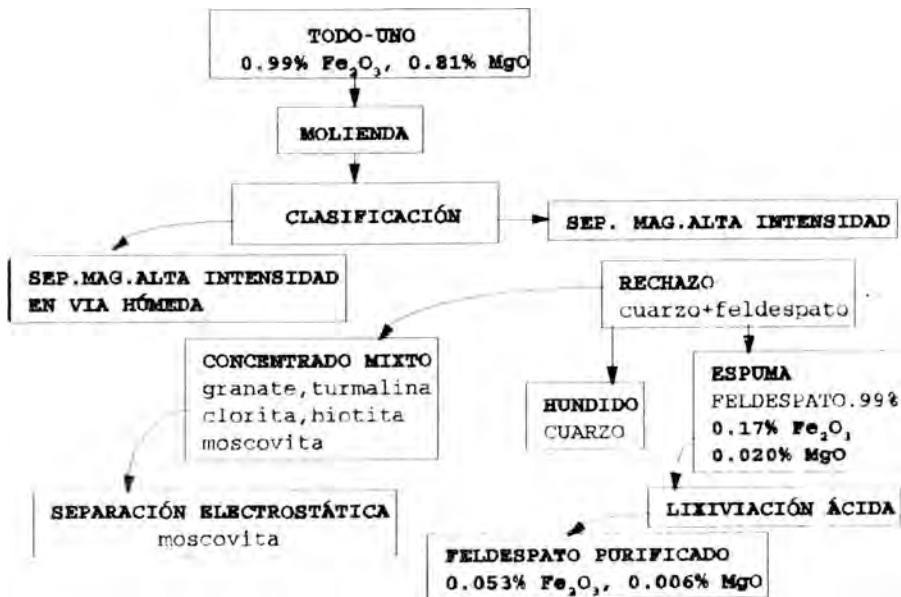


Figura 1. Diagramas de flujo o circuitos de purificación- enriquecimiento del feldespato.

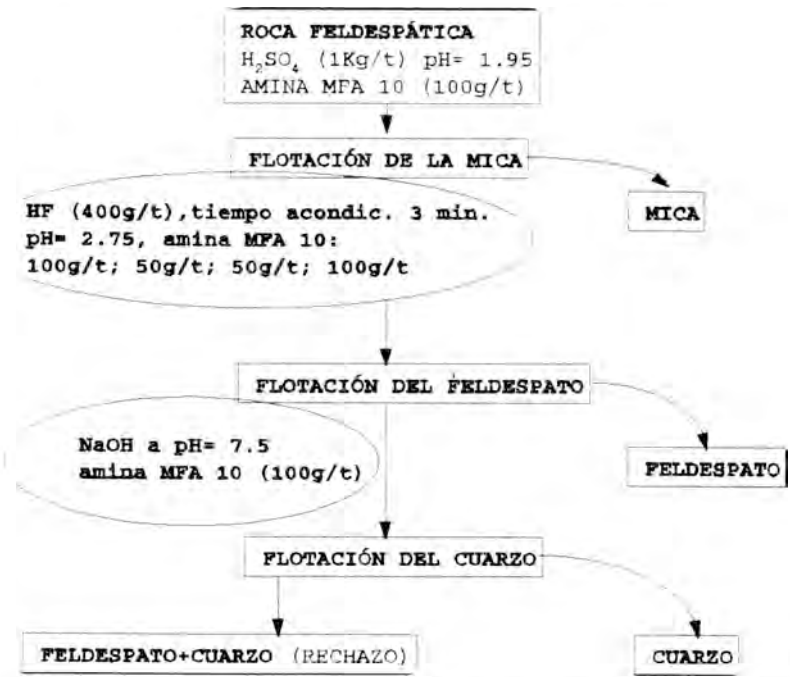


Fig. 2. Circuito de Flotacion por espumas mostrando las concentraciones de los reactivos utilizados.



Fig 3. Circuito de purificación-enriquecimiento de una roca feldespática,

Tabla 1. Análisis semicuantitativo mediante DRX.(Ver difracción en anexo).

NUESTRA	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5
CUARZO	28	11	21	28	24
PLAGIOCLASA	40	72	51	51	52
ORTOSA	14	3	4	4	7
MOSCOVITA	11	1	8	8	3
CLORITA	2	-	-	-	1
APATITO	5	6	6	6	13
RUTILO	-	2	3	3	-

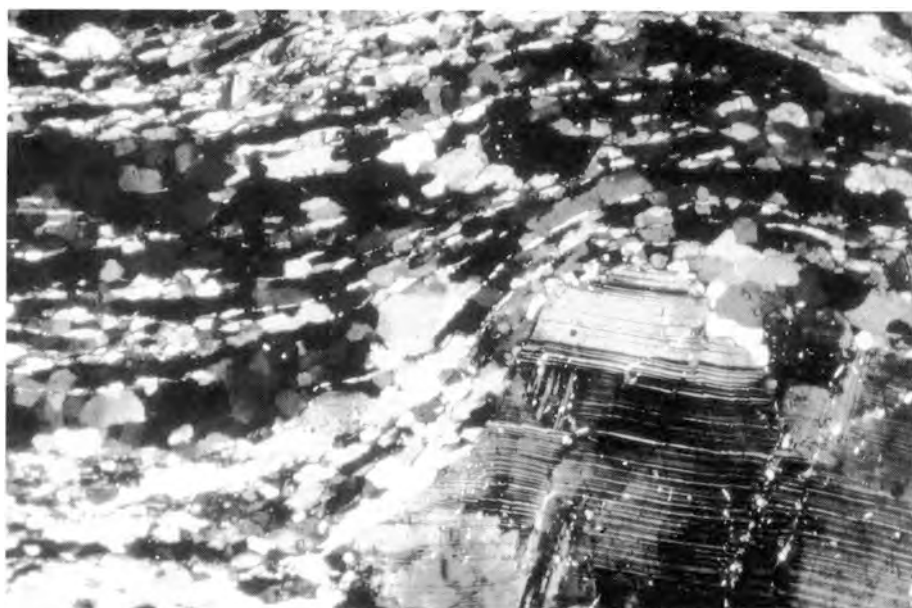


Foto 3. Fenocristal de plagioclasa deformado. Presencia de bandeo ondulado en la matriz por la deformación.

### Conclusiones.

El estudio simultáneo mineralógico y mineralúrgico de un yacimiento mineral en explotación, ofrece la ventaja de complementar mutuamente los conocimientos en uno y otro sentido.

Estas rocas feldespáticas se caracterizan por una gran homogeneidad por lo que respecta a sus componentes mineralógicos, lo que implica una gran ventaja en todos aquellos tratamientos mineralúrgicos que se quieran llevar a cabo. La composición mineralógica de la roca explotada en Llançà tiene un contenido medio de

feldespatos, predominantemente sódicos, que oscila entre el 53% y el 75% en el conjunto de la explotación (aunque siempre podrán darse pequeñas diferencias composicionales de carácter puntual a lo largo del frente de explotación, como ya queda evidenciado con la muestra nº 2).

Partiendo de que el 82% de las reservas y el 52% de los recursos totales españoles en feldespato sódico se encuentran localizados en el distrito de Llançà es viable pensar en una mejora en el tratamiento mineralúrgico de la explotación, pasando en primer lugar a incrementar el grado de liberación del feldespato, consiguiendo mediante el proceso de molienda autógena tamaño de partícula de 0.3 mm, lo que se podría realizar con la maquinaria existente y disminuyendo la carga de los bolos y molidores.

Dado que los consumidores nacionales de feldespatos sódicos recurren al mercado exterior para garantizarse un producto de alta calidad y de regularidad constante (importaciones por valor de 527 MP y exportaciones por valor de 49 MP, 1991) y aún contando con que los centros productores no se ubican cerca de los centros consumidores y esto encarece los costos, la producción podría valorizarse obteniendo feldespatos de gran calidad a partir de estas pegmatitas, optimizando algunas fases del diagrama de flujo de tratamiento (teniendo en

cuenta la composición mineralógica y sus propiedades intrínsecas de susceptibilidad y conductividad en los procesos de separación magnética y electrostática a diferentes temperaturas), nuevas instalaciones de mejor tecnología en desferrificación (Felemang) y mejorando los productos finales asegurando esa regularidad con controles de calidad más rigurosos para así poder incrementar las exportaciones, ahora insignificantes.

### **Bibliografía.**

- Carreras Planells, J. (1973): Petrología y análisis estructural de las rocas metamórficas de la zona Cabo de Creus. Tesis Licenciatura. Universidad de Barcelona.
- López Gómez, F.A., Medina García, F., Cubillo Palacios, C., Medina García, J. (1988): Obtención de feldespato mediante flotación y lixiviación. *"Bol. Soc. Esp. Cerám. y Vidr"*, Vol. 27, nº 6.
- Vázquez Garia, A., Ruiz Sierra, J.C. (1989): Tratamientos térmicos de feldespatos: Influencia en procesos de separación basados en campos eléctricos y magnéticos. *"Industria Minera"*, nº 286, Febrero 1989, p. 35-39.

Septiembre 1993; Noviembre 1994



## Propiedades de estructura e hídricas de la roca de cantera y monumento de la ciudad de Zamora

Mónica AÑORBE URMENETA <sup>(1)</sup>, José M. MARTÍN POZAS <sup>(2)</sup> y F. Javier SÁINZ DE CUIETO TORRES <sup>(1)</sup>

(1) Lab. Central de Estructuras y Materiales. CEDEX-MOPT. Alfonso XII, 3-5, 28014 Madrid.

(2) Dpto. Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced, s/n, 37008 Salamanca.

**Abstract.-** A comparative study was carried out on several structural and hydric properties of monumental rock in the City of Zamora, by testing specimens both from the quarry and monuments. It was accepted that the progressive alteration of the rock, due to the steady environmental agents exposure, causes modifications of the porous system. The total volume of the pores enlarges, as the interconnections increase in width, and the capillary volume decreases.

All these changes produce a growth of the saturation humidity content, saturation coefficient, absorptive-desorptive capacity by immersion, and steam permeability. Likewise a decrease of the capillarity absorption is observed.

**Key Words.-** Zamora, building stone, real density, bulk density, hydric properties.

**Resumen.-** Se realiza un estudio comparativo de diversas propiedades de estructura e hídricas de la principal roca monumental de la Ciudad de Zamora procedente tanto de cantera como de monumento. Se observa que la alteración progresiva de esta roca por exposición continuada a los agentes medioambientales se debe a modificaciones en el sistema poroso que se manifiestan en el aumento del volumen poroso total debido al incremento de la intercomunicación y del diámetro de los poros, y en la disminución del volumen capilar de la roca. Estos cambios dan lugar a un aumento del contenido en humedad de saturación, del coeficiente de saturación, de la capacidad de absorción de agua por inmersión total y de desorción libre de agua, de la permeabilidad al vapor de agua y, una disminución de la absorción de agua por capilaridad.

**Palabras Clave.-** Zamora, roca monumental, densidad real, densidad aparente, propiedades hídricas.

### Introducción

La principal roca monumental de la ciudad de Zamora, utilizada como material de construcción mayoritario en las edificaciones medievales, es un conglomerado cuarzoso, intensamente cementado por ópalo, procedente del tramo superior silicificado de la Unidad Inferior del Paleógeno continental de la cuenca del Duero. Esta roca aflora en el entorno de la ciudad formando un escarpe continuo en el que

se reconocen multitud de antiguas explotaciones.

En este trabajo se comparan los datos de diversas propiedades de estructura e hídricas obtenidos a partir de muestras procedentes de cuatro canteras y de varios sillares deteriorados que han sido sustituidos en una restauración llevada a cabo en 1992 en la iglesia de San Idefonso. El comportamiento diferencial de las muestras de uno u otro origen refleja los cambios estructurales que tienen lugar en el

sistema poroso de la roca durante el proceso de alteración. En concreto, los valores de las propiedades hídricas determinadas nos aportan datos acerca del volumen total y del tamaño de los poros de la roca.

La roca de cantera es muy homogénea en su composición mineralógica y química y, por el contrario, muy heterogénea desde el punto de vista estructural y textural (Añorbe et al., 1991 y 1992a). Por este motivo, en las cuatro canteras seleccionadas se han recogido 22 muestras representativas de la roca según los siguientes criterios de diversidad:

- **textural:** de aspecto más silíceo o más arcilloso en el material aglomerante de los cantos. Cuando la silicificación es intensa la roca presenta en su fractura un brillo vítreo, y por el contrario, cuando aumenta la proporción de material arcilloso, la fractura presenta un aspecto mate.

- **granulométrica:** en la selección de las muestras se ha pretendido abarcar todas las granulometrías posibles desde las más arenosas a las más conglomeráticas.

- **de tinción:** procurando que sean representativas de lo observado en los sillares, se han recogido muestras sin teñir, es decir, con su color blanquecino característico, y muestras con colores amarillos y/o rojos y malvas.

- **del estado de consolidación:** de aspecto compacto por ser la roca fresca o con cierta alteración por provenir de la zona más superficial del material de las canteras.

Las canteras muestreadas son «El Juncal», popularmente conocida como cantera de «Las Chanas», cuya actividad continúa en la actualidad, y las canteras del bosque de «Valorio», del arroyo de «Villa Rubia» y de «La Hiniesta» que se encuentran abandonadas desde hace tiempo habiendo sufrido procesos de alteración en sus frentes debido a la acción de los agentes medioambientales.

Las 15 muestras de monumento han sido obtenidas del interior de cinco sillares procedentes de las hiladas inferiores de la fábrica de sillería de la iglesia de San Ildefonso, que se

encontraban intensamente deterioradas a causa del agua del subsuelo que asciende por capilaridad.

### Metodología

Las propiedades que definen la cohesión interna de la roca, o **propiedades de estructura**, densidades real y aparente y porosidad abierta o accesible al agua, se han determinado según las recomendaciones de la RILEM I.1 y I.2(1980).

Como **propiedades hídricas** significativas se han elegido: contenido en humedad de saturación, coeficiente de saturación, absorción de agua por capilaridad, absorción de agua por inmersión total, capacidad de imbibición, desorción libre de agua a presión atmosférica, porcentaje de retención de agua, y permeabilidad al vapor de agua. Éstas se han determinado según las recomendaciones RILEM II.1 y II.6 (1980) y NORMAL. 7/81, 11/85 y 21/85 (Tabla 1).

Para la realización los ensayos que determinan las **propiedades de estructura** se han obtenido probetas cúbicas, de 5cm de arista, de muestras de roca de las canteras y de los sillares de monumento.

Las **propiedades hídricas** de la roca de cantera se han calculado a partir de muestras procedentes de la cantera de «El Juncal», ya que al ser la única cantera con frente de explotación activo actualmente se supone que sus características son equivalentes a las de la roca de los sillares de los monumentos en el momento de su extracción. Las formas y dimensiones de las probetas para los diferentes ensayos se han establecido considerando el tamaño idóneo para cada caso, dada la heterogeneidad de la roca.

### Resultados

#### *Densidad real (DR)*

El valor medio de la densidad real es muy similar en la roca de cantera (2,56g/cm<sup>3</sup>) y de monumento (2,55g/cm<sup>3</sup>), y constituye en am-



Tabla 1: Propiedades de estructura e hídricas

PARÁMETRO	FORMULA	LEYENDA
DENSIDAD REAL (g/m <sup>3</sup> )	$D_R = M_1/M_1 - M_2$	$M_1$ = Masa de la probeta seca antes de absorción bajo vacío (g)
DENSIDAD APARENTE (g/m <sup>3</sup> )	$D_A = M_1/M_3 - M_2$	$M_2$ = Masa hidrostática de la probeta saturada de agua bajo vacío (g)
POROSIDAD ABIERTA O ACCESIBLE AL AGUA (%)	$n_o = (M_3 - M_1 / M_2 - M_2) \times 100$	$M_3$ = Masa de la probeta saturada en agua bajo vacío pesada al aire (g)
CONTENIDO HUMEDAD DE SATURACIÓN (%)	$W_S = (P_S - P/P) \times 100$	$P_S$ = Peso de la muestra saturada en agua (g) $P$ = Peso de la muestra seca (g)
COEFICIENTE DE SATURACIÓN (%)	$S = (M_S - M/M_2 - M_1) \times 100$	$M$ = Masa de la probeta seca antes de absorción a presión atmosférica (g) $M_S$ = Masa de la probeta en inmersión durante 48 horas (g)

bos casos un valor intermedio entre la del cuarzo (2,65g/cm<sup>3</sup>) y la del ópalo (1,9-2,5g/cm<sup>3</sup>) debido a que estos dos minerales son los principales constituyentes de la roca (Tabla 2).

Con respecto a la roca de cantera, aunque el rango del intervalo es muy pequeño (0,15g/cm<sup>3</sup>), los valores más bajos responden a las muestras recogidas en la cantera de El Juncal (Fig.1) pues el frente de extracción ha permanecido activo hasta la actualidad, y las muestras de roca son las que presentan un aspecto más sano. Las densidades reales más elevadas son las de algunas muestras de las canteras de Valorio y Villa Rubia que han permanecido durante largo tiempo abandonadas y por lo tanto la roca ha sufrido agresiones climáticas que han dado lugar a la pérdida de material cementante de la roca, con el consiguiente predominio del cuarzo y minerales arcillosos, de mayor densidad, frente al ópalo.

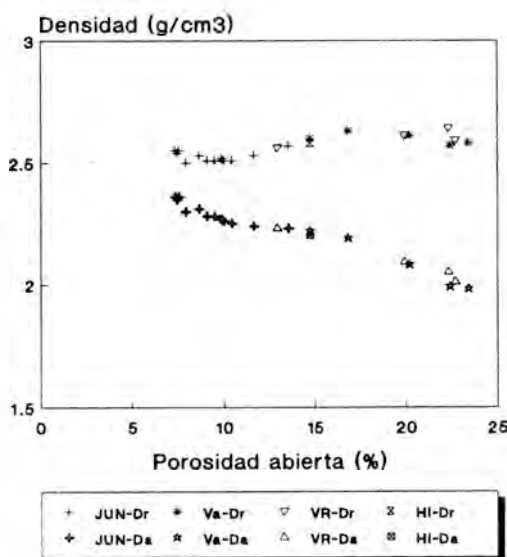


Figura 1: Densidades real y aparente de las muestras de las distintas canteras.

Tabla 2: Propiedades de estructura e hídricas de la roca.

PROPIEDAD		MEDIA	INTERVALO	RANGO
DENSIDAD REAL (g/cm <sup>3</sup> )	Cantera	2.56	2.49 - 2.64	0.15
	Monumento	2.55	2.51 - 2.58	0.07
DENSIDAD APARENTE (g/cm <sup>3</sup> )	Cantera	2.21	1.98 - 2.36	0.38
	Monumento	2.15	1.99 - 2.33	0.34
POROSIDAD ABIERTA (%)	Cantera	13.7	7.3 - 23.40	16.1
	Monumento	15.8	9.35 - 22.38	13.03
CONTENIDO EN HUMEDAD DE SATURACIÓN (%)	Cantera	5.7	2.7 - 10.8	8.1
	Monumento	6.7	3.56 - 10.06	6.5
COEFICIENTE DE SATURACIÓN (%)	Cantera	89.8	73.3 - 97.4	24.1
	Monumento	90.1	85.1 - 94.7	9.6
RETENCIÓN DE AGUA (%)	Cantera	71	68 - 79	11
	Monumento	12	3 - 22	19
CAPACIDAD DE IMBIBICIÓN (%)	Cantera	3.78	3.09 - 4.41	1.32
	Monumento	6.73	3.44 - 10.15	6.71

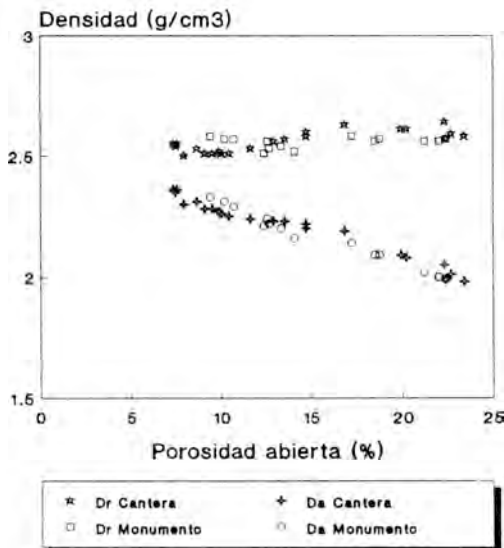


Figura 2: Densidades real y aparente de las muestras de cantera y monumento.

Existe una ligera tendencia o relación directa (Fig. 2) según la cual, cuanto mayor es la densidad real de la roca, mayor es su porosidad abierta debido a la pérdida de cemento opalino por los efectos de su exposición a la intemperie. Esta pérdida de material cementante, menos denso, conlleva un aumento de la densidad real ya que aumenta el contenido relativo en cuarzo, de densidad más elevada.

La roca de monumento presenta una mayor homogeneidad en los valores de su densidad real, el rango es de 0,07 g/cm<sup>3</sup> frente a 0,15 g/cm<sup>3</sup> en la roca de cantera, debido a que todas las muestras se encuentran en el mismo estado de degradación por proceder de sillares de una misma época de puesta en obra y de la misma zona estructural del edificio.

#### Densidad aparente (DA)

La tendencia de la densidad aparente de las

rocas de cantera y monumento es similar a la de la densidad real: la roca de monumento presenta un valor medio ligeramente inferior y un intervalo de menor rango.

De la observación de la figura 2, donde se representan los valores de la densidad aparente de las distintas muestras de cantera y monumento estudiadas, destaca la relación inversa entre los valores de ésta y el tanto por ciento de porosidad abierta, ya que, cuanto mayor es el volumen de huecos en una roca, menor es el valor de su densidad aparente, para una análoga composición mineralógica.

Las muestras de la cantera de El Juncal son las de mayor densidad aparente, de forma inversa a lo que sucedía con la densidad real, lo que se debe a que la exposición limitada a los agentes climáticos le permite conservar la cementación inicial lo que supone que su volumen poroso sea menor. Por el contrario las muestras de las canteras de Valorio y Villa Rubia son, en general, las de menor densidad aparente por ser mayor el volumen de su porosidad abierta. Se observa en estas figuras 1 y 2 que la diferencia entre densidad real y aparente es directamente proporcional al volumen de huecos de la roca destacando así que, en general, la roca procedente de El Juncal es la más compacta y la de Valorio y Villa Rubia más porosa.

La dispersión de valores de la densidad aparente es mayor que la de los de densidad real ya que las distintas muestras presentan regularidad en la proporción de sus constituyentes fundamentales y, sin embargo, muestran mayor diversidad en la intensidad de la cementación, lo que condiciona de forma directa el total del volumen poroso.

#### *Porosidad abierta o accesible al agua ( $n_v$ )*

Esta propiedad define el porcentaje del volumen de huecos o poros intercomunicados con respecto al volumen total de la roca. Estos huecos son aquellos por los que es posible la entrada y circulación de agua, en sus diferentes estados, ya que ésta es la sustancia que se utiliza en el ensayo, y a su vez, es la que fundamental-

mente afecta a la roca en las canteras y en los monumentos.

Las muestras con menor densidad real y mayor densidad aparente son las que tienen menor volumen poroso y menor intercomunicación entre poros, siendo claramente las que proceden de la cantera de El Juncal. Los porcentajes más elevados de porosidad abierta corresponden a las procedentes de canteras abandonadas expuestas a la intemperie (Fig.2 y Tablas 2, 3 y 4).

La dispersión tan amplia que presenta la porosidad abierta, 16,1% en la roca de cantera y 13% en la roca de monumento, refleja también la heterogeneidad textural de esta roca debida a la diversidad granulométrica de los clastos y de la intensidad de la cementación condicionadas por su propio origen, además del distinto tiempo de exposición a los agentes climáticos. El valor mínimo, es decir el 7,3% correspondería a una roca poco porosa mientras que el máximo, 23,4%, es el de una roca de porosidad elevada (casi una cuarta parte del volumen total de la roca corresponde a huecos en su interior).

#### *Contenido en humedad de saturación ( $W_s$ )*

Supone el peso de agua que hay alojada en el volumen poroso de la roca con respecto al peso total de la roca seca, por lo que indica el porcentaje en peso del agua embebida en el sistema poroso de la roca por inmersión total.

En la figura 3 destaca claramente la relación directamente proporcional entre una mayor porosidad abierta y la cantidad de agua alojada en la roca saturada según la norma, lógicamente.

El valor medio es inferior en la roca de cantera (5,7%) con respecto a la de monumento (6,7%). Esta diferencia es mucho más acusada si se tiene en cuenta solamente las muestras procedentes de la cantera de «El Juncal» (3,8%).

#### *Coefficiente de saturación (S)*

Es un índice del porcentaje de llenado por agua de la porosidad abierta a lo largo de 48h,

Tabla 3: Propiedades de la roca de cantera

MUESTRAS	DR	DA	$n_0$	$W_s$	S	R	CI
JUN2	2.49	2.30	7.9	2.7	79.5	-	-
JUN3	2.51	2.25	10.4	3.7	81.2	-	-
JUN4	2.57	2.23	13.5	5.8	95.0	-	-
JUN5	2.53	2.24	11.6	4.4	85.0	-	-
Va1	2.60	2.22	14.7	5.3	80.5	-	-
Va2	2.58	1.98	23.4	10.8	91.7	-	-
Va3	2.63	2.19	16.8	6.2	80.3	-	-
Va4	2.61	2.08	20.2	8.3	85.0	-	-
Va5	2.57	1.99	22.4	10.6	94.9	-	-
VR1	2.61	2.09	19.9	9.3	97.3	-	-
VR2	2.64	2.05	22.3	10.1	92.9	-	-
VR3	2.56	2.23	12.9	5.0	87.2	-	-
VR4	2.59	2.01	22.7	8.3	73.3	-	-
Hi1	2.58	2.20	14.7	5.8	87.3	-	-
JUN-A	2.51	2.26	9.97	4.19	95.0	70	4.41
JUN-B	2.55	2.36	7.30	2.87	93.1	79	3.09
JUN-C	2.52	2.27	9.85	4.12	94.9	72	4.34
JUN-D	2.51	2.28	9.46	4.05	97.3	68	4.27
JUN-E	2.51	2.28	9.05	3.86	97.4	74	4.07
JUN-F	2.54	2.35	7.44	2.95	93.3	68	3.27
JUN-G	2.53	2.31	8.61	3.61	97.1	70	3.61
JUN-H	2.55	2.36	7.52	3.08	96.7	70	3.19

DR = Densidad real ( $g/cm^3$ ), DA = Densidad aparente ( $g/cm^3$ ),  $n_0$  = Porosidad abierta (%),  $W_s$  = Contenido en humedad de saturación (%), S = Coeficiente de saturación (%), R = Retención de agua (%), CI = Capacidad de imbibición (%) y - = Sin determinar.

según norma. Los datos obtenidos son bastante elevados (89,8% el valor medio de las muestras de cantera y 90,1% de las de monumento) lo que demuestra que gran parte del volumen poroso intercomunicado es accesible al agua (Fig.4 y Tablas 2,3 y 4).

La dispersión de valores es muy amplia en la roca de cantera (24,1%) debido a la diferencia en el estado de alteración de las distintas muestras. En la roca de monumento el rango de valores es mucho menor (9,6%) puesto que

todas ellas se encuentran en un mismo estado de degradación dada su procedencia.

La relación directamente proporcional con la porosidad abierta es mucho menos clara que en el caso del contenido en humedad de saturación, aunque sí existe una ligera tendencia. Esto es debido a que este coeficiente depende en mayor medida de la forma y tamaño de los poros que de su volumen total, de tal manera que dos muestras con igual porcentaje de porosidad abierta pueden diferir sustancialmente

Tabla 4: Propiedades de la roca de monumento.

MUESTRAS	DR	DA	$n_o$	$W_s$	S	R	CI
1	2.56	2.09	18.47	8.11	91.8	6	8.24
2	2.56	2.00	22.01	9.68	88.0	3	9.81
3	2.57	2.09	18.72	8.11	90.7	6	8.11
4	2.56	2.02	21.14	9.35	89.3	8	9.60
5	2.57	1.99	22.38	9.77	87.2	7	10.15
6	2.56	2.00	21.96	10.06	91.9	6	9.93
7	2.58	2.14	17.19	7.61	94.7	10	7.61
8	2.56	2.24	12.53	4.77	85.1	20	4.76
9	2.57	2.29	10.65	4.01	86.4	20	4.12
10	2.53	2.22	12.65	5.23	92.3	15	5.11
11	2.57	2.31	10.14	3.88	88.4	14	3.77
12	2.52	2.16	14.06	6.02	92.6	16	5.88
13	2.54	2.20	13.28	5.58	92.3	20	5.33
14	2.51	2.21	12.35	5.15	92.0	22	5.03
15	2.58	2.33	9.35	3.56	88.9	13	3.44

DR=Densidad real (g/cm<sup>3</sup>), DA=Densidad aparente (g/cm<sup>3</sup>),  $n_o$ =Porosidad abierta (%),  $W_s$ =Contenido en humedad de saturación (%), S=Coefficiente de saturación (%), R=Retención de agua (%), CI=Capacidad de imbibición (%).

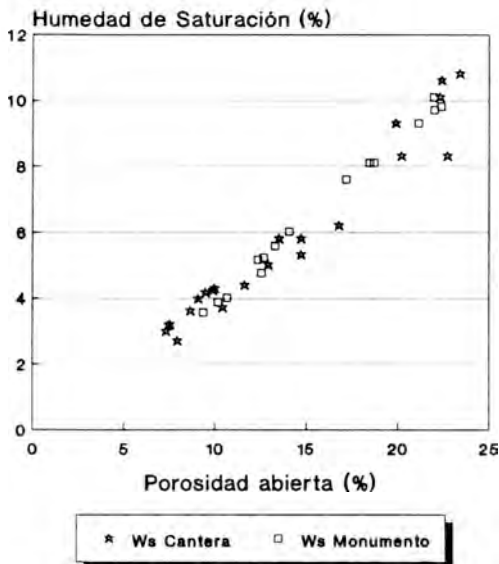


Figura 3: Contenido en humedad de saturación de las muestras de cantera y monumento.

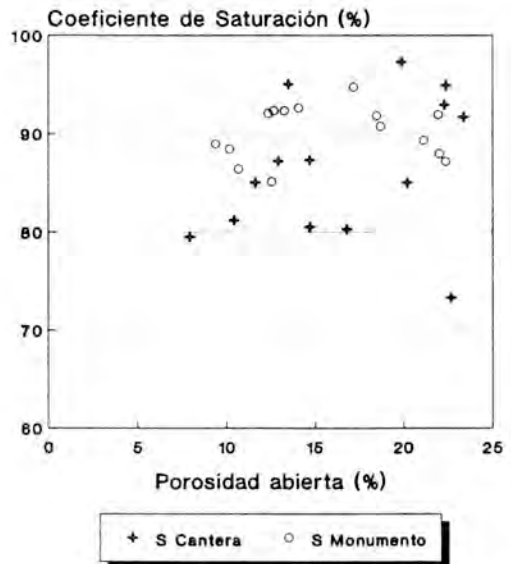


Figura 4: Coeficiente de saturación de las muestras de cantera y monumento.

en su coeficiente de saturación. Dichas muestras presentarían un bajo coeficiente si el tamaño de los poros es tan grande que no retiene el agua, y un coeficiente elevado si el tamaño y forma de los poros es pequeño y cilíndrico, lo que favorece la retención del agua, todo ello para un mismo volumen poroso.

#### *Absorción de agua por capilaridad*

La roca de cantera (Fig. 5) muestra una mayor velocidad de absorción de agua por capilaridad que la de los sillares lo que supone que el volumen capilar que presenta, con respecto al volumen poroso total, es mayor que en el caso de la roca de monumento.

En general se puede afirmar que la velocidad de ascensión de agua por capilaridad es tanto más lenta cuanto mayor es el grado de deterioro de la roca que se manifiesta en un incremento del diámetro de los poros con la consiguiente disminución de la cantidad de capilares. Así, las muestras procedentes de la cantera de El Juncal, tienen una mayor capacidad de succión que las procedentes de otras canteras y de los sillares de roca de monumento, por mantener intacta la estructura inicial de la cementación opalina.

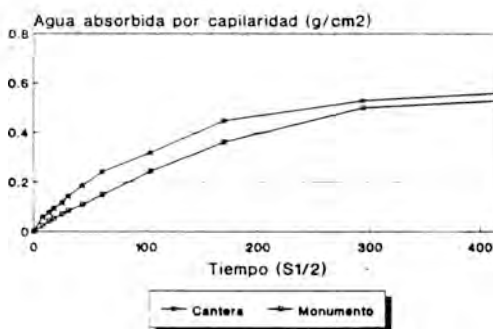


Figura 5: Curva media de absorción de agua por capilaridad de la roca de cantera y monumento.

#### *Absorción de agua por inmersión total*

La velocidad de absorción de agua por inmersión total es elevada, ya que a las 48h se ha conseguido prácticamente la saturación tanto en la roca de cantera como en la de monumento (Fig. 6). La saturación es más lenta en la roca de cantera y también menor la cantidad de agua que se aloja en el sistema poroso.

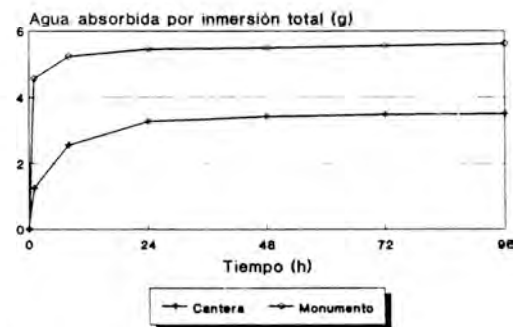


Figura 6: Curva media de absorción de agua por inmersión total de la roca de cantera y monumento.

Al finalizar el ensayo la **capacidad de imbibición** (Tabla 2), es del orden de un 2,5% superior en la roca de monumento, lo que nos permite suponer que:

- el diámetro de los poros es más grande en la roca de monumento dando lugar a una mayor velocidad de absorción de agua y a una más rápida saturación.
- el volumen poroso total de la roca de monumento supera al de la de cantera, ya que permite la admisión de más cantidad de agua en su interior.

#### *Desorción libre de agua*

La velocidad de desorción libre de agua a presión atmosférica es bastante más lenta que la de absorción, no llegándose a perder en ningún caso toda la cantidad de agua absorbida, sobre todo en la roca de cantera (Fig. 7) que es capaz de desorber solo un 30% del agua absorbida, reteniendo el resto, lo que nos indica que:

- se produce un cierto retardo en el desprendimiento del agua, debido a la formación de enlaces débiles entre la molécula polar del agua con la superficie libre del cemento opalino (García Hernández, 1981). Esta **retención de agua** (Tabla 2) es mucho menor en la roca de monumento (desorbe un 88% del agua absorbida) debido al mayor diámetro de sus poros, lo que supone una menor superficie de contacto con el cemento opalino.

- el volumen poroso capilar de la roca retiene indefinidamente cierta cantidad de agua, de tal modo que la figura 7 pone de manifiesto que dicho volumen es bastante superior en la roca de cantera, permitiendo la desorción de una pequeña parte del agua absorbida. La roca de cantera retiene en torno a un 70% del agua absorbida, mientras que la de monumento solo un 12%.

#### Permeabilidad al vapor de agua

La cantidad de vapor de agua que es capaz de atravesar la probeta, de un espesor de 1,5cm, por metro cuadrado y día, es mayor en la roca de monumento que en la de cantera (Fig.8). Esta diferencia ( $44.4\text{g}\cdot\text{cm}^2\cdot 24\text{h}$ ) se debe a que a lo largo del proceso de alteración se produce un aumento del diámetro y de la intercomunicación de los poros permitiendo una mayor transmisividad de agua en la roca de monumento.

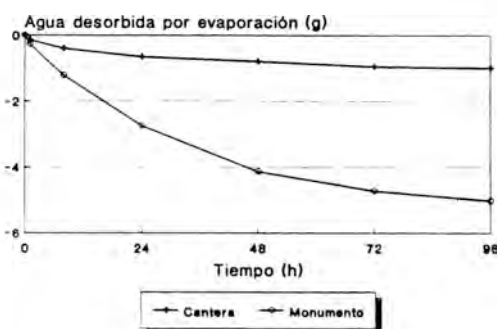


Figura 7: Curva media de desorción libre de agua a presión atmosférica de la roca de cantera y monumento.

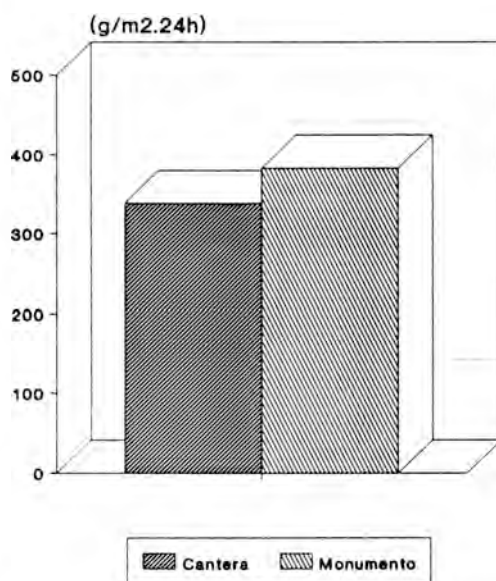


Figura 8: Permeabilidad al vapor de agua de la roca de cantera y monumento.

#### Conclusiones

El estudio comparativo de las **propiedades de estructura** demuestra que la alteración que se produce en las muestras de roca procedentes de las canteras abandonadas desde antiguo se puede comparar a la que tiene lugar en el interior de los sillares del monumento, de donde se han extraído las probetas para los ensayos.

Este hecho permite suponer que los mecanismos físicos de degradación se deben fundamentalmente a la acción de los agentes climáticos propios de la ciudad de Zamora y sus alrededores. Estos actúan sobre el agua embebida en el sistema poroso de la roca originando en ella cambios de fase y dilataciones térmicas que dan lugar a tensiones que producen roturas en las estructuras opalinas que cementan la roca, y que se manifiestan en un aumento del diámetro de los poros y de la intercomunicación entre éstos. Los procesos mencionados llevan, a su vez, a la conexión de huecos que habían quedado aisla-

dos durante la génesis del cemento opalino que engloba los clastos detríticos de la roca, aumentando el volumen total de poros de la roca y permitiendo así el acceso de mayor cantidad de agua a él.

El envejecimiento artificial acelerado de la roca de cantera permitió constatar estos mismos resultados, aunque con menor desarrollo. Además, el estudio por SEM de los poros de la roca manifestó que se produce la rotura de las estructuras opalinas que tabican los huecos (Añorbe et al., 1992b y c).

Las **propiedades hídricas** ratifican estos resultados, mostrando todas ellas que debido a la exposición de la roca a la agresión de los factores medioambientales se produce un aumento progresivo del volumen poroso total. También, y debido a los mismos mecanismos, tiene lugar una disminución de la porosidad de menor diámetro de la roca sana, como demuestra la disminución de su capacidad de absorber agua por capilaridad y su capacidad de retención de agua en el proceso de desorción después de la saturación.

La roca procedente de la cantera de El Juncal muestra la cohesión que presumiblemente tendría la roca en el momento de la extracción. Esta compacidad se perdería con el tiempo debido a los procesos anteriormente mencionados.

Como resumen se puede concluir, que la degradación de la roca en el interior de los sillares de los monumentos se debe fundamentalmente a procesos físicos debidos a la dinámica del agua sometida al clima continental extremo de la ciudad de Zamora, que se caracteriza por cambios bruscos de temperatura, así como por la presencia de agua en el sistema poroso de la roca durante largos períodos de tiempo cada año, debido a las precipitaciones de lluvia, nieve, o granizo, y a la abundancia de nieblas en la ciudad condicionadas por su proximidad al río Duero.

## Referencias

- Añorbe, M., Díez Torres, J.A., Suárez, M., Navarrete, J. & Martín Pozas, J.M. (1991): Caracterización petrográfica y mineralógica de la roca monumental de la ciudad de Zamora. *Bol. Soc. Esp. Min.* **14-1**, 27-28.
- Añorbe, M., Díez Torres, J.A., Suárez, M., Navarrete, J. & Martín Pozas, J.M. (1992a): Caracterización de la piedra monumental de la ciudad de Zamora (España). *Bol. Soc. Esp. Min.* **15**, 19-29.
- Añorbe, M., Sáinz de Cueto, F.J. & Martín Pozas, J.M. (1992b): Study of the porosity system of the monumental stone in Zamora (Spain). *Proceedings 7th Inter. Cong. Deter. Conser. Stone*, **2**, 811-817.
- Añorbe, M., Díez Torres, J.A., Suárez, M. & Martín Pozas, J.M. (1992c): Alteración experimental de la roca monumental de la ciudad de Zamora. *Ingeniería Civil*, **85**, 53-61.
- García Hernández, J.E. (1981): *Interprétation cinétique de la géochimie d'altération de la silice á basse temperature (25°C)*. Ed: Institut National de la Recherche Agronomique, Versailles, 213p.
- Normal 7/81: Assorbimento d'acqua per immersione totale - Capacita' di imbibizione. CNR-ICR, Italia.
- Normal 11/85: Assorbimento d'acqua per capillarita' - Coefficiente di assorbimento capillare. CNR-ICR, Italia.
- Normal 21/85: Permeabilitá al vapor d'acqua. CNR-ICR, Italia.
- Rilem (1980): *Materiaux et Constructions*, **13(75)**, 175-253.

Septiembre 1993; Mayo 1994



## Estudio de patologías del hormigón mediante técnicas microscópicas con acetato de uranilo.

I. FONTAO <sup>(1)</sup>; A. LEIRO <sup>(1)</sup>; B. MATEO <sup>(1)</sup>; N. PRENDES <sup>(1)</sup>.

(1) Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX-MOPTMA), Alfonso XII nº 3, 28014 Madrid.

**Abstract:** The AAR products are present as silica gel with adsorbed sodium, potassium and calcium ions. The uranyl ions can replace, by ionic exchange, the sodium, potassium and calcium ions on silica gel, and under ultraviolet light by fluorescence of uranyl ions identify the areas where silica gel is present.

This work is completed with the analysis of diferents samples by other techniques as: Petrographic Analysis, Electronic Microscopy.

We will compare the results with the fluorescence test. The staining technique appears to uniquely identify the products of AAR.

**Keywords:** alcali-silica; concrete; uranyl ion; M.E.B.

**Resumen:** En el hormigón los productos de la Reacción Alcali-Silice se presentan en forma de gel de sílice con adsorción de iones sodio, potasio y calcio. El ión uranilo puede reemplazar dichos iones, mediante un intercambio iónico, dando bajo una luz ultravioleta fluorescencia típica de los iones uranilo que permite identificar la existencia de la reacción álcali-silice.

Este trabajo se ha realizado mediante el estudio de distintas muestras por otras técnicas como son: Análisis Petrográfico, Microscopía Electrónica de barrido.

Se compararan los resultados obtenidos mediante el empleo de las técnicas antes mencionadas con los obtenidos por el test de fluorescencia.

**Palabras clave:** alcali-silice, ión uranilo

### Introducción

El hormigón es un material complejo, constituido, principalmente, por áridos y una pasta de cemento que actúa de ligante, proporcionándole unas determinadas características, tanto mecánicas como químicas.

La evidencia de la variación de las propiedades químicas y mecánicas del mismo da lugar, en su seno, a importantes modificaciones que, en algunos casos, son evidenciables por los desperfectos que aparecen, tanto a largo como a medio plazo (fisuraciones, costrificaciones,

descamaciones, exudaciones, etc...).

En muchos de los casos se ha establecido que son los áridos los causantes de la mayoría de los problemas en la durabilidad del material.

El acetato de uranilo supone, desde este punto de vista, un importante avance en la determinación e identificación de las zonas en las que se ha producido alteración, debido a su capacidad de intercambio iónico, por una parte, y a la posibilidad de detectar fácilmente los nuevos productos formados, debido a su carácter fluorescente, por otra.

### Reacción álcali-sílice

Esta reacción tiene lugar entre los iones alcalinos procedentes de los óxidos de sodio y potasio ( $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ), la cal liberada por el cemento y los áridos reactivos que pueda contener el hormigón. El producto de esta reacción es la formación de un gel de álcali-sílice que absorbe agua, hinchándose y originando presiones expansivas que pueden generar grietas con el tiempo.

Los primeros síntomas de esta reacción pueden mostrarse incluso años después de haberse iniciado, apareciendo grietas en los contornos de los áridos y grietas capilares en sus cercanías.

El mecanismo de la reacción presenta los siguientes pasos:

1. Aumento de álcalis en el agua de amasado durante la fabricación del hormigón.

2. Aumento de la concentración de álcalis durante el proceso de fraguado.

3. Ataque, por parte de la solución alcalina, a los áridos reactivos, formándose un gel de cal-álcali-sílice en la superficie de los áridos (éste no es expansivo). Actúa como membrana para la separación de la solución caustica del ácido silíceo con el que puede reaccionar y absorber iones de calcio y sodio.

4. Pueden ocurrir dos cosas:

4.1. Reacción dominada por la cal: se sigue formando el gel de cal-álcali-sílice.

4.2. Reacción dominada por los alcalinos: se forma un gel alcalino de sílice, que sí es expansivo.

5. Si se forma el gel de sílice (4.2): absorción de agua por parte de dicho gel, de la pasta endurecida, lo que provoca tensiones internas que dilatan el hormigón, originándose microgrietas que por la continua absorción de agua van aumentando de tamaño.

6. El gel se introduce en la grieta, apareciendo al final como una exudación blanca que se seca.

### Fundamentos.

El gel de sílice es un ión intercambiador en

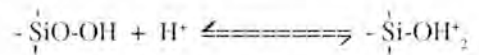
medio ácido y básico. Para cationes monovalentes, en medio ácido, la reacción puede sintetizarse como sigue:



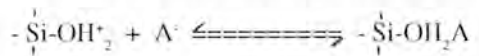
La cantidad de metal absorbido depende del pH de la solución.

Por otra parte, los hidróxidos pueden presentar estructuras en forma de redes en las que hay puentes de oxígeno entre los átomos del metal. Estos compuestos presentan propiedades de intercambio iónico y, dependiendo del pH, pueden actuar como aniones o cationes intercambiadores.

En solución ácida el grupo hidroxilo ( $\text{HO}^-$ ), capta un protón ( $\text{H}^+$ ) del medio formándose un catión según el siguiente mecanismo (Ahrland et al., 1960):



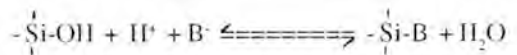
Este catión puede reaccionar con un anión:



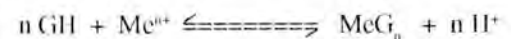
para posteriormente dar el intercambio iónico con otro anión distinto:



El intercambio iónico también puede tener lugar directamente, por la sustitución directa de los iones hidroxilo:



Este gel de sílice funciona como un ión ácido débilmente intercambiador, y la reacción que tiene lugar se puede describir como:



donde:

G = estructura no reactiva del gel.

H = estructura reactiva del gel.

Me = metal.

Por otra parte, la posición de dicho equilibrio depende de la basicidad de la estructura del gel, y de la afinidad por el ión metálico.

Con respecto al árido, la sílice de las rocas y minerales susceptibles de este tipo de reacción, interacciona con el hidróxido sódico, produciendo, en primer lugar, una reacción ácido-base entre los grupos silanol Si-OH y los iones OH<sup>-</sup>, de la solución alcalina, después de la neutralización por un ión Na<sup>+</sup> de la carga negativa formada (Dent Glasser y Kataoka, 1981).

Posteriormente reaccionan los puentes siloxanos por iones OH<sup>-</sup>, desmoronando la estructura y pasando la sílice a SiO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Esto produce la formación de un gel de silicato sódico, de carácter fuertemente expansivo. Dicho gel puede originar por intercambio iónico con iones uranilo UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> un nuevo producto, un silicato que contiene iones uranilo.

Por consiguiente, de lo anterior se puede deducir que la formación de este tipo de gel dependerá de la proporción de sílice reactiva, así como de los álcalis disponibles (Lesage y Sierra, 1977). A su vez, esto apoyaría la idea de que la presencia de cuarzós con extinción ondulante es un criterio para pensar en la posibilidad de una reacción de este tipo.

### Experimentación.

Basados en los criterios teóricos, anteriormente esbozados, se ha preparado una solución de ácido acético, en la que se ha disuelto una sal de acetato de uranilo, y en la que, posteriormente, se sumerge el hormigón con este tipo de problemática. Al cabo de diez minutos, se extrae la muestra de la solución, eliminando, con agua bidestilada, los restos de la solución que no ha sido absorbida por la muestra, secándose posteriormente.

A continuación se expone aquella bajo la acción de la luz ultravioleta y, en caso de que la muestra presente reacción álcali-sílice se observará una clara fluorescencia amarillo-verdosa alrededor de las zonas donde se produjo el

intercambio iónico con el gel de sílice. Hay que indicar, por otra parte, que el acetato de uranilo no es fluorescente bajo la acción de la luz ultravioleta, aunque la sal pura da un color verde oscuro, pudiendo distinguir el producto generado por el intercambio iónico del gel de sílice-acetato de uranilo, de la solución pura.

### Metodología

Para dar validez a dicho método se están realizando estudios sobre una serie de hormigones fabricados con áridos de naturaleza silícea, que por los métodos clásicos (químicos y mineralógicos), tienen una patología claramente definida.

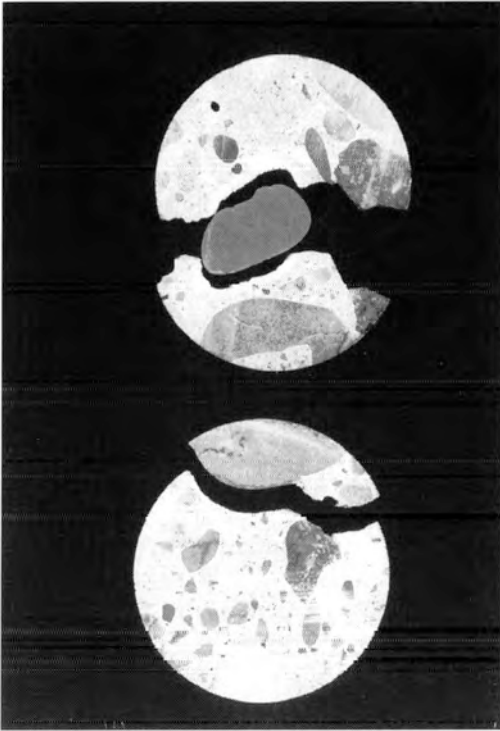
La metodología ha sido la siguiente:

- \* análisis morfológico de los testigos
- \* análisis petrográfico de las muestras
- \* análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B)
- \* definición de las patologías
- \* aplicación del método del acetato de uranilo
- \* discriminación, por técnicas digitales de la imagen, de dichos productos.
- \* conclusiones.

A continuación se expone el procedimiento de estudio seguido para las diversas muestras y los resultados obtenidos.

### Análisis morfológico

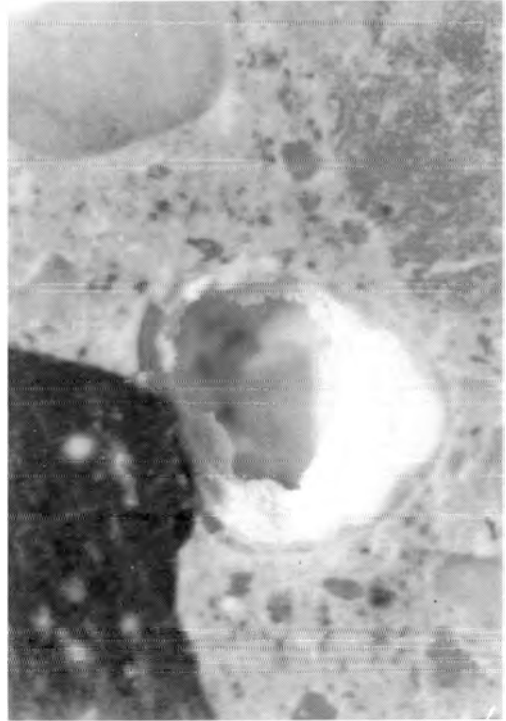
El hormigón presentaba una importante fragilidad, estando constituido por áridos de naturaleza silícea, en un 65% (arenisca); y calcáreos, 35% (calizas); y en los que se ha evidenciado una importante falta de adherencia árido-pasta, lo que provocaba que aquellos «saltasen», favorecidos por las fracturas de carácter intergranular, teniendo, por tanto, una débil cohesión (fotografía 1); el hecho de que los áridos sean rodados hace que la rugosidad de aquellos sea menor, lo que favorecerá, en este caso, la falta de adherencia. De este primer análisis parecen deducirse problemas en la adherencia árido-pasta.



Fotografía 1: Tipo de fisuración, intergranular, producido en el hormigón por falta de adherencia pasta-árido.

### Análisis petrográfico

Los áridos empleados son de naturaleza silíceo y rodados en los que existe una significativa porosidad (>13%); se constata la presencia de macroporos en el hormigón, rellenos de un depósito blanquecino que en la mayoría de los casos lo ocluyen, tal y como se aprecia en la fotografía 2. Hemos visto que en el contacto depósito blanquecino - pared de los poros, existe un gel transparente, probablemente de la misma naturaleza y características que el depósito. El contacto árido-pasta, en general, es regular, aunque, en algunos casos, por problemas de reactividad, la porosidad y alterabilidad en las zonas de contacto, es mucho mayor, provocando debilidades estructurales en el árido. De este



Fotografía 2: Depósitos blanquecinos, en los poros del hormigón, generados por reacciones en su seno.

estudio deducimos que sí se han producido procesos de exudación e intercambios catiónicos de cierta consideración.

### Estudio por Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B.-E.D.X.)

Se han estudiado los depósitos blanquecinos, por una parte, y las zonas del hormigón afectadas, por otra. El análisis de las primeras nos evidencia su naturaleza silíceo, de carácter calcoalcalino, de acuerdo con los datos proporcionados por la sonda (E.D.X.), con disposición estructural en forma de acordeón, tal y como se ve en la fotografía 3, lo que nos sugiere la posibilidad de aumentar su volumen en presencia de agua.

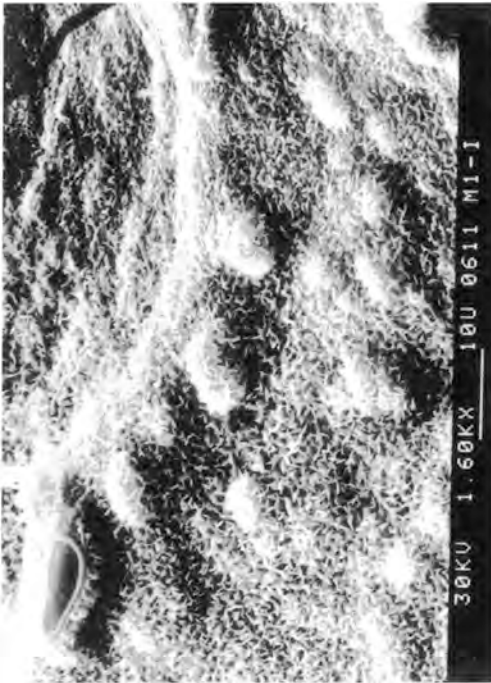


Fotografía 3: Cristales de silicato calcoalcalino, con su estructura en acordeón.

Estos geles, además, aparecen en otras zonas del hormigón, tapizando las superficies de las muestras, sobre todo en microfisuras, en las que se ha detectado, tal y como se ve en la fotografía 4, que es un aspecto general del hormigón, zonas de nucleación a partir de las cuales se regeneran estos cristales. En la parte superior izquierda de la misma fotografía observamos la formación de halos de reacción lo que, lógicamente, va a disminuir la adherencia, debido a que son geles de naturaleza expansiva, creando, obviamente, tensiones en la interfase. Es importante señalar a este respecto que la presencia de estos geles es un indicador de las secuencias en los procesos disruptivos, ya que aquellas microgrietas o microfisuras que no presenten este tipo de geles, como es el caso de la fisura que atraviesa la parte superior derecha, lógicamente, son de formación posterior.

Se ha detectado, asimismo, un importante desmoronamiento estructural en otras zonas del hormigón, generado por procesos de migración catiónica, con importantes cuarteamientos estructurales que son producidos por el carácter expansivo del gel, y que se ven favorecidos por las zonas de debilidad ya existentes (microfisuras y microgrietas) constituyendo, lógicamente, las vías de lixiviación catiónica de algunos constituyentes ( $K^+$ ,  $Na^+$  y  $Ca^{2+}$ , principalmente), tal y

Elemen. & línea	Relación intensidad	% en peso	Precis. 3 sigma	Fòrm. Óxido	% en Óxido	Nº de Cationes en For.
Na KA	0.0115	* 3.68	1.70	$Na_2O$	4.96	0.5682
Si KA	0.1788	27.04	1.67	$SiO_2$	57.85	3.4213
K KA	0.1163	15.65	1.32	$K_2O$	18.85	1.4222
Ca KA	0.0840	13.11	1.32	$CaO$	18.34	1.1622
O *		40.52				
TOTAL					100.0	6.5739
Número de cationes calculado en base a 9 átomos de oxígeno						
* determinado por estequiometría Factor de normalización 0.527						



Fotografía 4: Cristales de silicatos calcoalcalinos con zonas de nucleación y halos alrededor de los aridos.



Fotografía 5: Degradación, por cuar-teamiento y alteración, en algunas zonas del hormigón.

como se aprecia en la fotografía 5. Este proceso se produce, secuencialmente, en una primera fase con la aparición de este gel sobre el hormigón que, a medida que se va desarrollando, incorpora determinados cationes a su estructura, debilitando aquel (fotografía 6).

Se ha visto en todos los análisis realizados en el hormigón, con el E.D.X., que los cationes anteriormente citados son los más móviles, y proceden, en su mayoría, de los áridos silíceos. Esta capacidad de migración catiónica está favorecida, por su fuerza iónica: produciéndose, por tanto, este tipo de sustitución en base a mantener la estructura reticular estable. La presencia de este tipo de geles confirma, inequívocamente, un proceso de reacción álcali-árido en el hormigón, causado, probablemente,

por problemas de estabilidad en los áridos. Esto debe comprobarse, por tanto, con el test del acetato de uranilo y el procesador digital de imágenes.

Todos estos procesos de movilidad catiónica puede llevar a la liberación de cal libre que hacen cambiar las condiciones de pH, provocando la disolución de aquella y su posterior redeposición, lo que, a su vez, origina, al aumentar la porosidad del hormigón, zonas de penetración del agua, con la consiguiente captación de aquella por los geles, que los hace expansivos y reactiva el proceso.

Una vez que el sistema se estabiliza, se redeposita el  $\text{Ca(OH)}_2$  en forma de plaquetas de portlandita, hexagonales, tal y como se ve en la fotografía 7, en zonas porosas generalmente,

que a estas edades no deberían aparecer en el hormigón.

De este estudio podemos deducir la presencia de un gel de naturaleza calcoalcalina, con una gran susceptibilidad de aumentar su volumen, y provocar presiones disruptivas que aceleren la degradación del hormigón, así como la presencia de reacciones secundarias y portlanditas bien desarrolladas.

### Patología

A la vista de los anteriores apartados, podemos asegurar que estamos ante un claro proceso de reacción álcali-árido, con la presencia de hidrogranates (aluminio-silicato de calcio hidratado), silicatos cálcicos y álcalis libres. La

presencia, además, de estos productos de neoformación alrededor de los áridos disminuye la adherencia pasta-árido (tal y como se observó en la fotografía 1).

### Aplicación del método del acetato de uranilo

Los geles anteriormente detectados tienen una importante capacidad osmótica, en presencia de agua, lo que hace aumentar su volumen, provocando presiones disruptivas en el seno del mismo, sobre todo si estos geles tienen una naturaleza silicocalcoalcalina. Este gel, por tanto, es un intercambiador en medio ácido y básico, por lo que puede integrar, en su red cristalina, iones que pueden ser del tipo  $UO_2^{2+}$ , lo que hace que pueda seguirse, fácilmente,



Fotografía 6: Aspecto incipiente del proceso, donde se aprecia el principio del cuarteamiento del gel reactivo.



Fotografía 7: Aspecto de los cristales hexagonales de portlandita  $Ca(OH)_2$ .



Fotografía 8: Zonas verdosas, detectadas por el trazador de uralino, donde existen procesos reactivos.

debido a su reactividad, por luz ultravioleta. Hemos de reseñar que el acetato de uranilo (disolución a la que se somete el hormigón) no es fluorescente, por lo que no existen problemas en la discriminación de este ión integrado en la red y la sal pura, que puede quedar en la muestra.

De lo anterior podemos decir que el método va a evidenciar aquellas reacciones entre los áridos y el hormigón en las que existen intercambios iónicos, de aquellos otros productos que, si bien producen disrupciones por cambios de volumen, no son producto de intercambios catiónicos (como es el caso de las ettringitas).

De acuerdo con todo lo anteriormente expuesto y a la vista de los anteriores capítulos, el test da positivo, tal y como se ve en las fotografías siguientes, donde (fotografía 8) el color verdoso, alrededor de los áridos, marca las



Fotografía 9: Detección, por el trazador, de las zonas de contacto árido-pasta, lo que manifiesta su falta de adherencia.

zonas reactivas. Asimismo, en la fotografía 9 se puede ver, que se registran zonas marcadas con el trazador en los huecos de algunos áridos, evidencia de la falta de adherencia pasta-árido.

### Conclusiones

Existen evidencias de una reacción álcali-árido en el seno del hormigón, confirmadas por los estudios de microscopía electrónica, la presencia de geles, detectados por microscopía óptica, y la capacidad de cambio catiónica que es capaz de asimilar iones de  $UO_2^{2+}$ , en su red.

El acetato de uranilo permite desechar un ataque por sulfatos (problema de la ettringita) ya que si bien los efectos son los mismos (procesos disruptivos), aquella siempre da resultado negativo en el test del trazador de uranilo.

La falta de adherencia entre el árido y la



pasta está favorecida por las presiones que ejerce el cambio de volumen de este tipo de geles en la zona de la interfase, favoreciendo la descohesión del material.

Confirmación de la utilidad y rapidez en la determinación de la reacción alcali-sílice mediante el intercambio iónico entre los iones alcalinos de los geles formados y los iones uranilo.

### Referencias

- Ahrland, S., Grenthe, I. & Norén, B. (1960): The ion exchange properties of silica gel. *Acta Chemica Scandinavica*. **14**, 1059-1076.
- Dent Glasser, L.S. y Kataoka, N. (1981). The chemistry of alkali-aggregate reaction. Paper S 252/23 5th Int. Conf. on Alkali-Aggregate Reaction in concrete.
- Fontao, I., Prendes et. al. (1992). Nuevo método para la determinación de los productos de la reacción álcali-sílice en hormigones. *B.S.E. de Min.* **15-1**, pp. 78-82.
- Gaspar-Tebar, D. (1991). Durabilidad del hormigón. *Mat. & Constr.* **41**. nº 221.
- Hobbs, D.W (1988). Alkali-silica reaction in concrete. Th. Telford London, pp.183.
- Kumar, C.; Natesaiyer et al. (1989). Further study of an in-situ identification method for Alkali-silica reaction products in concrete. *Cem. and conc. res.* **19**, 770-778.
- Larive, C. (1992). Les réactions de dégradations internes du béton. Etudes et Recherches des Lab. Ponts et Chaussées. Série ouvrages d'art 016. 67.
- Lesage & Sierra. Reactions between alkalis and aggregates in hydraulic concretes. Bull. Liaison Lab. Ponts et Chaussées, **90**.
- Puertas, F. Palomo et al (1991). Microestructuras interfaciales en el hormigón. *Mat. y Const.* **41** nº 221.
- Somerville, G. et al. (1992). Engineering aspects of Alkali-silica reaction.

Septiembre 1993; Mayo 1994.



## Metodología para valorar la eficacia de los tratamientos de conservación de la piedra. Aplicación a la caliza de la torre de la Catedral de Málaga.

Emilio GALAN, M<sup>a</sup> Isabel CARRETERO

Dpto. Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. C/ Prof. García González, s/n. 41071 Sevilla.

**Abstract:** A methodology for assessment the efficacy of stone conservation treatments is proposed in this paper, which is based on the variation of some stone physical properties when it is treated with conservation products and undergoes accelerated ageing tests. This methodology is applied to a limestone used for the Tower of Málaga Cathedral, and a consolidant (ethylsilicate), a protective (polysiloxane) and a mixed, consolidant and protective (acrylsiliconic resin) product. The best results were obtained with the water repellent product because stone improves its physical properties and the resistance against wetting-drying and salt crystallisation cycles. The mixed treatment is only relatively effective in environmental conditions similar to those of the Cathedral. Finally the consolidant product proved to be inefficient in the above cited conditions, thus this treatment must be prevented for this monument.

**Key words:** Treatment efficacy, methodology, limestone, Cathedral, Málaga, Spain.

**Resumen:** Se propone una metodología de trabajo para valorar la eficacia de tratamientos de conservación de la piedra, basada en las variaciones de algunas de sus propiedades físicas cuando se trata con productos de conservación y se somete a diferentes ensayos de alteración acelerada. Esta metodología se aplica a la caliza de la Torre de la Catedral de Málaga, empleando un consolidante (silicato de etilo), un hidrófugo (silicona) y un producto protector mixto, consolidante e hidrófugo (resina acrílsilicónica). En este caso se obtuvieron los mejores resultados con el hidrófugo porque mejora sus propiedades físicas y la protege de la acción de los cambios de humedad-temperatura y cristalización de sales. El tratamiento de consolidante más hidrófugo es relativamente eficaz en condiciones ambientales simuladas semejantes a las del monumento. Finalmente la aplicación sólo del consolidante no es eficaz cuando la piedra se somete a ensayos de alteración acelerada, por lo que no debe emplearse para la caliza estudiada.

**Palabras clave:** Eficacia de tratamientos, metodología, caliza, Catedral, Málaga.

### Introducción

Los tratamientos de conservación tienen como finalidad devolver a la piedra sus características originales (modificadas por los procesos de alteración) y protegerla de la degradación ambiental (Lazzarini & Laurenzi Tabasso, 1986; Sattler & Snehlage, 1990; Wheeler et al.,

1992). Sin embargo, la aplicación de un tratamiento provoca a veces daños irreparables en la piedra que se intenta proteger (Borrelli et al., 1988; Roselli & Rosati, 1992), por lo que es necesario la valoración previa de la eficacia de dicho tratamiento en relación con la piedra en estudio y en las condiciones en que se encuentra el monumento. También es conveniente com-

probar la continuidad de la eficacia del tratamiento en el edificio mediante técnicas no destructivas, porque los tratamientos tienen una duración limitada, y llegará el momento en que el producto aplicado no sea eficaz al transformarse, degradarse o destruirse.

En este trabajo se propone una metodología para valorar la eficacia de los tratamientos de conservación, y se aplica a la caliza de la Torre de la Catedral de Málaga con tres tratamientos: un consolidante, un protector y un producto mixto consolidante y protector.

### Metodología para la valoración de la eficacia de los tratamientos

En general, la valoración de la eficacia de tratamientos de conservación se puede realizar estudiando las variaciones de las propiedades físicas de la piedra (porosidad, resistencia a la compresión, efecto hidrorrepelente, cambio cromático, etc.) después de la aplicación de los tratamientos (Laurenzi Tabasso et al., 1992).

El procedimiento propuesto consiste fundamentalmente en probar en el laboratorio diferentes productos con piedras de canteras de las que procede la piedra del edificio, realizando un estudio de las variaciones producidas por los productos en las propiedades de la roca, y sometiendo la piedra tratada y sin tratar a ensayos de alteración acelerada, elegidos teniendo en cuenta las condiciones ambientales del edificio y los productos de alteración. Posteriormente, una vez escogido el conservante más idóneo y aplicado en el edificio, debe seguirse su eficacia en el tiempo mediante técnicas no destructivas para controlar la permanencia de las propiedades aportadas por el tratamiento.

El estudio en el laboratorio consta de dos fases: 1) determinación de las variaciones producidas en las propiedades de las piedras después de la aplicación de los productos, y 2) determinación de la durabilidad de los tratamientos ante ensayos de alteración en condiciones próximas a las ambientales.

En la fase 1 se estudian las variaciones

producidas por los tratamientos en las propiedades físicas de la piedra y se valoran las mejoras introducidas en la calidad técnica de la piedra. Los parámetros que se pueden controlar durante esta fase son:

- ganancia de peso en la piedra después de la polimerización o reacción del producto.
- profundidad alcanzada por el tratamiento.
- cambios de color y reflectancia.
- observación de la película de tratamiento al microscopio electrónico de barrido.
- variaciones producidas en las propiedades físicas (velocidad de transmisión de ultrasonidos, porosidad y porometría, densidad real y aparente, capacidad de absorción de agua, resistencia mecánica, etc.).

Los resultados de la fase 2 aportan una idea de la durabilidad del sistema piedra-tratamiento en las condiciones de alterabilidad del edificio.

La valoración de la eficacia de un tratamiento frente a ensayos de alteración acelerada debe constar de las siguientes determinaciones:

- a) durante el ensayo:
  - .variación del peso de las probetas.
  - .observación macroscópica de la alteración.
- b) después del ensayo:
  - .variación del color.
  - .observación de la película de tratamiento al microscopio electrónico de barrido.
  - .variaciones de las propiedades físicas y comportamiento hídrico.

En función de los resultados obtenidos anteriormente se elegirá el tratamiento más adecuado para un determinado litotipo y monumento (Fig.1).

Una vez aplicado el tratamiento al edificio, se debe hacer un seguimiento de su eficacia con el tiempo, mediante técnicas no destructivas. Los parámetros que pueden controlarse son: velocidad de transmisión de ultrasonidos, absorción de agua mediante el método del tubo de Karsten, resistencia mecánica con el esclerómetro de rebote Schmidt, humedad por infrarrojos, cambios de color, etc. Cuando se observen variaciones significativas en algunas de las propiedades estudiadas en la piedra trata-



Fig. 1. Esquema metodológico de la valoración de la eficacia de tratamientos de conservación.

da, se sabrá que el producto está perdiendo su eficacia y dejando de actuar como conservante de la piedra, por lo que habrá que actuar en consecuencia.

### Aplicación de la metodología propuesta a la caliza de la Torre de la Catedral de Málaga

En la Torre de la Catedral de Málaga existen fundamentalmente dos tipos de calizas, que se diferencian por su composición mineralógica y propiedades físicas. Una de las calizas, la más ampliamente representada en la Torre, proviene de las canteras de Almayate (Carretero, 1993), situadas a unos 30 Km de la ciudad de Málaga, y es la que se ha estudiado en este trabajo.

### Caracterización de la piedra de cantera

Desde el punto de vista petrográfico, se trata de una caliza bioclástica arenosa, con cemento esparítico de tipo granular y drúscico. La trama posee un 30-40% de bioclastos, con restos de equinodermos y serpulidos, y un 15% de terrígenos. La porosidad es de tipo geoda, canal y móldica. Está constituida por calcita (75%), cuarzo (15%) y filosilicatos (10%). Estos últimos son mayoritariamente illita, existiendo trazas de caolinita, esmectitas, clorita e interstratificados illita-esmectita. Pertenecen a depósitos terciarios post-orogénicos de edad Mioceno-Plioceno, que aparecen discordantes sobre los materiales paleozoicos del Complejo Maláguide.

Los valores medios (6 probetas) de las propiedades físicas más representativas son:

. Velocidad de transmisión de ultrasonidos: 2037 m/s

. Porosidad total por inyección de Hg: 35% Vol

. Tamaño de poros más frecuentes: 0.2-50  $\mu\text{m}$ , máximos: 1 y 20  $\mu\text{m}$ , de acuerdo con las determinaciones realizadas con el porosímetro de Hg

. Densidad: 2.69  $\text{g/cm}^3$

. Densidad aparente: 1.76  $\text{g/cm}^3$

. Coeficiente de capilaridad: 267  $\text{Kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$

. Resistencia mecánica a la compresión uniaxial: 51  $\text{Kg/cm}^2$

### Tratamientos aplicados

Se han elegido para este trabajo tres productos de diferente composición química y propiedades: un consolidante (Tegovakon V, silicato de etilo, densidad 0.95  $\text{g/cm}^3$ ) y un protector (Tegosivin HL100, silicona), ambos de la casa Th. Goldschmidt S.A., y un consolidante + protector (DIAL PMA SIL, resina acrílica, densidad 0.88  $\text{g/cm}^3$ ) suministrado por la empresa Texsa. El producto Tegovin se ha utilizado diluido un 20% en

White Spirit (densidad de la disolución 0.83 g/cm<sup>3</sup>), los otros productos se han usado concentrados como los suministra el fabricante.

Los productos se han aplicado con brocha, sobre probetas prismáticas de 5x5x10 cm, en dos intervenciones separadas 24 horas. Los tratamientos fueron en unos casos por una sólo cara de la probeta, y en otros por todas las caras, dependiendo del tipo de ensayo y medida a los que se destinara dicha probeta. Las piedras tratadas se han dejado a temperatura ambiente dos meses para que los productos polimerizaran, antes de realizar los diferentes ensayos y medidas. Para cada una de las determinaciones de las diferentes propiedades se han empleado tres probetas. Los resultados obtenidos representan el valor medio de dichas medidas.

#### *Variaciones producidas por los tratamientos en la caliza*

La *ganancia de peso* de las probetas tratadas con Tegovakon y Tegosivin es considerable (alrededor del 3% cuando la probeta está tratada por todas las caras, Tabla 1), y bastante menor con el producto DIAL PMA SIL (1.04%, tratada por todas las caras).

La *capacidad de penetración* de los productos se determinó en probetas tratadas por una sola cara, midiendo directamente con una regla la profundidad de penetración inmediatamente después de la aplicación de los productos, y mediante la medida de la velocidad de transmisión de ultrasonidos una vez transcurridos dos meses de la aplicación. Para esto último se empleó un aparato marca Pundit con transductores troncocónicos exponenciales y se realizaron medidas a lo largo del prisma, cada 0.5 cm, comenzando por la parte tratada.

Los productos que más profundidad de penetración alcanzan son Tegosivin y Tegovakon (Tabla 1). Mediante la medida de la velocidad de transmisión de ultrasonidos se observa una variación aproximadamente a 3 cm de la base tratada para DIAL PMA SIL, y a 5 cm para Tegovakon (Fig. 2), lo que indica que los pro-

Tabla 1. Variaciones de las propiedades de la caliza con la aplicación de los tratamientos.

	Piedra original	Tegovakon	Tegosivin	DIAL PMA SIL
ganancia de peso (%) (tratada por una cara)		3.61 (1.40)	2.93 (1.23)	1.04 (0.30)
profundidad (cm)		4.7	6.5	2.7
cambio de color		no	ligero	considerable
aumento/variación de la reflectancia		no	no	si
velocidad de ultrasonidos (m/s)	2037	2225	2085	2274
porosidad (Hg) (% Vol.)	35.0	35.7	31.9	35.0
densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.69	2.59	2.56	2.62
densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1.76	1.67	1.75	1.70
area de poro (BET) (m <sup>2</sup> /g)	2.77	8.65	0.28	0.35
coeficiente de capilaridad (Kg/m <sup>2</sup> .min <sup>0.5</sup> )	267	26	0.5	0.4
resistencia a la compresión (Kg/cm <sup>2</sup> )	51	95	65	88

ductos han penetrado y consolidado a la caliza hasta esa profundidad. Sin embargo, no hubo variaciones a lo largo del perfil en las probetas tratadas con Tegosivin, por lo que se deduce que este producto no produce cambios en la consolidación de la piedra.

Respecto a los *cambios cromáticos* el producto DIAL PMA SIL, provoca una variación de color, aumentando la tonalidad amarilla de la piedra (de 2.5Y8/2 a 2.5Y8/4 en la carta Munsell). Tegosivin sólo produce una ligera variación de dicha tonalidad y el tratamiento con Tegovakon prácticamente no afecta a la piedra. Por otra parte, únicamente en la caliza tratada con DIAL PMA SIL se observa un aumento del *brillo*.

Las piedras tratadas presentan al *microscopio electrónico* un recubrimiento general y un relleño de las paredes de los poros inicialmente existentes.

El tratamiento con Tegosivin forma una película muy uniforme, sin poros ni fisuras aparentes (Fig. 3a). Sin embargo, las piedras tratadas

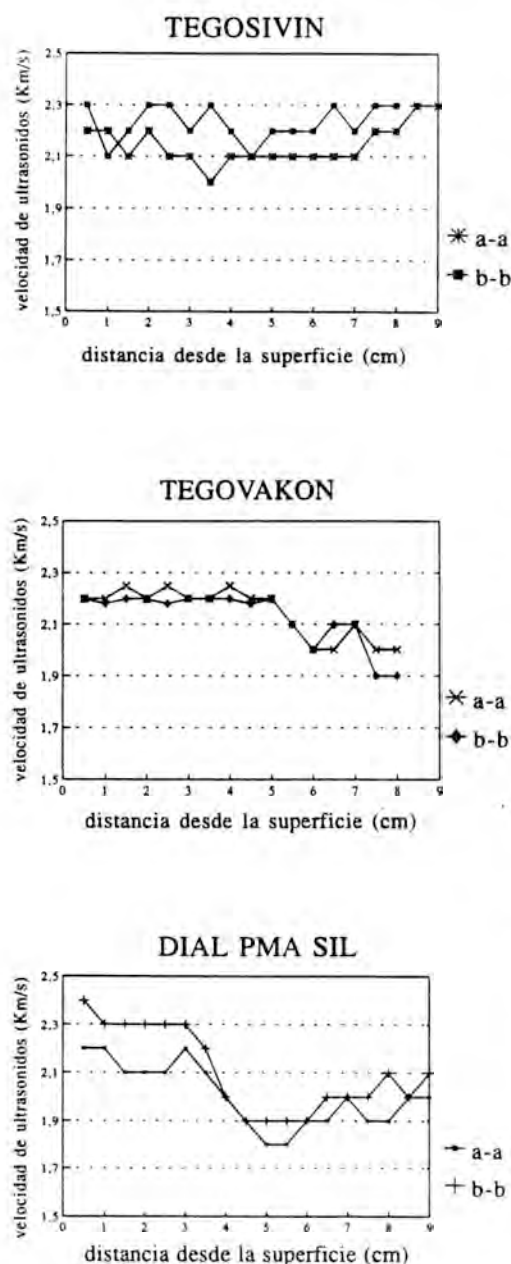


Fig. 2. Velocidad de transmisión de ultrasonidos a lo largo de la dimensión mayor de la probeta de caliza tratada, según dos direcciones perpendiculares, a-a, b-b, comenzando por la base tratada.

con Tegovakon presentan una película de producto con poros y fisuras (Fig. 3b), producidos probablemente por la evaporación del etanol, subproducto en la polimerización. También en la caliza tratada con DIAL PMA SIL se observan zonas donde la película presenta poros (Fig. 3c), a veces de considerable tamaño ( $10-25 \mu\text{m}$  de radio), posiblemente producidos por la evaporación del disolvente.

Respecto a las variaciones producidas en las propiedades físicas, se puede indicar que:

a) Los valores de la velocidad de transmisión de ultrasonidos de la caliza tratada con Tegosivin no se ven afectados por el tratamiento, como ya se observó al determinar la profundidad alcanzada por los diferentes productos con la técnica de ultrasonidos. Sin embargo, los productos Tegovakon y DIAL PMA SIL producen un aumento de aproximadamente 200 m/s (Tabla I).

b) Los tres productos aplicados en la caliza provocan una ligera disminución de la porosidad total por inyección de Hg (Tabla I). Los valores de adsorción de nitrógeno disminuyen con las piedras tratadas con Tegosivin y DIAL PMA SIL, con respecto a las no tratadas. Sin embargo, la aplicación de Tegovakon da lugar a un aumento de la porosidad BET (Tabla I), debido a que se miden en la piedra tratada no sólo los microporos de dicha piedra, sino también los del gel de sílice depositado en ella.

A partir de los histogramas de distribución de radio de poros correspondientes a caliza tratada y sin tratamiento, y del histograma de diferencia de ambos, se deduce que los tres productos provocan una reducción considerable del tamaño de los poros, pero a su vez aparecen nuevos poros en la piedra tratada, que provienen de los aportados por los productos (observados al microscopio electrónico) y de los que parcialmente se han recubierto por los tratamientos. Los radios de estos nuevos poros están comprendidos entre  $20-60 \mu\text{m}$  y alrededor de  $0.002 \mu\text{m}$  para el producto DIAL PMA SIL, entre  $1-30 \mu\text{m}$  e inferiores a  $0.002 \mu\text{m}$  para Tegosivin, y entre  $6-60 \mu\text{m}$  e inferiores a  $0.006 \mu\text{m}$  para Tegovakon.

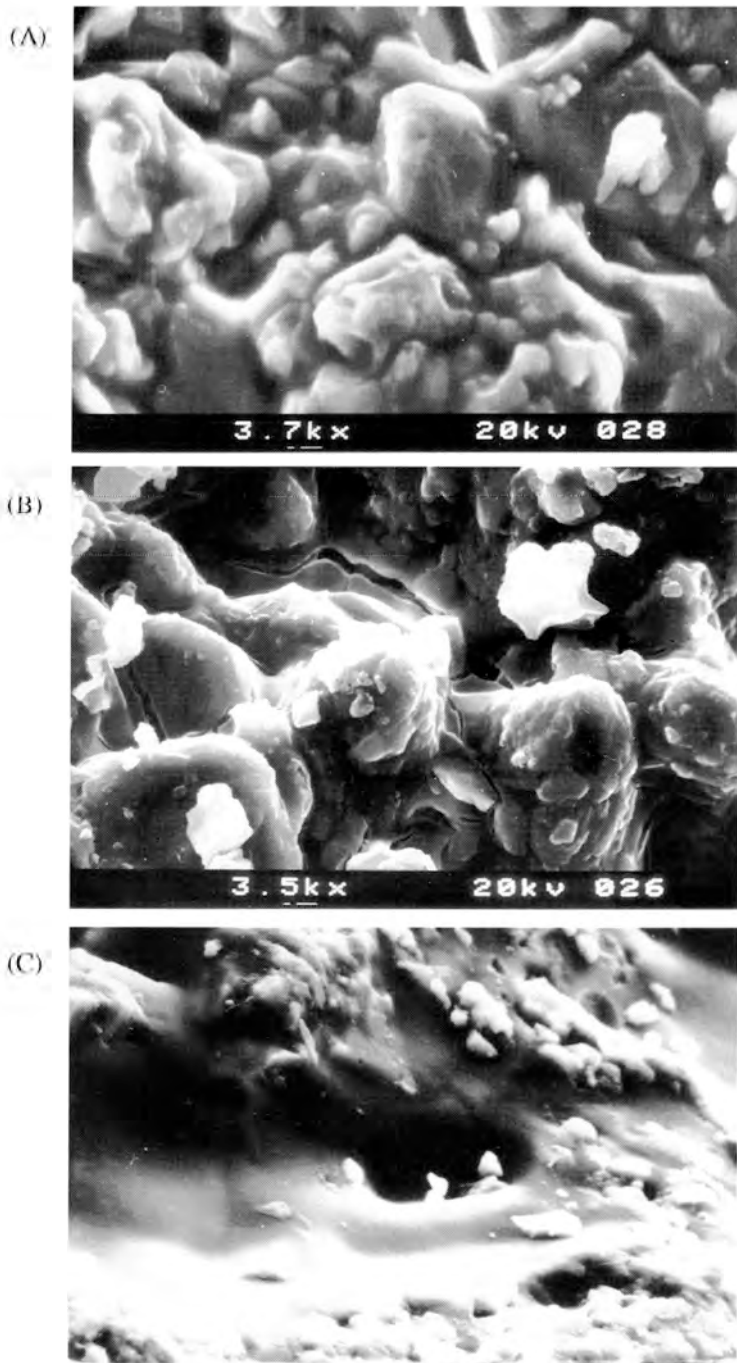


Fig. 3. Microfotografías al microscopio electrónico de barrido de caliza tratada con (a) Tegosivin (x3700), (b) Tegovakon (x3500) y (c) DIAL PMA SIL (x1370).



c) La densidad de la caliza disminuye en las piedras tratadas con respecto a las no tratadas, debido a la presencia de los productos, ya que éstos poseen menor densidad que la piedra (Tabla I).

d) La capacidad de absorción de agua por capilaridad se reduce de una manera espectacular, especialmente con los productos Tegovakón y DIAL PMA SIL, que aportan un elevado poder hidrófugo. El coeficiente de capilaridad de la piedra tratada con estos productos da valores iguales o inferiores a  $0.5 \text{ Kg/m}^2 \cdot \text{min}^{0.5}$  (Tabla I, Fig. 4).

e) La resistencia mecánica a la compresión uniaxial aumenta en la caliza tratada con Tegovakón y DIAL PMA SIL. En la caliza tratada con Tegosivin el aumento es muy pequeño (Tabla I). Estos valores están de acuerdo con los correspondientes a la velocidad de transmisión de ultrasonidos en el sentido de que a una mayor resistencia a la compresión le corresponde una mayor velocidad de

ultrasonidos. Por otra parte dichos valores indican que lógicamente los productos Tegovakón y DIAL PMA SIL proporcionan mayor compacidad a la caliza.

#### *Valoración de la eficacia de los tratamientos con ensayos de alteración acelerada*

Los ensayos de alteración acelerada empleados para valorar la eficacia de los tratamientos aplicados han sido de humedad-sequedad y de cristalización de sales por inmersión total. Estos ensayos se han elegido teniendo en cuenta las condiciones ambientales y de contaminación del entorno de la Catedral, así como los resultados del estudio de los productos de alteración de la caliza en el monumento (Carretero, 1993).

El ensayo de humedad-sequedad ha consistido en el humedecimiento de las probetas en agua destilada por inmersión durante 3 horas, el posterior secado en estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 42 horas y finalmente el acondicionamiento de la piedra a temperatura ambiente durante 3 horas, antes de comenzar el nuevo ciclo. Se han realizado 40 ciclos, teniendo cada uno de ellos una duración total de 48 horas.

El ensayo de cristalización de sales por inmersión total ha consistido en la introducción de las probetas en una disolución de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  al 10% durante 3 horas, secado en estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 42 horas y estabilización a temperatura ambiente durante 3 horas, antes de comenzar el siguiente ciclo. La duración de cada ciclo ha sido de 48 horas, realizándose un total de 40 ciclos. Una vez terminado este ensayo y antes de determinar las propiedades físicas, se ha procedido a la eliminación de las sales del interior de la piedra mediante el lavado de las probetas por inmersión en un recipiente con flujo constante de agua, durante 48 horas.

Se ha elegido epsomita, en vez de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , como es recomendable para este ensayo, porque era la sal que predominantemente aparecía en las eflorescencias de caliza de la Catedral.

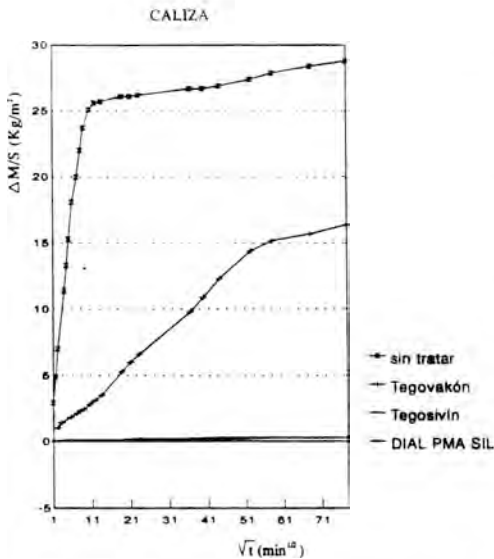


Fig. 4. Influencia de los tratamientos en la capacidad de absorción de agua por capilaridad (cara tratada).

### Ensayo de humedad-sequedad

La pérdida de peso de las probetas de caliza es muy pequeña con este ensayo, no llegando al 0.6% después de 40 ciclos (Tabla 2). Además no se observa prácticamente diferencia entre la pérdida de peso de las calizas sin tratar y con los diferentes tratamientos. Consecuentemente todas las probetas después de los 40 ciclos mantienen la misma *morfología* que la piedra inalterada. Además tan sólo se observa un ligero *cambio de color* a una tonalidad rosácea (5YR8/2 en la carta Munsell) en la caliza tratada con DIAL PMA SIL (Tabla 2).

Las películas formadas por Tegovakon y DIAL PMA SIL se afectan por este ensayo, según se observa al *microscopio electrónico*. En la película de Tegovakon pueden verse fracturas y aumenta la porosidad. También se observan modificaciones, aunque de menor intensi-

Tabla 2. Variaciones de las propiedades de la caliza, sin tratar y con tratamientos, después de 40 ciclos de humedad-sequedad. Los valores entre paréntesis corresponden a la caliza antes de la realización del ensayo de humedad-sequedad.

	sin tratar	Tegovakon	Tegosivin	DIAL PMA SIL
pérdida de peso (%)	0.49	0.45	0.57	0.13
cambio color	no	no	no	ligeramente
velocidad de ultrasonidos (m/s)	1912 (2037)	2105 (2225)	2066 (2085)	2245 (2274)
porosidad (% Vol.)	37.7 (35.0)	36.6 (35.7)	31.5 (31.9)	34.3 (35.0)
densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.61 (2.69)	2.56 (2.59)	2.60 (2.56)	2.59 (2.62)
densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1.62 (1.76)	1.61 (1.87)	1.70 (1.75)	1.71 (1.70)
coeficiente de capilaridad (Kg/m <sup>2</sup> .min <sup>0.5</sup> )	382 (267)	220 (26)	0.5 (0.5)	0.8 (0.4)
resistencia a la compresión (Kg/cm <sup>2</sup> )	28 (51)	42 (95)	62 (65)	81 (88)

dad, en el tratamiento con DIAL PMA SIL, con la aparición de poros y algunas fisuras. Por el contrario no se aprecian modificaciones en la película de Tegosivin.

Respecto a las variaciones de las *propiedades físicas*, se puede indicar que:

a) Existe una ligera disminución de la velocidad de transmisión de ultrasonidos en la caliza sin tratar y tratada con Tegovakon (Tabla 2), de lo que se deduce que en estas piedras ha disminuido levemente la compacidad del material.

b) Aunque en las calizas estudiadas existen fluctuaciones de los valores de porosidad y densidad real y aparente de unas piedras a otras, por ser heterogéneas, comparando los datos obtenidos antes y después del ensayo se deduce que los ciclos de humedad-sequedad afectan tanto a la caliza sin tratar como a la tratada con Tegovakon, produciendo un ligero aumento de la porosidad y una disminución de la densidad aparente con respecto a la piedra inalterada (Tabla 2).

c) Respecto a la capacidad de absorción de agua, hay un aumento considerable del coeficiente de capilaridad en la piedra natural y tratada con Tegovakon comparado con las muestras al principio del ensayo. En la caliza tratada con Tegosivin y con DIAL PMA SIL no se producen variaciones en la absorción de agua (Tabla 2, Fig. 5).

d) Se observa una ligera disminución de la resistencia a la compresión uniaxial en la caliza sin tratamiento y tratada con Tegovakon, después de 40 ciclos de humedad-sequedad. En la piedra tratada con Tegosivin y con DIAL PMA SIL no se producen variaciones (Tabla 2).

### Ensayo de cristalización de sales por inmersión total

Este ensayo es muy drástico en las calizas sin tratamientos. A los 6 ciclos la *pérdida de peso* es del 35.6% (Tabla 3) y la probeta se fractura (Fig. 6). Sin embargo, durante los tres primeros ciclos, antes de la desintegración de la piedra, se

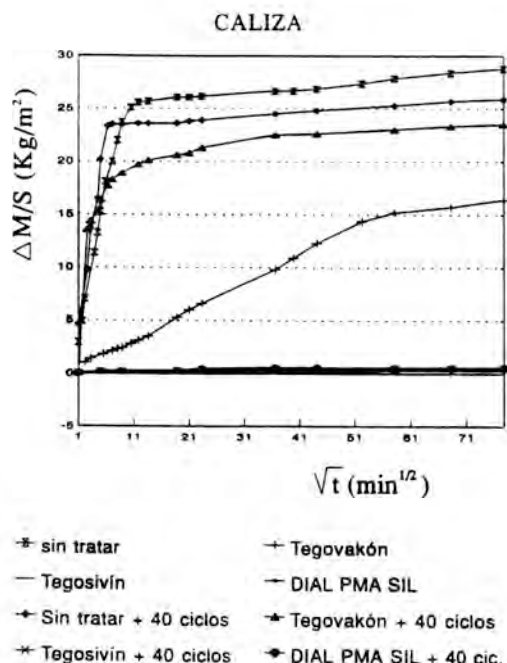


Fig. 5. Influencia del ensayo de humedad-sequedad (40 ciclos) en la absorción de agua por capilaridad de la caliza original y con tratamientos.

observa un aumento de peso producido por la presencia de sales en los poros de la caliza que, posteriormente, con los sucesivos ciclos de cristalización-disolución, dan lugar a la rotura de la probeta. La alteración comienza con la formación de eflorescencias, disgregación granular y pérdida de aristas, que son indicadores de alteración observados en la caliza del edificio. Posteriormente, se producen grietas siguiendo líneas de debilidad debidas a diferencias texturales del material (fundamentalmente de tipo composicional), que terminan por partir la probeta en trozos.

La caliza tratada con Tegovakón muestra una moderada resistencia a los ciclos de cristalización de sales. Esta piedra comienza también con un aumento de peso por la presencia de sales en su interior. A los 6 ciclos la

Tabla 3. Variaciones producidas en la caliza sin tratar y con tratamientos después de 40 ciclos de cristalización de sales por inmersión total. Los valores entre paréntesis corresponden a la caliza antes de la realización del ensayo de cristalización de sales.

	sin tratar	Tegovakón	Tegosivín	DIAL PMA SIL
pérdida de peso (%)	35.60 (a los 6 ciclos)	43.32 (a los 30 ciclos)	0.45 (*)	0.15 (*)
cambio color	no	no	no	ligeramente
velocidad de ultrasonidos (m/s)	—	—	2068 (2065)	2253 (2274)
porosidad (% Vol.)	39.5 (35.0)	37.3 (35.7)	33.2 (31.9)	35.4 (35.0)
densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2.68 (2.69)	2.60 (2.59)	2.59 (2.56)	2.62 (2.62)
densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1.57 (1.76)	1.59 (1.67)	1.69 (1.75)	1.70 (1.70)
coeficiente de capilaridad (Kg/m <sup>2</sup> .min <sup>0.5</sup> )	—	—	0.9 (0.5)	2.1 (0.4)
resistencia a la compresión (Kg/cm <sup>2</sup> )	—	—	55 (65)	84 (88)

(\*) después de eliminar las sales

probeta prácticamente no ha variado de peso, pero a los 9 ciclos se observa disgregación granular y a los 15 ciclos algunas fracturas, pérdida de aristas y eflorescencias. En los siguientes ciclos las fracturas van haciéndose mayores pero la piedra no se rompe por acción del consolidante aplicado, que en esta piedra penetró hasta una profundidad considerable. A los 24 ciclos se desprenden algunos trozos y a los 30 ciclos la probeta está totalmente partida (Fig. 7), con una pérdida de peso del 43% (Tabla 3).

Las calizas tratadas con Tegosivín y DIAL PMA SIL tienen un comportamiento excepcionalmente bueno ante los ciclos de cristalización de sales, ya que a los 40 ciclos (una vez eliminadas las sales que pudieran tener las probetas), la pérdida de peso es prácticamente despreciable (0.45% para Tegosivín, 0.15% para DIAL PMA SIL, Tabla 3), no

observándose en las probetas tratadas indicadores de alteración (Fig. 8 y 9). Hay que señalar que en las calizas tratadas con Tegosivin no hay aumento de peso con los ciclos (no se depositan sales en el interior de la piedra), sin embargo cuando el tratamiento es DIAL PMA SIL existe un ligero aumento de peso, que va siendo progresivo con el número de ciclos, llegando a un 1.16% a los 40 ciclos. Esta presencia de sales en la piedra, aunque no produce alteración durante el ensayo efectuado, podría afectarla si el número de ciclos fuese mayor.

Al *microscopio electrónico* se observa una elevada disgregación en la superficie de la caliza original y tratada con Tegovakon, y la película de tratamiento aparece muy fisurada. En el tratamiento con DIAL PMA SIL también se observan modificaciones, presentando mayor cantidad de poros y fisuras que antes del ensayo. La caliza tratada con Tegosivin prácticamente no presenta modificación al microscopio después de los 40 ciclos de cristalización de sales.

Respecto a las variaciones de las *propiedades físicas*, se puede concretar que:

a) La velocidad de transmisión de ultrasonidos en la caliza tratada con Tegosivin o con DIAL PMA SIL, no varía con respecto a la caliza sin alterar (Tabla 3). En la caliza sometida a este ensayo de cristalización de sales, antes y después de tratada con Tegovakon, no se ha podido medir la velocidad de transmisión de ultrasonidos porque se rompieron a los 6 y 30 ciclos, respectivamente.

b) La porosidad de la caliza sin tratamiento y tratada con Tegovakon aumenta después de 40 ciclos de cristalización de sales, pero no se observan variaciones apreciables en las piedras tratadas con Tegosivin o DIAL PMA SIL (Tabla 3).

c) Los valores de densidad no se ven afectados por el ensayo de cristalización de sales, pero la densidad aparente de la caliza original y tratada con Tegovakon disminuye con respecto a los valores antes del ensayo (Tabla 3). Esta disminución está de acuerdo con el aumento de

la porosidad.

d) El coeficiente de capilaridad de la caliza tratada con Tegosivin prácticamente no se modifica después de 40 ciclos de cristalización de sales. Cuando el tratamiento es DIAL PMA SIL se produce un ligero aumento en dicho coeficiente (Tabla 3). La capacidad de absorción de agua de la caliza sin tratar o tratada con Tegovakon no ha podido medirse, por romperse antes de terminar el ensayo.

e) Únicamente ha podido medirse la resistencia a la compresión uniaxial en las calizas tratadas con DIAL PMA SIL y con Tegosivin, no observándose modificaciones después de los 40 ciclos de cristalización de sales.

#### *Valoración de la eficacia de los tratamientos en el edificio*

En la caliza de la Torre de la Catedral de Málaga se aplicó en el año 1989 el producto DIAL PMA SIL, y empleando técnicas no destructivas se han estudiado las variaciones producidas en algunas de las propiedades de la piedra antes y después de aplicar el tratamiento de conservación.

El estudio de *la velocidad de transmisión de ultrasonidos* de la caliza tratada indica un aumento de los valores de 150 a 250 m/s. Este aumento es similar al obtenido en el laboratorio para la piedra de cantera tratada con DIAL PMA SIL.

*La capacidad de absorción de agua* en el edificio se ha medido empleando el tubo de Karsten (método de la pipa). La aplicación de DIAL PMA SIL a la caliza de la Torre produce una drástica disminución de la capacidad de absorción de agua de la piedra, hasta el punto de que durante el tiempo del ensayo (aproximadamente una hora), no se apreciaba ninguna absorción de agua por la piedra. Esto indica que la caliza tratada ha quedado bien hidrofugada y por tanto protegida frente a la acción del agua.

*La resistencia mecánica al impacto*, medida con el esclerómetro de rebote Schmidt, indica un aumento de la resistencia mecánica de la



Fig. 6. Probeta de caliza sin tratamiento, sometida a 6 ciclos de cristalización de sales, y probeta de referencia



Fig. 7. Probeta de caliza tratada con Tegovakon, sometida a 30 ciclos de cristalización de sales, y probeta de referencia

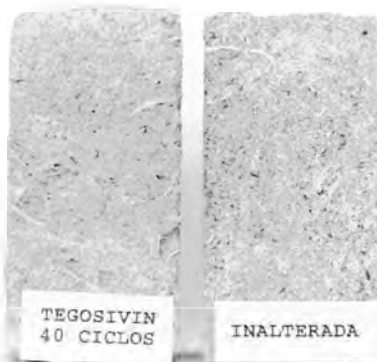


Fig. 8. Probeta de caliza tratada con Tegosivin, sometida a 40 ciclos de cristalización de sales, y probeta de referencia

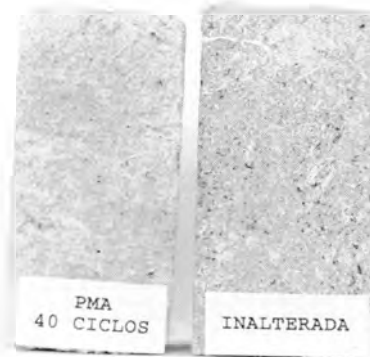


Fig. 9. Probeta de caliza tratada con DIAL PMA SIL, sometida a 40 ciclos de cristalización de sales, y probeta de referencia

caliza después de la aplicación del tratamiento de conservación con respecto a los valores de la piedra sin tratar (de 70 a 150 Kg/cm<sup>2</sup>).

### Discusión de los resultados

De los resultados obtenidos se deduce que existe una elevada absorción de los productos por la piedra, debido a que posee alta porosidad, poros de gran tamaño y elevada capacidad de absorción. Los productos más penetrantes son Tegosivin y Tegovakon, siendo ligeramente

más alto el valor correspondiente al protector porque, aunque sea un polisiloxano (silicona), se ha aplicado diluido, siendo en este caso su densidad inferior a la del producto Tegovakon.

La profundidad de penetración de DIAL PMA SIL es inferior a la de los otros dos tratamientos, aunque se haya aplicado diluido, porque al ser un copolímero posee mayor efecto estérico, y además la polimerización se produce con más rapidez.

Los productos Tegovakon y DIAL PMA SIL proporcionan a la caliza una mayor

compacidad, ya que en las piedras tratadas los valores de velocidad de transmisión de ultrasonidos y resistencia mecánica aumentan, y la porosidad disminuye.

Los tratamientos Tegosivin y DIAL PMA SIL proporcionan un elevado poder hidrófugo a la caliza, disminuyendo drásticamente la capacidad de absorción de agua por capilaridad, debido al alto poder hidrófugo de estos productos y también por otro lado, como se observó al microscopio electrónico de barrido, a la película superficial impermeable que recubre la piedra e impide físicamente el acceso del agua al interior.

El producto Tegovakon disminuye también la absorción de agua pero en menor grado porque no posee capacidad hidrófuga. La disminución de la absorción se produce por saturación parcial de los macroporos por el gel de sílice, y pérdida de la interconexión con los poros del interior.

Las elevadas variaciones de las propiedades de la caliza sin tratar y tratada con Tegovakon sometidas al ensayo de humedad-sequedad (cambios de humedad y temperatura), podrían deberse entre otras causas a la composición de la piedra, formada por más de un 70% de calcita. En efecto, al ser este mineral muy anisótropo, con signos opuestos en los dos principales coeficientes de dilatación, los sucesivos cambios de temperatura provocan ciclos de dilatación y contracción, lo que puede producir fuerzas internas que rompan la película del tratamiento y aumenten la desintegración granular.

Los tratamientos con Tegosivin y DIAL PMA SIL, debido a su propia naturaleza química, soportan bien dichos cambios de volumen actuando de forma plástica y amortiguando los esfuerzos inducidos por los cambios volumétricos de la calcita. No ocurre así con el Tegovakon que acaba rompiéndose y facilitando la penetración del agua al interior de la piedra.

El ensayo de cristalización de sales por inmersión total afecta en gran medida a las piedras sin tratar, que se rompen a los 6 ciclos.

El tratamiento con Tegovakon disminuye el efecto de la acción de las sales en la piedra, pero cuando el número de ciclos es elevado, el producto pierde su eficacia como consolidante, y la piedra comienza a alterarse del mismo modo que la no tratada.

La pérdida del poder de consolidación del Tegovakon puede deberse a la penetración hacia el interior de la piedra de la disolución salina por las fisuras que presenta la película del producto, o bien por las nuevas fisuras creadas por los cambios de temperatura, que rompe la película del consolidante. Los sucesivos ciclos de cristalización de sales ejercen una presión en el interior de la piedra, llegando un momento en el que esa presión es superior a la acción consolidante del Tegovakon, y la piedra comienza a deteriorarse, aunque el comienzo de la alteración se retarda en relación a la piedra sin tratar.

Los tratamientos con Tegosivin y DIAL PMA SIL protegen a la piedra de la acción de las sales, no existiendo prácticamente modificación en las probetas después de 40 ciclos, porque debido a su poder hidrófugo evitan que la disolución salina penetre hasta el interior de la piedra. Sin embargo, durante el ensayo las piedras tratadas con DIAL PMA SIL, tienen un ligero aumento de peso y se observa también un pequeño aumento de la absorción de agua por capilaridad, lo que indica que se va produciendo un incremento leve pero progresivo de la porosidad y de la acumulación de sales en la piedra, que puede provocar con un número mucho más elevado de ciclos, la pérdida de la acción protectora de dicho producto.

Considerando los resultados obtenidos en el laboratorio para los tres tratamientos aplicados, y sin considerar la permeabilidad al vapor de agua, parece que el producto más eficaz para la conservación de la caliza de la Torre de la Catedral de Málaga es el Tegosivin, ya que mejora las propiedades de la piedra y la protege de la acción de los cambios de humedad y temperatura y cristalización de sales. El tratamiento con DIAL PMA SIL también es eficaz

frente a los procesos de degradación del edificio, y proporciona a la caliza mayor compacidad, pero sus propiedades pueden variar con las variaciones de humedad y temperatura y/o cristalización de sales. El producto Tegovakon posee buenas propiedades consolidantes, pero no parece eficaz cuando la piedra tratada con este producto se somete a ensayos de humedad-sequedad o de cristalización de sales.

El tratamiento con DIAL PMA SIL aplicado en la Torre de la Catedral mejora las propiedades físicas de la caliza, proporcionándole propiedades hidrófugas y por tanto de protección frente a los agentes de deterioro asociados al agua, y aumentando además la compacidad del material. Sin embargo, debido a los resultados obtenidos para este producto en el laboratorio, sería conveniente llevar un seguimiento con el tiempo de la eficacia de este tratamiento mediante técnicas no destructivas, ya que si bien el producto DIAL PMA SIL proporciona a la piedra una buena protección, sus propiedades pueden variar con el tiempo por acción de las variaciones de humedad y temperatura, y la cristalización de sales.

### Conclusiones

La metodología propuesta en este trabajo puede emplearse para valorar la eficacia de tratamientos de conservación. Su aplicación a la caliza utilizada para la construcción de la Torre de la Catedral de Málaga, con los productos Tegovakon, Tegosivin y DIAL PMA SIL, ha dado como resultado que el Tegosivin es el más eficaz para la conservación de esta piedra en condiciones semejantes a las ambientales del monumento.

### Referencias.

- Borrelli, E., Laurenzi Tabasso, M., Mariottini, M., Lazzarini, L., Zanella, D. (1988): The Arch of Alfonso of Aragón in Naples, twenty years after a treatment with fluosilicates. in «VIIIth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Supplement», ed. Nicholas Copernicus University, Torun (Polonia), 313-323.
- Carretero, M. I. (1993): La piedra de la Catedral de Málaga. Estado de alteración y tratamientos de conservación. Tesis Doctoral, Univ. Sevilla, 590 p.
- Laurenzi Tabasso, M., Mecchi, A.M., Santamaria, U. (1992): Confronto monomeri e polimeri per il consolidamento del marmo e revisione critica della metodologia per la valorizzazione dei trattamenti. in «2nd International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin», ed. Decrouez, D.; Chamay, J. & Zezza, F., Ginebra (Suiza), 355-369.
- Lazzarini, L. & Laurenzi Tabasso, M. (1986): Il restauro della pietra. Cedam ed., Padova (Italia), 320 p.
- Roselli, P. & Rosati, A. (1992): Some examples of stone treatments, thirty years later. in «VIIIth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone», ed. Delgado Rodrigues, J.; Henriques, F. & Jeremias, F.T., Lisboa (Portugal), 1435-1444.
- Sattler, L. & Snethlage, R. (1990): Durability of stone consolidation treatments with silicic acid ester. in «Advanced Workshop. Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones», ed. Veniale, F. & Zezza, U., Pavia (Italia), 4 p.
- Wheeler, G.S., Fleming, S.A. & Ebersole, S. (1992): Comparative strengthening effect of several consolidants on Wallace sandstone and Indiana limestone. in «VIIIth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone», ed. Delgado Rodrigues, J.; Henriques, F. & Jeremias, F.T., Lisboa (Portugal), 1033-1041.





## Variación de la porosidad de arcillas en presencia de óxidos de hierro.

R. CELIS, M<sup>a</sup> Carmen HERMOSIN y Juan. CORNEJO

Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología, C.S.I.C. Apartado 1052 E.P. 41080 Sevilla

**Abstract:** Kaolinite-ferrhydrite and montmorillonite-ferrhydrite complexes with different clay-oxide ratios were synthesized. The variations of textural properties, specific surface area and porosity, were higher for montmorillonite than kaolinite. The BET surface increased with the amount of oxide present in the associations. The rôle of the iron oxides as cementing agents was shown through pore size distribution graphs, obtained by mercury porosimetry, which illustrated a decrease in pore volume for pores larger than 10<sup>4</sup>nm.

**Key words:** Clays, iron oxides, nitrogen adsorption, mercury porosimetry.

**Resumen:** Se han elaborado complejos caolinita-ferrhidrita y montmorillonita-ferrhidrita con distintas relaciones arcilla:óxido. La variación de las propiedades texturales, superficie específica y porosidad, resultó ser mayor en el caso de montmorillonita que en el de caolinita. La superficie BET aumentó con la cantidad de óxido presente en las asociaciones. El papel cementante de los óxidos de hierro se puso de manifiesto en las gráficas de distribución de tamaños de poro, obtenidas por porosimetría de mercurio, que reflejaron una disminución del volumen de poros mayores a 10<sup>4</sup>nm.

**Palabras clave:** Arcillas, óxidos de hierro, adsorción de nitrógeno, porosimetría de mercurio.

### Introducción

Los principales responsables de la actividad físico-química de los suelos, debido a su superficie específica y reactividad superficial, son los componentes de la fracción coloidal: minerales de la arcilla, óxidos, sustancias húmicas... Sin embargo, estos componentes no constituyen entidades aisladas sino que se asocian entre sí para formar complejos minerales y organominerales cuyas propiedades determinarán las características físicas y químicas del suelo en cuestión. Así por ejemplo, la porosidad de estas asociaciones determina propiedades tan importantes como la permeabilidad, ventilación, penetrabilidad... mientras que la capaci-

dad de retener nutrientes y sustancias orgánicas tóxicas, así como el papel catalizador en determinadas reacciones químicas son aspectos íntimamente relacionados con su superficie específica.

Existen algunos estudios recientes sobre la modificación de las propiedades de los suelos tras la extracción de algunos de sus componentes (Wierzechos et al., 1992) o tras la adición de algún otro (Bartoli et al., 1992). En el presente trabajo se ha hecho un estudio de las propiedades texturales, superficie específica y porosidad, de una serie de complejos caolinita-óxido de hierro y montmorillonita-óxido de hierro elaborados en el laboratorio por un procedimiento original basado en el método de Russell (1979) para la

síntesis de ferrihidrita. Con el fin de estudiar comparativamente la variación de las propiedades texturales de los complejos de caolinita y montmorillonita con la relación arcilla:óxido, el procedimiento de elaboración ha sido el mismo en el caso de ambas arcillas y se ha variado sólo la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  presente al inicio de la síntesis.

### Materiales y métodos

Las arcillas utilizadas, suministradas por «The Clay Mineral Society», fueron caolinita «KGa-2» y montmorillonita «SWy-1». Se sintetizó, además, ferrihidrita por el método de Russell (1979) como material de referencia, identificándose por difracción de rayos X.

#### *Síntesis de los complejos*

Utilizando caolinita y montmorillonita como arcillas y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  como fuente de  $\text{Fe}^{3+}$ , se prepararon suspensiones acuosas con 0, 1,9, 7,5, 15, 30, 60 y 120 mg Fe/g arcilla. Se hirvieron durante 8 minutos con agitación constante, se lavaron los complejos con agua desionizada hasta ausencia de  $\text{NO}_3^-$  y se liofilizaron.

#### *Isotermas de adsorción*

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77°K se realizaron en un aparato Sorptomatic 1900 de Carlo Erba, previa desgasificación de las muestras a 80°C durante al menos 3 horas. La superficie específica se calculó por aplicación del método BET (Brunauer et al., 1938) a la isoterma de adsorción. Las gráficas de distribución de tamaños de poro se obtuvieron por el método de Horvath-Kawazoe (1983) aplicándolo a la rama de adsorción.

#### *Curvas de intrusión de mercurio*

Las curvas de intrusión-extrusión de mercurio se obtuvieron con un aparato Porosimeter

2000 y una unidad Macropores Unit 120 de Carlo Erba, lo que permitió analizar poros entre 3.7 y 4  $10^4$  nm aproximadamente. Las muestras se desgasificaron a temperatura ambiente durante al menos 30 minutos antes de cada experiencia. Las gráficas de distribución de tamaños de poro se obtuvieron asumiendo un modelo de poro cilíndrico a partir de la curva de intrusión por aplicación de la ecuación de Washburn (1921). Los valores de tensión superficial del mercurio y ángulo de contacto se tomaron como 0.48 N  $\text{m}^{-1}$  y 141.3°, respectivamente.

### Resultados y discusión

#### *Adsorción de nitrógeno*

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77°K de los complejos montmorillonita-óxido resultaron ser todas del tipo IV según la clasificación BDDT (Brunauer et al., 1940), con bucles de histéresis que pueden clasificarse dentro del tipo H3 de acuerdo con las últimas normas de la International Union of Pure and Applied Chemistry (1985). En el caso de las asociaciones caolinita-óxido los ciclos de histéresis fueron menos acusados por lo que la forma de las isotermas se aproximó a las del tipo II de la clasificación BDDT, habitual en el caso de materiales no porosos (Gregg & Sing, 1982).

Los valores de superficie específica obtenidos usando el intervalo de presiones relativas 0.02-0.30 de la representación BET se reflejan en la Tabla I. En la Figura 1 se representan estos mismos valores frente a la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  inicial para los complejos de caolinita y montmorillonita. Se observa claramente que la asociación de ferrihidrita a ambas arcillas conduce a un aumento progresivo de la superficie. Este aumento es aproximadamente logarítmico con la cantidad de Fe inicial. Sin embargo, la dependencia es mucho más acusada en el caso de montmorillonita que en el de caolinita, de forma que 120 mg Fe/g arcilla llevaron a multiplicar por 6 la superficie específica de la

arcilla sin óxido cuando ésta es montmorillonita, pero sólo se duplica en el caso de caolinita.

Las curvas de distribución de tamaños de poros, obtenidas por aplicación del método de Horvath-Kawazoe (1983), de los complejos montmorillonita-óxido de hierro con mayores proporciones de óxido mostraron la aparición de un máximo a un radio muy próximo al tamaño de los poros más abundantes en ferrihidrita, sintetizada como material de referencia (Fig. 2). Este hecho no se observó en caolinita, lo cual, junto con los resultados de superficies específicas, nos indica un menor

grado de asociación del óxido con dicha arcilla. El método de Horvath-Kawazoe se desarrolló para carbones, típicos materiales microporosos, y aunque su aplicación a sustancias laminares pueda conducir a resultados poco fiables, lo cierto es que la presencia de óxido en montmorillonita origina la aparición de un máximo que no existe en su ausencia. Este hecho podría reflejar la existencia de microporosidad en los complejos debida a la presencia de ferrihidrita.

Tabla 1. Superficie BET de los complejos de ferrihidrita con caolinita y montmorillonita.

Fe inicial mg Fe/g arcilla	Sup. esp. (m <sup>2</sup> /g) Montm.-óxido	Sup. esp. (m <sup>2</sup> /g) Caolinita-óxido
0	11.0	16.4
1.9	20.1	20.3
7.5	37.4	22.1
15.0	42.0	22.3
30.0	50.1	28.1
60.0	54.5	31.1
120.0	62.1	34.0

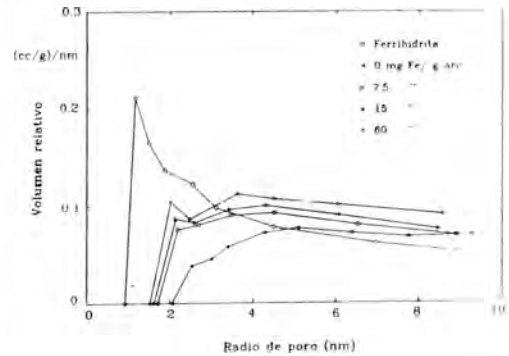


Figura 2. Distribuciones de tamaños de poro, obtenidas por el método de Horvath-Kawazoe, de ferrihidrita y de asociaciones de montmorillonita con diferentes cantidades de óxido.

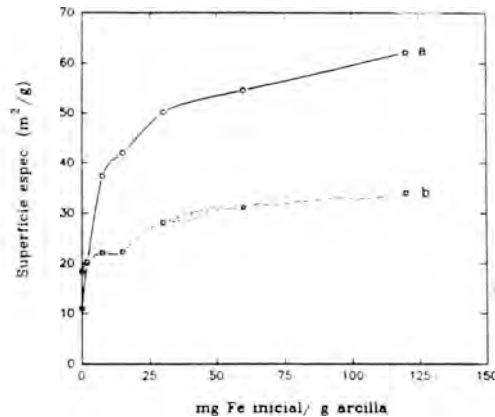


Figura 1. Superficie BET de los complejos de ferrihidrita con a) montmorillonita b) caolinita.

*Porosimetría de mercurio*

En las Figuras 3 y 4 se muestran las gráficas de distribución de tamaños de poros obtenidas a partir de un modelo de poro cilíndrico. Lo primero que se observa es que en los complejos de montmorillonita la presencia de ferrihidrita conduce a una homogeneización de las gráficas de distribución, es decir, se igualan los porcentajes de poros de todos los tamaños. Este hecho no es tan marcado en caolinita.

Por otra parte, si consideramos por separado los poros mayores y menores a 10<sup>4</sup>nm (Figura 5), comprobaremos que tanto para los complejos montmorillonita-óxido como para las aso-

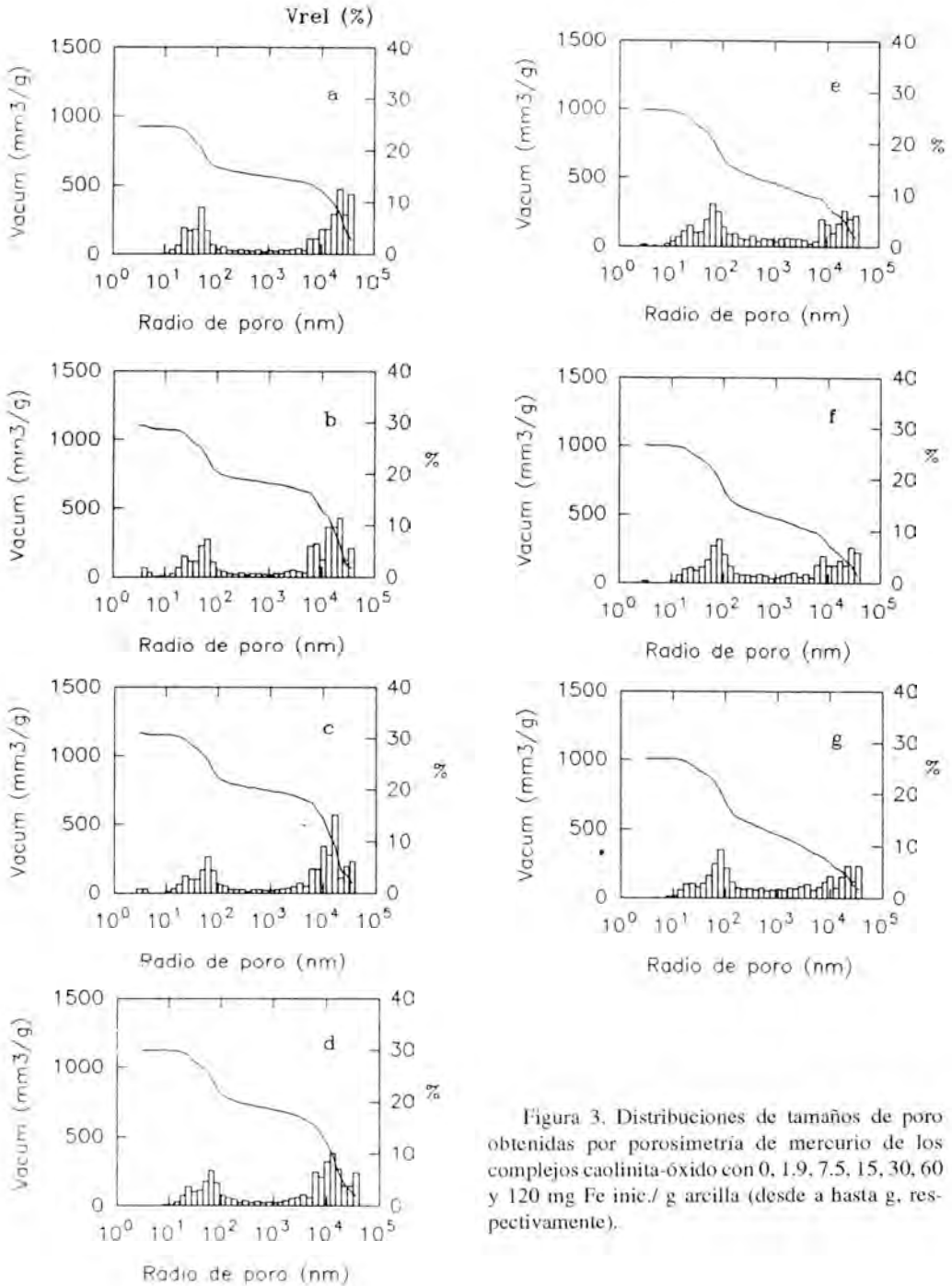


Figura 3. Distribuciones de tamaños de poro obtenidas por porosimetría de mercurio de los complejos caolinita-óxido con 0, 1.9, 7.5, 15, 30, 60 y 120 mg Fe inic./ g arcilla (desde a hasta g, respectivamente).

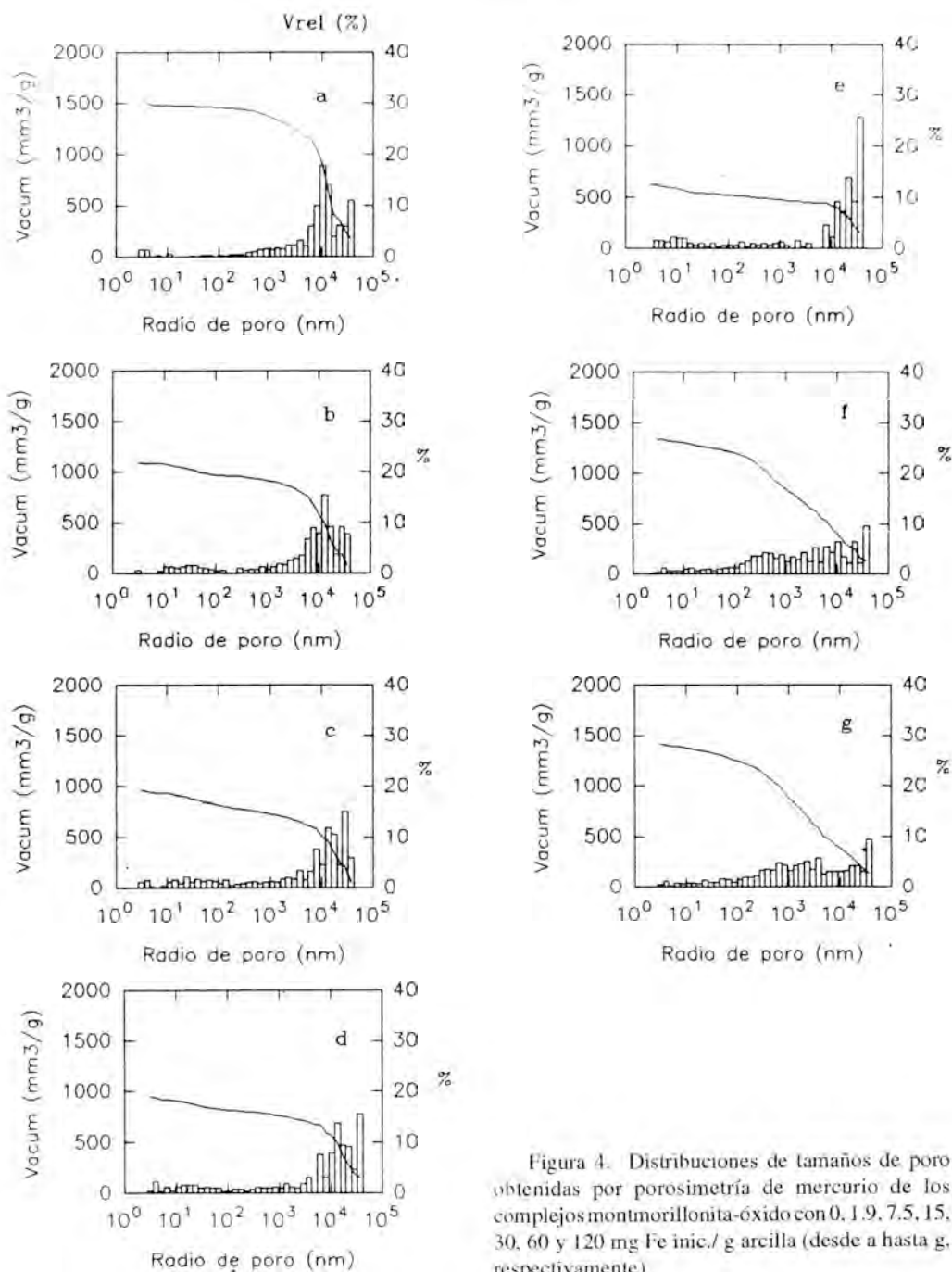


Figura 4. Distribuciones de tamaños de poro obtenidas por porosimetría de mercurio de los complejos montmorillonita-óxido con 0, 1.9, 7.5, 15, 30, 60 y 120 mg Fe mic./ g arcilla (desde a hasta g, respectivamente).

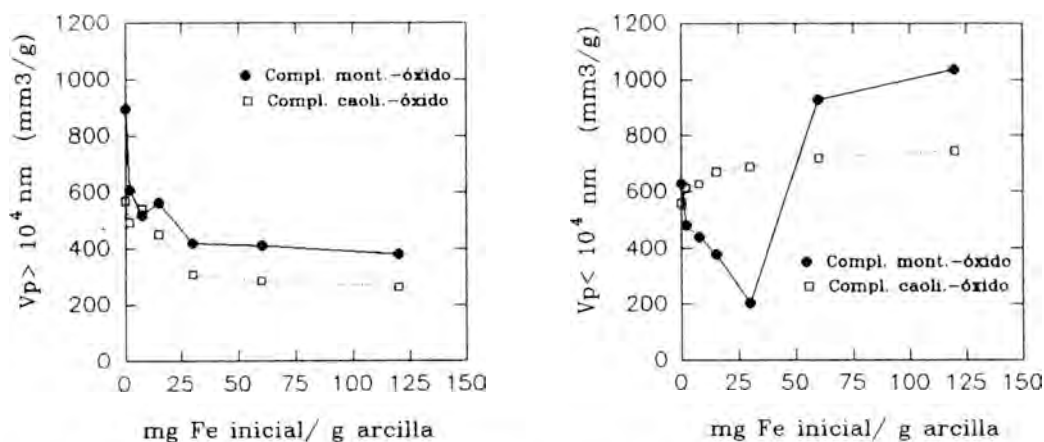


Figura 5. Volumen de poros mayores y menores a  $10^4$  nm de las asociaciones arcilla-óxido.

ciaciones caolinita-óxido se produce una disminución del volumen de poros mayores a  $10^4$  nm a medida que aumenta la cantidad de ferrihidrita.

El volumen de poros menores a  $10^4$  nm aumenta solo ligeramente en el caso de caolinita mientras que para montmorillonita parece que un exceso de óxido de hierro favorece la aparición de poros en el rango de  $10^2$ - $10^3$  nm (Figuras 4 y 5), lo que contribuye a homogeneizar las curvas de distribución. En ambos casos las variaciones son mucho menos acusadas con los complejos de caolinita que con los de montmorillonita.

### Conclusiones

La influencia de ferrihidrita en las propiedades texturales de caolinita y montmorillonita es mucho más acusada para esta última. Las superficies específicas aumentan progresivamente con la presencia del óxido y el modelo de Horvath-Kawazoe parece indicar que este aumento de superficie se debe a aparición de microporosidad en las muestras. La disminución del volumen de poros mayores a  $10^4$  nm se acentúa cuando la relación arcilla:óxido es menor, lo que pone de manifiesto el papel cementante de los óxidos de hierro en los sue-

los. El aumento de los poros de  $10^2$ - $10^3$  nm es muy acusado en los complejos con las dos máximas cantidades de ferrihidrita y conduce a una homogeneización de las curvas de distribución obtenidas por porosimetría de mercurio. Actualmente estamos estudiando la posibilidad de que este hecho se deba a que la precipitación de disoluciones concentradas de  $Fe^{3+}$  sobre minerales de la arcilla dé lugar a asociaciones mesoporosas y con un grado de agregación diferente al de complejos obtenidos a partir de disoluciones diluidas de  $Fe^{3+}$ .

### Referencias

- Bartoli, F.; Philippon, R. y Burtin G. (1992): Poorly ordered hydrous Fe oxides, colloidal dispersion and soil aggregation. II. Modification of soil aggregation with Fe(III) polycations and model humic macromolecules. *Journal of Soil Science*, **43**, 59-75.
- Brunauer, S.; Emmett, P.H. y Teller, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.
- Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.S. y Teller E. (1940): On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *Journal of Amer.*

- Chem. Soc.*, **62**,1723-1732.
- Gregg, S.J. y Sing K.S.W.(1982): Adsorption, Surface Area and Porosity.2nd Ed. Academic Press.London.303 p.
- Horvath,G. & Kawazoe,K.(1983):Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. *Journal of Chem. Engineering of Japan*, **16**,No.6,470-475.
- IUPAC (1985):Reporting physisorption data for gas/solid systems.*Pure & Appl. Chem.*,**57**,No.4,603-619.
- Russell, J.D.(1979):Infrared spectroscopy of ferrihydrite: evidence for the presence of structural hydroxyl groups.*Clay Minerals*,**14**,109-114.
- Washburn, E.W.(1921):Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material.Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.,**7**,115-116.
- Wierzchos, J.;Ascaso Ciria, C. y Garéfa González, T. (1992):Changes in microstructure of soils following extraction of organically bonded metals and organic matter.*Journal of Soil Science*,**43**,505-515.

Noviembre 1993; Junio 1994





## Mineralogía de arenas de los fluvisoles calcáricos del sector meridional de la Vega Alta del Segura (Murcia) como índice de su escasa reserva en nutrientes.

Purificación LINARES MORENO, Pura MARIN SANLEANDRO y Luis J. ALIAS PEREZ.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología, Facultad de Químicas, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, 30100 Murcia.

**Abstract:** The authors study the mineralogical composition of the fine sand fraction (50-250  $\mu\text{m}$ ) of fourteen calcareous Fluvisols profiles from the Segura flooding plain southern area (Murcia).

The results obtained show that soils have a very low nutrient elements reserve in the sand fraction as well as that lithologic material lacks oftenly homogeneity because it is composed by layers corresponding to sediments from different floods and degrees of weathering.

**Key words:** Fluvisol, calcareous, alluvial, sand, mineralogy.

**Resumen:** Se estudia la composición mineralógica de la fracción arena fina (50-250  $\mu\text{m}$ ) de catorce perfiles de Fluvisoles calcáricos del sector meridional de la Vega Alta del Segura (Murcia).

Los resultados obtenidos indican que los suelos poseen una reserva en nutrientes muy baja en su arena y que los materiales litológicos carecen con frecuencia de homogeneidad, correspondiendo a sedimentos de distintas avenidas y grados de alteración.

**Palabras clave:** Fluvisol, calcárico, aluvial, arena, mineralogía.

### Introducción

El estudio de la composición mineralógica del suelo es algo que en todo tiempo ha merecido la atención de los investigadores, ya que son numerosas las aplicaciones que de ella pueden hacerse, desde las estrictamente científicas a las de carácter esencialmente práctico.

En lo que, en particular, a la fracción arena se refiere, el conocimiento de su composición mineralógica arroja luz sobre la procedencia y uniformidad del material original, los cambios experimentados en la formación del suelo (Barshad, 1964; Haseman & Marshall, 1945; Brewer, 1964; Dorronsoro, 1988), su posible contaminación (Alias, 1963), el grado de evolución del suelo o su edad relativa (Ruhe, 1956;

Dorronsoro & Alonso, 1992), la estabilidad de los minerales bajo determinadas condiciones de edafogénesis (Alias, 1961; Raeside, 1959), etc, teniendo en cuenta el contenido en minerales resistentes y mediante el establecimiento de asociaciones mineralógicas y relaciones entre minerales en función de la profundidad, por lo general a partir del estudio de la arena fina y sólo ocasionalmente de la arena gruesa (Dorronsoro et al., 1988). Además, los minerales de la arena son portadores de diversos elementos químicos importantes en la nutrición de las plantas, utilizables por éstas a medida que se liberan en la alteración, de tal manera que la reserva de nutrientes en la arena determina en gran medida la fertilidad potencial del suelo.

A juzgar por la composición mineralógica

de la arena que Fernández Tapia (1972) encuentra en suelos de la Huerta al Este de Murcia, su reserva en elementos nutrientes en dicha fracción granulométrica debe ser escasa, pero evidentemente es necesario realizar el estudio directo de la mineralogía de los Fluvisoles del sector aquí considerado para conocer la importancia de tal reserva, lo cual constituye el objetivo principal de este trabajo.

### Material y Métodos

Se ha utilizado para el presente estudio la arena fina (50-250  $\mu\text{m}$ ) de 50 g de tierra fina (< 2 mm), ya exenta de carbonatos (Ostrom, 1961), materia orgánica (Kunze, 1965) y óxidos de hierro (Mehra & Jackson, 1960), de catorce pedones de Fluvisoles calcáricos detenidamente estudiados por Marín (1992) y de cuyas características macromofológicas y analíticas generales se ha dado cuenta en otra publicación (Marín et al., 1993).

En primer lugar, se ha llevado a cabo el estudio de la arena fina global al microscopio petrográfico en preparaciones de los granos de arena en bálsamo de Canadá (N=1,54). Además, para conocer con mayor detalle su mineralogía, se ha realizado el enriquecimiento y separación de los minerales pesados en embudo de decantación con bromoformo ( $\delta = 2.89 \text{ g cm}^{-3}$ ) y su estudio en preparaciones montadas de igual forma.

El estudio de la fracción global de la arena fina se ha basado en el recuento de 300 granos transparentes y el de la pesada solamente de 100 granos también transparentes, habida cuenta del muy bajo contenido en arena no carbonatada y en minerales pesados.

### Resultados y discusión

#### *Arena fina global*

Los resultados del estudio de la arena fina (50-250  $\mu\text{m}$ ) global se recogen en la Tabla 1. Los valores medios de toda la población referidos a los horizontes Ap y C, se reflejan en la Fig. 1.

Tabla 1.-Granos minerales (%) en la fracción arena fina global.

Perfil	Hor.	Cuarzo	Feldespatos	Aletritas	Micas	Opacos	Pesados	Dolomita
1	Ap1	67.7	15.7	9.7	2.3	1.3	0.0	1.0
	Ap2	66.3	15.7	11.7	3.0	1.7	0.3	1.0
	C	71.7	14.3	9.0	3.7	0.3	0.3	0.7
2	Ap1	76.0	15.0	5.3	2.3	0.6	0.6	0.0
	Ap2	75.0	17.3	5.0	2.4	0.3	0.0	0.0
	C1	68.3	21.7	6.7	3.4	0.0	0.0	0.0
	C2	74.3	14.7	6.0	3.0	1.0	0.0	0.0
	C3	76.0	15.0	6.3	1.6	0.3	0.7	0.0
3	Ap1	71.3	10.7	12.7	3.9	1.3	0.0	0.0
	Ap2	65.3	19.7	11.3	3.0	0.3	0.3	0.0
	C1	75.3	13.7	9.3	2.6	0.0	0.0	0.0
	2C2	70.3	12.3	11.7	4.7	0.3	0.7	0.0
4	Ap1	76.0	5.3	15.0	1.0	0.7	0.7	1.3
	Ap2	76.0	7.0	15.3	1.4	0.0	0.0	0.3
	C1	76.0	5.0	15.7	1.0	1.7	0.3	0.3
	C2	74.3	6.3	16.3	1.7	1.0	0.0	0.3
6	Ap1	59.3	9.0	23.7	4.3	1.7	1.0	1.0
	Ap2	65.3	8.0	23.3	2.4	0.0	0.3	0.7
	C1	62.7	9.7	22.3	3.9	0.0	0.7	0.7
	C2	59.7	12.3	24.0	3.0	0.3	0.3	0.3
7	Ap1	70.7	10.3	10.3	2.3	0.3	0.7	5.3
	Ap2	60.7	16.0	8.7	1.3	1.0	1.0	11.3
	C1	58.3	16.7	13.0	1.0	0.3	0.0	15.0
	C2	60.0	21.7	9.3	2.0	0.7	0.0	6.3
8	Ap1	51.7	11.0	17.0	2.7	0.3	0.3	17.0
	Ap2	55.7	13.7	14.3	5.0	0.0	0.0	11.3
	C	49.0	7.7	19.7	7.3	0.3	0.0	16.0
9	Ap1	55.0	15.0	13.3	0.7	0.7	0.3	15.0
	Ap2	63.7	9.7	11.0	0.0	0.0	0.3	15.3
	2C1	63.0	12.3	13.7	0.3	0.0	0.3	10.3
	3C2	50.7	21.3	15.7	1.7	0.3	0.3	9.7
	4C3	58.3	18.0	12.3	1.7	0.7	0.0	9.0
10	Ap1	54.7	19.0	13.7	0.0	0.0	0.0	12.7
	Ap2	61.7	10.3	11.3	0.3	0.3	0.3	15.7
	C1	60.7	13.7	11.7	0.6	0.3	0.0	13.0
	C2	62.0	12.7	8.7	1.4	0.3	0.3	14.7
	C3	62.7	12.3	15.7	0.6	0.3	0.0	8.3
11	Ap1	61.7	13.3	8.7	0.3	0.7	0.0	15.3
	Ap2	60.3	15.7	11.0	0.3	0.0	0.0	12.7
	C1	56.3	16.3	12.7	0.6	0.7	0.0	13.3
	2C2	62.0	19.3	13.7	2.7	0.0	0.3	2.0
12	Ap1	60.0	21.0	15.7	1.7	0.0	0.0	1.7
	Ap2	63.3	15.7	12.3	1.7	0.3	0.0	7.3
	C1	47.7	14.7	20.0	2.0	0.3	0.3	14.7
	C2	46.7	11.7	21.7	1.3	0.0	0.3	18.3
	C3	58.0	17.7	15.7	1.0	0.0	0.0	7.7
13	Ap1	53.7	13.7	18.0	0.3	0.7	0.0	13.7
	Ap2	57.3	10.0	15.7	0.7	0.7	0.0	15.7
	C1	48.3	15.3	19.7	3.7	0.3	0.0	12.3
	C2	56.7	10.0	12.7	2.7	0.0	0.3	17.7
14	Ap1	58.0	12.3	11.0	0.0	0.3	0.0	18.3
	Ap2	55.7	15.0	10.3	1.3	0.0	0.0	16.7
	C1	51.0	14.0	14.3	0.0	0.0	0.7	20.0
	C2	56.7	14.0	15.0	0.0	0.3	0.7	13.3
15	Ap1	59.3	11.3	19.3	2.6	0.3	0.3	6.7
	Ap2	58.0	9.7	23.3	1.7	0.3	0.0	7.0
	C1	55.7	12.3	20.0	0.9	0.3	1.0	9.7
	C2	60.0	10.0	17.3	1.7	0.3	0.3	10.3

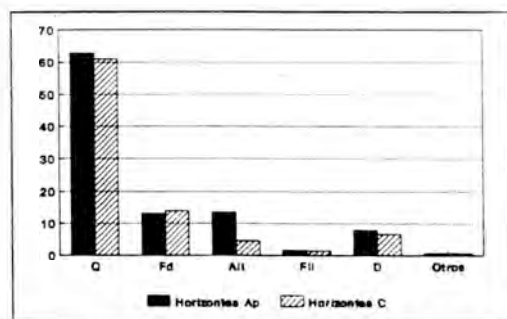


Fig. 1.-Valores medios (%) del número de granos minerales en la arena fina global.

El cuarzo (Q) es el mineral mayoritario, con valores medios del 61 % en los horizontes C y 63 % en los Ap, que oscilan entre el 47 y 76 %. Se encuentra en granos detríticos de morfologías muy variadas, casi todos ellos muy rodados, en formas irregulares, subangulares y redondeadas; generalmente incoloros.

Siguen en importancia los feldspatos (Fd), con un valor medio del 13 % en los horizontes Ap y 14% en los C, que oscila entre un 5 y un 22%; al igual que el cuarzo, suelen ser incoloros, aunque también los haya en tonos rosados. Sumergidos en líquido con índice  $N=1.528$ , la gran mayoría presentan relieve negativo, es decir, corresponden a feldspatos alcalinos portadores de potasio.

Aunque se ha realizado la eliminación previa de carbonatos con ácido acético 0.3M, se identifican granos que corresponden a dolomita (D), insoluble en aquel reactivo y cuya naturaleza se ha comprobado por difracción de R.X de granos aislados al microscopio con una aguja enmangada a partir de arena fina colocada en una gota de aceite en portaobjetos de vidrio, molidos en acetona en un minimortero y vertida la suspensión sobre un portaobjetos. El contenido medio es de un 8%, con una amplia oscilación entre el 0 y 20%.

El cuarto grupo en abundancia lo constituyen los filosilicatos (Fil), que representan

aproximadamente el 2% en los distintos horizontes, con un rango muy amplio, entre 0 y 7%. La moscovita es el filosilicato más abundante y le siguen en orden de abundancia decreciente la biotita y clorita.

Muy escasos son los minerales pesados y los opacos, con contenidos inferiores al 1%, mientras que el grupo designado como alteritas (Alt), es decir, el que incluye aquellos granos minerales en los que la alteración afecta a más del 75% de su superficie (Andel, 1950), representa aproximadamente el 14%, con un rango entre 5 y 24%.

#### Fracción pesada

A fin de identificar las especies mineralógicas de la fracción pesada, tan escasa en la arena fina global, se ha realizado su estudio independiente.

Como puede observarse en la Tabla 2, referida a minerales transparentes, la fracción pesada está constituida por gran diversidad de minerales, generalmente de origen metamórfico, resistentes a la alteración, pero acompañados de otros más sensibles e incluso en vías de alteración, que representan a veces un número apreciable de alteritas.

Los granos de los minerales pesados presentes son de menor tamaño que los de la fracción ligera, es decir que se concentran en la

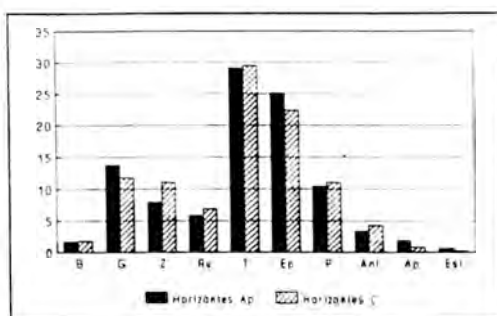


Fig. 2.-Valores medios (%) del número de granos minerales transparentes de la fracción pesada de la arena fina.

Tabla 2.-Granos minerales transparentes(%) en la fracción pesada.

Perf.	Hor.	Bio- sta	Grana- te	Zi- con	Ru- tilo	Turma- lina	Epi- dota	Piro- xeno	Anf- bol	Apa- tito	Esta- rolita
1	Ap1	0.0	7.0	6.0	5.0	40.0	21.0	16.0	1.0	1.0	3.0
	Ap2	1.0	19.0	13.0	8.0	28.0	19.0	8.0	2.0	1.0	1.0
	2C	0.0	11.8	8.8	4.4	38.2	30.9	2.9	1.5	0.0	1.5
2	Ap1	2.0	9.0	7.0	6.0	36.0	24.0	7.0	7.0	0.0	2.0
	Ap2	0.0	3.3	10.0	8.3	40.0	26.7	5.0	5.0	0.0	1.7
	C1	0.0	6.0	5.0	6.0	38.0	34.0	7.0	2.0	0.0	0.0
	C2	0.0	10.0	11.0	3.0	57.0	12.0	4.0	1.0	1.0	1.0
3	Ap1	4.0	9.0	6.0	5.0	27.0	38.0	4.0	4.0	3.0	0.0
	Ap2	0.0	12.0	5.0	6.0	36.0	28.0	4.0	6.0	2.0	1.0
	C1	1.1	13.6	0.0	6.8	34.1	29.5	8.0	6.8	0.0	0.0
	2C2	0.0	10.0	9.0	6.0	30.0	37.0	1.0	4.0	0.0	2.0
4	Ap1	5.0	25.0	5.0	6.0	24.0	29.0	0.0	2.0	3.0	1.0
	Ap2	1.0	19.0	4.0	7.0	13.0	44.0	1.0	7.0	2.0	2.0
	C1	1.0	24.0	22.0	12.0	9.0	25.0	4.0	3.0	0.0	0.0
	C2	1.0	28.0	12.0	20.0	12.0	24.0	1.0	1.0	0.0	0.0
6	Ap1	4.0	11.0	6.0	5.0	26.0	33.0	6.0	3.0	5.0	1.0
	Ap2	3.0	12.0	4.0	6.0	21.0	31.0	15.0	6.0	2.0	0.0
	C1	1.0	14.0	10.0	6.0	30.0	26.0	8.0	5.0	0.0	0.0
	C2	2.0	10.0	12.0	8.0	31.0	28.0	6.0	3.0	0.0	0.0
7	Ap1	3.0	7.0	5.0	8.0	45.0	18.0	12.0	2.0	0.0	0.0
	Ap2	2.0	4.0	7.0	7.0	46.0	14.0	13.0	6.0	0.0	1.0
	C1	0.0	7.0	23.0	9.0	34.0	13.0	7.0	5.0	2.0	0.0
	C2	0.0	11.0	18.0	11.0	33.0	12.0	11.0	3.0	1.0	0.0
8	Ap1	2.0	7.0	7.0	4.0	34.0	32.0	8.0	2.0	4.0	0.0
	Ap2	3.5	5.7	1.7	1.7	22.8	42.1	1.7	0.0	21.1	0.0
	C	4.0	13.0	10.0	4.0	16.0	43.0	4.0	0.0	6.0	0.0
	9	Ap1	1.0	21.0	4.0	4.0	31.0	17.0	19.0	3.0	0.0
Ap2		1.0	14.0	14.0	6.0	35.0	15.0	14.0	0.0	0.0	1.0
2C1		0.0	6.1	3.0	6.1	42.4	24.2	6.1	6.1	6.1	0.0
3C2		1.0	8.0	15.0	9.0	24.0	20.0	17.0	5.0	1.0	0.0
4C3		1.0	10.0	18.0	9.0	24.0	12.0	21.0	4.0	0.0	1.0
C4		2.9	8.8	5.9	41.2	14.7	17.6	5.8	0.0	0.0	0.0
10	Ap1	0.0	15.2	2.2	4.3	30.4	17.4	17.4	8.6	0.0	4.3
	Ap2	1.0	19.0	10.0	7.0	28.0	14.0	17.0	4.0	0.0	0.0
	C1	2.0	14.0	15.0	8.0	24.0	12.0	20.0	4.0	0.0	1.0
	C2	0.0	9.1	12.1	4.5	27.2	24.2	12.1	9.1	1.5	0.0
11	Ap1	1.0	14.0	17.0	5.0	35.0	19.0	7.0	1.0	0.0	1.0
	Ap2	1.0	15.0	13.0	7.0	29.0	22.0	8.0	5.0	0.0	0.0
	C1	0.0	5.7	14.8	7.0	28.6	21.9	11.4	11.4	0.0	0.0
	C2	2.0	5.0	11.0	4.0	43.0	20.0	3.0	12.0	0.0	0.0
12	Ap1	2.0	12.0	7.0	2.0	28.0	39.0	6.0	1.0	0.0	0.0
	Ap2	0.0	14.5	2.9	4.3	14.5	50.7	10.1	2.9	0.0	0.0
	C1	6.3	0.0	5.3	0.0	31.6	42.1	5.3	5.3	5.3	0.0
	C2	12.5	12.5	3.1	6.3	40.1	15.6	0.0	9.4	0.0	0.0
13	Ap1	2.0	17.0	5.0	2.0	25.0	23.0	18.0	6.0	1.0	0.0
	Ap2	1.8	16.4	12.7	9.1	40.0	16.4	1.8	1.8	0.0	0.0
	C1	1.6	16.4	4.9	3.3	36.1	26.2	9.8	1.6	0.0	0.0
	C2	2.0	11.0	17.0	9.0	12.0	30.0	16.0	2.0	1.0	0.0
14	Ap1	1.0	19.0	16.0	1.0	14.0	17.0	31.0	1.0	0.0	0.0
	Ap2	1.0	11.0	14.0	5.0	20.0	10.0	32.0	6.0	0.0	0.0
	C1	1.0	7.0	28.0	4.0	17.0	6.0	35.0	5.0	0.0	0.0
	C2	0.0	12.0	4.0	1.0	17.0	6.0	55.0	5.0	0.0	0.0
15	Ap1	3.0	27.0	7.0	6.0	23.0	22.0	4.0	1.0	4.0	0.0
	Ap2	1.0	20.0	12.0	16.0	23.0	21.0	3.0	1.0	3.0	0.0
	C1	7.0	13.0	13.0	14.0	17.0	24.0	4.0	1.0	4.0	1.0
	C2	5.0	25.0	19.0	18.0	12.0	19.0	0.0	0.0	0.0	1.0

parte menor de la fracción arena fina. Suelen ser anhédricos (granate, apatito, estauroлита), pero también existen granos subhédricos (turmalina, estauroлита) y euhédricos, por lo general prismáticos (turmalina, rutilo, zircón). De acuerdo con los valores medios calculados (Fig. 2) las especies mineralógicas mayoritarias son turmalina (T), epidota (Ep), granate (G) y piroxenos (P), que conjuntamente representan más del 75 %. En proporción bastante menor intervienen los minerales del grupo del rutilo (Ru) y los anfíboles (Anf) y todavía son más minoritarios la biotita (B), el apatito (Ap) y estauroлита (Est), así como otros minerales identificados puntualmente, que no figuran en la tabla, tales como andalucita, prehnita, richterita y cloritoide. La turmalina es el mineral más abundante y representa aproximadamente el 30%, con un rango muy amplio entre el 9 y 57% (Tabla 2). Se presenta en distintas variedades de color (pardo, verde, azul), muy pleocróicas, con forma y tamaño diversos, desde alargadas-prismáticas a totalmente irregulares, más o menos redondeadas. Sigue en importancia el grupo epidota-zoisita, con valores medios de un 23%; en ocasiones la proporción de zoisita es elevada. Los granates se presentan en colores y formas muy variadas; predominan los incoloros y rosados. Están presentes los tres miembros del grupo del rutilo (rutilo, anatasa, brookita), que se dan conjuntamente, pero con gran predominio del rutilo, y que se presentan en granos de pequeño tamaño, en general bastante rodados, aunque se observan buenos cristales euhédricos prismático-bipiramidales. Los piroxenos son principalmente clinopiroxenos, en particular pigeonita, pero también se observan algunos ortopiroxenos (enstatita e hiperstena). Los anfíboles, que representan del 3-4%, comprenden varias especies mineralógicas de hábito alargado y color diverso, entre las que predominan la richterita y la hornblenda. El zircón es un mineral relativamente abundante que aparece en granos más bien pequeños prismático-bipiramidales. La estauroлита es muy minoritaria, al igual que la biotita, mineral que,

por su densidad próxima a la del bromoformo se reparte en las fracciones ligera y pesada. Algunos granos minerales han sido identificados como apatito y podrían representar restos de fertilizantes fosfatados del tipo del superfosfato de cal.

#### *Reserva en nutrientes y relaciones mineralógicas*

Los resultados anteriores indican que se trata de una mineralogía esencialmente a base de minerales resistentes de origen metamórfico, una vez eliminados el  $\text{CaCO}_3$  y el hierro libre. Entre ellos y de acuerdo con su fórmula teórica, los portadores de potasio quedan reducidos a biotita y feldespatos potásicos. El sodio lo aportan los feldespatos sódicos y turmalina; en menor proporción, richterita y hornblenda. Los minerales cálcicos presentes en esta fracción arena son apatito, plagioclasas, dolomita, epidotas y, en menor extensión, augita, richterita, hornblenda, prehnita y granates. La reserva de fósforo corre a cargo del apatito. Reservas magnésicas son la biotita, dolomita, turmalina, granates y, menos importantes, enstatita, augita, richterita, hornblenda e hiperstena. En lo relativo a micronutrientes, los minerales portadores de hierro son biotita, estauroлита, cloritoide, epidota, turmalina, augita, richterita, hornblenda, granates e hiperstena.

Aunque existe una considerable diversidad de minerales portadores de nutrientes, su muy escasa cantidad y la elevada estabilidad que caracteriza a algunos obligan a pensar que la liberación de nutrientes por alteración de dichos minerales sea insuficiente para cubrir las exigencias de las plantas.

Es muy aventurado establecer una posible procedencia de los materiales aluviales del sector estudiado, ya que el río Segura discurre por diversas formaciones litológicas, todas ellas calcáreas, y el transporte ha podido tener lugar desde una distancia considerable, con la consiguiente mezcla de los materiales.

La relación entre el contenido de dos minerales pesados de similar estabilidad frente a los

agentes de meteorización, como, por ejemplo, zircón y turmalina, suele presentar valores lo suficientemente distintos en los horizontes de un mismo perfil (Fig. 3) como para poder afirmar que, en la mayor parte de los casos, el material edáfico carece de homogeneidad (Barshad, 1955; Brewer, 1964); sólo en algunas ocasiones tales valores resultan muy similares (Fig. 4) e indican que el material de los distintos horizontes, aunque haya podido ser depositado en varias avenidas, parece tener una misma naturaleza y procedencia.

Cuando se considera la relación entre algunos minerales resistentes y otros alterables, tal como turmalina+zircón/piroxenos+anfíboles, en perfiles en que la relación zircón/turmalina apunta a una homogeneidad del material litológico, se observa una variabilidad considerable de los valores de aquélla al pasar de un horizonte a otro (Fig. 4), en ocasiones tan acusada como en los perfiles sin homogeneidad del material (Fig. 3), lo cual viene a indicar que, aun cuando el sedimento aluvial pueda ser homogéneo, el material de cada horizonte suele mostrar un grado de alteración distinto del de los adyacentes y ello podría explicarse porque los materiales hayan experimentado procesos de alteración con anterioridad a la sedimentación, ya que la edafogénesis en este caso es poco activa.

#### **Conclusiones**

La fracción arena fina de los Fluvisoles calcáricos estudiados está formada por cuarzo como componente mayoritario (62%), feldespatos (14%), fundamentalmente alcalinos, escasos filosilicatos (2%), a base de moscovita, biotita y clorita, muy escasos minerales pesados (< 1%), algunas alteritas (14%) y, cuando el sedimento la contiene, también dolomita.

La fracción pesada transparente está constituida por una gran diversidad de minerales detríticos (turmalina, epidotas, granates, piroxenos, zircón, grupo rutilo-anatasa-brooquita, anfíboles, estauroлита, apatito, etc.), predominantemente de origen metamórfico y resistentes a la alteración.

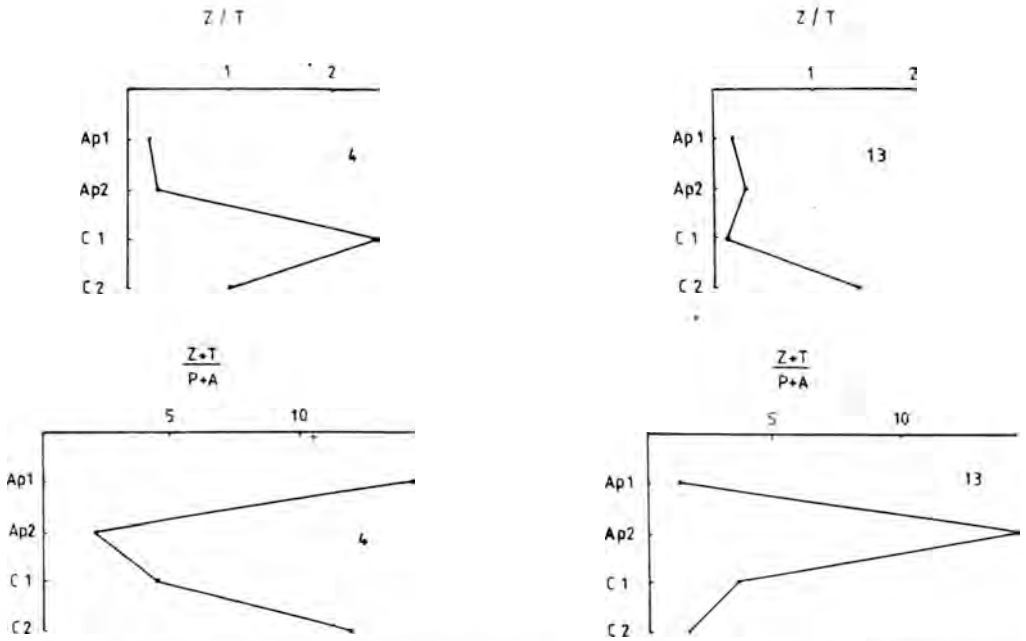


Fig.3.- Relaciones Zircón/Turmalina (Z/T) y Zircón+Turmalina/Piroxenos+Anfiboles (Z+T/P+A) en los perfiles 4 y 13.

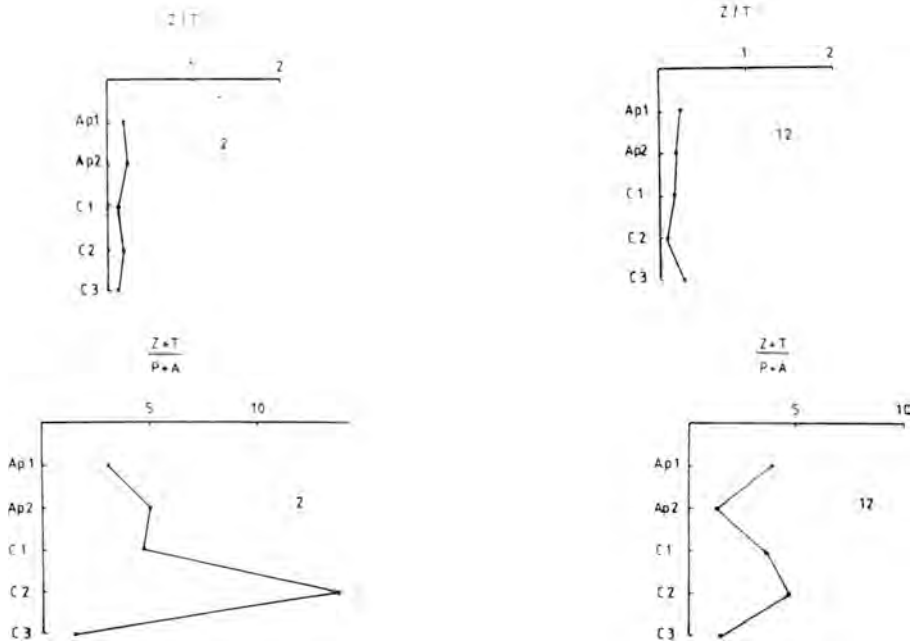


Fig.4.- Relaciones Zircón/Turmalina (Z/T) y Zircón+Turmalina/Piroxenos+Anfiboles (Z+T/P+A) en los perfiles 2 y 12.

La escasez de minerales portadores de macro y micronutrientes supone una reserva muy baja de estos elementos en el suelo.

Los valores de la relación entre algunos minerales resistentes y otros alterables pone de manifiesto la existencia de diversas discontinuidades litológicas y grados de alteración de las capas sedimentarias.

### Bibliografía

- Alfías, L.J. (1961): Weathering process in a humic podzol profile. *Agrochimica* V, 4, 338-351.
- Alfías, L.J. (1963): Algunos aspectos de la mineralogía de Terra Rossa. *An. Edaf. y Agrob.*, XXII, 7-8, 277-291.
- Andel, T.J. van. (1950): Provenance, transport and deposition of Rhine sediments. Thesis. Wageningen.
- Barshad, I. (1964): Chemistry of soil development. In «Chemistry of the soil», Reinhold. Publ. Corp., New York, 1-70.
- Brewer, R. (1964): Fabric and Mineral Analysis of Soils. John Wiley. New York. 470 p.
- Dorransoro, C. (1988): Aporte de la fracción arena gruesa al conocimiento de la génesis del suelo. *An. Edaf. y Agrob.*, XLVII, 1-2, 87-110.
- Dorransoro, C., Arco, J. & Alonso, P. (1988): Índices de alteración mineral en las fracción arena gruesa de suelos. *An. Edaf. y Agrob.*, LV, 1-2, 111-134.
- Dorransoro, C. & Alonso, P. (1992): Evaluación por índices analíticos de la evolución de suelos de terrazas fluviales. III Cong. Nac. Ciencia del Suelo, Pamplona, 490-495.
- Fernández Tapia, M.T. (1972): Estudio mineralógico de los suelos de la Huerta de Murcia. Tesis doctoral. Universidad de Murcia.
- Haseman, J.F. & Marshall, M.L. (1945): The use of heavy minerals in studies of the origin and development of soils. Missouri. Agric. Exp. Sta. Res. Bull. 387.
- Kunze, G.W. (1965): Pretreatment for mineralogical studies analysis. In «Methods of Soil Analysis» C.A. Black, ed. Amer. Soc. Agronomy, Inc., Madison, Wis., 573-574.
- Marín Sanleandro, P. (1992): Características generales y aspectos mineralógicos de la fertilidad en potasio de los suelos del sector meridional de la Vega Alta del Segura (Murcia). Tesis doctoral. Universidad de Murcia.
- Marín Sanleandro, P., Linares, P. & Alfías, L.J. (1993): Características macromorfológicas y analíticas generales de los Fluvisoles de la Vega Alta del Segura (Murcia); efectos de la acción antrópica. In «Problemática geoambiental y desarrollo», R. Ortiz, ed. V Reunión Nacional de Geología y Ordenación del Territorio, II, 479-487.
- Mehra, O.P. & Jackson, M.L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clay Min. Bull.*, 7, 317-327.
- Ostrom, M.E. (1961): The separation of clay minerals from carbonate rocks by using acids. *Jour. Sed. Petrol.*, 31, 123-129.
- Raeseide, J.D. (1959): Stability of index minerals in soils with particular reference to quartz, zircon, and garnet. *Jour. Sed. Petrol.*, 25, 493-502.
- Ruhe, R.V. (1956): Geomorphic surfaces and the nature of soils. *Soil Sci.* 82, 441-455.

Septiembre 1993; Abril 1994.





## Mineralogía de algunos suelos fersialíticos del Sureste de España.

María T. FERNÁNDEZ TAPIA, María J. DELGADO INIESTA, Angel FAZ CANO, Roque ORTIZ SILLA.

Departamento de Química Agrícola, Geología y Edafología. Facultad de Química. Universidad de Murcia. Apart. 4021-30100 MURCIA

**Abstract.**-The mineralogical composition of the clay and the heavy minerals of the fine sand of five representative profiles of fersiallitic soils from Southeastern Spain are studied. These soils are developed from several types of sedimentaries, metamorphic and volcanic rocks. There are quantitative and qualitative differences of some profiles to other and among the horizons of a same profile.

The phyllosilicates of these soils are illite, kaolinite, vermiculite and chlorite and there are also quartz, hematite and, except in a profile developed from limestone, feldspars. The heavy fraction of the fine sand is scarce being abundant the opaques. In the profiles developed from phyllites predominate the polycrystalline aggregates as well as chlorite and tourmaline. The profile on limestone presents the association epidote-tourmaline-garnet and in the profile on andesites prevail garnet, hornblende, chloritoid, biotite and piroxene. Some of these minerals are inherited from the original material for instance illite, chlorite, quartz and feldspars; others, such as kaolinite and hematite are formed in the process of fersiallization.

**Key words:** Fersiallitic soils, kaolinite, hematite.

**Resumen.**- Se estudia la composición mineralógica de la arcilla y fracción pesada de la arena fina de cinco perfiles representativos de suelos fersialíticos presentes en el sureste español. Se encuentran desarrollados a partir de diferentes tipos de rocas sedimentarias, metamórficas y volcánicas. Existen diferencias cuantitativas y cualitativas de unos perfiles a otros y entre los horizontes de un mismo perfil.

Los filosilicatos presentes en estos suelos son illita, caolinita, vermiculita y clorita, apareciendo también cuarzo, hematitas y, excepto en un perfil desarrollado a partir de caliza, feldespatos. La fracción pesada de la arena fina es muy escasa siendo muy abundantes los opacos naturales. En los perfiles desarrollados sobre filitas predominan los agregados policristalinos así como clorita y turmalina. El perfil sobre caliza presenta la asociación epidota-turmalina-granate y en los perfiles formados a partir de andesitas predominan granate, hornblenda, cloritoide, biotita y piroxenos. Algunos de estos minerales son heredados del material original como ocurre con la illita, clorita, cuarzo y feldespatos, mientras otros como la caolinita y hematitas se han originado en el proceso de fersialitización.

**Palabras clave:** Suelos fersialíticos, caolinita, hematitas

### Introducción

En el sureste de España, en las zonas de Cabo de Gata (Almería) y Sierra de Carrascos (Murcia), aparecen en ocasiones, en superficies geomorfológicamente estables, suelos de tipo

fersialítico de color rojizo, caracterizados por la presencia de un horizonte argílico bien desarrollado. Tanto las características geológicas como las condiciones ambientales de ambas zonas son diferentes. En Cabo de Gata existen numerosos cerros de origen volcánico, de escasa

altitud, y de litología diversa; andesitas anfibólicas y piroxénicas, dacitas, tobas dacíticas, riolitas, etc. (Fúster et al., 1965, 1967; Sánchez Cela, 1968; López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980; Fernández Soler, 1992). La Sierra de Carrascoy, perteneciente a la zona Bética s. str., presenta una orografía muy accidentada y en ella se pueden encontrar (Simon, 1967; Kampschuur, 1972; ENADIMSA, 1974) rocas sedimentarias carbonatadas (calizas y dolomías), rocas con distinto grado de metamorfismo (filitas, esquistos, pizarras, mármoles, cuarcitas), así como algunos afloramientos de origen volcánico de tipo ofítico que han sufrido también metamorfismo dando lugar a metabasitas. Sobre estos materiales paleozoicos y triásicos aparecen potentes formaciones terciarias constituidas por sedimentos miocénicos (margas, areniscas, conglomerados, yesos, etc.) y formaciones superficiales cuaternarias.

El clima es marcadamente mediterráneo. En Cabo de Gata se mantiene homogéneo en toda la zona, con una precipitación media anual próxima a los 200 mm y una temperatura media anual de 19°C, lo que definen un régimen de humedad del suelo arídico y un régimen de temperatura térmico (USDA, 1990). En la Sierra de Carrascoy, la precipitación media anual oscila entre 300 mm y 350 mm y la temperatura media anual entre 17° y 14,5°C, según la altitud. Estas condiciones definen un régimen de humedad del suelo arídico para altitudes inferiores a 1200 m en la solana y a 800 m en la umbría y xérico para altitudes mayores. El régimen de temperatura es térmico para altitudes menores de 700 m y méxico para suelos situados a mayor altitud (Alfás et al., 1990).

En unas condiciones climáticas áridas o semiáridas como las que se dan en estas zonas, el estudio de suelos con horizonte Bt es considerado de interés ya que se trata de suelos relictos formados en unas condiciones climáticas distintas a las actuales. Ha sido abordado por distintos autores como Albaladejo (1976), Alfás y Albaladejo (1978), Bech y Vallejo (1984), etc.

En este trabajo se realiza el estudio mineralógico de la fracción arcilla y de la fracción pesada de la arena fina de cinco perfiles representativos de suelos fersialíticos, cuyas características macromorfológicas y analíticas así como su génesis y clasificación, han sido expuestas por Ortiz et al. (1993), a fin de obtener una mayor información sobre la evolución de los minerales presentes y la formación de estos suelos.

### Material y métodos

Los perfiles estudiados, cuya localización se puede ver en la fig. 1, se han desarrollado sobre esquistos y filitas (perfiles 1 y 3), sobre calizas (perfil 2) y a partir de andesitas (perfiles 4 y 5). Presentan una secuencia de horizontes de tipo A-Bt-Ck o A-Bt-R, un marcado color rojizo (2.5YR -5YR en las claves Munsell de colores) y son muy poco calizos o no calizos en superficie. Los porcentajes de la fracción <2 µ son altos en todos los perfiles y siempre aumentan considerablemente en los horizontes Bt, lo suficiente para darles el carácter de horizonte argílico, mientras que la fracción comprendida entre 50-250 µ es muy escasa en todos los casos. Estos suelos han sido clasificados (Ortiz et al. 1993) como Luvisoles cálcicos y crómicos (FAO, 1988).

La extracción de la fracción arcilla (<2 µ) se ha efectuado tras dispersión de la muestra una vez eliminados los carbonatos (Ostrom, 1961) y la materia orgánica (Kunze, 1965).

Su estudio se ha realizado por difracción de rayos X, habiéndose obtenido los diagramas correspondientes a las muestras, tanto en polvo como en agregado orientado tras someterlos, en este segundo caso, a diversos tratamientos: saturación en Mg (Jackson, 1956), solvatación con etilenglicol (Hendricks y Dyal, 1950), calentamiento durante 2 horas a 550 °C y tratamiento con ácido sulfúrico al 20% (Martín Vivaldi y Rodríguez Gallego, 1961). La estimación semicuantitativa relativa se ha efectuado teniendo en cuenta los poderes reflectantes dados

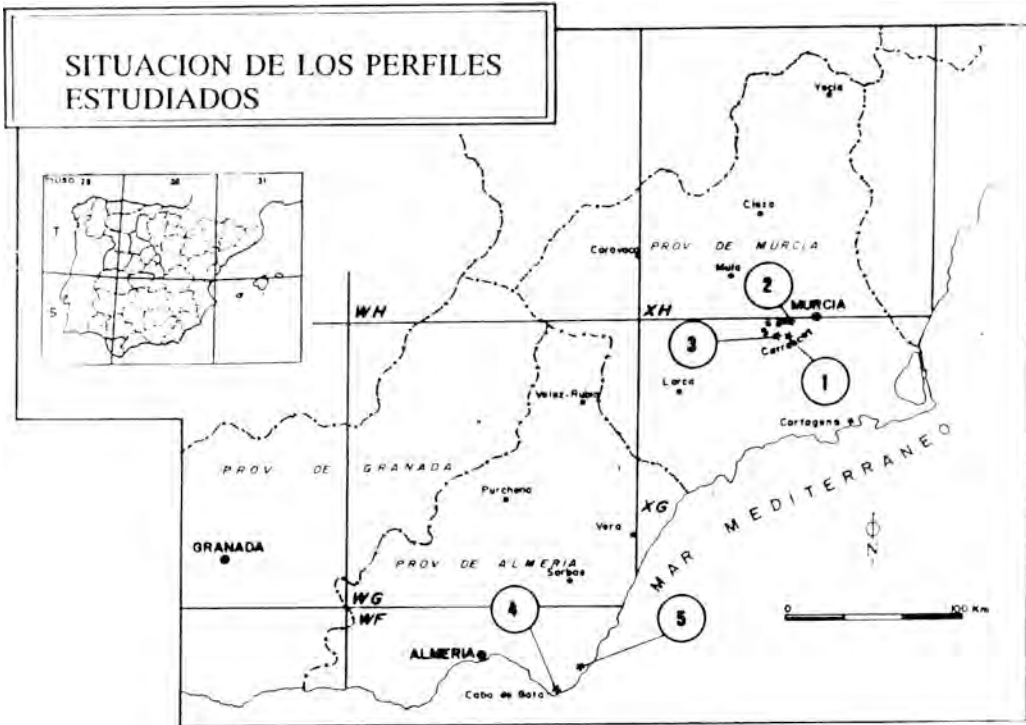


Figura 1: Localización geográfica de los perfiles estudiados.

por Martín Pozas (1968) y Martín Pozas et al (1969).

El estudio de la fracción arena fina se realizó con el microscopio de polarización. Se ha separado la fracción de 0,05-0,25 mm de las muestras descarbonatadas por tamización, realizándose la limpieza de granos minerales según el método de Mehra y Jackson (1960) para la eliminación de óxidos de hierro que recubrían los granos. Mediante bromoformo ( $\rho = 2,83$ ) se ha separado la fracción ligera y pesada, montando esta última en bálsamo de Canadá. En las muestras en las que la fracción densa es suficiente, los porcentajes de minerales pesados se efectúan tras el recuento de 300 granos transparentes.

Además, se ha realizado el estudio de las rocas subyacentes mediante diagrama de polvo

de la roca molida y lámina delgada en microscopio de polarización.

## Resultados

### *Mineralogía de la fracción arcilla*

Los resultados obtenidos vienen reflejados en la Tabla 1. La fracción arcilla de los suelos de la Sierra de Carrascoy (perfiles 1, 2 y 3) es bastante similar y está constituida (Fig. 2.B), entre los silicatos laminares, por illita, caolinita, vermiculita y trazas de clorita. La illita es el mineral predominante en el horizonte A de todos los perfiles y decrece con la profundidad. El contenido en caolinita es constante y se pone de manifiesto su existencia por la permanencia de un pico bastante neto a  $7 \text{ \AA}$  en los diagramas de arcilla previamente sometida a ataque ácido.

La reflexión a 14 Å debe ser atribuida mayoritariamente a vermiculita ya que tras el calentamiento de las muestras a 550 °C casi desaparece el pico a 14 Å y se intensifica considerablemente la reflexión a 10 Å. Al solvatar con etilenglicol no se observa ningún hinchamiento. La persistencia de una pequeña inflexión en la zona de 14 Å, después del tratamiento térmico, indica la presencia de pequeñas proporciones de clorita. En los tres perfiles el contenido en vermiculita es mayor en los horizontes Bt.

Además de estos silicatos laminares, mediante los difractogramas de polvo, se detecta la presencia de cuarzo, hematitas y, excepto en el perfil desarrollado sobre caliza, de feldespatos, si bien la intensidad de sus correspondientes reflexiones a 4.26 Å, 2.70 Å y 3.21 Å son siempre débiles.

En Cabo de Gata la fracción arcilla de los

Tabla 1: Mineralogía de la fracción arcilla. (Q: Cuarzo; Fds: Feldespatos; H: Hematitas. t: menos del 5 %, +: 5-15 %, ++: 15-30 %, +++: 30-50 %, ++++: 50-80 %, +++++: más 80 %).

Hor.	Prof. cm	ilita	Caolinita	Clorita	Vermiculita	Otros
<b>Perfil 1 (U.T.M.:30SXG504909)</b>						
A	0-14	++++	++	t	+	Q, Fds, H
BA	14-23	++	++	t	++++	Q, Fds, H
Bt	23-43	++	++	t	++++	Q, Fds, H
BC	43-55	++	++	t	++++	Q, Fds, H
<b>Perfil 2 (U.T.M.:30SXG507904)</b>						
A	0-11	+++	++	t	+++	Q, H
Bt1	11-23	++	++	t	++++	Q, H
Bt2	23-42	++	++	t	++++	Q, H
<b>Perfil 3 (U.T.M.:30SXG498915)</b>						
A	0-18	+++	++	t	++	Q, Fds, H
Bt1	18-39	+++	++	t	+++	Q, Fds, H
Bt2	39-58	++	++	t	++++	Q, Fds, H
<b>Perfil 4 (U.T.M.:30SWF722646)</b>						
A	0-17	++++	++	t	+	Q, Fds, H
Bt	17-35	++++	++	t	+	Q, Fds, H
Bck	35-51	++++	++	t	+	Q, Fds, H
CBk	51-73	++++	++	t	+	Q, Fds, H
<b>Perfil 5 (U.T.M.:30SWF791680)</b>						
A	0-12	++	++	+	++	Q, Fds, H
Bt	12-27	+++	++	+	++	Q, Fds, H
Bck	27-40	+++	++	+	++	Q, Fds, H

suelos (Fig. 2.A) tiene como constituyente esencial la ilita, siguiéndole en orden de abundancia la caolinita y la vermiculita, siendo este último mineral, en general, menos abundante que en la Sierra de Carrascoy. La clorita aparece en menor proporción. El difractograma de polvo muestra la presencia de cuarzo, feldespatos y hematitas en todos los horizontes.

#### Mineralogía de la fracción pesada de la arena fina

La fracción pesada de la arena fina es muy escasa, con porcentajes que oscilan entre 0.5 y 3% de la arena total, a excepción de los horizontes superficiales de los perfiles 1 y 4 en los que alcanza valores de 12 y 6%, respectivamente. En general existe un decrecimiento de esta

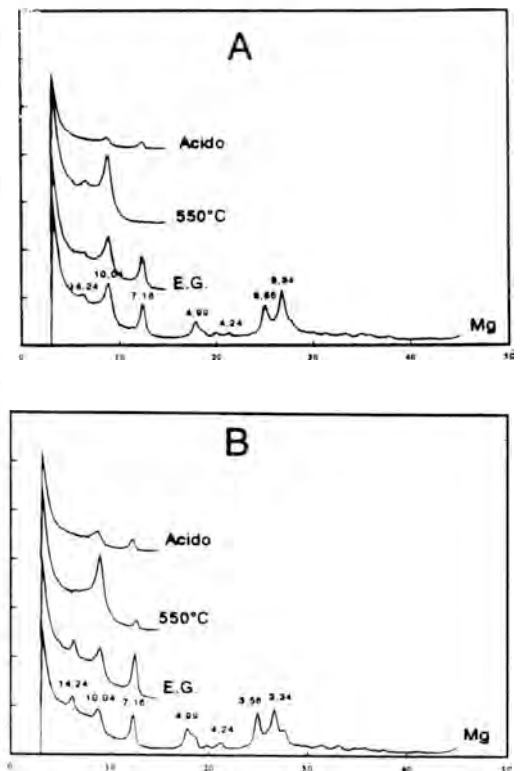


Figura 2: Difractogramas de la fracción arcilla. A: Horizonte Bt del perfil 4. B: Horizonte Bt1 del perfil 3.

fracción con la profundidad. En todas las muestras son muy abundantes los opacos naturales, llegando a representar en algunos casos alrededor del 90% de los pesados. En los suelos desarrollados sobre esquistos y filitas (perfiles 1 y 3) son también muy numerosos los agregados policristalinos (moscovita, cuarzo y clorita) con inclusiones opacas así como los opacos de alteración, de tal manera que sólo se han podido contabilizar algunos granos transparentes entre los que clorita y turmalina son los más frecuentes. Además, se han observado granate, circón, piroxeno, andalucita, distena, cloritoide, apatito y rutilo.

La mineralogía del perfil sobre caliza (perfil 2)(Fig. 3) está constituida por la asociación epidota-turmalina-granate, con ligera disminución de la epidota en profundidad al mismo tiempo que aumenta el contenido en clinopiroxeno (del 3 al 9 %) y aparece hornblenda (12 %). Otros minerales presentes en proporción más escasa son glaucofana, circón, rutilo, clorita, cloritoide, andalucita, estaurólita, titanita y moscovita. Hay un claro predominio de minerales resistentes y minerales de origen metamórfico.

Los perfiles 4 y 5 formados sobre rocas volcánicas revelan la composición mineralógica

del material original siendo, respectivamente, una andesita biotítica-anfibólica y una andesita piroxénica. En el primero (Fig. 4.A) predominan granate, hornblenda, cloritoide y biotita, con un decrecimiento progresivo de granate en profundidad y aumento de biotita y hornblenda. En proporción menor del 5 % aparecen turmalina, epidota, ortopiroxeno y estaurólita y trazas de circón, clorita, moscovita y apatito. El horizonte A del perfil 5 (Fig. 4.B) está constituido esencialmente por hornblenda y piroxenos (más abundantes los orto que los clinopiroxenos), con cantidades menores de granate, cloritoide, clorita y trazas de biotita y epidota. En los horizontes B se produce una considerable disminución en el contenido de

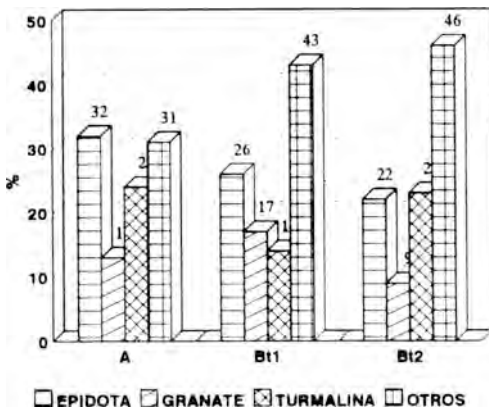


Figura 3: Mineralogía de la fracción pesada de la arena fina. Perfil 2.

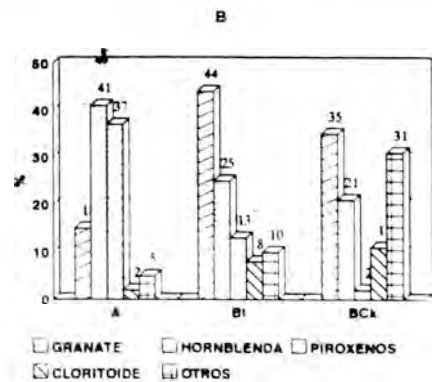
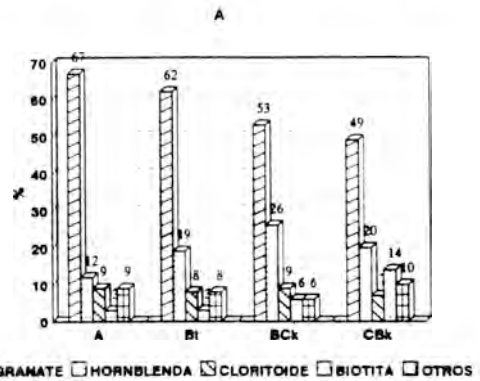


Figura 4: Mineralogía de la fracción pesada de la arena fina. A: Perfil 4. B: Perfil 5.

piroxenos y hornblenda y un aumento de granate, biotita, cloritoide y epidota.

La abundancia de granates en estos suelos tiene su origen en la presencia de enclaves gneísicos granatíferos en las rocas volcánicas calcoalcalinas que afloran desde Cabo de Gata (Almería) hasta el Mar Menor (Murcia). Estas rocas han sido descritas por numerosos autores (Fúster e Ibarrola, 1952; López Ruiz y Rodríguez Badiola, 1980; Larouziere, 1985) aunque todavía existe controversia sobre la génesis de éstos y otros enclaves metamórficos.

Por otra parte, el mayor contenido en piroxenos y hornblenda en el horizonte A del perfil 5 se debe a aportes superficiales, ya que estos minerales se encuentran en la roca, como se ha observado en lámina delgada, muy alterados, en unos casos cloritizados y, en otros, rellenos por carbonato cálcico.

### Discusión y conclusiones

Si bien la mineralogía de arcillas es cualitativamente similar en todos los perfiles, existen algunas diferencias cuantitativas entre ellos. El contenido en vermiculita aumenta considerablemente con la profundidad en los perfiles 1, 2 y 3 al tiempo que se produce una disminución en el contenido de illita, mientras que en los perfiles 4 y 5 las proporciones de ambos minerales se mantienen estables en todos los horizontes. La transformación de illita en vermiculita por pérdida de potasio (Barshad, 1966; Loughnan, 1969; Allen and Hajek, 1989) es más intensa en los tres primeros perfiles donde tiene lugar una mayor alteración química, como se pone de manifiesto por las relaciones  $Fe_2O_3$  libre/ $Fe_2O_3$  total más elevadas, sobre todo en los horizontes B (Ortiz et al., 1993). Además, esta menor alteración de los suelos desarrollados sobre andesitas queda reflejada por la presencia en los horizontes superficiales de minerales relativamente alterables como anfíboles y piroxenos en la fracción arena fina. El contenido en caolinita se mantiene constante en todos los horizontes de los perfiles estudia-

dos. Su formación se ve favorecida por una alteración química moderadamente intensa y la alternancia de estación húmeda y seca (Tardy et al., 1973), alteración que caracteriza el proceso de fersialitización. Los valores relativamente altos de las relaciones  $Fe_2O_3$  libre/ $Fe_2O_3$  total, mencionadas anteriormente, indican la existencia de hierro libre que pasaría a estado deshidratado, en forma de hematites, durante la estación seca, impartiendo al suelo un marcado color rojo característico de la rubefacción.

El proceso de ilimerización, mediante el cual ha tenido lugar la formación de los horizontes Bt, sólo es posible si existe una descarbonatación previa del perfil aunque posteriormente se haya producido una recarbonatación en la base de los horizontes argílicos. Se puede considerar, por tanto, que la evolución de estos suelos tuvo lugar en unas condiciones climáticas distintas de las actuales, con precipitaciones abundantes, fuertes contrastes estacionales y temperaturas medias elevadas (Guerra, 1972; Alías y Albaladejo, 1978; Alías et al., 1979; Nettleton and Peterson, 1983; Bech y Vallejo, 1984; Ortiz et al., 1993). Se trata de suelos relictos, heredados de paleomorfofosistemas, que es preciso conservar al constituir un elemento de gran riqueza para el entorno natural y paisajístico.

### Referencias

- Albaladejo, J. (1976): El Proceso de Ilimerización en los suelos del SE de España. Tesis doctoral. Universidad de Murcia, 245 p.
- Alías, L. J. y Albaladejo, J. (1978): Mineralogía y génesis de suelos con horizonte B textural sobre rocas volcánicas en el Sureste de España. *An. Edafol. Agrobiol.* **37**, 165-185.
- Alías, L. J., Ortiz, R. y Albaladejo, J. (1979): Estudio de la fracción arcilla de un Paleargid Xeralfico del Campo de Cartagena. *Anal. Edafol. Agrobiol.* **38**, 1973-1981.
- Alías, L. J., Ortiz, R., Hernández, J., Linares, P., Martínez, M. J. y Marín, P. (1990): Proyecto

- LUCDEME. Mapa de suelos. Escala 1:100.000. Alcantarilla 933. ICONA y Universidad de Murcia ed. Madrid, 130 p.
- Allen, B. L. and Hajek, B. F. (1989): Mineral Occurrence in soil environments. In «Minerals in soils environments», Dixon and Weed, ed. Wisconsin, USA, 199-278.
- Barshad, I. (1966): The effect of a variation in precipitation on the nature of clay minerals formation in soils from acid and basic igneous rocks. Proceedings of the International Clay Conference, Jerusalem, Israel, 167-173.
- Bech, J y Vallejo, V. R. (1984): Estudio de los suelos fersialíticos de la Depresión Central Catalana. I Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo, Madrid, 811-826.
- ENADIMSA (1974). Mapa Geológico de España. Escala 1:50.000. Mem Expl. Hoja num. 933 (Alcantarilla). Serie Magna, IGME, Madrid, 34 p.
- FAO (1988): Soil map of the world, revised legend. World Soil Resources Report 60. FAO. Roma, 119 p.
- Fernández Soler, J. M. (1992): El volcanismo calcoalcalino de Cabo de Gata. Volcanología y Petrología. Tesis Doctoral. Universidad de Granada, 243 p.
- Fúster, J. M. e Ibarrola, E. (1952): Estudio petrográfico y genético de las andesitas cordieríticas de la zona volcánica del Mar Menor (Murcia). *Estudios Geológicos* **8**, 245-300.
- Fúster, J. M., Aguilar, M. J. y García, A. (1965): Las sucesiones volcánicas en la zona del pozo de los Frailes dentro del vulcanismo cenozoico del Cabo de Gata (Almería). *Estudios geológicos* **21**, 199-222.
- Fúster, J. M.; Ibarrola, E. y Martín, J. (1967): Las Andesitas piroxénicas de la mesa de Roldán (Almería, SE de España). *Estudios geológicos* **23**, 1-13.
- Guerra, A. (1972): Los suelos rojos en España. Contribución a su estudio y clasificación. Publ. Dep. Suelos, Inst. Edaf. y Biol. Veg., CSIC. Madrid, 253 p.
- Hendricks, S. B. y Dyal, R. S. (1950): Retention du glycol par les montmorillonites. 4th Int. Congr. Soil Science, Amsterdam, **2**, 71.
- Jackson, M. L. (1982): Análisis químico de suelos. Omega, Barcelona, 662 p.
- Kampschuur, W. (1972): Geology of the Sierra de Carrascoy (SE, Spain) with emphasis on alpine polyphase deformation. *GUA Papers of Geology* **4**, 113 p.
- Kunze, G. W. (1965): Pretreatment for mineralogical studies analysis. in «Methods of soils analysis», C. A. Black, ed. Am. Soc. of Agron. Inc, Madison, Wis. **1**, 573-574.
- Larouziere, F. D. (1985): Etude tectono-sédimentaire et magmatique des bassins néogènes d'Hinojar et de Mazarrón (Cordillères Bétiques Internes. Espagne). Theses. Université Pierre et Marie Curie, 316 p.
- López Ruiz, J. y Rodríguez Badiola, E. (1980): La región volcánica neógena del Sureste de España. *Estudios geológicos* **36**, 5-63.
- Loughnan, F. C. (1969): Chemical weathering of the silicate minerals. Elsevier. New York, 154 p.
- Martín Pozas, J. M. (1968): Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Tesis doctoral. Universidad de Granada, 210 p.
- Martín Pozas, J. M., Martín Vivaldi, J. L. y Rodríguez Gallego, M. (1969): Análisis cuantitativo de filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. *An. Real Soc. Esp. Fis. y Quim.*, Serie B. L. V., 109-112.
- Martín Vivaldi, J. L. y Rodríguez Gallego, M. (1961): Some problems in the identification of clay minerals in mixtures by X-ray diffraction. I. Chlorite-Kaolinite mixtures. *Clay. Min. Bull.* **4**, 288-292.
- Mehra, O. P. y Jackson, M. L. (1960): Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and clay minerals* **7**, 317-327.
- Nettelton, W. D. and Peterson, F. F. (1983):

- Aridisols, in «Pedogénesis and soil Taxonomy. II. The soil orders», L. P. Wilding, N. E. Smeck and G. F. Hall, ed. Elsevier, Amsterdam, 165-215.
- Ortiz, R., Faz, A., Fernández, M. T. & Delgado, M. J. (1993): Typological characterization and genesis of red soils with an argillic horizon in semiarid mediterranean area (Spain). 2nd Internacional Meeting on Red Mediterranean Soils. Programme short papers and abstracts. Adana, Turkia, 97-99.
- Ostrom, M. E. (1961): Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acids. *Jour. Sed. Petr.* **31**, 123-129.
- Sánchez Cela, V. (1968). Estudio petrológico de las sucesiones volcánicas del sector central de la formación del Cabo de Gata (Almería). *Estudios Geológicos* **24**, 1-38.
- Simon, O. J. (1967), Note préliminaire sur le géologie des Sierras de Carrascoy, de Orihuela et de Callosa de Segura (provinces de Murcia et d'Alicante, Espagne). in «C. R. Somm». Soc. Geol. Franc., ed. Paris, 42-44.
- Tardy, Y., Bocquier, G., Paquet, A. and Millot, G. (1973): Formations of clay from granite and its distribution in relation to climate and topography. *Geoderma* **10**, 271-284.
- U.S.D.A. (1990): Keys to soil taxonomy. SMSS Technical Monograph nº 19, 422 p.

Septiembre 1993; Mayo 1994.



## Clinoenstatite-clinoferrrosilite series in a basalt flow, Patagonian Andes, Neuquen, Argentina.

### Piroxenos de la serie clinoenstatita-clinoferrrosilita en una colada basáltica de los Andes Patagónicos, Neuquen, Argentina.

Maria E; VATTUONE DE PONTI <sup>(1)</sup>, Carlos O; LATORRE <sup>(2)</sup>.

(1) Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, CP 1428, Núñez, Buenos Aires, Argentina

(2) INGEIS, CONICET, Ciudad Universitaria, CP 1428, Núñez, Buenos Aires, Argentina

**Abstract:** Mg-Fe clinopyroxenes have been found in arc tholeiitic basalt vesicles of Miocene age in Patagonian Andes, Neuquen, Argentina.

Clinoenstatite/clinoferrrosilite (CLEN) series occur together with orthopyroxenes and they are mainly associated with tridymite, cristobalite and sometimes spatially related with chalcedony, albite, magnetite, epidote and zeolites.

We have analyzed their optical and morphological properties and differential thermal analyses. Mg\*100/(Mg+Fe) ratios in clinopyroxenes correspond to compositions between 90-40 %.

Our research indicates that Mg-Fe clinopyroxenes would have been formed in the vesicles by reaction between olivine phenocrysts and fluids rich in silica, evidenced in the rock vesicles and sometimes in the groundmass by the presence of tridymite and cristobalite.

The origin of Mg-Fe clinopyroxenes would be due to that post magmatic processes at high temperature. Chalcedony, albite, epidote and zeolites have been formed, later, during a very low grade metamorphism.

**Keywords:** clinoenstatite, clinoferrrosilite, vesicles, metabasalt, Neuquén, Argentina.

**Resumen:** Piroxenos de la serie clinoenstatita-clinoferrrosilita (CLEN) fueron encontrados en vesículas de un basalto toleítico de arco, de edad Miocena en los Andes Patagónicos, en la provincia de Neuquen, Argentina.

Los clinopiroxenos de Mg-Fe se encuentran junto con ortopiroxenos y están principalmente asociados a tridimita, cristobalita y espacialmente, a veces a calcedonia, albita, magnetita, epidota y ceolitas.

Se han estudiado sus propiedades ópticas y morfológicas y el análisis térmico diferencial. La razón Mg\*100/(Mg+Fe) corresponde a composiciones entre 90 y 40%.

Nuestras investigaciones indican que los clinopiroxenos de Mg-Fe se habrían formado en las vesículas por reacción entre fenocristales de olivino cercanos a las mismas y fluidos ricos en sílice evidenciados en las vesículas de la roca y a veces en la matriz por la presencia de tridimita y cristobalita.

El origen de los mencionados clinopiroxenos se debería a esos procesos postmagmáticos registrados probablemente a altas temperaturas.

La calcedonia, la albita, la epidota y las ceolitas se habrían formado posteriormente durante un metamorfismo de muy bajo grado.

**Palabras clave:** clinoenstatita, clinoferrrosilita, vesículas, metabasalto, Neuquén, Argentina.

## Introduction

We have found low clinoenstatite-clinoferrrosilite series in the surroundings of Alumine, Neuquen province, Argentina, in vesicles of an Upper Miocene basalt belonging to the Rancahue Formation (Turner, 1963). These minerals are very rare in terrestrial rocks.

In this area the Ca-free clinopyroxene bearing rock crops out on the west coast of Alumine river between Adam Post and Villarino Post near Alumine village (Fig. 1). There it shows a vesicular top level with a columnar

structure above another level without vesicles. The fractures produce blocks that slide down the steep slopes towards the river.

## Petrography

Mesoscopically the basalt is light grey and it has abundant elongated and iso-oriented vesicles. Under the microscope it has a porphyritic texture (Fig. 2a); the phenocrysts are exclusively olivine and they reach up to 1.5 millimeters in size in an intergranular texture, trachytic in sectors. It contains albitized labradorite microlites in a flow orientation, augite laths and scarce vitric mesostasis. Secondary minerals found in the groundmass are albite, epidote, magnetite and iddingsite. There are tridymite and cristobalite in the vesicles walls, and included or implanted perpendicular to them there are prismatic, tabular and acicular Ca-free Mg-Fe clinopyroxene crystals (Fig. 2b, 2c, 2d). They are idiomorphic and pleochroic; some of them are clearly formed from nearby olivine. (Fig. 2c).

We have also proved the presence of scarce Ca-free Mg-Fe clinopyroxenes in amygdules of another basalt outcrop of the same Rancahue Formation, located in northern Alumine village. In this place Mg-Fe clinopyroxenes are partially replaced by hematite.

In this last case the related minerals are mainly smectite and cristobalite. Under the microscope the rock is similar to the one mentioned before, although the phenocrysts are albitized plagioclase and olivine. The olivine is replaced in large proportion by iddingsite and the groundmass is similar in texture and mineralogy.

According to trace elements analyses, the rocks fall into the Pearce and Cann diagrams (1973) as arc tholeiitic basalts, (Vattuone de Ponti and Latorre, in press).

In some sectors they could be classified as metabasalts, due to the low grade metamorphism that they have undergone.

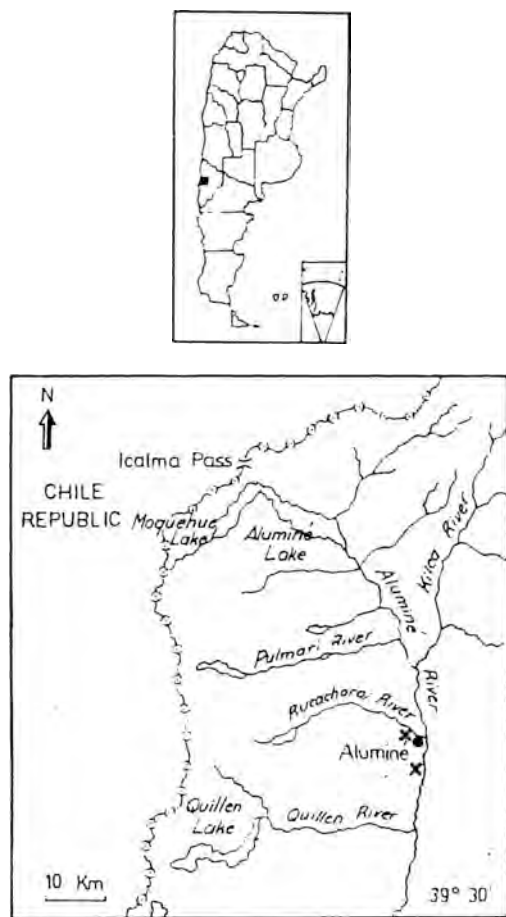


Fig. 1. Map showing location of studied area.  
Fig. 1. Mapa de localización del área de estudio.

## Mineralogy

Ca-free Mg-Fe clinopyroxene crystals have been separated from the basalt vesicles, and they have been examined in detail under the microscope. They are characteristically light yellowish to dark yellowish. They are euhedral, with acicular or tabular habit; their size is frequently 0.80 mm by 0.30 mm and the largest measured is of 1.30 mm by 0.80 mm.

We have observed, by oil immersion, that in free grains the habit is tabular and the greater development corresponds to {100} form. Moreover, it has two {hk0} forms, two {0kl} forms and in some crystals we noted a {010} form of scarce development. The mineral usually rests upon faces of the {100} form, where cleavage lines which are parallel to Z can be seen.

The pleochroism is:  $\gamma$ : green;  $\alpha$ : pale reddish and  $\beta$ : reddish.

In thin section most of them show oblique extinction. Measurements of  $\gamma \wedge Z$  angle were carried out on {010} sections. The most frequent readings are 22° and 34°. The largest extinction angle measured is 34°. Values for 2V of clinopyroxene series ranged from 35 ± 1° to 50 ± 1°.

Occasionally we have observed replacement of CLEN for orthoenstatite in the amygdules, and both individuals are morphologically iso-oriented with regard to the crystallographic Z direction (Fig. 2e).

Under the electronic microscope we have very rarely found twin lamellae exhibiting bending. In some cases there are deformation bands or «kink bands» that would form an angle of nearly 90° with the twin lamellae. (Fig. 2f).

Twinning is an uncommon characteristic of these Mg-Fe clinopyroxenes found in Argentina, and twinned crystals are rarely observed through the petrographic microscope.

## X-Ray diffraction

An investigation of diffractometry of X-

rays was made using a sample of CLEN. The correspondence between the data obtained with those of Papua CLEN (Dallwitz, et. al., 1966), with the ASTM 19-769 cards for low CLEN (Stephenson, et. al., 1966) and with the 35-610 card (Bayliss, et. al., 1986), is clear.

## Differential thermal analyses of CLEN

Several authors have written about the stability of the enstatite polymorphs: Brown et. al. (1961), Stephenson et. al. (1966), Smith (1969), Grover (1972), Smyth (1974), Kanzaki (1991), Boysen et. al. (1991), etc.

Smyth (1974), stated that protoenstatite is not stable at room temperature and that it could invert spontaneously to a mixture of low CLEN and orthoenstatite through cooling or at a twinned low CLEN in the presence of stress.

Grover (1972), shows that low CLEN has its own stability field at temperatures under 566°C at 4kbar and 685°C at 2 kbar when a small quantity of Ca is present.

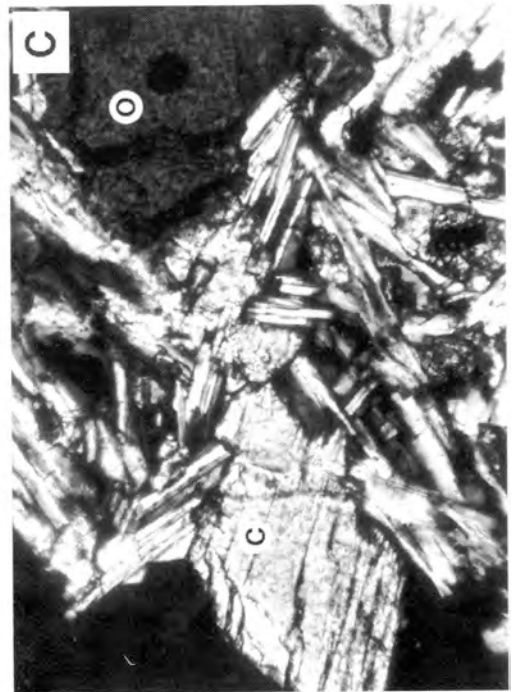
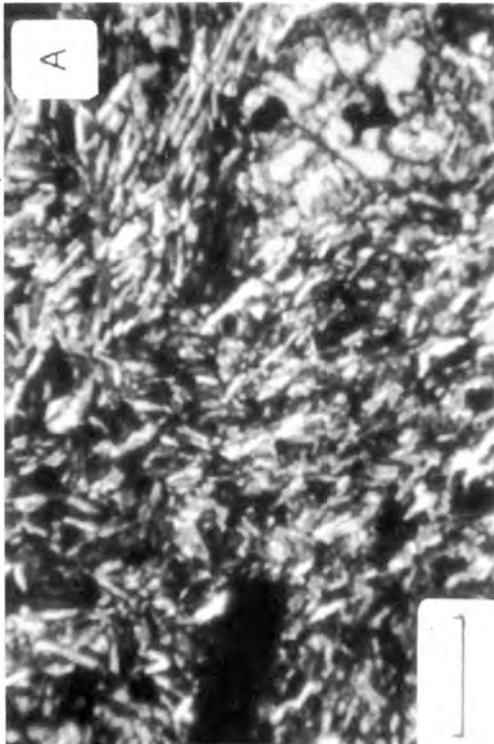
Kanzaki (1991) states that CLEN resulting from protoenstatite cooling is meta-stable and rare in nature. It can only be found in rocks with a fast cooling history, such as boninites, and chondrules in meteorites.

We have made DTA diagrams from Alumine low CLEN samples in the CITEFA laboratories with a Nestch equipment. They were studied from room temperature up to 1070°C with a heating rate of 10°C/min. at atmospheric pressure.

No reactions were detected below 560°C and an exothermic peak was observed at 565°C/570°C, with a range between 500°C and 640°C. The boundary between low CLEN and orthoenstatite is given by this temperature (Grover, 1972).

A notorious endothermic peak was found between 965°C and 970°C followed by another exothermic one at 975°C.

According to this diagram (Fig. 3), the following interpretation can be drawn out: when CLEN is heated between 565°C and 640°C



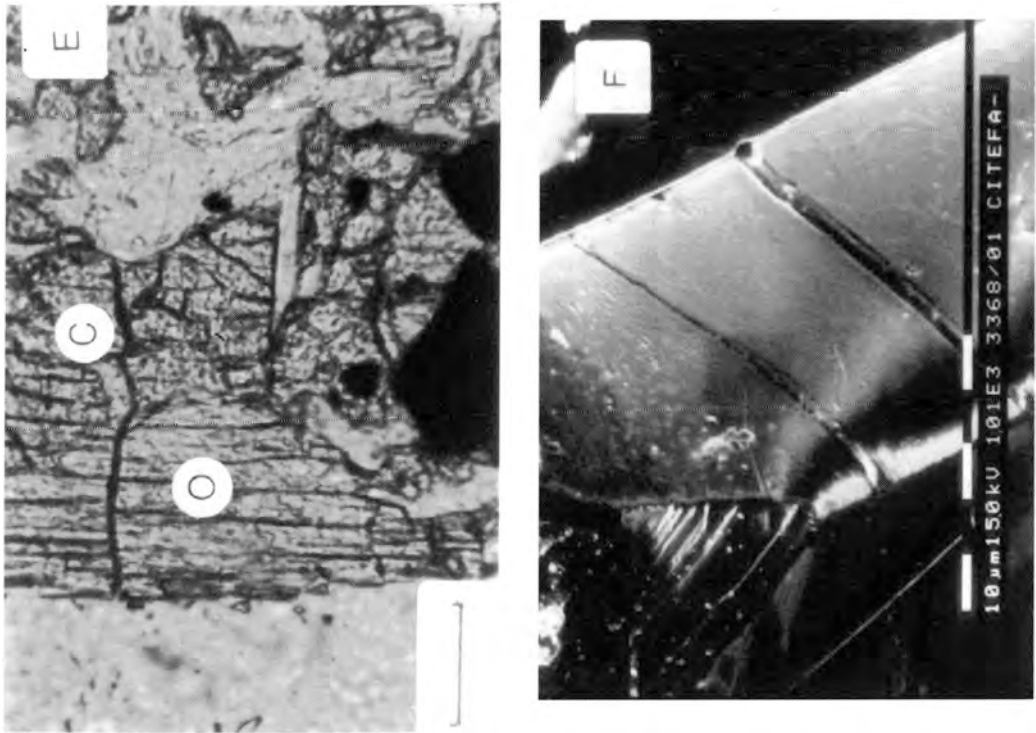


Fig. 2. a) Olivine phenocrysts in a basaltic plagioclase augite groundmass. (cross polars). b) Electron microscope photograph: Mg-Fe clinopyroxene crystals in amygdules. c) Formation of Mg-Fe clinopyroxenes from olivine phenocrysts. (cross polars). d) clinopyroxene-tridymite assemblage from a basalt vesicle. (cross polars). e) Orthoenstatite (O) replacing CLIN (C) in a vesicle phenocryst. Note the higher refractive indices of CLIN. f) Electron microscope photograph showing twinned CLIN crystal. Bars indicate 0.15 mm.

Fig. 2. a) Fenocristales de olivino en una matriz de plagioclasa y augita en basalto. (polarizadores cruzados). b) Microfotografía con microscopio electrónico: cristales de clinopiroxenos de Mg-Fe en amígdulas. c) Formación de clinopiroxenos de Mg-Fe a partir de fenocristales de olivino. (polarizadores cruzados). d) Asociación clinopiroxeno-tridimíta de las paredes de una vesícula (polarizadores cruzados). e) Fenocristal de ortoestatita (O) reemplazado clinostatita (C) en las paredes de una vesícula. Notar el mayor relieve de la clinostatita. f) Fotografía con microscopio electrónico mostrando el maclado en un cristal de clinostatita. Las barras indican en todos los casos 0.15 mm.

at atmospheric pressure, part of it can become orthoenstatite. The endothermic and exothermic peaks between 965°C and 975°C would mark the formation of protoenstatite from the remaining low CLIN. This would agree with Smyth (1974).

The cooling curve made at atmospheric pressure did not display any alteration.

#### Electron microprobe analyses of Mg-Fe clinopyroxenes

The chemical analyses were carried out on crystals of Mg-Fe clinopyroxenes with an Edax microanalyzer in the CITEFA Laboratory of Chemical Analyses. (Table 1). The samples selected for analyses are homogeneous under the microscope.

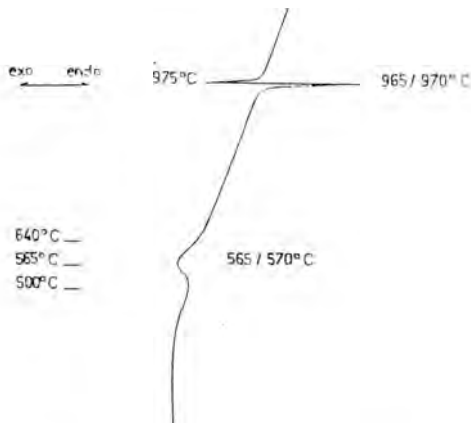


Fig. 3. DTA diagram of CLÉN crystals.

Fig. 3. Diagrama DTA de cristales de clinoenstatita.

Ca, K, Na, Cr, Ti and Mn, were investigated and no detected.

According to the results of the analyses, the Mg-Fe clinopyroxenes do not show detectable amounts of Ca and Al. The Mg:Fe ratio show a wide composition range between CLÉN and clinoferrosilita (Table I). This could be correlated with the extinction angles  $\gamma \wedge Z$  vary between 22° and 34°).

### Minerals associated to pyroxenes

The most abundant minerals found in the basalt amygdules are silica varieties. These minerals are:

1) Tridymite: with polysynthetic twinning and twin crystals that are wedge-shaped; it has got inclusions of acicular minerals following angles which denote hexagonal structures. This mineral is  $\alpha$  tridymite. This leads us to believe that the hexagonal structures could be inherited of B-2 hexagonal tridymite.

Table 1

EDS analyses of Mg-Fe clinopyroxenes. (\*) Total Fe as FeO. (1) Average of 5 samples analyzed. (2) Average of 3 samples analyzed.

Tabla 1.

Análisis mediante EDX de piroxenos de la Serie clinoenstatita-clinoferrosilita. (\*) Total fe es FeO. (1) Promedio de 5 muestras analizadas. (2) Promedio de 3 muestras analizadas

	C4(1)	C5	C1	CL3(2)	CL5(2)	CL10(2)	CL11(2)	CL8(2)
Si O2	59,10	58,10	57,60	58,19	59,08	54,84	54,13	52,83
Fe O *	7,17	10,40	14,80	21,82	23,89	29,88	31,66	34,30
Mg O	33,10	32,20	27,30	18,98	17,02	15,27	14,23	13,07
	99,37	100,70	99,70	99,99	99,99	99,99	100,02	100,00
Atomic ratios (O = 6)								
Si	2,043	2,016	2,054	2,124	2,168	2,090	2,083	2,058
Fe	0,207	0,302	0,441	0,688	0,733	0,952	1,019	1,122
Mg	1,705	1,666	1,451	1,087	0,931	0,868	0,816	0,762
Mg. 100/(Mg+Fe)	89,16	84,65	78,67	82,00	55,93	47,68	44,47	40,44

2) Low cristobalite: It is also been found dispersely in the rock, forming small circular monomineral amygdules or with «ball» habit smaller than 1 mm in size, covering smectite. Sometimes acicular Mg-Fe clinopyroxenes are implanted in them.

3) Chalcedony: as white coloured, columnar crystals, in botryoidal, radiated divergent aggregates.

Another spatially associated minerals are: albite, hematite, magnetite, acicular zeolites and scarce epidote.

### Discussion and origin of Mg-Fe clinopyroxenes.

According to the environment of formation, in the basalt amygdules in paragenesis with tridymite and cristobalite, and to the wide composition range of the Ca-free low clinopyroxenes (clinoenstatite to clinoferrrosilite), these pyroxenes display peculiar characteristics not mentioned yet in the subject literature.

The subject relative to the field of stability of the Fe-Mg silicate polymorphs is still a matter of discussion. (Kanzaki, 1991; Boysen, et al., 1991).

If low CLEN was inverted from protoenstatite through rapid cooling and stress (Dallwitz et al., 1966; Komatsu, 1980), this would take place between 500°C and 800°C, according to Brown et al. (1961).

On the other hand, considering what we observed under the microscope, low Mg-Fe clinopyroxenes are clearly formed from olivine phenocrysts located near the vesicles by reaction with silica enriched fluids. This lead us to assume a secondary process inside the vesicles.

This discovery of CLEN-ferrosilite series in metabasalt vesicles, in paragenesis with olivine and silica minerals such as those mentioned (tridymite, low cristobalite) leads us to consider that they, have been formed by post magmatic processes, probably at high temperature by silica rich fluids.

Chalcedony, albite, epidote and zeolites have been formed, later, during a very low grade metamorphism. (Vattuone de Ponti and Latorre, 1990).

As regards the geotectonic environment, Shiraki et al. (1980) propose as a condition for the formation of CLEN «an island arc basalt with a steep geothermal gradient by previous magma generation where water may be introduced».

In Alumine, the low Mg-Fe clinopyroxenes would have been formed in an arc basalt of Miocene age, in a high geothermic gradient area.

### Acknowledgements

We wish to thank Mr. Dante Giménez for chemical analyses and Lic. Ricardo Viviani for DTA. Thanks are also, due to Dra. Purificación Fenoll Hach-Alí and to the referees for there comments and critical reading of the manuscript. INGEIS, Contribution N° 126.

### References

- Bayliss, P., Erd, D.C., Mrose, M.E. n Sabina, A.P. and Smith, D.K. (1986): Mineral Powder Diffraction File. Compiled for the JCPDS. Mrose, M.E. Ed. Pasadena, USA. 1396p.
- Boysen, H., Frey, F., Schrader, H. & Eckold, G. (1991): On the Proto- to Ortho-/ Clinoenstatite Phase Transformation: Single Crystal X-ray and Inelastic Neutron Investigation. *Physics and Chemistry of Minerals* **17**, 629-635.
- Brown, W. L., Morimoto, N. & Smith, J. V. (1961): A structural explanation of the polymorphism and transitions of  $MgSiO_3$ . *J. Geol.*, **69**, 609-616.
- Dallwitz, W. B., Green, D. H. & Thompson, J. E. (1966): Clinoenstatite in a volcanic rock from the Cape Vogel area, Papúa. *J. Petrol.* **7**, 375-403.
- Grover, J. E. (1972): The solubility of low-

- clinoenstatite in the system  $Mg_2Si_2O_6$ - $CaMgSi_2O_6$  (abstract). *Trans. Am. Geophys. Union* **53**, 539.
- Kanzaki, M. (1991): Ortho/Clinoenstatite transition. *Physics and Chemistry of Minerals* **17**, 726-730.
- Komatsu, M. (1980): Clinoenstatite in Volcanic Rocks from the Bonin Islands. *Contrib. Mineral. Petrol.* **74**, 329-338.
- Pearce, J. & Cann, J. (1973): Tectonic Setting of Basic Volcanic Rocks determined using trace element analyses. *Earth Planet. Sci. Lett.* **19**, 290-300.
- Shiraki, K., Kuroda, N., Urano, H. & Maruyama, S. (1980): Clinoenstatite in boninites from the Bonin Islands, Japan. *Nature* **285**, 1, 31-32
- Smith, J. V. (1969): Crystal structure and stability of the  $MgSiO_3$  polymorphism; physical properties and phase relations of Mg, Fe pyroxenes. *Mineral. Soc. Amer. Sp. Pp.* **2**, 3-29
- Smyth, J. R. (1974): Experimental study on the polymorphism of enstatite. *Am. Mineral.* **59**, 345-352.
- Stephenson, D. A., Sclar, C. B., Smith, J. V. (1966): Unit cell volumes of synthetic orthoenstatite and low clinoenstatite. *Mineral. Mag.* **35**, 838-846.
- Turner, J. (1963): Descripción Geológica de la Hoja 37ab, Junín de los Andes, Neuquén. *Boletín del Servicio Nacional Minero-Geológico* **138**.
- Vattuone de Ponti, M. E. and Latorre, C. O. (1990): Low grade metamorphism in granitoids and volcanic rocks of Cordillera Neuquina, Argentina. *J. South Amer. Earth Sci.* **3**, 247-252.
- Vattuone de Ponti, M.E. and Latorre, C.O. (1994): Minerales metamórficos de muy bajo grado en vulcanitas de la Serie Andesítica; San Martín de los Andes, Neuquen, Argentina. *Revista Geológica de Chile*, (in press)

Septiembre 1993; Junio 1994.



## On the first occurrence of fergusonite-group minerals in the «Galiñeiro» peralkaline complex (Spain)

### Presencia de minerales del grupo de la fergusonita en el complejo peralcalino de Galiñeiro (España)

Amalia VERGARA PARDEIRO (1), Martín FERNÁNDEZ GONZÁLEZ (1), Ramón ALVAREZ RODRÍGUEZ (2) y Francisco J. VALLE FUENTES (3)

(1) Instituto Tecnológico Geomínero de España, Ríos Rosas 23, 28003 Madrid.

(2) ETS Ingenieros de Minas, Ríos Rosas 21, 28003 Madrid.

(3) Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Ctra. de Valencia Km 24,300, 28500 Arganda del Rey, Madrid.

**Abstract:** Electron microprobe analyses (EPMA) for uranium, thorium and rare earth elements (REE) were carried out on eight previously identified fergusonite grains coming from a magnetic concentrate of a peralkaline complex from Pontevedra (Spain). The precision of the method, for these materials, can be considered as medium. Gadolinium, dysprosium, holmium, erbium, itterbium, and lutetium are the REE presenting more compositional constancy over the eight analysed fergusonites. The following average formula is found:  $(\text{Nb}_{0.969}\text{Ta}_{0.029}\text{Ti}_{0.028})(\text{Y}_{0.590}\text{Ca}_{0.023}\text{Fe}_{0.042}\text{Mn}_{0.016}\text{La}_{0.001}\text{Ce}_{0.007}\text{Pr}_{0.005}\text{Nd}_{0.026}\text{Sm}_{0.019}\text{Gd}_{0.048}\text{Tb}_{0.006}\text{Dy}_{0.077}\text{Ho}_{0.019}\text{Er}_{0.048}\text{Tm}_{0.011}\text{Yb}_{0.019}\text{Lu}_{0.006}\text{U}_{0.019}\text{Th}_{0.010})\text{O}_4$ . The analysed grains correspond to the Y-fergusonite type.

**Keywords:** Fergusonite, Galiñeiro, Orthogneiss, EPMA, and REE.

**Resumen:** Se analizan por microsonda electrónica (EPMA), uranio, torio y tierras raras (REE) en ocho granos de fergusonita identificados previamente en un concentrado magnético procedente de un complejo peralcalino de la provincia de Pontevedra. La precisión del método, para este tipo de materiales, puede considerarse intermedia. Gadolinio, disprosio, holmio, erbio, itterbio, y lutecio son las REE que presentan una mayor constancia composicional en las ocho fergusonitas analizadas. Se ha determinado la siguiente fórmula media:  $(\text{Nb}_{0.969}\text{Ta}_{0.029}\text{Ti}_{0.028})(\text{Y}_{0.590}\text{Ca}_{0.023}\text{Fe}_{0.042}\text{Mn}_{0.016}\text{La}_{0.001}\text{Ce}_{0.007}\text{Pr}_{0.005}\text{Nd}_{0.026}\text{Sm}_{0.019}\text{Gd}_{0.048}\text{Tb}_{0.006}\text{Dy}_{0.077}\text{Ho}_{0.019}\text{Er}_{0.048}\text{Tm}_{0.011}\text{Yb}_{0.019}\text{Lu}_{0.006}\text{U}_{0.019}\text{Th}_{0.010})\text{O}_4$ . Los granos analizados corresponden al tipo fergusonita-Y.

**Palabras clave:** Fergusonita, Galiñeiro, EPMA, Análisis de REE.

### Introduction

The gneiss complex of Galiñeiro, a special example of the prehercynian Hesperian Massif magmatism which developed more than 430

M.a. ago and was later affected by the hercynian metamorphism, was studied by Parga-Pondal (1935) and Floor (1966). Corretgé & González-Montero (1992) have recently studied the alkaline magmatism of Galicia, including this

area and establishing that it shows the typical features of A-type anorogenic subvolcanic massifs and that the behaviour of REE and other elements such as Rb, Sr, Ba, and Fe evidence that its geochemistry is affected by postmagmatic processes (fertilization).

Its mineralized part, located 10 km south of Vigo (Pontevedra, Spain), is found in the margin of the gneiss, rich in riebeckite, as a final differentiate of the ring complex. This marginal zone was first studied by Arribas (1963) and more recently by Rambaud et al. (1992) and Arribas et al. (1993, a, b). From the results obtained in drilling campaigns it can be assessed the presence of a tabular mineralized ore body with a maximum thickness of 18 m deeping 18-20° to the North and with a lateral extension of 150 to 200 m. There is a progressive decrease of the grade, at least in the eastern part, where the Zr contents are still high but Y and REE grades decrease. Its mean composition determined by Alvarez et al. (1992) is as follows: quartz 54.6%, albite 26.6%, biotite 6.3%, zircon 3.0%, pyrite 2.0%, microcline 1.6%, bastnaesite 0.8% and allanite 0.7%. As for the elements of strategical interest the mean analysis gives: ZrO<sub>2</sub> 2.07%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.35%, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.34%, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.30% and ThO<sub>2</sub> 0.18%. Ce and Th come mainly from bastnaesite and allanite. The role of bastnaesite in the geochemical evolution of this complex as well as its chemical composition have been studied by Corretgé et al. (1992).

The relatively high Nb and Y percentages suggest the existence of niobates of varied complexity and some other REE minerals. In order to identify it, the original sample was submitted to a wet high intensity magnetic separation under a field strength of 19000 gauss.

In a first stage the magnetic concentrate was qualitatively analysed by scanning electron microscopy (SEM), what allowed to increase the number of the identified minerals with the inclusion of some others less frequent such as: fergusonite-group minerals, monazite, sphalerite, xenotime, ilmenite, Y silicates, Ti oxides, Fe oxides, Cu sulphides, Th minerals,

molybdenite and cassiterite. The presence of fergusonite (content > 0.4%) has not yet been mentioned in the papers dealt with the Galineiro gneiss.

In a second stage which is developed in the present paper, the identified grains of fergusonite were quantitatively analysed by EPMA in order to determine the mineral formula.

## Methods

It has been started with a representative sample of the magnetic concentrate that has been grinded to less than 74 m. The material was embedded in a rapid solidification resin (Araldite BS-51 plus hardener HT-903 from Ciba-Geigy) and suffered the following treatments:

- Smoothing by means of SiC of two different sizes (80 and 40 µm).

- Successive polishings with alumina suspensions (1, 0.3 and 0.05 µm) in paraffin oil.

- Coating with a 20 nm thick carbon layer.

The equipment was an electron microprobe ARL, model SEM Q2. Two different accelerating potentials were used: 20 kV for the qualitative scans with TAP and PET crystals and 25 kV for both qualitative with LIF (200) crystal and quantitative analysis. The beam current was 20 nA (brass) and analysis time: 10s (peak), 4s (background). Despite the high magnetic susceptibility of the fergusonite it was not found any noteworthy difficulty in focalizing the beam during analysis.

The qualitative scans have allowed to identify up to 22 elements in fergusonite (Y, REE, Th, U, Ca, Mn, Fe)(Nb, Ta, Ti)O<sub>3</sub>. As for the REE it has not been possible to detect Eu, and other elements like La, Tm and Lu were detected under special conditions (50 nA and slower scan speed).

Among all the identified fergusonite grains in the sample eight were selected in order to be quantitatively analysed. Most of them are single grains but one of them is an intergrowth of quartz, allanite and fergusonite, as can clearly be observed in the backscattered electron (BSE) image (Figure 1).

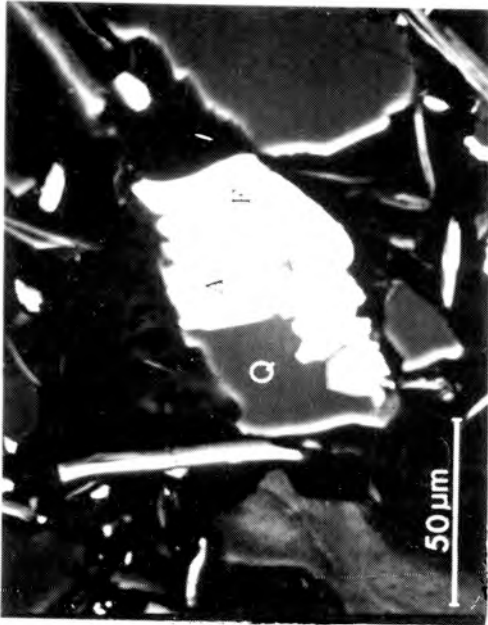


Fig. 1. Backscattered electron (BSE) image of fergusonite no. VI.

Fig. 1. Imagen de electrones retrodispersados de la fergusonita VI.

In the literature there is a considerable number of articles related to the REE analysis by electron microprobe (Amlı & Griffin, 1975; Exley, 1980; Roeder, 1985; McKay, 1989; Nagy, 1993). Among the different strategies used we have followed mainly that of Exley (1980), i.e., to select the less interfered X-ray lines and to choose carefully the background measurements. The possible interference of line  $YK_{II}$  on  $YbL_{II}$  and  $DyL_{II}$  was checked analysing a standard of YAG (Yttrium Aluminium Garnet) under the same conditions as fergusonite. The results show that the spurious content of Yb and Dy in YAG is  $< 0.1\%$ . Moreover, the Y content in fergusonite is approximately half than in YAG.

As for the trace elements there exist references (McKay, 1989; Merlet & Bodinier, 1990) showing that it is possible to reach levels  $< 0.01\%$  using particular analytical conditions

which involve a considerable investment of time and energy. Nevertheless, we are close to the healthy scepticism when content is  $< 0.1\%$ , especially in the case of heavy REE (HREE) (Roeder, 1985).

Among the various interferences arising in the present analysis of fergusonite (Roeder, 1985), perhaps the most important is that affecting  $LuL_{II}$  peak produced by the moderate presence of  $DyL_{II}$  peak. In such a case we have applied the peak-overlap correction of Roeder (1985).

The experimental conditions of the quantitative microprobe analyses are showed in Table I. Although these are not the best conditions for all elements, they have been chosen as a compromise solution for they are the most convenient for REE analysis.

Table I. Experimental conditions for the quantitative analysis.

Tabla I. Condiciones instrumentales de medida en el análisis cuantitativo.

Element	Line	$\lambda$ peak (Å)	$\lambda$ background (Å)	crystal	detector
Nb	$L_{II}$	5.7243	5.8300-5.6186	ADP(101)	F
Ta	$L_{II}$	1.3270	1.3970-1.2620	LIF(200)	C
Ti	$K_{II}$	2.7497	2.8097-2.7197	LIF(200)	F
Y	$L_{II}$	6.4888	6.5945-6.3831	ADP(101)	F
Ca	$K_{II}$	3.3595	3.3995-3.3195	LIF(200)	F
Fe	$K_{II}$	1.9374	1.9974-1.8674	LIF(200)	F
Mn	$K_{II}$	2.1031	2.1881-2.0731	LIF(200)	F
La	$L_{II}$	2.6657	2.7157-2.6157	LIF(200)	C
Ce	$L_{II}$	2.5615	2.6115-2.4915	LIF(200)	F
Pr	$L_{II}$	2.2588	2.2788-2.2288	LIF(200)	C
Nd	$L_{II}$	2.3704	2.4104-2.2304	LIF(200)	C
Sm	$L_{II}$	1.9981	2.0281-1.9631	LIF(200)	C
Gd	$L_{II}$	2.0468	2.0768-2.0168	LIF(200)	C
Tb	$L_{II}$	1.9765	2.0015-1.9445	LIF(200)	C
Dy	$L_{II}$	1.7106	1.7306-1.6906	LIF(200)	C
Ho	$L_{II}$	1.6475	1.6925-1.6075	LIF(200)	C
Er	$L_{II}$	1.7843	1.8043-1.7643	LIF(200)	C
Tm	$L_{II}$	1.5304	1.5754-1.4854	LIF(200)	C
Yb	$L_{II}$	1.6719	1.6919-1.6369	LIF(200)	C
Lu	$L_{II}$	1.6195	1.6395-1.5795	LIF(200)	C
U	$M_{II}$	3.9100	4.0186-3.8015	PET	C
Th	$M_{II}$	4.1381	4.2467-4.0296	PET	C

time peak: 10 s.  
time background: 4 s.  
time background (La, Tm and Lu): 10 s

F = flow proportional counter  
C = scintillation counter

### Standards

For Y and REE there were Astimex commercial standards available (either the element or the trifluoride, purity better than 99,9%). For the rest of the elements the standards were as follows:  $\text{LiNbO}_3$ , for Nb;  $\text{LiTaO}_3$ , for Ta;  $\text{MnF}_2$ , for Mn;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , for Fe, and  $\text{CaTiSiO}_5$ , for Ti and Ca. The first three are synthetic, the two latter being natural minerals.

The peak and background intensity measurements were obtained on an area about  $40 \mu\text{m}^2$ , repeated ten times and corrected for atomic number, absorption and fluorescence effects by the MAGIC IV computer program.

Under the analytical conditions used, certain concentrations are close to their practical detection limits and hence they resulted high standard deviation values in the intensity measurements after correcting them for background in Ca, La, Pr, Tb, Tm, and Th, in some fergusonite grains. The simple observation of the obtained spectra when making the qualitative analysis indicates the cases where an indefiniteness between peak and background is

to be produced and therefore greater uncertainty in the results.

### Results and discussion

In Table 2 are presented the data obtained for the different elements as oxides for the eight analysed grains together with the absolute standard deviations. There are deep oscillations between different grains for some elements but not in others as Nb, Ta, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb and Lu. This feature should be partly due to the metamict alteration suffered by the crystals because of its content in U and Th. The grain V is of the highest content in light REE (LREE). Its composition agrees with the criterion of Gorzhevskaya et al. (1974), in that fergusonites coming from alkaline granites are enriched in LREE. In the rest of the grains predominate the medium and HREE, even with the same geological environment.

Another remarkable fact is the high content in  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  which is bigger than the rest of REE in almost all fergusonite grains. Analyses done by Butter & Hall (1960) had attained similar results

Table 2. EPMA of fergusonites (Results in weigh %  $\pm \sigma$ ).

Tabla 2. Resultados del análisis de fergusonitas por microsonda electrónica (% en peso  $\pm \sigma$ ).

Grain Oxide	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	50.06 $\pm$ 1.90	48.40 $\pm$ 1.52	49.73 $\pm$ 1.96	48.23 $\pm$ 0.96	48.95 $\pm$ 1.24	49.69 $\pm$ 1.16	47.42 $\pm$ 1.33	47.84 $\pm$ 1.21
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	1.78 $\pm$ 0.19	1.80 $\pm$ 0.28	2.44 $\pm$ 0.17	2.55 $\pm$ 0.26	1.84 $\pm$ 0.26	2.36 $\pm$ 0.10	3.90 $\pm$ 0.12	2.97 $\pm$ 0.08
$\text{TiO}_2$	0.69 $\pm$ 0.09	1.17 $\pm$ 0.13	1.18 $\pm$ 0.07	0.79 $\pm$ 0.23	0.47 $\pm$ 0.08	0.42 $\pm$ 0.06	1.13 $\pm$ 0.07	0.83 $\pm$ 0.06
$\text{Y}_2\text{O}_3$	27.30 $\pm$ 1.35	28.89 $\pm$ 0.28	25.07 $\pm$ 0.63	24.13 $\pm$ 0.70	22.06 $\pm$ 0.80	24.60 $\pm$ 0.38	24.93 $\pm$ 0.46	25.09 $\pm$ 0.45
$\text{CaO}$				0.67 $\pm$ 0.05	0.73 $\pm$ 0.14	0.32 $\pm$ 0.07		0.25 $\pm$ 0.08
$\text{FeO}$	0.59 $\pm$ 0.06	0.94 $\pm$ 0.12	1.70 $\pm$ 0.08	0.25 $\pm$ 0.04	0.79 $\pm$ 0.14	1.99 $\pm$ 0.05	1.37 $\pm$ 0.04	1.58 $\pm$ 0.03
$\text{MnO}$	0.45 $\pm$ 0.08	0.20 $\pm$ 0.05	1.37 $\pm$ 0.25	0.34 $\pm$ 0.06	0.16 $\pm$ 0.03	0.32 $\pm$ 0.03	0.57 $\pm$ 0.04	0.11 $\pm$ 0.03
$\text{La}_2\text{O}_3$				0.08 $\pm$ 0.01				
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	0.28 $\pm$ 0.03	0.21 $\pm$ 0.06	0.16 $\pm$ 0.01	0.65 $\pm$ 0.07	1.24 $\pm$ 0.05	0.44 $\pm$ 0.08	0.16 $\pm$ 0.05	0.23 $\pm$ 0.04
$\text{Pr}_2\text{O}_3$				0.25 $\pm$ 0.07	0.48 $\pm$ 0.07	0.15 $\pm$ 0.05		
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	1.08 $\pm$ 0.06	0.75 $\pm$ 0.09	0.64 $\pm$ 0.18	3.02 $\pm$ 0.17	4.50 $\pm$ 0.57	1.41 $\pm$ 0.15	0.75 $\pm$ 0.14	0.92 $\pm$ 0.13
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	1.04 $\pm$ 0.08	0.64 $\pm$ 0.06	0.76 $\pm$ 0.04	2.27 $\pm$ 0.16	1.94 $\pm$ 0.23	1.20 $\pm$ 0.09	1.01 $\pm$ 0.20	0.97 $\pm$ 0.11
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	3.33 $\pm$ 0.12	2.43 $\pm$ 0.15	2.43 $\pm$ 0.32	4.61 $\pm$ 0.33	3.33 $\pm$ 0.28	3.44 $\pm$ 0.18	3.82 $\pm$ 0.45	3.09 $\pm$ 0.27
$\text{Tb}_2\text{O}_3$	0.44 $\pm$ 0.04	0.43 $\pm$ 0.06	0.38 $\pm$ 0.04				0.65 $\pm$ 0.07	0.32 $\pm$ 0.02
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	5.68 $\pm$ 0.37	6.32 $\pm$ 0.25	5.98 $\pm$ 0.15	4.68 $\pm$ 0.15	4.24 $\pm$ 0.29	4.41 $\pm$ 0.13	6.77 $\pm$ 0.33	5.49 $\pm$ 0.23
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	1.51 $\pm$ 0.15	1.65 $\pm$ 0.09	1.59 $\pm$ 0.11	1.03 $\pm$ 0.12	1.20 $\pm$ 0.08	1.00 $\pm$ 0.16	1.38 $\pm$ 0.09	1.38 $\pm$ 0.05
$\text{Er}_2\text{O}_3$	3.57 $\pm$ 0.09	4.36 $\pm$ 0.10	4.04 $\pm$ 0.27	2.47 $\pm$ 0.07	3.84 $\pm$ 0.30	2.84 $\pm$ 0.16	3.14 $\pm$ 0.26	3.42 $\pm$ 0.10
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	0.63 $\pm$ 0.05	0.72 $\pm$ 0.07	0.74 $\pm$ 0.06	0.78 $\pm$ 0.07		0.70 $\pm$ 0.05	1.04 $\pm$ 0.07	0.99 $\pm$ 0.12
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	1.11 $\pm$ 0.06	1.35 $\pm$ 0.12	1.30 $\pm$ 0.12	1.33 $\pm$ 0.02	2.12 $\pm$ 0.21	1.98 $\pm$ 0.17	0.93 $\pm$ 0.12	1.30 $\pm$ 0.07
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	0.45 $\pm$ 0.03	0.47 $\pm$ 0.02	0.45 $\pm$ 0.04	0.41 $\pm$ 0.04	0.54 $\pm$ 0.07	0.42 $\pm$ 0.03	0.49 $\pm$ 0.03	0.44 $\pm$ 0.03
$\text{UO}_2$	1.26 $\pm$ 0.11	1.42 $\pm$ 0.12	1.33 $\pm$ 0.13	3.08 $\pm$ 0.17	2.15 $\pm$ 0.03	0.91 $\pm$ 0.08	1.26 $\pm$ 0.07	4.14 $\pm$ 0.10
$\text{ThO}_2$	0.18 $\pm$ 0.05			0.89 $\pm$ 0.10	0.74 $\pm$ 0.09	2.07 $\pm$ 0.09	1.80 $\pm$ 0.08	0.56 $\pm$ 0.06

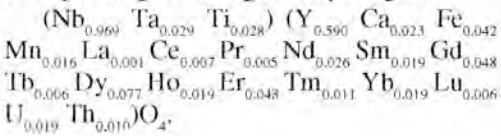
Note: The omitted values correspond to results with  $\sigma > 33.3\%$ .

and were explained by the similarity of ionic radii of Dy<sup>3+</sup> and Y<sup>3+</sup> (major cation in those fergusonites).

Based upon the data of the Table 2 it has been established the empirical formula for each grain (Fig. 2). The variability found in the content of some elements is to be attributed to two different reasons:

- i) Concentration below the practical detection limits (Ca, La, Ce, Pr, Tb, and Th).
- ii) Heterogeneity in the distribution (Fe, Nb and Sm).

Despite the above limitations an average formula is given for the fergusonite corresponding to the eight analysed grains:



The low precision of the analytical results in the above eight grains due to the aforementioned reasons has derived in a slight disparity on the balance between the niobate (Nb, Ta, Ti) and the cationic (all the other cations) groups of the average fergusonite formula (total niobate group= 1.026; total cationic group= 0.992).

This composition is close to that of fergusonites coming from pegmatites under albitization processes (Gorzhevskaya et al. 1974).

Attempts have been made to ascertain whether the studied grains are fergusonite-Y or fergusonite-beta Y. (Fleischer & Mandarino, 1991), but unfortunately no enough pure material was available to get of because the liberation size is too low (Alvarez et al. 1992).

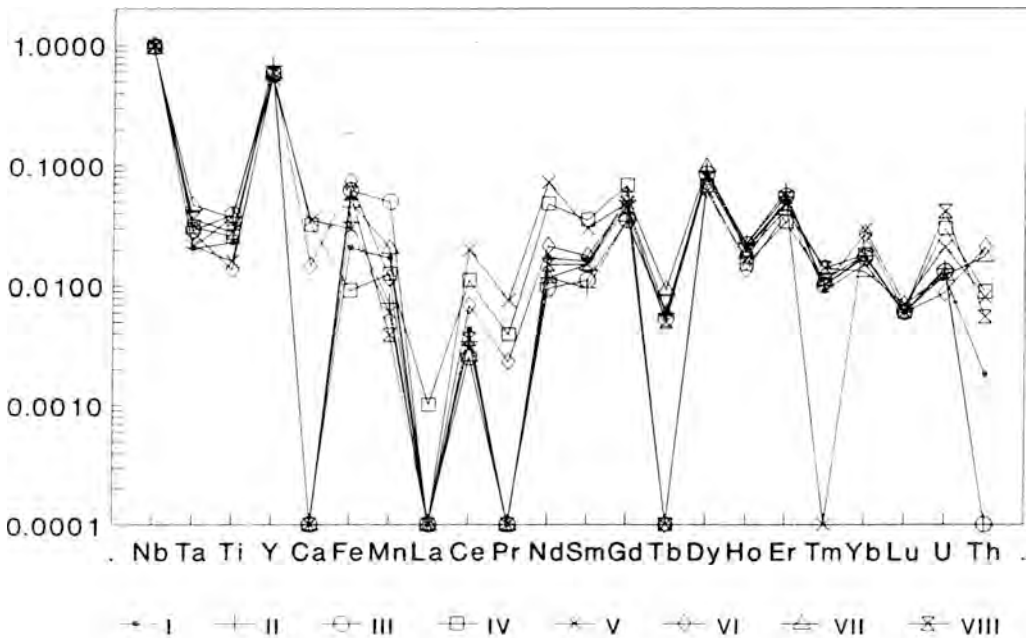


Fig. 2. Distribution of coefficient values in the formula of the analysed grains.  
 Fig. 2. Distribución de los valores de los subíndices en la fórmula de los granos analizados.

## References

- Alvarez, R., Rambaud, F., & Bonilla, A. (1992): The Liberation of rare-earth mineral in the ore of «Monte Galíñeiro» (Spain). The first Int. Conference on modern process mineralogy and mineral processing, Beijing (China). Proc. Vol. 1, 159-165.
- Amlí, R. & Griffin, W.L. (1975): Microprobe analysis of REE minerals using empirical correction factors. *Am. Mineral.* 60, 599-606.
- Arribas, A. (1963): Mineralogía y metalogía de los yacimientos españoles de uranio. Porriño, Pontevedra. *Bol. R. Soc. His. Nat.* 61, 51-57.
- \_\_\_\_\_, Martín-Izard, A. & Arribas Jr., A. (1993a): The Zamames REE-Y-Nb-Zr deposit in the Porriño Peralkaline Complex. Rare Earth Minerals Meeting, London, 1-3.
- \_\_\_\_\_, & \_\_\_\_ (1993b): Petrography, geochemistry, mineralogy and genesis of the REE-Y-Nb-Zr ores of the Sierra del Galíñeiro, Galicia, northwestern Spain. p. 597-600. En: Fenoll Hach-Alí, P., Torres-Ruiz, J. & Gervilla, F. (ed), Current Research in Geology Applied to Ore Deposits (Proc. 2nd Biennial SGA Meeting). Ed. Universidad de Granada. Granada, 785 p.
- Butler, J.R. & Hall, R. (1960): Chemical variations in members of the fergusonite-formanite series. *Mineral. Mag.*, 32, 392-407.
- Corretgé, L.G. & González-Montero, M.P. (1992): Magmatismo alcalino en Galicia. *Cuadernos Lab. Xeoloxico de Laxe*, 17, 309-325.
- \_\_\_\_\_, & Suárez, O. (1992): Sobre la presencia de Bastnaesita y su papel en la evolución geoquímica del Complejo Alcalino de Galíñeiro (Galicia, España). *Geogaceta*, 12, 16-19.
- Exley, R.A. (1980): Microprobe studies of REE-rich accessory minerals: Implications for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* 48, 97-110.
- Fleischer, M. & Mandarino, J.A. (1991): Glossary of mineral species. The Mineral Record Inc., Tucson, USA, p. 60.
- Floor, P. (1966): Petrology of an aegirine-riebeckite gneiss-bearing part of the Hesperian Massif: The Galíñeiro and surrounding areas, Vigo, Spain. *Leidse Geol. Medede.* 36 Blz., 1-204.
- Gorzhevskaya S.A., Sidorenko G.A. & Ginsburg A.I. (1974): Titanio-tantalio-niobates (properties, compositional characteristics and conditions of formation). Edit. Nedra, Moscow, 343 pp. (in Russian).
- McKay, G. (1989): Analysis of rare earth elements by electron microprobe. Microbeam Analysis. Russell, P.E. Ed., San Francisco, USA, 549-553.
- Merlet, C. & Bodinier, J.L. (1990): Electron microprobe determination of minor and trace transition elements in silicate minerals: A method and its application to mineral zoning in the peridotite nodule PHN 1611, *Chem. Geol.* 83, 55-69.
- Nagy, G. (1993): «Quick» method for the REE mineral analysis by EPMA. Rare Earth Minerals: chemistry, origin and ore deposits. Int. Conf. (London). Abstract.
- Parga-Pondal, I. (1935): Ensayo de clasificación de los granitos gallegos. *Rev. Cien. Soc. Hist. Nat.* 10, 27-34.
- Rambaud, F., Alvarez, R. & Bonilla, A. (1992): The «Monte Galíñeiro» peralkaline igneous complex. Its Y, REE, Zr, Nb and Th mineralizations. Preliminary research on enrichment methods. XV Congreso Mundial de Minería, Madrid (Spain). *Proced.* Vol. 1, 755-763.
- Roeder, P.L. (1985): Electron-microprobe analysis of minerals for rare-earth elements: Use of calculated peak-overlap corrections. *Can. Mineral.* 23, 263-271.

## Presencia de afloramientos de lamproítas en las proximidades de Moratalla y Cehegín (Murcia)

Francisco Javier FERRIZ <sup>(1)</sup>, Juan Manuel FERNÁNDEZ SOLER <sup>(2)</sup>, Fernando CÁMARA <sup>(2)</sup>

(1) Departamento de Estratigrafía y Paleontología. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Granada 18071

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Granada 18071

**Abstract:** In this paper we report the occurrence of some dikes of ultrapotassic rocks between the villages of Cehegín and Moratalla (Sierra de la Puerta, Murcia), similar to other neogene lamproites that appear dispersed in several points of SE Spain. The rocks have olivine and phlogopite as essential minerals, besides diopside, Cr-spinel, leucite, apatite and secondary analcite. They have high contents of SiO<sub>2</sub>, MgO, Ni, Cr, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Th, U, K<sub>2</sub>O, Cs, Ba, and LREE, in common with the other betic lamproites, specially similar to "fortunite" types. The composition of slightly altered rocks shows that early alteration processes produce a decrease of K<sub>2</sub>O content, and an increase of Na<sub>2</sub>O, Rb and water. These processes are more evident in the most glassy facies in which leucite, very easily altered to analcite, was a primary mineral. Geochemical features indicate that these rocks may correspond to nearly primary liquids generated at a pressure of about 16 kb from a phlogopite-bearing harzburgitic mantle.

**Key words:** Lamproites, SE Spain, Neogene magmatism, Betic Cordilleras

**Resumen:** Entre las localidades de Cehegín y Moratalla, en la Sierra de la Puerta (Murcia), aparecen unos pequeños diques de composición ultrapotásica, similares a las lamproítas neógenas que aparecen dispersas por varios puntos del SE de España. Estas rocas contienen olivino y flogopita como fenocristales esenciales, y además diópsido, espinela cromífera, leucita, apatito y analcima. Presentan contenidos altos en SiO<sub>2</sub>, MgO, Ni, Cr, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Th, U, K<sub>2</sub>O, Cs, Ba, y tierras raras ligeras, aspectos comunes con el resto de las lamproítas béticas y se asemejan a los tipos "fortuníticos". El estudio de muestras ligeramente alteradas indica que el inicio de los procesos de alteración sobre estas rocas produce una disminución del contenido en K<sub>2</sub>O, paralela a una entrada de Na<sub>2</sub>O, Rb y agua. Estos procesos son más evidentes en las facies más vítreas en las que se conservó mejor la leucita, muy susceptible a la transformación a analcima. Las características químicas indican que estas rocas pueden corresponder a líquidos casi primarios generados a unos 16 kbar de presión, a partir de un manto harzburgítico con flogopita.

**Palabras clave:** Lamproítas, SE España, Magmatismo Neógeno, Cordilleras Béticas

### Introducción

En el sector oriental de las Cordilleras Béticas se reconocen varios grupos de productos volcánicos formados durante el Neógeno (Araña & Vegas, 1974; López Ruiz & Rodríguez Badiola, 1980): (a) Rocas calcoalcalinas (s.s.) en el sec-

tor de Cabo de Gata (e.g. Bordet, 1985; Di Battistini et al., 1987; Toscani et al., 1990; Fernández-Soler, 1992). (b) Rocas calcoalcalinas potásicas y shoshoníticas, peraluminosas y ricas en cristales y enclaves metamórficos, de origen anatéctico, en puntos diversos en las zonas de Níjar, Vera, Mazarrón

y Mar Menor (e.g. Zeck, 1970; Larouzière, 1985). (c) Rocas ultrapotásicas (lamproítas), de origen mantélico (e.g. Fuster et al., 1967; López Ruiz & Rodríguez Badiola, 1980; Venturelli et al., 1984). (d) Basaltos alcalinos en Cartagena.

Las rocas ultrapotásicas de las Cordilleras Béticas son una de las manifestaciones magmáticas más peculiares e importantes de la península ibérica. Este tipo de rocas aparece formando pequeños centros dispersos en las provincias de Murcia, norte de Almería y sur de Albacete (Fig. 1). La mayor parte de estos centros volcánicos han sido estudiados exhaustivamente (ver una recopilación de trabajos previos en Mitchell & Bergman, 1991). Este tipo de rocas tiene una gran importancia tanto por su potencial interés económico (posibilidad de presencia de diamantes, concentraciones de apatito) como por los aspectos petrogenéticos y geodinámicos que se deducen de sus singulares características geoquímicas.

Las determinaciones radiométricas efectuadas sobre las rocas lamproíticas del SE español (Nobel et al., 1981; Bellon et al., 1983) señalan edades entre 8,6-5,7 m.a. correspondientes pues, al Tortoniense Superior y Messiniense.

En este trabajo se describen y estudian, preliminarmente, unos pequeños afloramientos de lamproítas, no descritos hasta ahora, situados al oeste de los centros volcánicos considerados como lamproítas típicas (Calasparra, Jumilla, Cancarix, Minas de Hellín) por Contini et al. (1993).

### Situación de los afloramientos

Los dos afloramientos descritos se localizan en el NW de la provincia de Murcia entre las localidades de Moratalla, Caravaca y Cehegín, y respectivamente en las vertiente norte (afloramiento del Cortijo de Tamayo) y sur (afloramiento de la Casa de la Puerta) de la Sierra de la Puerta, alineación montañosa de dirección NE-SW y aproximadamente 8 km. de longitud (Fig. 1).

Desde un punto de vista geológico, el afloramiento de la Casa de la Puerta está dentro de la Unidad de la Sierra de la Puerta. Se trata de una unidad tectónica, de carácter alóctono, cuyas características estratigráficas permiten incluirla en el Dominio Prebético (Paquet, 1969; Jerez Mir, 1973). El afloramiento del Cortijo de Tamayo está situado justo al norte de la Sierra de la Puerta, fuera de la Unidad de la Sierra de la Puerta, en el denominado sinclinal de Moratalla (en sentido de Hoedemacker, 1973), al que se superpone tectónicamente la unidad anterior (Fig. 1).

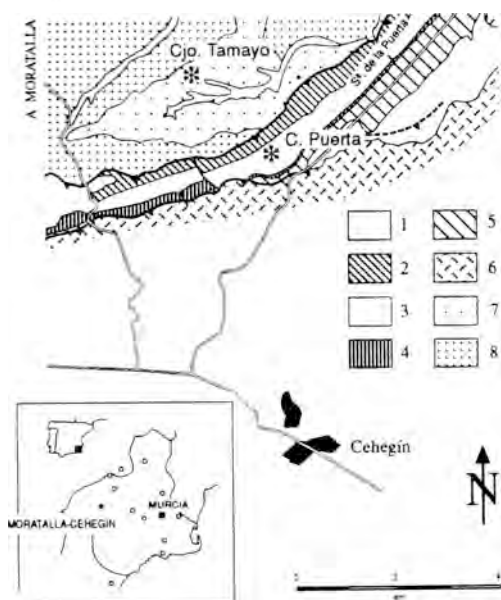


Figura 1. Posición geográfica y geológica de los afloramientos de Moratalla-Cehegín (tomado de la hoja geológica 911 del IGME). Los afloramientos están indicados por los asteriscos. 1: Depósitos cuaternarios. 2: Eoceno Medio-Superior 3: Eoceno Inferior-Medio. 4: Paleoceno. 5: Cretácico Superior. 6: Subbético. 7: Mioceno Medio. 8: Mioceno Inferior. El esquema de la región de Murcia incluido muestra además la posición de los demás afloramientos conocidos de lamproítas béticas (círculos blancos).



### *Casa de la Puerta*

Las lamprofitas de este afloramiento están situadas aproximadamente a 100 m. al norte de la Casa de la Puerta (Sierra de la Puerta), formando aparentemente (la calidad del afloramiento no es buena) uno o varios pequeños diques de dirección N-60-E que se extienden unos 200 m. de longitud por 10-20 m. de anchura, y que cortan a los materiales de la Formación Areniscas de Rasa (Hoedemaeker, 1973). Esta formación, de edad Eoceno Inferior-Medio, está constituida por areniscas (turbiditas según Hoedemaeker, 1973) alternantes con margas verdosas. La presencia de rocas ígneas en esta unidad fue puesta de manifiesto por Hoedemaeker (1973), quién las describió erróneamente como diabasas. Las relaciones estructurales entre las lamprofitas y las rocas encajantes son difíciles de establecer debido a la baja calidad de afloramiento; sin embargo, se puede observar una morfología tabular orientada paralelamente a la directriz estructural de la Sierra de la Puerta.

### *Cortijo de Tamayo*

Este pequeño afloramiento, de unos 50-80 m de longitud, está situado junto al Cortijo de Tamayo, justo al norte de la Sierra de la Puerta. Aquí, las lamprofitas aparecen cortando a materiales de edad Mioceno Inferior-Medio, constituidos por una alternancia de margas verdosas y niveles areniscos de carácter turbidítico. En este caso, las condiciones de observación son ligeramente mejores, y es posible observar que las rocas magmáticas forman un dique que corta claramente la estratificación de la roca encajante. La dirección de este dique es paralela a la observada en los diques de la Casa de la Puerta, coincidente por tanto con la directriz tectónica general NE-SW de la Sierra de la Puerta.

### **Petrografía**

En ambos afloramientos, las rocas se pre-

sentan como materiales de aspecto brechoide, propios de intrusiones someras en sedimentos poco litificados. Las coloraciones son muy oscuras, y casi siempre aparecen muy alteradas superficialmente, con tonos ocre y verdosos, siendo difícil encontrar muestras de calidad suficiente para su estudio mineralógico y geoquímico. A simple vista se distinguen únicamente láminas de flogopita y fenocristales bastante alterados de olivino, además de numerosos fragmentos líticos de los materiales encajantes, de tamaño sub-centimétrico, en numerosos casos con evidentes signos de efecto térmico (rubefacción, etc.); la roca es medianamente vesicular, con numerosas vacuolas huecas o rellenas de carbonato.

Microscópicamente las rocas de los dos afloramientos son bastante similares. Se trata en ambos casos de rocas porfídicas con matriz microcristalina y fenocristales de olivino y flogopita. Aparecen también pequeños xenolitos policristalinos procedentes de las rocas sedimentarias encajantes. La matriz está constituida por microlitos de flogopita y piroxeno englobados por vidrio, con escaso contenido en menas opacas. Además aparecen agujillas de apatito y en algunos casos leucita muy abundante. En algunas muestras del afloramiento de Tamayo la matriz es heterogénea y presenta zonas mucho más vítreas, con marcados signos de hidratación tardía (grietas perlíticas) y que contienen pequeños cristales de analcima (Fig. 2).

El olivino suele estar muy alterado. En las muestras bien conservadas se reconocen dos tipos de olivinos. Por un lado aparecen grandes cristales o agregados de olivino xenomorfo (2-4 mm de diámetro medio), con bordes en forma de sierra o irregulares, en los que es característica la extinción ondulante y/o presencia de kink-bands. Estas características indican que se trata de xenocristales. Estos cristales suelen estar parcialmente serpentinizados o calcificados. El otro tipo de olivinos es de menor tamaño (0.1-0.3 mm), con contornos subhédricos o euhédricos, y frecuentemente

con golfos de reabsorción.

Los análisis del olivino, realizados mediante SEM-EDS, indican contenidos de aproximadamente 89-90%  $F_0$  para los grandes xenocristales, y valores mayores, entre 92-94%  $F_0$ , para los fenocristales euhédricos. Los contenidos en Ni son más altos en los xenocristales (>0.55% Ni) que en los fenocristales euhédricos (0.35-0.45% Ni), aunque la población de datos no es muy completa. Este hecho se observa en lamprofitas de otras localidades (Mitchell & Bergman, 1991) aunque su origen no está claro.

Algunos de los fenocristales contienen inclusiones euhédricas de espinelas de Cr (58%  $Cr_2O_3$ ), pobres en Al y Mg, y con contenidos en  $TiO_2$  en torno a 2.5%.

La flogopita muestra diferentes aspectos en las muestras estudiadas. Por lo común aparece como fenocristales, en forma de placas subhédricas de coloración amarillenta a incolora ( $mg^*$   $[Mg/(Mg+Fe)] = 89-92$ ). En algunas láminas delgadas muestran contornos ligeramente corroídos y es característica la zonación (Fig. 2), con un pleocroísmo más intenso de tonos rojizos en el borde, lo que sugiere contenidos en hierro mayores. Este tipo coexiste con las flogopitas subhédricas claras no zonadas. Las flogopitas tienen cantidades significativas de Ba (aprox. 0.5-0.6%) y Cr (aprox. 0.9-1%).

En algunas de las láminas estudiadas aparecen escasos fenocristales subhédricos de clinopiroxeno (diopsido, 0.1 mm, de tamaño medio). El clinopiroxeno es muy abundante en la matriz, en forma de cristales subhédricos o euhédricos de formas alargadas. La composición de estos varía entre En45 Fs6 Wo49 para los fenocristales de Tamayo y En49-50 Fs6 Wo43-44 para los microcristales de la Puerta. Los cristales aparecen zonados en observaciones de electrones retrodispersados (Fig. 2), mostrando enriquecimiento en Fe hacia el borde. Los piroxenos tienen además contenidos significativos de Ti y Cr (0.5-1% para ambos), y bajos de Al (<0.5%).

La matriz está constituida por pequeños prismas de clinopiroxeno, pajuelas de flogopita,

agujas de apatito, frecuentemente huecas, y vidrio intersticial. En otros casos la matriz toma un aspecto globular definido por la abundancia de cristales de leucita. Las texturas más vítreas se caracterizan por la presencia de vidrio de coloraciones marrones, con grietas de hidratación que irradian de abundantes cristales equidimensionales (20-30 micras de diámetro) de analcima (Fig. 2).

La intensa alteración (serpentinización, carbonatación, hidratación, oxidaciones) es común a la mayoría de las muestras, tanto como relleno de fracturas, como sustituciones de cristales (especialmente olivino) u oxidaciones de las micas.

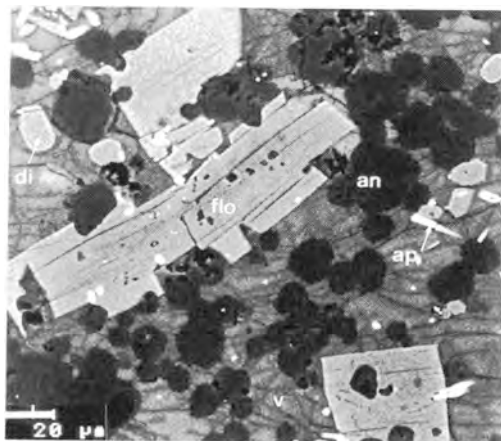


Figura 2. Imagen de electrones retrodispersados de la matriz de una lamprocita (afloramiento de Tamayo), que muestra ligeros indicios de alteración, acompañados de cambios significativos de la composición química de la roca. La base de la matriz es vítreo (v) y en ella aparecen abundantes cristales de analcima (an), diopsido (di), apatito (ap) y cristales algo mayores de flogopita (flo). Flogopita y diopsido están claramente zonados con bordes más ricos en Fe. La hidratación, reconocible por la menor intensidad de gris del vidrio, se desarrolla, con reducción de volumen, a lo largo de grietas de contracción que irradian de los cristales de analcima.

### Caracteres geoquímicos

Para el estudio geoquímico se han seleccionado seis muestras con mínimos signos de alteración, dos correspondientes al afloramiento de la Casa de la Puerta, y cuatro al de Tamayo. Las muestras fueron pulverizadas mediante quebrantadora de mandíbulas y molino de anillas empleando un tarro de carburo de tungsteno. Los análisis de elementos mayores se realizaron mediante Fluorescencia de Rayos X (Philips PW1404, tubo de Cr/Au, Universidad de Granada) sobre perlas de vidrio fundido. Los elementos traza se determinaron mediante ICP/MS en un espectrómetro Sciex Elan 5000 (Universidad de Granada). Las muestras se pusieron en solución (1:1000) mediante ataque con HF y HNO<sub>3</sub> bajo presión en horno microondas y analizadas en medio nítrico, empleando patrones externos y Rh como elemento de corrección interna. Los resultados se presentan en la Tabla 1 y 2.

La figura 3 muestra la composición de las rocas estudiadas en relación con otras rocas lamproíticas y otros tipos litológicos de la Provincia Volcánica Neógena del SE peninsular. Los dos afloramientos de lamproitas presentan

TABLA 1. Análisis químicos (XRF) de elementos mayores de las lamproitas de los afloramientos de Casa de la Puerta (siglas PU) y Tamayo (siglas TA). Q y Ol se refieren a los contenidos en cuarzo y olivino de la norma CIPW (norma calculada con Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO ajustado a 0.15).

(%)	PU-1	PU-2	TA-2	TA-3	TA-5	TA-6
SiO <sub>2</sub>	55.51	55.56	55.36	55.38	56.37	55.51
TiO <sub>2</sub>	1.68	1.66	1.95	1.97	2.02	1.96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.34	9.52	8.91	8.97	10.45	9.83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3t</sub>	5.64	6.02	5.64	5.58	5.91	5.51
MnO	0.04	0.08	0.04	0.05	0.04	0.04
MgO	13.32	12.98	11.81	11.48	10.48	9.93
CaO	3.50	3.39	4.07	4.25	3.36	4.66
Na <sub>2</sub> O	0.78	2.83	0.76	0.77	2.40	0.47
K <sub>2</sub> O	7.96	2.70	8.50	8.50	3.91	9.25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.13	0.96	0.91	0.91	0.88	0.97
P.C.	2.09	4.31	2.04	2.13	4.16	1.87
Q	0.64	6.00	0.06	0.16	8.13	0.00
Ol	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.68

TABLA 2. Contenidos en elementos traza (ICP-MS) de las lamproitas de los afloramientos de Casa de la Puerta (siglas PU) y Tamayo (siglas TA)

(ppm)	PU-1	PU-2	TA-2	TA-3	TA-5	TA-6
Li	65	56	50	46	44	57
Be	20	19	24	24	23	25
Rb	300	331	379	396	1234	480
Cs	200	288	118	118	92	77
Sr	680	651	601	596	561	584
Ba	2402	1865	1656	1633	1646	1881
Sc	15	18	15	13	17	15
V	84	83	91	92	88	93
Cr	446	595	509	565	596	536
Co	41	47	38	38	39	41
Ni	633	671	531	553	549	563
Cu	28	27	31	31	31	33
Zn	104	96	99	98	97	101
Pb	93	87	54	53	53	52
Ga	10	11	14	15	14	15
Zr	726	714	813	812	823	819
Hf	23.94	22.47	27.33	26.01	26.86	27.13
Nb	47.84	46.81	44.79	44.59	45.54	48.35
Ta	6.25	6.35	5.87	5.61	9.13	-
Mo	0.20	0.77	0.28	0.25	0.76	0.15
Th	115.80	108.44	128.21	124.07	122.99	136.60
U	30.59	28.31	27.06	24.26	26.34	12.22
Y	22.56	21.96	23.10	23.19	23.64	23.56
La	85.45	81.69	104.80	102.43	105.04	111.69
Ce	231.91	228.45	297.82	291.03	298.52	310.28
Pr	36.09	34.55	44.83	44.08	44.93	47.47
Nd	164.78	156.28	199.61	194.24	196.10	208.19
Sm	32.26	30.51	36.71	35.36	36.28	38.34
Eu	5.33	5.01	6.00	5.80	5.68	6.18
Gd	20.22	19.54	23.49	23.10	22.95	23.95
Tb	1.87	1.77	2.07	2.08	2.04	2.14
Dy	6.67	6.18	7.09	7.03	6.99	7.38
Ho	0.86	0.84	0.92	0.89	0.92	0.92
Er	2.64	2.51	2.77	2.73	2.75	3.00
Tm	0.24	0.23	0.25	0.27	0.25	0.25
Yb	1.64	1.55	1.74	1.70	1.70	1.69
Lu	0.20	0.20	0.23	0.20	0.21	0.21

caracteres químicos muy parecidos, tratándose en ambos casos de rocas intermedias con un rango de SiO<sub>2</sub> muy restringido (55.3-56.4 %). Como es distintivo de las rocas lamproíticas del SE de España, presentan contenidos muy altos en MgO y K<sub>2</sub>O, y muy bajos en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO y Na<sub>2</sub>O. Los contenidos en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y TiO<sub>2</sub> son también altos, aunque algo inferiores a los típicos de las lamproitas de otras zonas del mundo. Los contenidos en olivino o cuarzo normativo no superan, en la mayoría de ellas, el 1%, (se trataría pues de fortunitas, de acuerdo con la clasificación de Fuster et al., 1967), salvo en el caso de las muestras PU-2 y TA-5, que presentan valores de cuarzo normativo superiores al 6%. Estas dos muestras presentan por un lado, valores de K<sub>2</sub>O comparativamente bajos y por

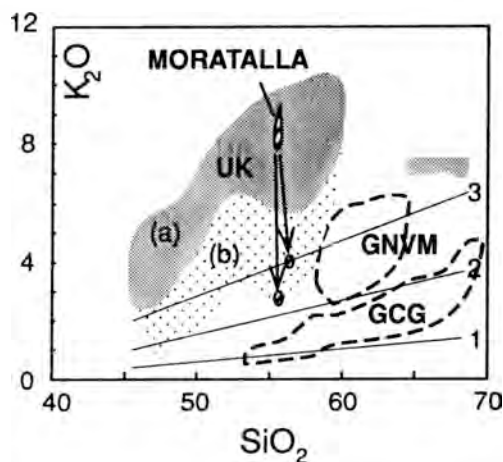


Figura 3. Posición de las rocas estudiadas en el plano  $\text{SiO}_2$  -  $\text{K}_2\text{O}$ , en relación con otras litologías del magmatismo neógeno del SE de España (datos tomados de Bordet, 1985; Contini et al., 1993; Fernández-Soler, 1992; Larouzière, 1985; López Ruiz & Rodríguez Badiola, 1980; Toscani et al., 1990; Venturelli et al., 1984, 1988 1991; Zeck, 1970). En el campo de las rocas ultrapotásicas (UK) se ha diferenciado las zonas correspondientes a rocas con mayor (b) y menor (a) grado de alteración. Se incluyen los campos para las rocas del grupo de Nijar-Vera-Mazarrón (GNV/M) y grupo calco-alcalino de Cabo de Gata (GCG). Línea 1: límite entre rocas de bajo y medio K. Línea 2: límite medio/alto K. Línea 3: límite serie calco-alcalina/serie shoshonítica (límites según Peccerillo & Taylor, 1976).

otro mayores concentraciones de  $\text{Na}_2\text{O}$  y pérdida por calcinación (mayor  $\text{H}_2\text{O}^+$ ), lo que sugiere una modificación composicional debida a alteraciones superficiales (ver discusión más adelante).

Los contenidos en elementos traza se presentan en la Tabla 2 y se representan en la Fig. 4a normalizados a la composición del MORB (Pearce, 1982). Las rocas estudiadas muestran altos contenidos en Ni, Cr, Ba, Zr y Tierras Raras. Los contenidos en Th y U son también muy elevados, y los de Sr son moderados. Los contenidos en Nb (44-48 ppm) son inferiores a

los de otras provincias ultrapotásicas (>60-70 ppm) y señalan la relación de las lamprofitas béticas a una zona orogénica.

Las concentraciones de Cs en las lamprofitas españolas son poco conocidas. Los contenidos en Cs para las rocas estudiadas (77-288 ppm) son más altos que los mostrados por lamprofitas de otros países (<7 ppm, e.g. Mitchell & Bergman, 1991) y comparables a los mostrados por las rocas potásicas de la Provincia Magmática Romana (Mitchell & Bergman, 1991).

Los patrones de tierras raras están muy fraccionados, mostrando un fuerte enriquecimiento en tierras raras ligeras, y valores más moderados para las tierras raras pesadas (Fig. 4b). Hay una ligera anomalía negativa de Eu. Estas características son similares a las de las lamprofitas béticas (e.g. Venturelli et al., 1991; Foley & Venturelli, 1989). Aunque químicamente los dos afloramientos son muy similares, el afloramiento de Tamayo presenta valores ligeramente inferiores de Sr, Ba, Ni, Pb y superiores de Be, Rb, V, Cr, y tierras raras ligeras.

## Discusion

La génesis de las rocas lamproíticas del SE español ha sido investigada por numerosos autores (e.g. López Ruiz & Rodríguez Badiola, 1980; Venturelli et al., 1984, 1988; Nelson et al., 1986; Mitchell & Bergman, 1991; Contini et al., 1993). Los modelos petrogenéticos más aceptados actualmente invocan la fusión parcial del manto litosférico previamente empobrecido y posteriormente metasomatizado, enriquecido en elementos incompatibles. Los estudios isotópicos (Nelson et al., 1986) indican que el componente metasomatizante tiene las características de sedimentos procedentes de la corteza continental. La proporción de Mg/Mg+Fe y los altos contenidos en Ni y Cr parecen indicar que se trata de magmas mantélicos casi primarios (Venturelli et al., 1984, 1988). Por tanto, las condiciones de formación de estos

magmas puede estudiarse en términos de fusión parcial de un manto harzburgítico hidratado (con flogopita) en el sistema Kalsilita-Forsterita-Cuarzo, estudiado experimentalmente, entre otros, por Luth (1967), Gupta & Green (1988) y Foley (1992) (Fig. 5). En este diagrama, la composición de los magmas primarios formados por fusión parcial de un manto harzburgítico con flogopita se corresponde con la posición del punto peritéctico FO-OPX-PHL-Líquido. La proyección de las rocas analizadas en este trabajo indican, a priori, una profundidad de formación de unos 16 kbar para un manto hidratado, o quizá algo menor si en el fluido hay además de agua, una cantidad significativa de flúor.

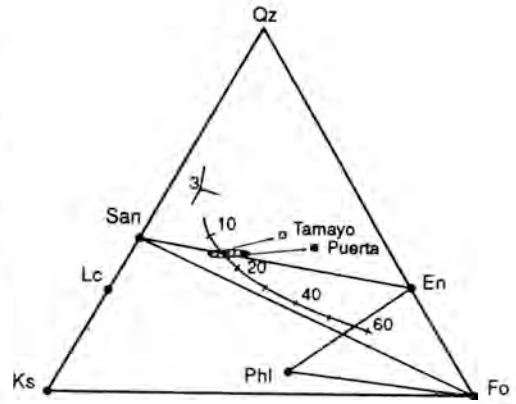


Figura 5. Situación de las rocas estudiadas en el sistema Forsterita-Kalsilita-Silice-agua (Foley, 1992). Se muestra la posición aproximada del punto peritéctico Phl-Ol-Opx-Lq a diferentes presiones (unidades en kbar). Las flechas señalan la variación, debida a la alteración, en las muestras PU-2 (Puerto) y TA-5 (Tamayo). Abreviaturas: Phl: flogopita; Ol: olivino; Opx: ortopiroxeno; Lq: fundido; Qz: cuarzo; San: sanidina; Lc: leucita; En: enstatita; Ks: kalsilita.

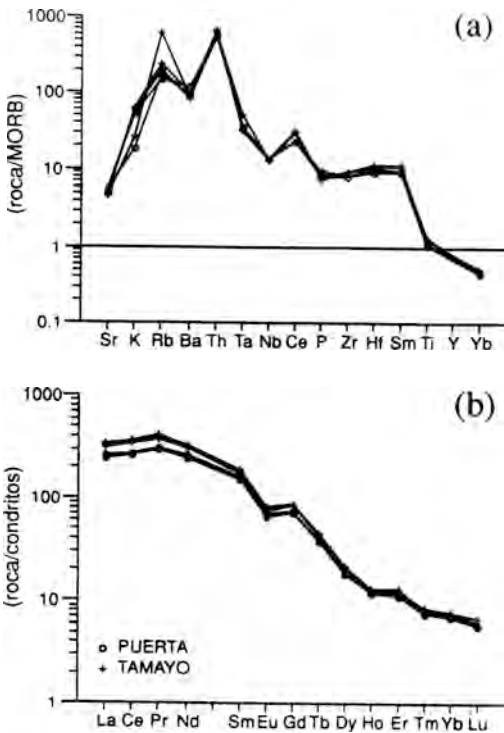


Figura 4. Composición de elementos traza de las rocas estudiadas (a) Spiderdiagrama mostrando los contenidos en elementos incompatibles, normalizados a la composición del MORB (Pearce, 1982). (b) Espectros de Tierras Raras, normalizado a condritos (Evensen et al., 1978).

*Modificaciones químicas debidas a la alteración*

El análisis comparativo de dos muestras con indicios de alteración algo mayores con respecto a las mejor conservadas, permite resaltar los cambios químicos asociados a una alteración inicial sobre los materiales vítreos-microlíticos originales. Los cambios más significativos son, por un lado, un fuerte descenso de contenidos en  $K_2O$  emparejado con un aumento del contenido en  $Na_2O$  y  $H_2O$  (estimado como pérdida en calcinación). El valor del total de alcalinos también disminuye. Esto se traduce en la aparición de una gran cantidad de anortita normativa y un aumento de la proporción de cuarzo normativo; paralelamente disminuye el componente ortosa de la norma. Con respecto a los elementos traza, las únicas variaciones impor-

tantes se dan en el Rb (desacoplado de los contenidos en K, el Rb paradójicamente aumenta en las facies alteradas) y Li, Sr (ligera disminución en las rocas alteradas). Parece pues que el primer estadio de la alteración de las rocas lamproíticas está asociado a una alteración producida por una fase acuosa que introduce sodio en el sistema, mediante la sustitución del componente ortosa (o leucita) de la matriz por analcima, sustitución fácilmente factible a baja temperatura (e.g. Venturelli et al., 1991). Esta sustitución aparentemente se hace más fácil en las facies inicialmente con matriz más vítrea, caso por ejemplo de la muestra TA-5, en la que el vidrio está apreciablemente hidratado (desarrollo de grietas perlíticas) y contiene numerosos microcristales globulares de analcima que parece reemplazar a leucita.

### Conclusiones

Se describen preliminarmente las características petrográficas y geoquímicas de unos nuevos afloramientos de lamproítas en la provincia de Murcia. Se trata de lamproítas "típicas" como las presentes en Fortuna o Cancarix. La aparición de estos afloramientos en una zona algo más occidental y su aspecto en el campo (diques de reducido tamaño), muy distinto a los edificios volcánicos típicos, llama la atención sobre el hecho de que otros afloramientos de lamproítas pueden aparecer en una zona más amplia que la conocida hasta la actualidad, y que por su reducido tamaño han pasado inadvertidos o que, como en el caso de uno de los afloramientos descritos, han sido confundidos con diabasas más antiguas. La localización de otros puntos de emisión de lamproítas es una tarea importante a realizar, por el interés petrológico y quizá económico de este tipo de litologías.

### Agradecimientos

Los autores quieren expresar su agradecimiento al Prof. Fernando Bea (Universidad de

Granada) por el asesoramiento en el análisis mediante ICP-MS, así como a Angel por su colaboración desinteresada en la recogida de muestras. Este trabajo ha sido financiado por los Grupos de Investigación 4019 y 4085 de la Junta de Andalucía.

### Referencias

- Araña, V. & Vegas, R. (1974): Plate tectonics and volcanism in the Gibraltar arc. *Tectonophysics* 24, 197-212.
- Bellon, H., Bordet, P. & Montenat, C. (1983): Chronologie du magmatisme néogène des Cordillères Bétiques (Espagne meridionale). *Bull. Soc. Geol. France* 25, 205-217.
- Bordet, P. (1985): Le volcanisme miocène des Sierras de Gata et de Carboneras (Espagne du Sud-Est). Doc. et Trav. IGAL, Paris, 8, 70 p.
- Contini, S., Venturelli, G., Toscani, L., Capedri, S. & Barbieri, M. (1993): Cr-Zr-arnalcolite-bearing lamproites of Cancarix, SE Spain. *Mineral. Magazine*, 57, 203-216.
- Di Battistini, G., Toscani, L., Iaccarino, S., & Villa, I.M. (1987): K/Ar ages and the geological setting of calc-alkaline volcanic rocks from Sierra de Gata, SE Spain. *N. Jb. Miner. Mh. H8*, 369-383.
- Evensen, N.M., Hamilton, P.J., & O'Nions, R.K. (1978): Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1199-1212.
- Fernández Soler, J.M. (1992): El Volcanismo Calco-alcalino de Cabo de Gata (Almería). Estudio Volcanológico y Petrológico. Tesis Univ. Granada, Granada, 243 p.
- Foley, S.F. (1992): Petrological characterization of the source components of potassic magmas: geochemical and experimental constraints. *Lithos* 28, 187-204.
- Foley, S.F. & Venturelli, G. (1989): High-K<sub>2</sub>O rocks with high-MgO, high-SiO<sub>2</sub> affinities, in "Boninites and related rocks", A.J. Crawford, ed. Unwin Hyman, London, 72-88.

- Fuster, J.M., Gastesi, P., Sagredo, J. & Feroso, M.J. (1967): Las rocas lamproíticas del SE de España. *Estud. Geol.* 23, 35-69.
- Gupta, A.K., & Green, D.H. (1988): The liquidus surface of the system forsterite-kalsilite-quartz at 28 Kbar under dry conditions, in the presence of H<sub>2</sub>O and of CO<sub>2</sub>. *Mineral. Petrol.* 39, 163-174.
- Hoedemacker, P. (1973): Olistostromes and other delapsional deposits, and their occurrence in the Region of Moratalla (Prov. of Murcia, Spain). *Scripta Geol.* 19, 1-207.
- Jerez Mir, L. (1973): Geología de la Zona Prebética en la transversal de Elche de la Sierra y sectores adyacentes. Tesis Doctoral, Univ. Granada. Granada. 750 p.
- Larouzière, F.D. de (1985): Etude tectono-sédimentaire et magmatique des bassins néogènes d'Hinojar et de Mazarron (Cordillères bétiques internes, Espagne). Tesis Univ. Paris VI, Paris, 316 p.
- Lopez Ruiz, J. & Rodriguez Badiola, E. (1980): La región volcánica neógena del Sureste de España. *Estud. Geol.* 36, 5-63.
- Luth, W.C. (1967): Studies in the system KAlSiO<sub>4</sub>-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: I. inferred phase relations and petrologic applications. *J. Petrol.* 8, 372-416.
- Mitchell, R.H. & Bergman, S.C. (1991): Petrology of Lamproites. Plenum Press, N.York, 447 p.
- Nelson, D.R., McCulloch, M.T. & SUN, S.S. (1986): Origins of ultrapotassic rocks as inferred from Sr, Nd and Pb isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 231-245.
- Nobel, F.A., Andriessen, P.A.M., Hebeda, E.H., Priem, H.N.A. & Rondeel, H.E. (1981): Isotopic dating of the post-alpine Neogene volcanism in the Betic Cordilleras, Southern Spain. *Geol. en Mijn.* 60, 209-214.
- Paquet, J. (1969): Etude géologique de l'Ouest de la province de Murcia (Espagne). Tesis Univ. Lille, 593 p.
- Pearce, J.A. (1982): Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. In: "Andesites", R.S. Thorpe, ed. pp. 525-548.
- Peccerillo, A. & Taylor, S.R. (1976): Geochemistry of Eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey. *Contrib. Mineral. Petrol.* 58, 63-91.
- Toscani, L., Venturelli, G., Barbieri, M., Capedri, S., Fernández Soler, J.M. & Odone, M. (1990): Geochemistry and Petrogenesis of Two-Pyroxene Andesites from Sierra de Gata (Almería). *Mineral. Petrol.* 41, 199-213.
- Venturelli, G., Capedri, S., Di Battistini, G., Crawford, A., Kogarko, L.N. & Celestini, S. (1984): The ultrapotassic rocks from southeastern Spain. *Lithos* 17, 37-54.
- Venturelli, G., Salvioli Mariani, E., Foley, S.F., Capedri, S. & Crawford, A.J. (1988) Petrogenesis and conditions of crystallization of Spanish lamproitic rocks. *Can. Mineral.* 26, 67-79.
- Venturelli, G., Capedri, S., Barbieri, M., Toscani, L., Salvioli Mariani, E. & Zerbi, M. (1991): The Jumilla lamproite revisited: a petrological oddity. *Eur. J. Mineral.* 3, 123-145.
- Zeck, H.P. (1970) An erupted migmatite from Cerro del Hoyazo, SE Spain. *Contrib. Mineral. Petrol.* 26, 225-246.

Noviembre 1993; Abril 1994.





**RESUMENES DE TESIS DOCTORALES  
(1992-1994)**



## Resumen de Tesis Doctoral

**Caracterización mineralógica, físico-química y geoquímica de los skarns del contacto norte del batolito de la Maladeta (Vall d'Arán, Lleida)**

Jorge J. Delgado Martín

Universitat de Barcelona/Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals

El objetivo principal ha sido caracterizar las diferencias existentes entre skarns auríferos y no auríferos localizados a lo largo de una estrecha franja del contacto norte del batolito de la Maladeta (Pirineo Central, España), a partir de criterios mineralógicos, petrológicos y geoquímicos. Para ello se han determinado las condiciones de emplazamiento del batolito de la Maladeta y de formación de los skarns, se han realizado estudios isotópicos (estables y radiogénicos) y se han establecido discusiones detalladas concernientes a la estabilidad de minerales de interés tales como el par bismuto/bismutinita, ferroactinolita e ilvaíta, con la elaboración de un diagrama de fases para el sistema Ca-Fe-Si-O-H.

**Metamorfismo de contacto:** Las rocas metamórficas corresponden a la Facies de las Corneanas Piroxénicas y se caracterizan por una paragénesis mineral de alta temperatura de sillimanita, cordierita, almandino, hercinita, corindón, biotita, feldespato potásico, plagioclasa e ilmenita y/o rutilo como componentes mayoritarios. A partir de los cuatro geotermómetros independientes (granate-biotita, granate-ilmenita, granate-cordierita y cordierita-espinela) la mejor estimación de la temperatura de equilibrio de estas rocas en la zona más interna de la aureola es de  $625 \pm 25^\circ\text{C}$ , la cual parece ser próxima a la temperatura máxima durante la intrusión. La presión total, de  $3 \pm 0.5$  kbar, queda definida por el equilibrio univariante entre almandino-sillimanita-hercinita-corindón (una vez realizadas las necesarias correcciones de actividad) y su intersección con la temperatura anteriormente estimada.

**Skarns:** Se han escogido tres skarns entre los mejor expuestos y con mayores diferencias mineralógicas: el skarn mineralizado en As-Au y sin minerales borosilicatados (Sarraera) y dos estériles (sin mineralización de As-Au) y con borosilicatos (Arties y Escunyau). Las mineralizaciones estudiadas corresponden a clásicos skarns hedenbergíticos cálcicos reducidos con W, muy comunes en todo el Pirineo Hercínico. Los episodios de mineralización pueden dividirse en dos grandes estadios en todos los skarns, el 1º caracterizado por el desarrollo de una potente masa monomineralica de hedenbergita, aproximadamente igual en todos ellos, siendo el 2º responsable de la mayoría de las diferencias observadas entre los mismos. En Sarraera, el 2º estadio está caracterizado por el abundante desarrollo de sulfuros acompañados de Au nativo mientras en Arties y Escunyau los sulfuros son escasos y el Au ausente.

**Condiciones físico-químicas de formación:** La  $f\text{O}_2$  de los fluidos metasomáticos responsables de las mineralizaciones está comprendida entre los tampones QFM y NNO. Los valores de  $f\text{S}_2$  en los tres skarns van de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  bar. La especiación de volátiles del fluido ha sido estimada para una  $f\text{O}_2$  entre los tampones NNO y QFM y una  $f\text{S}_2$  alrededor de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  bar, para los tres skarns, resultando la especie volátil más importante en el fluido hidrotermal el  $\text{H}_2\text{O}$ , y con  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  como especies carbónica y de S más relevantes. Un pH de neutro a ligeramente básico ha sido semicuantitativamente limitado por la presencia de moscovita+ cuarzo+feldespato potásico como asociación mineral frecuente en los tres endoskarns. Los estudios de inclusiones fluidas están seriamente limitados por la intensa tectonización sufrida por los skarns. Fases de  $\text{CO}_2$  no han sido observadas en ninguna inclusión fluida. El fluido es una salmuera hipersalina, a veces sobresaturado en NaCl a temperatura ambiente. Las temperaturas de fusión de hielo así como los eutécticos indican un sistema

polisalino dominado por  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ , con componentes adicionales ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,...). Las salinidades deducidas de las inclusiones fluidas primarias y pseudosecundarias dan valores de 22–26 % $\text{NaCl}_{\text{eq}}$  en los skarns de Arties y Escunyau y 28–34%  $\text{NaCl}_{\text{eq}}$  en Sarraera. Las inclusiones secundarias dan entre 12 y 14%  $\text{NaCl}_{\text{eq}}$ . La distribución de las medidas de  $T^{\text{w}}$  de homogeneización (salinidad aproximadamente constante y temperatura variable) sugiere que las inclusiones estuvieron sujetas a procesos de recristalización. La caracterización físico-química de los tres skarns sugiere que las tres mineralizaciones se formaron bajo condiciones muy similares, en términos de  $f\text{O}_2$ ,  $f\text{S}_2$ ,  $P_f$ , rango de temperaturas y salinidad. No se ha encontrado ninguna razón objetiva para atribuir las diferencias mineralógicas del skarn de Sarraera respecto del de Arties y Escunyau a variaciones de estos parámetros. Esta conclusión elimina la hipótesis de que un ambiente físico-químico diferente fue el responsable de la mineralización de Au en el skarn de Sarraera y su ausencia en los de Arties y Escunyau. Las diferencias, por tanto, han de ser el resultado de diferencias en la fuente de los fluidos, su composición (As, Au, B,...) y/o la disponibilidad del fluido durante la formación de los skarns.

**Geoquímica isotópica:** El estudio de isótopos estables de C, O, H y S revela que el skarn de Sarraera muestra valores más pesados de todos estos isótopos que los correspondientes a los skarns de Arties y Escunyau. Algunas diferencias son poco importantes ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{Fluido}}$  entre -1 y 2‰ en Arties y Escunyau y entre 2 y 4‰ en Sarraera) si bien otras sí lo son ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Fluido}}$  6.5 a 9‰ en Arties y Escunyau y entre 9 y 11.5‰ en Sarraera). Ello indica que el fluido responsable de la mineralización de Sarraera era isotópicamente más pesado que el fluido de Arties y Escunyau o, lo que es lo mismo, cada una de las mineralizaciones se generó a partir de dos fluidos que no se encontraban en equilibrio isotópico. Las diferencias isotópicas observadas no ayudan demasiado a caracterizar el origen de los fluidos responsables de las mineralizaciones puesto que los rangos composicionales pueden adscribirse a varias fuentes. La tendencia a ser más pesado el fluido del skarn de Sarraera podría indicar una mayor afinidad por los materiales metasedimentarios aunque variaciones en la composición de cada uno de los sistemas isotópicos pueden ser inducidas por procesos independientes o colaterales.

Las relaciones isotópicas de Sr junto con los datos de isótopos estables de O ha permitido deducir que los fluidos responsables de los tres skarns tuvieron una importante componente magmática, más desarrollada en los skarns de Arties y Escunyau que en el de Sarraera, donde se manifiesta una mayor contribución de una fuente menos radiogénica y pesada en  $^{18}\text{O}$ . Las características de esta última fuente son satisfechas por los materiales carbonatados devónicos, muy desarrollados en la región. Sin embargo, no se puede descartar la participación de materiales metapelíticos, cuyo volumen no es aparente a partir de los afloramientos superficiales. Las rocas ígneas responsables del mayor volumen de fluidos metasomáticos son las granodioritas si bien no se puede descartar la contribución, muy reducida, de fluidos asociados a los otros tipos litológicos del batolito.

- Directores: Dr. Carlos Ayora Ibáñez / ICT Jaume Almera  
 Dr. Albert Soler i Gil / Universitat Barcelona
- Tribunal: Dr. Francisco J. Martínez Fernández / Universitat Autònoma de Barcelona  
 Dr. Francisco Velasco Roldán / Universidad del País Vasco  
 Dr. César Casquet Martín / Universidad Complutense de Madrid  
 Dr. Zachary Dr. Sharp / Université de Lausanne  
 Dr. Fernando Tornos Arroyo / Instituto Tecnológico y Geominero de España
- Fecha lectura: 21 septiembre 1993

Resumen de Tesis Doctoral

**Las mineralizaciones de sulfuros en el Cambro-Ordovícico de la Val d'Aran (Pirineo Central, Lérida)**

Ignacio Pujals Latorre

Universitat Autònoma de Barcelona

El estudio se centra en los yacimientos de Liat y Bossost, y su objetivo es el de aportar nuevos datos sobre la geología y metalogenia del Cambro-Ordovícico de estas zonas, con el fin de diseñar un modelo metalogénico aplicable al conjunto de las mineralizaciones.

Los materiales ordovícicos están formados por una potente serie detrítica compuesta por cuarcitas y esquistos que sólo se ve truncada por la presencia de unos horizontes lenticulares carbonatados y conglomeráticos, que son excelentes niveles de referencia e indican una cierta inestabilidad de la cuenca.

Las estructuras que se describen en el texto corresponden a dominios estructurales diferentes, los cuales se encuentran separados por una importante fractura conocida como falla de Bossost.

El grado metamórfico aumenta rápidamente desde las condiciones iniciales de esquistos verdes de bajo grado (Zona de Liat) hasta la facies anfibolítica de alto grado (Zona de Bossost). Las temperaturas obtenidas a partir del geotermómetro granate-biotita oscilan entre los 432°C para la zona de Liat, y los 553°C para la zona de Bossost. La presión en las proximidades de mina Solitaria calculada a partir de la reacción entre el borde del granate con biotita, moscovita y plagioclasa de la matriz, indica que ésta debió ser cercana a los 4 Kb.

Las mineralizaciones que están representadas en todos los niveles de la serie presentan las mismas características y, desde el punto de vista mineralógico y morfológico, no muestran diferencias importantes.

Los minerales mayoritarios son, por orden de abundancia, esfalerita ferrífera, galena, pirrotina, piritita y calcopirita, siendo los minoritarios arsenopirita, magnetita y sulfoarseniuros de Co y Ni de composición intermedia entre la gersdorfitita (NiAsS) y la cobaltina (CoAsS). Las gangas están caracterizadas por la presencia de sílice, carbonatos de Fe y Mg, y diversos silicatos entre los que aparecen sericita, clorita, granate, turmalina y anfíbol. Estas gangas pueden observarse también interestratificadas en la roca de caja, tanto a muro como a techo de la mineralización, y son indicadoras de la actividad hidrotermal ligada a las mineralizaciones.

La turmalina es una ganga mineral común, conocida en diferentes tipos de yacimientos hidrotermales sedimentarios de diferentes partes del mundo. Como resultado del metamorfismo las turmalinas adquieren un aspecto granoblástico y tienden a acomodarse a la foliación de la roca. Todas las turmalinas analizadas corresponden a términos intermedios entre el chorlo y la dravita, siendo distintas a las formadas en ambientes graníticos.

En los yacimientos estudiados la clorita forma parte de la ganga y se encuentra presente en todas las mineralizaciones. Las cloritas analizadas caen dentro del campo de las ripidolitas y sus composiciones son similares a las obtenidas en yacimientos hidrotermales sedimentarios.

También pueden reconocerse gangas minerales formadas por granates ricos en Mn (espesartinas), las cuales se desarrollan con mucha frecuencia próximas a los niveles con turmalina. En las rocas carbonatadas de Liat es frecuente encontrar estilpnomelana asociada a los niveles cloríticos. Ambos minerales intervienen activamente en la formación de clinoanfíboles férricos del tipo grunerita.

La formación de clinoanfíboles cálcicos en la zona de Liat se encuentra relacionada con la presencia de biotita. Sin embargo, en la zona de Bossost es característica su asociación con

clinopiroxenos del tipo salita y ferrosalita.

La aparición de ganhita es otra evidencia del efecto del metamorfismo sobre las mineralizaciones, y su representación sobre el diagrama de Spry indica que la composición cae dentro del campo de los sulfuros masivos metamorfizados y metasedimentos aluminicos.

Los isótopos radiogénicos de Pb se han mostrado como una ayuda eficaz para definir el origen del Pb y, por tanto, el origen de las mineralizaciones. El fuerte carácter homogéneo de las relaciones isotópicas obtenidas ( $^{206/204}\text{Pb} = 18.05 \pm 0.02$ ,  $^{207/204}\text{Pb} = 15.67 \pm 0.01$  y  $^{208/204}\text{Pb} = 38.21 \pm 0.04$ ) es indicativo de una fuente homogénea de los metales y, en el caso del Pirineo, puede considerarse característica de los yacimientos hidrotermales-sedimentarios. Las relaciones isotópicas son indicativas de episodios metalogénicos antiguos que no se han visto afectados por episodios más recientes de edad hercínica. Las edades obtenidas muestran que las mineralizaciones son sincrónicas con la sedimentación cambro-ordovícica.

La geoquímica de los isótopos de S ha permitido establecer que los depósitos se formaron a partir de dos fuentes de S. La primera, que corresponde a los sulfuros asociados a rocas carbonatadas, es isotópicamente más pesada ( $\delta^{34}\text{S}$  entre 5.5 ‰ y 15.1 ‰) y se originó probablemente por reducción del sulfato marino. La segunda corresponde a un azufre más ligero ( $\delta^{34}\text{S} = 3\text{‰}$ ) originado probablemente por lixiviación de materiales ígneos.

Los yacimientos estudiados se interpretan como mineralizaciones tipo SEDEX, formadas a partir de una actividad hidrotermal contemporánea con la sedimentación del Ordovícico. Esta hipótesis se basa:

- 1º Contexto estructural paleogeográfico.
- 2º Morfología de los yacimientos
- 3º Gangas asociadas.
- 4º Geoquímica del Plomo.

El análisis de la cuenca revela una tectónica sinsedimentaria activa, definida en base a los siguientes argumentos: el rápido acunamiento de la caliza de Bentaillou, la individualización de subcuencas, y la aparición de horizontes lenticulares conglomeráticos.

Situar con exactitud la posición de fracturas no es fácil, y sólo pueden ser deducidas a partir de la posición de los frentes de acunamiento de la caliza de Bentaillou, hecho claramente observable en el sector de la mina de Bentaillou.

Los cuerpos mineralizados estudiados presentan una morfología fuertemente elongada según una dirección N110E que es la misma que la del frente de acunamiento. Este hecho es claramente observable en la zona de Liat, donde la banda mineralizada se superpone espacialmente sobre el frente de acunamiento.

La presencia de sílice, cloritas y turmalinas, estrechamente asociadas a la mineralización, es indicadora de la actividad hidrotermal ligada a las mineralizaciones.

Una aplicación práctica a la prospección minera sería, como guía directora principal, la identificación de paleoestructuras (no siempre fáciles de ver) deducidas en base a análisis de tipo paleogeográfico y estructural, acompañada de un soporte geoquímico.

Director: Dr. Esteban Cardellach López / Universitat Autònoma de Barcelona  
 Tribunal: Dr. Aurelio Alvarez Pérez / Universitat Autònoma de Barcelona  
 Dra. M. Luisa Arboleya Cimadevilla / Universitat Autònoma de Barcelona  
 Dr. Georges Pouit / BRGM  
 Dr. Ignasi Queralt Mitjans / ICT, Jaume Almera  
 Dr. Albert Soler Gil / Universitat de Barcelona  
 Fecha lectura: 28 Enero 1993

Resumen de Tesis Doctoral

**Geología y metalogenia de las mineralizaciones de Ba-Hg de la Sierra de Espadán (Provincia de Castellón)**

Jordi Tritlla Cambra

Universitat Autònoma de Barcelona

La Sierra de Espadán constituye uno de los afloramientos más orientales de la Cordillera Ibérica. Está constituida esencialmente por materiales triásicos en facies germánica: Buntsandstein, Muschelkalk y Keuper. En los dos primeros tramos se localizan las mineralizaciones filonianas de cinabrio y baritina que han sido objeto de estudio.

Los depósitos encajan en tres niveles litológicos: (1) areniscas de la unidad "Areniscas del Cañizar" (facies Buntsandstein), con las mineralizaciones de cinabrio del área de Xovar y Alfondguilla; (2) areniscas micáceas de la unidad "Limos y Arenisca de Eslida" (facies Buntsandstein), con filones de baritina, sin cinabrio, y (3) niveles basales de la unidad "Dolomías de Landete" (facies Muschelkalk), con los depósitos de cinabrio de Eslida, Artana y Betxí. En los dos primeros casos, las mineralizaciones se emplazan a favor de fallas de dirección NE-SW. En el tercer caso, las fallas de esta misma dirección están relacionadas con un episodio de fracturación hidráulica, que afecta a las dolomías de la base del Muschelkalk 1, al cual está ligadas las mineralizaciones. La principal mena de mercurio en todos los casos es cinabrio pulverulento, producto de la alteración total de una tetraedrita mercurífera ("schwartzita") preexistente.

Los resultados obtenidos de la litogeoquímica (roca total y trazas) en las facies Buntsandstein demuestran que éste no es un método adecuado para la exploración de estos depósitos. Sin embargo, los mismos análisis efectuados en la facies Muschelkalk sugieren que el contenido en Hg de los carbonatos puede ser una herramienta útil de prospección.

Se han determinado las temperaturas mínimas de formación de las mineralizaciones de Hg-Ba encajadas en la facies Buntsandstein, a partir del estudio de las inclusiones fluidas. Estas indican unas temperaturas de homogenización situadas alrededor de los 200°C, calculándose una salinidad comprendida entre el 18 y el 21% eq en peso de NaCl. No se ha podido llevar a cabo corrección de presión alguna al no haberse encontrado geotermómetros independientes.

En los filones de baritina no se han encontrado inclusiones fluidas que permitan estimar la temperatura y salinidad de las soluciones que dieron origen a estos depósitos.

Se han descrito tres tipos diferentes de inclusiones fluidas primarias en los filones de Hg encajados en carbonatos: tipo 1, trifásicas (solución salina + halita + CO<sub>2</sub> no condensable); tipo 2, tetrafásicas (solución salina + halita + CO<sub>2</sub> líquido + CO<sub>2</sub> gas) y tipo 3, carbónicas, ricas en CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> líquido + CO<sub>2</sub> gas ± N<sub>2</sub>). La presencia de los tres tipos de inclusiones fluidas en los mismos cristales y con evidencias de atrape coetáneo, ha permitido conocer la temperatura (270°C), estimar las condiciones de presión (alrededor de 1000 bares) y proponer una "efervescencia de CO<sub>2</sub>" en la solución como principal mecanismo en la génesis de estos filones.

Los isótopos estables de S y O y los isótopos radiogénicos de Sr sugieren la formación de los filones de cinabrio y baritina de la facies Buntsandstein a partir de la mezcla de dos soluciones: una de origen superficial, rica en sulfato, producto del lavado de evaporitas de edad triásica, con otra de probable origen profundo, que transportaría Ba, Hg, Sb, As... y H<sub>2</sub>S lixiviados del zócalo durante la circulación por el mismo.

La información obtenida de los isótopos estables de C, O y S y de los de Sr en los filones

de cinabrio encajados en carbonatos confirma la existencia de un proceso de efervescencia de  $\text{CO}_2$ , y sugiere la oxidación de materia orgánica como un mecanismo de generación de volátiles ( $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$ ) que favoreció la fracturación hidráulica del encajante.

Se ha modelizado la precipitación de dolomita, cuarzo y moscovita en los filones de cinabrio encajados en carbonatos, simulando una efervescencia mediante la utilización de los programas SOLVEQ y CHILLER, tomando para ello la composición media de las soluciones determinada a partir del estudio de las inclusiones fluidas. Esta simulación confirma a dicho proceso, junto con un pequeño enfriamiento, como el principal mecanismo formador de estos filones.

Por último se ha propuesto un modelo genético global para el conjunto de las mineralizaciones de Hg-Ba de la Sierra de Espadán, en base a un origen profundo de los metales, movilizados mediante aguas infiltradas de probable origen superficial calentadas como consecuencia de un alto gradiente geotérmico y que ascendieron por fallas lístricas enraizadas en el basamento, mezclándose con una solución de origen superficial, rica en sulfato. Esta etapa de movilización de soluciones estaría relacionada con las etapas distensivas asociadas a la evolución de la cuenca de sedimentación mesozoica, y con el evento térmico que provocó la actividad volcánica finitriásica o jurásica y la reapertura del sistema K-Ar en los feldespatos de los granitoides de las Cordilleras Costeras Catalanas.

Director: Dr. Esteve Cardellach López / Universitat Autònoma de Barcelona

Tribunal: Dr. Francisco Velasco Roldán / Universidad del País Vasco

Dra. Angels Canals / Universitat de Barcelona

Dr. Fernando Tornos / I.T.G.E.

Dr. Lluís Fontboté / Universidad de Ginebra

Dra. Elena Vindel / Universidad Complutense de Madrid

Fecha lectura: 1 Febrero 1994



Resumen de Tesis Doctoral

**Estudio de los sedimentos recientes de la plataforma continental y bahía de Cádiz**

Jose Manuel Gutierrez Mas

Facultad de Ciencias del Mar / Universidad de Cádiz

Este trabajo ha tenido como objetivo el estudio de los sedimentos marinos recientes de la plataforma continental del Golfo de Cádiz, bajo un punto de vista sedimentológico, mineralógico y geoquímico, en un tramo comprendido entre la desembocadura del río Guadalquivir, incluyendo la Bahía de Cádiz, y el Cabo de Trafalgar.

El estudio se ha realizado a partir de 140 muestras de la plataforma continental y de la bahía de Cádiz, extraídas con tomastigios de pistón. El análisis granulométrico ha consistido en la determinación de la distribución de tamaños de grano, parámetros estadísticos y análisis de poblaciones granulométricas. El análisis mineralógico se ha realizado mediante difracción de rayos x en las fracciones total, pesada y arcilla. El análisis geoquímico ha consistido en la determinación del contenido en carbonatos, pigmentos, nitrógeno, fósforo soluble, carbono orgánico, materia orgánica y metales pesados.

La determinación de los componentes de la fracción arena se ha realizado mediante conteo de granos con lupa binocular y análisis morfológico de granos de cuarzo mediante SEM. El contenido en bioclastos se ha realizado también con lupa binocular, con un estudio particularizado de los foraminíferos bentónicos, determinándose los principales géneros presentes y su distribución areal.

El tratamiento de los datos se ha realizado mediante aplicación de técnicas estadísticas. La Estadística Descriptiva ha servido para determinar las variaciones de los diferentes componentes y parámetros medidos, mientras que la Estadística Multivariante, especialmente el Análisis Factorial en Modo-Q, ha permitido la clasificación de las muestras, y la determinación de las asociaciones mineralógicas dominantes.

La evolución sedimentológica reciente, en este sector de la plataforma, se ha determinado mediante la interpretación de registros sísmicos de alta resolución.

Los sedimentos de la plataforma continental próxima a Cádiz tienen carácter siliciclástico, pudiendo diferenciarse dos sectores: al S del meridiano de Cádiz predominan arenas cuarcíferas bioclásticas retrabajadas (*palimpsests*), depositadas en medios energéticos de tipo intermareal en momentos de bajo nivel del mar, estando en desequilibrio con las condiciones oceanográficas actuales. Estas aparecen en sectores donde la tasa de sedimentación actual es muy baja. Al N, en relación con la desembocadura del río Guadalquivir, aparecen fangos arcillosos que con carácter de prodelta progradan sobre las arenas relictas retrabajadas con dirección SE a lo largo de la plataforma continental, favorecidos por el régimen de corrientes dominante en la zona y por la orientación de la línea de costa y margen continental.

La composición mineralógica está controlada por el tamaño de grano, la tasa y tipo de aportes y la evolución reciente de la dinámica sedimentaria, dominando el cuarzo y la calcita en la fracción arena y la caolinita en la arcilla. La asociación mineralógica dominante en la fracción arcilla es illita-caolinita (I-K), revelándose el carácter heredado de estos componentes. En la fracción pesada se ha encontrado la asociación epidota-granate-rutilo (Ep-G-Ru). Ambas asociaciones son similares a las determinadas por otros autores en afloramientos continentales cercanos, como los materiales neógenos postorogénicos de Depresión del Guadalquivir y las terrazas del río Guadalete, constatándose la constancia de las fuentes de aportes a la zona, al menos desde el Plioceno superior a la actualidad. Se ha detectado, además, la mayor presencia

de minerales pesados ultraestables en las arenas silíceas del sector S de la zona estudiada, lo que prueba su mayor grado de retrabajamiento, mientras que en los fangos prodeltaicos procedentes del Guadalquivir predominan los minerales pesados metaestables.

Las áreas fuente se encuentran diversificadas: por el N y NE hay que ubicarlas en Sierra Morena y la Cordillera Bética respectivamente, alcanzando la plataforma a través de los cursos fluviales que tienen su desembocadura al N de la zona, especialmente el Guadalquivir. Por el S y SE, en las Unidades Subbéticas y del Campo de Gibraltar, drenadas por los afluentes del margen oriental del río Guadalete, recibiendo aportes también de los afloramientos neógenos de la Depresión del Guadalquivir. Bajo el punto de vista geoquímico, los carbonatos se presentan con un contenido medio del 20%, con naturaleza fundamentalmente calcítica y origen bioclástico. El carbono orgánico presenta contenidos bajos, con decrecimiento en profundidad en la vertical de los testigos, poniendo de manifiesto el envejecimiento del sedimento. La distribución del contenido en pigmentos permite suponer que, al menos en la plataforma, éstos proceden de zonas distantes, y son aportados por las corrientes marinas, aunque en zonas poco profundas y abrigadas, como la Bahía de Cádiz, la correlación entre sedimento y fitoplancton presente en la masa de agua es mayor, debido al carácter restringido de la zona.

Los contenidos en nitrógeno y fósforo aumentan a medida que disminuye el tamaño de grano, igual que la materia orgánica. El primero ha permitido calcular el factor C/N, indicador del grado de descomposición de la materia orgánica, con valores entre 7 y 9 indicando la rápida preservación de la materia orgánica en zonas donde la tasa de sedimentación es relativamente alta.

La distribución de contenidos de metales pesados en la plataforma continental aparece focalizada, con valores máximos anómalos, especialmente en un sector entre el meridiano de Cádiz y la desembocadura del río Guadalquivir, en relación con la presencia de cañones submarinos con cabecera en la plataforma. La falta de correlación del Cd y Zn, entre otros factores, indica la posible existencia de una acción antrópica en la zona, permitiendo suponer la existencia de vertidos realizados desde buques.

El estudio de la evolución sedimentaria reciente, mediante interpretación de registros sísmicos de alta resolución, ha permitido determinar en la actual plataforma continental la existencia de una superficie regional de erosión, así como la incisión y relleno de canales fluviales, excavados en un momento de "bajo nivel relativo del mar" durante el Holoceno, sobre la que yacen depósitos de arenas cuarcíferas acumulados en periodos de ascenso del nivel de mar y propias de ambientes sedimentarios litorales y sublitorales. La situación de alto nivel relativo del mar está indicada por la existencia de formaciones prodeltaicas progradantes hacia el SE sobre arenas cuarcíferas bioclásticas relictas.

En resumen, la distribución de las facies sedimentarias está condicionada por varios factores: a) Las fluctuaciones del nivel del mar durante el Holoceno; b) La diferente tasa de sedimentación entre los sectores N y S de la zona de estudio; c) La dirección dominante de las corrientes oceánicas y litorales hacia el SE, d) la orientación de la línea de costa y margen continental.

Directores: Dr. Salvador Domínguez Bella / Universidad de Cádiz  
 Dr. Alberto López-Galindo / CSIC-Universidad de Granada

Tribunal: Dr. Antonio Caballero López-Lendinez / Universidad de Cádiz  
 Dr. Francisco López Aguayo / Universidad de Cádiz  
 Dr. Manuel García-Vargas / Universidad de Cádiz  
 Dr. Agustín Martín Algarra / Universidad de Granada

Fecha lectura: 29 Julio 1992

Resumen de Tesis Doctoral

**Procesos petrogenéticos y de alteración de las rocas magmáticas asociadas a las mineralizaciones de mercurio del distrito de Almadén**

Pablo Higuera Higuera

Universidad de Castilla-La Mancha / Departamento de Ingeniería Geológica y Minera

En el sinclinal de Almadén, situado en el sector meridional de la Zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico, coincide la presencia de las mineralizaciones de cinabrio más importantes del mundo (el distrito ha producido del orden de un tercio del mercurio consumido por la humanidad) y un magmatismo que incluye rocas volcánicas y subvolcánicas de naturaleza variada.

El sinclinal está constituido por rocas predominantemente detríticas, con edades que abarcan desde el Ordovícico inferior (Tremadoc) hasta el Devónico superior (Frasniense), e incluye intercalaciones de rocas magmáticas diversas: rocas subvolcánicas doleríticas, que aparecen en cualquier posición estratigráfica, y rocas volcánicas, con una distribución más regular: los primeros episodios aparecen como manifestaciones esporádicas de rocas piroclásticas en el Ordovícico medio, el volcanismo se generaliza, con materiales lávicos y piroclásticos básicos en el Silúrico basal, y se mantiene con actividad intermitente hasta el Frasnense superior, en que alcanza su máximo desarrollo.

Las mineralizaciones presentan tipología diversa, y se pueden agrupar en cuatro conjuntos: 1) Mineralizaciones estratoides en la denominada "cuarcita de Criadero", de edad Silúrico basal (las más importantes) 2) *Stockworks* en rocas volcánicas (las siguientes en importancia minera) 3) Diseminaciones en rocas volcánicas fundamentalmente devónicas y 4) Venas y filones en rocas cuarcíticas de edad Silúrico y Devónico.

La caracterización petrográfica, mineralógica y geoquímica de las rocas magmáticas permite establecer que éstas se pueden agrupar en cuatro grandes conjuntos, que incluyen uno o varios tipos petrográficos: 1) rocas ultrabásicas, que corresponden a xenolitos mantélicos en otras rocas; 2) rocas volcánicas básicas alcalinas (basaltos *s.l.* y diabasas olivínicas y piroxénicas); 3) rocas subvolcánicas de afinidad toleítica (cuarzodiabasas); y 4) rocas ácidas e intermedias (traquiandesitas, traquitas y riolitas). Las variedades básicas representarían magmas primarios, mientras que las rocas ácidas procederían de la diferenciación por cristalización fraccionada a partir de magmas primarios alcalinos.

También a partir de estos datos es posible establecer que estas rocas estarían afectadas por cinco procesos diferenciables:

1. Génesis por fusión parcial a partir de un manto superior en elementos altamente incompatibles y en  $\text{CO}_2$ , pudiendo reconocerse como los magmas generados a partir de este manto proceden de tasas de fusión parcial progresivamente mayores.

2. Evolución de los magmas, en la que se aprecian los efectos de cristalización polibárica, de metasomatismo de las rocas alcalinas básicas, y de diferenciación magmática de las variedades intermedias y ácidas.

3. Alteración postmagmática de tipo autometasomático, que produce cambios mineralógicos y geoquímicos que se han caracterizado mediante métodos numéricos (análisis factorial), lo que pone de manifiesto la existencia de dos episodios diferenciados: el primero implica la destrucción de minerales máficos, y el segundo produce la destrucción total de la paragénesis ígnea y supone una carbonatación generalizada, siendo ankerita-dolomita y siderita/magnesita los minerales característicos. El análisis de la distribución espacial de la intensidad de la

alteración muestra como las zonas más afectadas por este proceso corresponden al entorno inmediato de las mineralizaciones de mercurio, lo que hace evidente una relación entre alteración y mineralización.

4. Metamorfismo regional, puesto de manifiesto por las asociaciones prehnita–pumpellita y prehnita–actinolita, cuya distribución en las muestras de rocas básicas del distrito aparece controlada por la presión parcial de  $\text{CO}_2$  y por la composición de la roca, en concreto por su relación Fe/Mg. Las condiciones termodinámicas deducidas de la mineralogía y quimismo mineral son del orden de 250°C y 2 kbars.

5. Efectos sobre las rocas volcánicas de la removilización de cinabrio producida por la tectónica y el metamorfismo hercínico: se traduce en la caracterización de zonas sucesivas de alteración argilítica avanzada, sericítica y propilítica alrededor de los macizos mineralizados.

En base a estos datos e interpretaciones, el modelo geológico para las mineralizaciones de mercurio del distrito involucraría un primer episodio mineralizador de edad Silúrico inferior, relacionado con los fluidos postmagmáticos del volcanismo básico alcalino, que causarían, además, la alteración de estas rocas, y un segundo episodio que sería el responsable del resto de mineralizaciones, y que correspondería a una removilización tectonometamórfica hercínica de mineralizaciones previas.

El modelo metalogénico, apoyado en la interpretación geotectónica evolutiva del distrito y en la distribución espacio-temporal de mineralizaciones afines en el Macizo Hespérico, implicaría un origen común mantélico para las mineralizaciones y el magmatismo alcalino, en relación con procesos metasomáticos en el manto superior inducidos por el colapso del orógeno Cadomiense.

Directores: Dra. Purificación Fenoll Hach–Alí / Universidad de Granada  
 Dr. José Torres Ruiz / Universidad de Granada

Tribunal: Dr. Antonio Arribas Moreno / Universidad Politécnica de Madrid  
 Dr. Fernando Gervilla Linares / Universidad de Granada  
 Dra. Rosario Lunar Hernández / Universidad Complutense de Madrid  
 Dr. José Munhá / Universidad de Lisboa  
 Dr. Rafael Torres Roldán / Universidad de Granada

Fecha lectura: 28 de Noviembre 1994

Resumen de Tesis Doctoral

**Mineralogía y Geoquímica de las Pegmatitas de Sierra Albarrana (Provincia de Córdoba)**

María del Mar Abad Ortega

Universidad de Granada / Consejo Superior Investigaciones Científicas

Instituto Andaluz de Geología Mediterránea - Departamento de Mineralogía y Petrología

El principal objetivo de esta Tesis Doctoral ha consistido en el estudio de la mineralogía, cristalquímica y geoquímica de los yacimientos pegmatíticos de Sierra Albarrana, mediante la aplicación de técnicas (microsonda y microscopía electrónica, difracción de rayos X cristal único, inclusiones fluidas, activación neutrónica...) con objeto de establecer el modelo genético de los mismos.

Los yacimientos pegmatíticos de Sierra Albarrana (N de Córdoba) están emplazadas en rocas metamórficas del área de Sierra Albarrana, situada al SW del Macizo Ibérico y dentro de la zona de Ossa-Morena. La sucesión metamórfica está formada por esquistos, gneises, cuarcitas, anfíbolitas y metabasitas y esta dividida en diferentes formaciones. En la década de los setenta se estableció una zonación metamórfica donde se han reconocido las zonas de sillimanita-feldespato potásico, sillimanita-moscovita, estauroлита-andalucita, granate, biotita y clorita. En el área de Sierra Albarrana se han reconocido más de 60 cuerpos pegmatíticos, que muestran una distribución controlada por la zonación metamórfica regional, aflorando únicamente en las 3 zonas de más alto grado. Su composición varía en función de la litología del encajante y, desde un punto de vista mineralógico se han dividido en tres grupos:

(1) *Pegmatitas con anfíbol y/o epidota*: en el área estudiada solamente afloran dos cuerpos de este tipo de pegmatitas. Las rocas encajantes están constituidas por anfíbolitas y gneises anfibólicos, aflorando en la zona de sillimanita-feldespato potásico. Los contactos con las rocas encajantes son nítidos y concordantes con la foliación de dichas rocas. Constituyen pequeños filones de morfología irregular de 1 a 10 cm de potencia y 2 m de extensión lateral, presentando textura granítica y tamaño de grano medio. Normalmente, muestran estructura interna simple. Sin embargo, en algún filón se puede observar una estructura interna zonada que comprende de borde a centro una zona rica en epidota, otra rica en granate y otra rica en cuarzo y anfíbol. Su mineralogía es muy simple, formada por epidota, granate, anfíbol, biotita, clorita, plagioclasa, apatito y cuarzo.

(2) *Pegmatitas con silicatos de aluminio*: constituyen 10 afloramientos que presentan cierto interés industrial. Las rocas encajantes están constituidas por esquistos moscovíticos con silicatos de aluminio, aflorando en las zonas de estauroлита-andalucita y sillimanita-moscovita. Los contactos con las rocas adyacentes son concordantes con la foliación de dichas rocas y bastante nítidos. Forman pequeños cuerpos irregulares o lenticulares de 40 cm a 2 m de potencia y de 2 a 3 m de extensión lateral, o masas tabulares de 10 m de longitud y 1 m de potencia. Estas pegmatitas muestran estructura simple sin zonaciones internas, con textura en bloques y tamaño de grano grueso. Su mineralogía está compuesta por cuarzo, andalucita, cianita, moscovita, granate, plagioclasa, biotita y clorita.

(3) *Pegmatitas cuarzo-feldespáticas*: son las más importantes y constituyen más del 99 % en volumen del total de afloramientos estudiados. Las rocas encajantes están constituidas por gneises, cuarcitas y esquistos. Afloran en las zonas de sillimanita-moscovita y sillimanita-feldespato potásico. Los contactos con las rocas encajantes y la morfología de los cuerpos dependen de la litología dominante. El tamaño de los cuerpos es variable pudiendo llegar hasta 550 m de longitud y espesores visibles de hasta 100 m. Algunos cuerpos presentan estructura

interna simple, mientras que otros muestran estructura interna zonada. De borde a centro se diferencian las siguientes zonas:

(a) zona de borde, con textura granítica y tamaño de grano medio. Se trata de una zona con cuarzo y feldespato perfitico rica en turmalina, granate, clorita, moscovita y biotita arborescente; (b) zona intermedia, de grano grueso y textura gráfica, con cuarzo, feldespato potásico, albita y moscovita; (c) zona central, de grano muy grueso, con cristales de 1 a 2 m y textura pegmatítica gigante, compuesta de feldespato potásico y cuarzo. La mineralogía es bastante compleja y variada y está constituida por cuarzo, feldespato potásico, albita, moscovita, biotita, turmalina, granate, clorita, bertierina, berilo, crisoberilo, circón, menas metálicas (pirita, calcopirita y magnetita), óxidos de Fe-Ti, columbo-tantalita y diversos minerales de uranio.

Los estudios mineralógicos y geoquímicos realizados en feldespatos, micas, turmalinas, berilos, crisoberilos, granates, cloritas, bertierinas, fosfatos, silicatos de aluminio, anfíboles y epidotas indican que las pegmatitas de Sierra Albarrana son pegmatitas de tipo micáceo de gran profundidad, generadas por procesos de fusión parcial de las rocas metamórficas adyacentes. Distintos autores han propuesto varios tipos de rocas capaces de producir fundidos pegmatíticos aunque, de todas ellas, las más adecuadas son las rocas gneísicas, apuntando el hecho de que son necesarias, además, grandes cantidades de agua para que se produzca la fusión, ya que los silicatos hidratados son insuficientes para saturar los fundidos. Los cuerpos pegmatíticos zonados se forman en respuesta a procesos de cristalización fraccionada desde las paredes del cuerpo hacia el centro.

Por todo lo anteriormente expuesto, se puede concluir que las pegmatitas de Sierra Albarrana son pegmatitas de tipo metamórfico, situándose dentro de las de tipo II, es decir, pegmatitas micáceas de las definidas por Cerny. Las características de distribución, morfológicas, texturales, mineralógicas y geoquímicas de las pegmatitas de Sierra Albarrana, hacen pensar en un modelo de formación mediante fusión parcial de rocas metamórficas circundantes durante el metamorfismo regional de alto grado acaecido en la orogenia Hercínica.

Directores: Dra. Purificación Fenoll Hach-Alí / Universidad de Granada  
 Dr. Miguel Ortega Huertas / Universidad de Granada  
 Tribunal: Dr. Manuel Rodríguez Gallego / Universidad de Granada  
 Dr. Nicolas Velilla Sanchez / Universidad de Granada  
 Dr. Francois Fontan / Universidad de Toulouse  
 Dr. Alfonso Pesquera / Universidad del País Vasco  
 Dr. Joan Carles Melgarejo / Universitat de Barcelona  
 Fecha lectura: 15 Mayo 1993

Resumen de Tesis Doctoral

**Mineralogía, petrología y geoquímica de litologías manganíferas del macizo Ibérico Meridional (SW de España)**

Juan Jiménez Millán

Universidad de Granada/ Departamento de Mineralogía y Petrología

Se han estudiado las rocas con manganeso del Macizo de Aracena y de la Unidad de Cumbres-Hinojales de la zona de Ossa-Morena. Las litologías de Aracena pertenecen a una secuencia vulcanosedimentaria y afloran próximas a una intrusión diorítica. Se han distinguido varios tipos de litologías carbonáticas y silicatadas: 1) litologías carbonáticas con epidota mangánica y anfíbol Ca-Na que contienen lechos pelíticos ricos en hematites; 2) litologías carbonáticas con piemontita que incluyen nódulos de braunita; 3) litologías carbonáticas con rodonita y tefroita que presentan nódulos de hausmannita; 4) litologías carbonáticas con tirodita cálcica que contienen lechos intercalados ricos en actinolita y granate; y 5) tobas cristalinas ácidas con piemontita. Criterios texturales y mineralógicos permiten identificar dos etapas de metamorfismo que ocurrieron entre 400 y 500°C. Las litologías de Oliva de la Frontera aparecen en el tramo basal de un complejo vulcano-sedimentario en el que se han diferenciado los siguientes tipos de litologías manganíferas: 1) tobas cristalinas manganíferas con braunita y piemontita o magnetita y tirodita; 2) pizarras manganíferas con braunita y piemontita; 3) niveles ricos en braunita; 4) cotículas (cuarcitas espesartínicas); 5) rocas con piroxenoide, tefroita y rodocrosita con distintos tipos de espinelas (magnetita y jacobsita). La presencia de espesartina y piroxmangita sugiere un límite inferior del metamorfismo de en torno a 400°C.

Los minerales del grupo del olivino aparecen en asociaciones con rodocrosita y con óxidos de tipo espinela: hausmannita o jacobsita (tefroita,  $>Te_{90}$ ) y magnetita (manganoknebelita,  $Te_{90}Fa_{20}$ ). El granate está presente en la mayoría de las asociaciones de las distintas litologías con variedades ricas en Mn (litologías con rodocrosita,  $Esp+Cal>90\%$ ), ricas en Ca (litologías con calcita,  $Gro+And=10-40\%$ ) y ricas en  $Fe^{2+}$  (cotículas 20% almandino). Los minerales del grupo de la epidota aparecen en litologías silicatadas y carbonáticas. La mayor proporción de  $Mn^{3+}$  corresponde a las tobas sin braunita. En las litologías con calcita el piroxenoide es rodonita rica en Ca (7 a 23% de  $CaSiO_3$ ) mientras que en las litologías silicatadas o con rodocrosita es piroxmangita, la cual es rica en Fe en las rocas con magnetita ( $FeSiO_3$  entre 22 y 30%) y rica en Mn en las rocas con braunita o jacobsita ( $MnSiO_3=90\%$ ). En el grupo de los anfíboles existe una gran diversidad composicional: anfíboles de Fe-Mn-Mg en las cotículas y tobas con magnetita; cálcicos en las litologías carbonáticas; sódicos en las tobas cristalinas; anfíboles Na-Ca en tobas y rocas carbonáticas con albita. Las braunitas de los niveles monominerálicos son próximas al término puro de Mn y las braunitas del resto de litologías son ricas en  $Fe^{3+}$ . Se han identificado términos de espinela de la serie  $Mn^{2+}Mn^{3+}_2O_4-Mn^{2+}Fe^{3+}_2O_4$  (hausmannita y jacobsita mangánica) y de la serie  $Mn^{2+}Fe^{3+}_2O_4-Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$  (jacobsita y magnetita).

Se ha realizado una evaluación de la influencia de la composición global y la fugacidad de oxígeno sobre la cristalización de los minerales. La presencia de piemontita está restringida a condiciones de alta fugacidad de oxígeno, y la presencia de piroxenoides y tefroita corresponde a rocas de razones  $Si/(Mn+Fe)$  bajas. El tratamiento estadístico mediante análisis de componentes principales y análisis de correspondencias corrobora estas tendencias. La composición de los minerales está afectada por la composición global, la fugacidad de oxígeno y el fraccionamiento de algún elemento por un mineral determinado. En cuanto a las

condiciones de fugacidad de oxígeno, se aprecian diferencias importantes entre las distintas litologías, de modo que, de mayor a menor, se puede establecer el siguiente orden: litologías con braunita>litologías con hausmannita o jacobsita mangánica>litologías con piemontita y sin braunita>rocas con jacobsita>rocas con magnetita, cotículas, rocas con anfíboles con  $Fe^{2+}$ . Se deduce la existencia del siguiente orden de preferencia en el fraccionamiento de elementos:

$Mn^{2+}$ : granate>piroxenoide>tefroita;  $Mn^{3+}$ : braunita>piemontita>anfíbol;

$Fe^{2+}$ : tefroita, espinela>piroxmangita>anfíbol>granate;

$Fe^{3+}$ : hematites>piemontita>braunita>granate>anfíbol; Ca: calcita>rodonita>anfíbol, granate

El contenido en  $Fe^{2+}$  de los minerales del grupo del olivino y de las espinelas, y del contenido en  $Mn^{3+}$  de la braunita están directamente relacionadas con las variaciones de los contenidos en Fe y Mn, respectivamente, de la roca. Aunque con el incremento de las condiciones de fugacidad de oxígeno se favorece el enriquecimiento en  $Mn^{3+}$  de las epidotas, si las condiciones son lo suficientemente oxidantes para permitir la cristalización de braunita se produce una inversión de esta tendencia debido al fuerte fraccionamiento ejercido por la braunita sobre el  $Mn^{3+}$ . En ausencia de tefroita se favorece el enriquecimiento en  $Fe^{2+}$  de la piroxmangita y del granate respecto a aquellas asociaciones que contienen tefroita.

Las razones Mn/Fe extremadamente altas, los bajos contenidos en Co, Cu y Ni, y el bajo nivel de concentración en tierras raras de los nódulos de hausmannita y braunita del área de Aracena son similares a los que presentan los depósitos manganesíferos de origen hidrotermal. El resto de las litologías poseen características petrográficas y geoquímicas que sugieren procesos de mezcla con otros materiales de la secuencia. Así, las litologías silicatadas muestran diagramas de tierras raras similares a los de algunas rocas volcánicas y tienen elevados contenidos en Al, mientras que las rocas carbonáticas tienen diagramas similares a los de un carbonato estándar y altos contenidos en Ca. Además, el tratamiento estadístico de los datos geoquímicos de este área revela la asociación del Mn a elementos calcófilos tales como As, Sb y Zn. De lo anterior, se concluye que la concentración del Mn tuvo su origen en la precipitación de fluidos de carácter hidrotermal que lixivieron la secuencia estratigráfica.

En el área de Oliva de la Frontera, la presencia en los niveles de braunita de una fuerte anomalía positiva en Ce en los diagramas de tierras raras normalizados a pizarras y los altos valores de la razón Mn/Fe (hasta 17) son características propias de los depósitos hidrogénicos actuales. Sin embargo, la presencia de rocas volcánicas, el bajo nivel de concentración en Co, Cu y Ni y la asociación de Fe y Mn con Ce, Mg y Ni no es coherente con la precipitación del Mn a partir del agua del mar oxidante. Por tanto, se propone que, previamente a la formación de los depósitos de Mn, se produjo un lavado de la secuencia por líquidos hidrotermales los cuales realizaron un aporte fuerte y continuo de Mn al agua de la cuenca creando la sobresaturación suficiente para producir una precipitación rápida y directa de óxidos de Mn a partir del agua del mar. Por otra parte, en las cotículas y rocas con piroxenoide, tefroita y rodrosita existe una buena correlación entre As, Fe y Mn, y una anomalía positiva en Ce, pero de menor magnitud que en el caso de las litologías con braunita. Se propone, como origen de estas rocas, que parte del Mn depositado hidrogénicamente fue movilizado por fluidos ricos en As para precipitar posteriormente donde existiese suficiente actividad de  $CO_2$  disuelto.

Director: Dr. Nicolás Velilla Sánchez / Universidad de Granada

Tribunal: Dr. Manuel Rodríguez Gallego / Universidad de Granada

Dr. Rafael Arana Castillo / Universidad de Murcia

Dr. Francisco Velasco Roldán / Universidad del País Vasco

Dr. Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel / Universidad de Sevilla

Dr. Juan Manuel Fernández Soler / Universidad de Granada

Fecha lectura: 25 Mayo 1993.



Resumen de Tesis Doctoral

**Evolución petrológica y geoquímica de las rocas carbonáticas y litologías asociadas en el área de Macael-Cóbdar (Almería), Complejo Nevado-Filábride, Cordilleras Béticas, SE España.**

Vicente A. López Sánchez-Vizcaíno

Universidad de Granada / Consejo Superior Investigaciones Científicas

Instituto Andaluz de Geología Mediterránea - Departamento de Mineralogía y Petrología

En el área de Macael-Cóbdar (provincia de Almería) del sector central de la Sierra de los Filabres se encuentran los mejores afloramientos de la secuencia de mármoles y calcoesquistos, que constituye la parte más alta de la secuencia litológica del Complejo Nevado-Filábride, y que ha sido aquí estudiada en detalle por primera vez.

Los mármoles impuros y calcoesquistos contienen una serie de minerales silicatados: epidota, moscovita, paragonita, clorita, anfíbol y granate, fundamentalmente, que han cristalizado durante un amplio período de tiempo y cuya relación con las estructuras de deformación regionales son difíciles de establecer con precisión. La composición química de estos minerales es muy compleja puesto que se trata generalmente de términos intermedios de distintas soluciones sólidas controladas por las variables intensivas y extensivas del sistema. Este hecho condiciona también el estudio de las relaciones de fases de la mayoría de estas rocas, ya que se carece de datos termodinámicos fiables y de modelos de solución para muchas de las fases minerales, lo que es especialmente evidente en el caso de los anfíboles.

Los litotipos más apropiados para el estudio de las condiciones del metamorfismo son las rocas carbonáticas con grafito y especialmente aquéllas que contienen titanita y rutilo coexistentes. Esta asociación mineral tampona la fugacidad de oxígeno de la fase fluida y esto reduce de forma muy significativa el número de reacciones posibles en el sistema. Las condiciones de presión y temperatura obtenidas para estas rocas a partir del estudio de las relaciones de fases, calculadas por el método Vertex (Connolly, 1990), están comprendidas entre 11 y 16 kbar y 550 y 600° C en algunas muestras, y 13 y 23 kbar y 525 y 660° C en otras. El valor de la temperatura está controlado por la reacción que marca la desestabilización de paragonita coexistente con clorita para producir dolomita, mientras que la presión está controlada por la composición de la albita coexistente con epidota y por la composición de la moscovita. Durante el metamorfismo la composición de la fase fluida ha sido muy rica en H<sub>2</sub>O. Esto, junto con algunas otras evidencias (abundancia de titanita y epidota y de asociaciones minerales divariantes), son congruentes con un proceso de infiltración de un fluido rico en agua, procedente de las reacciones de deshidratación de las metapelitas que se encuentran intercaladas en la secuencia litológica. No obstante, se ha podido poner de manifiesto que en algunos niveles la composición de la fase fluida ha sido tamponada por la propia mineralogía de la roca.

Dentro de la secuencia litológica estudiada se encuentran niveles de pocos milímetros de espesor compuestos por minerales ricos en Cr, que se concentran en capas de mármoles impuros y calcoesquistos con una continuidad lateral de varios kilómetros. El cromo procede de la concentración de espinelas crómicas de origen detrítico en el sedimento original en un medio marino somero. Durante el metamorfismo este elemento se difundió en distancias muy cortas, preservándose su irregular distribución original, y entró a formar parte de la estructura de los diferentes minerales silicatados, donde se concentró en cantidades que superan el 10% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la epidota y la moscovita. La difusión del Cr desde las espinelas ha producido un significativo enriquecimiento pasivo de Zn en estos últimos minerales.

A muro de la secuencia de mármoles y calcoesquistos, en contacto con la Formación Tahal y con algunos cuerpos de rocas básicas metamorfizadas, se encuentran algunos niveles de metapelitas de grano muy fino, con intercalaciones de mármol que equivalen a la Formación Huertecica descrita en otros puntos del Complejo Nevado-Filábride. Estas litologías son muy ricas en escapolita y contienen, además, restos de sulfatos y de sales. La composición química global de estas rocas, así como la conservación de algunas de sus características sedimentarias originales, indica su probable origen evaporítico. En las metapelitas se pueden distinguir tres paragénesis minerales principales. La asociación fengita + talco se formó en unas condiciones de 500° C y 12 kbar aproximadamente; a 650° C y una presión mínima de 18 kbar cristalizaron fengita + distena; durante la descompresión se formaron porfidoblastos de plagioclasa rica en albita, paragonita, clorita, cuarzo, y escapolita a temperaturas en torno a los 600° C y presiones comprendidas entre 12 y 6 kbar. La escapolita se formó como consecuencia de una reacción entre biotita + carbonato + halita + cuarzo. La composición de la fase fluida en estas rocas durante el metamorfismo se mantuvo rica en H<sub>2</sub>O y sales disueltas, y estuvo siempre controlada por las irregularidades composicionales internas de la propia roca y no por la infiltración de un fluido procedente de una fuente externa.

Los datos sedimentológicos obtenidos a partir del estudio de la secuencia de rocas carbonatadas y de las rocas con escapolita indican que los cuerpos de rocas básicas que intruyen en ellas se formaron probablemente en una corteza continental adelgazada o en un medio de plataforma continental.

- Directoras:     Dra. M<sup>a</sup> Teresa Gómez Pugnaire / Universidad de Granada  
                  Dra. Purificación Fenoll Hach-Alí / Universidad de Granada
- Tribunal:       Dr. Fernando Bea Barredo / Universidad de Granada  
                  Dr. Rafael Torres Roldán / Universidad de Granada  
                  Dr. Gerhard Franz / Universidad de Berlin  
                  Dra. Mercedes Muñoz García / Universidad Complutense de Madrid  
                  Dr. Volkmar Trommsdorff / Universidad de Zürich
- Fecha lectura:  4 Julio 1994

Resumen de Tesis Doctoral

**Geoquímica y mineralogía del tránsito Cretácico-Terciario en las Cordilleras Béticas y en la Cuenca Vasco-Cantábrica**

Francisca Martínez Ruíz

Universidad de Granada / Departamento de Mineralogía y Petrología

Las grandes extinciones faunísticas acaecidas a lo largo de la Historia de la Tierra han despertado un interés especial en la comunidad científica. Entre ellas, la del tránsito Cretácico-Terciario (KT) ha sido una de las más debatidas en diferentes campos de las Ciencias de la Tierra. En ese momento de la Historia Geológica se extinguieron casi las tres cuartas partes de todas las especies vivas sobre el planeta; entre ellas, quizás la más conocida y espectacular fue la de los dinosaurios. La catástrofe que condujo a tal desastre ecológico quedó registrada en los sedimentos de esta edad (hace unos 65 ma). En las secuencias de carácter marino, donde el cese de la productividad biológica provocó una disminución del contenido en carbonatos, aparece un nivel arcilloso -que marca el KT- en el que se han detectado una serie de anomalías que constituyen las pruebas del evento catastrófico. Entre ellas merecen destacarse: las elevadas concentraciones de Ir y otros metales nobles, el enriquecimiento en Fe, V, Co, Ni, Cr, Zn, As o Sb, la presencia de esférulas y de "cuarzos de choque", los cambios en la composición isotópica de elementos como C, O y Sr, el aumento del contenido en C orgánico o la presencia de esmectitas como casi único componente arcilloso de dicho sedimento en algunas secuencias.

Hoy día no existe acuerdo general sobre las causas determinantes de tal evento. La discusión comenzó cuando Alvarez et al. (1979) descubrieron un importante enriquecimiento de Ir en el KT de la sección de Gubio (Italia), y propusieron el impacto de un meteorito como causa de la extinción faunística y de las anomalías geoquímicas. Tras el impacto, los materiales en suspensión habrían causado un oscurecimiento total, la consecuente inhibición de la fotosíntesis y la extinción masiva. Sin embargo, esta hipótesis no es aceptada unánimemente. Otros autores (e.g. Officer y Drake, 1985; Courtillot et al., 1988) defienden que los mismos efectos pudieron haber sido ocasionados por un volcanismo generalizado al final del Cretácico. Se trata, pues, de una polémica aún muy viva.

En esta Tesis Doctoral, en concordancia con lo anterior, se plantearon los siguientes objetivos: a) aportar nuevos datos geoquímicos y mineralógicos que pudieran esclarecer las hipótesis anteriormente enunciadas; b) diferenciar entre los efectos acaecidos con carácter global de aquéllos otros de ámbito local; c) comparar las anomalías del KT con las de otras épocas geológicas (Paleoceno-Eoceno) y de otros sedimentos. Para ello se estudiaron secuencias bien datadas paleontológicamente en las Cordilleras Béticas (Agost, Caravaca) y en la Cuenca Vasco-Cantábrica (Sopelana, Monte Urko, Zumaya, Hendaya y Biarritz). Se han empleado las siguientes técnicas instrumentales: Difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión, Microsonda Electrónica, Fluorescencia de rayos X, Absorción Atómica, Espectroscopía de Plasma, Activación Neutrónica y Espectrometría de Masas, habiéndose colaborado activamente durante la realización de la Tesis con especialistas de las Universidades de Zürich, Roma y Paris VI.

La **geoquímica** se ha centrado esencialmente en: a) la magnitud y distribución temporal de la anomalía en Ir y otros platinoideos; b) las variaciones isotópicas  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ ; c) la materia orgánica; d) los elementos minoritarios de la fase carbonatada y de la muestra total, con atención a las tierras raras y a los mencionados anteriormente como enriquecidos en el KT. En la **mineralogía** se ha dedicado especial atención al estudio textural

y composicional de las esférulas incluídas en el sedimento del KT, tanto a las de feldespato potásico como a las de óxidos de hierro y de pirita. En este tema se aportan novedosas conclusiones sobre su posible material precursor, la analogía morfológica de las microcristitas estudiadas con las microtectitas y la presencia de texturas fibroso radiadas también en las esférulas de óxidos de hierro. Ello se ha completado con el estudio de la mineralogía de arcillas de las diferentes secciones, y su significado paleoambiental.

La Tesis dedica un amplio Capítulo a la discusión pormenorizada de cada uno de estos aspectos y a su comparación con los datos obtenidos por otros autores. En ella el lector también encuentra una detallada bibliografía sobre el tránsito Cretácico-Terciario, con especial mención a los artículos más destacados de cada una de las cuestiones más candentes. El trabajo se completa con magníficas ilustraciones sobre esférulas, minerales de la arcilla y una exhaustiva exposición gráfica de todos los resultados analíticos.

Directores: Dr. Miguel Ortega Huertas / Universidad de Granada  
Dra. Inmaculada Palomo Delgado / Universidad de Granada

Tribunal: Dr. Juan A. Vera Torres / Universidad de Granada  
Dr. Emilio Galán Huertos / Universidad de Sevilla  
Dra. Judith A. McKenzie / Universidad de Zürich  
Dr. Mario Barbieri / Universidad de Roma  
Dr. Alberto López Galindo / I.A.G.M., CSIC-Universidad Granada

Fecha lectura: 7 Mayo 1993

Resumen de Tesis Doctoral

**Mineralogía, Geoquímica y Metalogenia de los Yacimientos Hidrotermales del Sureste de España (Aguilas-Sierra Almagrera)**

Salvador Morales Ruano.

Universidad de Granada / Consejo Superior Investigaciones Científicas

Instituto Andaluz de Geología Mediterránea - Departamento de Mineralogía y Petrología

Se estudian las mineralizaciones de metales base de los afloramientos de El Charcón, Ermita de la Cuesta de Gos y Reina del Cielo en la zona de Aguilas (Murcia), y El Jaroso y El Arteal en la zona de Sierra Almagrera (Almería). El interés por conocer la gran variedad de especies, texturas y paragénesis sulfuradas presentes en la región, así como por los procesos que han dado lugar a su formación, basándose en el estudio de inclusiones fluidas y de geoquímica isotópica aplicada a este tipo de yacimientos, han marcado las directrices de este trabajo.

Todas estas mineralizaciones son de carácter filoniano. Aparecen rellenando fracturas subverticales dentro de la zona de falla que pone en contacto la Unidad de la Loma de Bas con las de El Cantal y de Las Palomas, y están relacionadas con el hidrotermalismo asociado al vulcanismo calcoalcalino-potásico y shoshonítico del SE de España.

Los *minerales metálicos* están constituidos por sulfuros de Cu-Fe-Zn-Pb, sulfoarseniuros de Fe-Ni, sulfosales de Bi-Ag-Pb y cobres grises, con variaciones en la abundancia según los afloramientos. La ganga está constituida mayoritariamente por cuarzo en la zona de Aguilas y por barita y siderita en la zona de Sierra Almagrera. La secuencia paragenética se puede dividir en cuatro etapas, de las cuales la más abundante es la etapa II. Esta etapa está formada por los sulfuros y sulfoarseniuros de Zn-Cu-Fe (esfalerita, calcopirita, marcasita, pirita, arsenopirita, gersdorffita) que presentan numerosas inclusiones de fases minerales relictas (esfalerita, argentopentlandita, cubanita, calcopirita, pirrotina, bismutinita, pirita arsenical ...), pertenecientes a la etapa I, y están recrecidos y/o englobados por la galena y sulfosales asociadas (cobres grises, bourmonita, veenita y sulfosales de Bi-Ag-Pb) de la etapa III. La etapa IV corresponde a un nuevo episodio, tardío, de sulfuros de Fe-Zn-Pb con texturas propias de cristalización en espacios abiertos (pirita, pirita níquelífera, bravoita, esfalerita, galena).

Las *características texturales* más significativas de estas mineralizaciones son las inclusiones en calcopirita (estrellas de esfalerita, argentopentlandita, intercrecimientos de cubanita), presencia de maclas lamelares en la calcopirita, diversos tipos de inclusiones de calcopirita en esfalerita, transformaciones de pirrotina a pirita / marcasita y viceversa, texturas en "ojo de pájaro" de los sulfuros de Fe, texturas coliformes y botroidales en pirita, marcasita y esfalerita, galenas dendríticas, piritas framboidales y de tipo melnikovita, y zonaciones composicionales de la esfalerita, arsenopirita y cobres grises.

El estudio de las inclusiones fluidas realizado en cuarzos de la zona de Aguilas y de Sierra Almagrera, indica que las soluciones son siempre de carácter clorurado y polisalino ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), y presenta rasgos propios y evoluciones diferentes en cada uno de los yacimientos (vease Tabla).

Considerando la relación espacial de las mineralizaciones con la roca volcánica, y que éstas están enriquecidas frente al basamento metamórfico encajante en  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{CaCl}_2$ , cabe suponer pues que las soluciones son de probable origen magmático (etapa I del Charcón y Reina del Cielo: más polisalinas y de más alta salinidad), o producto de mezcla entre fluidos magmáticos y marinos / meteóricos (etapa II del Charcón y Ermita de la Cuesta de Gos: menos polisalinas y de más baja salinidad). En todos los casos se descarta un origen metamórfico de

los fluidos, ya que no se ha detectado la presencia de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ .

*Datos microtermométricos deducidos del estudio de inclusiones fluidas*

	CHARC.I	CHARC.II	ERMITA	REINA
T <sup>a</sup> Homog.	405-508°	160-310°	203-402°	180-320°
Salinidad	16-21%	2-8%	2-22%	14-22%
Densidad	0.62-0.80	0.74-0.94	0.69-1.03	0.87-1.02

De los datos del quimismo mineral y de las inclusiones fluidas y mediante los cálculos termodinámicos adecuados, se han obtenido los valores de  $f\text{O}_2$ ,  $f\text{S}_2$  y  $f\text{H}_2\text{S}$  del fluido mineralizador de las etapas I y II. Para la **etapa I**, solamente se ha podido establecer el valor de  $\log f\text{S}_2$  (-9.6 a -15.7) a partir del equilibrio calcopirita / argentopentlandita y del equilibrio pirrotina / bismutinita / calcopirita. Para la **etapa II**, se han calculado los valores de  $f\text{O}_2$ ,  $f\text{S}_2$  y  $f\text{H}_2\text{S}$  para los tres afloramientos, encontrándose que  $\log f\text{O}_2$  varía entre los diversos yacimientos (-36.1 a -43.2), mientras que  $\log f\text{S}_2$  (-13.0 a -15.2) y  $\log f\text{H}_2\text{S}$  ( $10^{-2}$  a  $10^{-3}$ ) apenas varían. Se ha comprobado que la especie de S dominante en el fluido es el  $\text{H}_2\text{S}$  en todos los yacimientos. Los cálculos se realizaron a partir del contenido en Fe de la esfalerita en equilibrio con piritita / calcopirita y de los datos de temperatura de homogeneización y salinidad de las inclusiones fluidas. Para la **etapa III** no se dispone de datos suficientes para establecer sus condiciones de génesis.

Del estudio de los *isótopos de S*, se concluye que los sulfuros son isotópicamente muy homogéneos (1.5 a 5.0‰), dando valores del  $^{34}\text{S}$  similares a los que presentan los sulfuros de origen mágnico / hidrotermal. La secuencia de enriquecimiento del  $^{34}\text{S}$  en los sulfuros indica que en la zona de Aguilas se ha alcanzado el equilibrio isotópico entre los diversos sulfuros.

En cuanto a las condiciones de *transporte de los metales*, solamente se puede decir que se transportaron a temperaturas mayores de 300°C y a salinidades variables, coincidentes a grosso modo con las de cada yacimiento. El pH debió de ser inferior a 6. Los metales debieron de transportarse en forma de complejos clorurados, siendo las especies predominantes  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{PbCl}_2$ . En relación a los factores que condicionan la precipitación de los metales, se descartan las fluctuaciones en el  $\text{H}_2\text{S}$  (bastante constante dentro de cada afloramiento) y en el pH (no parece claro que haya grandes fluctuaciones y además no se ha detectado la presencia de ninguno de los dos factores tradicionalmente invocados para que el pH varíe -ebullición o interacción con la roca de caja-). Se propone el enfriamiento del sistema como el factor más importante de los que condicionan la precipitación de los metales (un descenso de sólo 25°C puede reducir la solubilidad hasta 100 veces) y, en menor importancia, las pequeñas fluctuaciones de salinidad observadas dentro de cada yacimiento (5 veces por cada 25°C).

Directora: Dra. Purificación Fenoll Hach-Alí / Universidad de Granada

Tribunal: Dr. Ross. A. Both / Universidad de Adelaida

Dr. Francisco Velasco Roldán / Universidad del País Vasco

Dr. José Mangas Viñuela / Universidad de las Palmas

Dr. José Torres Ruiz / Universidad de Granada

Dr. Fernando Gervilla Linares / Universidad de Granada

Fecha lectura: 22 Marzo 1994

Resumen de Tesis Doctoral

**Petrología y Geoquímica de las Ofitas de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas**  
Diego A. Morata Céspedes

Universidad de Granada / Consejo Superior Investigaciones Científicas

Instituto Andaluz de Geología Mediterránea – Departamento de Mineralogía y Petrología

Entre los materiales arcillosos del Trías de facies Keuper de las Zonas Externas de las Cordilleras Béticas son frecuentes los pequeños afloramientos de rocas básicas, conocidas como ofitas, que se presentan como manifestaciones volcánicas y como subvolcánicas.

En función de su posición respecto a las estructuras ígneas primarias se pueden distinguir tres facies petrográficas: borde, centro y diferenciados pegmatoides. Se han establecido dos grupos de ofitas, según tengan, o no, ortopiroxeno en los términos menos diferenciados. De este modo se distingue un grupo-1, mineralógicamente compuesto por ortopiroxeno, plagioclasa y clinopiroxeno, como fases dominantes, y un grupo-2, compuesto por olivino, plagioclasa y clinopiroxeno. En ambos grupos de ofitas, anfíboles, biotitas y óxidos de Fe-Ti constituyen las fases minoritarias. En los términos más diferenciados de las ofitas del grupo-1 aparece cuarzo, como cristales aislados, o intercrecido micrográficamente con albita.

Las variaciones en el quimismo de los piroxenos y plagioclasas indican la evolución de los líquidos durante el enfriamiento progresivo de los magmas. Las características composicionales de los piroxenos del grupo-1 indican una afinidad toleítica, mientras que los mayores contenidos en Ti y Ca, y menores contenidos en Si de los piroxenos del grupo-2 son propios de afinidad alcalina.

Superpuesta a la paragénesis ígnea se pueden observar, en casi todos los afloramientos de ofitas de las Zonas Externas, paragénesis minerales indicativas de un metamorfismo de bajo grado, en facies prehnita-pumpellyita. Este metamorfismo está mejor desarrollado en las metabasitas del área conocida como Trías de Antequera, en donde se observan bloques de ofitas metamorfizados en condiciones de metamorfismo de facies pumpellyita-actinolita, con presencia de anfíboles y piroxenos sódicos.

Desde el punto de vista geoquímico, las ofitas se caracterizan por presentar bajos valores de [mg], dominando el rango de 0.5 a 0.7. Las ofitas del grupo-1 tienen mayores valores de SiO<sub>2</sub> que las del grupo-2, pero tienen menores concentraciones en TiO<sub>2</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, coincidiendo con las diferencias mostradas en el quimismo de sus piroxenos. Las razones Nb/Y indican una afinidad transicional entre toleítica y alcalina para ambos grupos de rocas. Los contenidos y razones de REE son similares en ambos grupos. El uso de los diversos diagramas geoquímicos discriminantes de ambiente de génesis apuntan a un contexto intraplaca continental para ambos grupos de ofitas.

Los contenidos en determinados elementos mayores, trazas y REE ponen de manifiesto cómo ambos grupos de ofitas proceden de fuentes mantélicas similares y presentan semejantes tasas de fusión parcial. Mediante criterios de campo y dataciones radiométricas (K/Ar) se ha puesto de manifiesto que las ofitas del grupo-1 son de edad Triásica, mientras que las del grupo-2 son Jurásicas. Las diferencias geoquímicas entre ambos grupos están relacionadas con diferencias en el grado de contaminación cortical, siendo mayor en el caso de las ofitas del grupo-1, debido al mayor espesor de corteza que atravesaron los magmas en su emplazamiento.

La génesis de las ofitas está relacionada con los procesos distensivos generalizados asociados a la apertura del Atlántico Central y del Tethys Occidental. Durante las primeras etapas de esta apertura, que tuvieron lugar en el Trías superior, el régimen tectónico dominante fue distensivo,

lo que originó la intrusión del magma a lo largo de pequeños y numerosos canales en los que se produjo un alto grado de contaminación cortical por asimilación de los materiales atravesados. Este proceso de diferenciación magmática cambió el carácter transicional de los magmas hacia toleíticos, originando las ofitas del grupo-1. El cambio de régimen de distensivo a transtensivo, producido a finales del Lías, favoreció el alineamiento del vulcanismo según una dirección NE-SW, formando la llamada Provincia Volcánica Subbética, mientras que las manifestaciones ígneas coetáneas intrusivas en el Trías dieron lugar a las denominadas ofitas del grupo-2. En este segundo grupo, el grado de contaminación cortical fué menor, por lo que se preservó mejor la afinidad transicional primitiva de los magmas. Según esta hipótesis, la afinidad toleítica de las ofitas del grupo-1 sería una *toleiticidad secundaria inducida por contaminación cortical*.

Durante las etapas de colisión alpinas entre las Zonas Internas y Externas se desarrolló el metamorfismo orogénico de bajo grado en las ofitas. Las condiciones de este metamorfismo han sido estimadas en diversas áreas, obteniéndose máximos en los afloramientos de ofitas del Trías de Antequera, con valores de P del orden de los 4-5 kbars y T de 300°C. En estos procesos de metamorfismo de bajo grado se ha puesto de manifiesto la gran influencia tanto del quimismo del protolito ígneo, como de los diferentes microdominios, en la composición química de las fases minerales neoformadas.

Directora: Dra. Encarnación Puga Rodríguez / I.A.G.M. C.S.I.C. -Universidad de Granada  
 Tribunal: Dr. Luis Aguirre / Universidad de Aix-Marseille III  
 Dr. Alain Demant / Universidad de Aix-Marseille III  
 Dr. Marceliano Lago San José / Universidad de Zaragoza  
 Dr. José López Ruiz / C.S.I.C. Madrid  
 Dr. Ramón Vaquer / Universidad de Barcelona  
 Dr. Antonio Díaz de Federico / Universidad de Granada  
 Fecha lectura: 21 Mayo 1993



Resumen de Tesis Doctoral

**Caracterización mineralógica y geoquímica del tránsito Mioceno-Plioceno en las Cuencas de Vera y Sorbas (Almería)**

Angel Sánchez Bellón.

Universidad de Granada / Dpto. de Estructura y Propiedades de los Materiales (Cádiz)

Las cuencas de Vera y Sorbas son dos de las cuencas neógenas intramontañosas de las Cordilleras Béticas. Se instalan sobre materiales metamórficos de la Zona Interna, pertenecientes a los complejos Nevado-Filábride y Alpujárride. Los sedimentos que las rellenan, que son sobre todo del Mioceno superior y Plioceno, son en su mayor parte de carácter marino; no obstante se reconocen algunas intercalaciones de depósitos continentales.

El tránsito Mioceno-Plioceno ha sido objeto de polémica pues diversos autores le han atribuido diferentes medios de depósito. Con este trabajo se pretende colaborar en la resolución definitiva de este problema, estableciendo las condiciones paleoambientales de los ambientes de sedimentación, las posibles áreas fuente de los materiales y el grado de diagénesis que éstos han sufrido.

La metodología empleada en la realización de este estudio se basa en la utilización de varias técnicas apropiadas para la obtención de los objetivos perseguidos. Las de mayor importancia son las siguientes: difracción de rayos-X, geoquímica de elementos mayores y trazas y geoquímica isotópica. También ha sido muy útil el tratamiento estadístico de algunos de los datos obtenidos.

La mineralogía global de las secuencias estudiadas está compuesta por la siguiente asociación de minerales: filosilicatos, calcita, dolomita, cuarzo y feldespatos. Como minoritarios aparecen yeso, ópalo CT, goethita y clinoptilolita. Por lo general, los filosilicatos son los más abundantes y se encuentran en proporciones similares a las del total de carbonatos (35%). La suma de cuarzo y feldespatos se sitúa entre el 15 y el 30%. La presencia de olistostromas con abundantes cantos de yeso en dos de las secuencias, Garrucha y Coscójár, permite diferenciarlas de las restantes.

Los minerales de la arcilla presentes en todas las secuencias son esmectitas, ilita, interestratificados ilita-esmectita, caolinita, clorita y paragonita. La presencia y abundancia de paligorskita permite diferenciar varios tipos de secuencias. En Coscójár y Garrucha, dicho mineral está ausente; en las restantes series de Vera constituye el 30% de la fracción arcilla; por último en la cuenca de Sorbas oscila entre trazas y el 10%.

El origen de los minerales es variado. Hay minerales heredados como la ilita, paragonita, clorita, caolinita e interestratificados I-S; neoformados como la paligorskita; diagenéticos como la clinoptilolita y el ópalo CT; y con un variado origen, tal y como refleja la composición química de las esmectitas, que pueden ser detríticas, procedentes de transformaciones por entrada de magnesio en la capa octaédrica o de neoformación en el medio de depósito.

De la geoquímica multielemental y del estudio isotópico, así como de la mineralogía y del análisis de los parámetros cristalográficos de filosilicatos, se deduce que hubo dos áreas fuente para los sedimentos estudiados. En una de ellas, la que alimentó la serie de Coscójár y Garrucha, existían depósitos de evaporitas, a diferencia de la que aportó los materiales del resto de las secuencias. Estas áreas se sitúan al oeste de las series estudiadas y estaban constituidas por rocas del complejo Nevado-Filábride pertenecientes al manto del Mulhacén, probablemente esquistos.

A un lado y otro de un alto paleogeográfico que debió de situarse en la alineación del cerro

Garrapancho (cuenca de Vera), se situaban medios de depósito diferentes. Al sur de dicho accidente, tras una etapa erosiva durante la crisis de la salinidad messiniense, se depositan series margosas y se emplazan olistostromas con cantos y bloques de yesos; se trata de un medio energético con una evidente circulación de agua. Al norte, se sitúan ambientes de sedimentación confinados, producto de una compartimentación de la cuenca originada por la retirada del mar, la cual viene marcada por la progradación de arrecifes hacia el Este y el Noreste. En estos medios se alcanza un carácter alcalino con pH entre 8 y 11 y una alta concentración de sílice y magnesio que favorece la formación de paligorskita.

En esta zona situada al Norte del cerro Garrapancho, algunas de las subcuencas pudo llegar a desconectarse del mar durante un período de tiempo cercano al tránsito Mioceno-Plioceno. Este pudo ser el caso de Garrapancho y, en menor medida, de Cuevas de Almanzora. En esta secuencia no se han encontrado evidencias del desarrollo de un medio de agua dulce, si bien sí se ha detectado una influencia de aguas continentales en su tramo central. En ambas cuencas las oscilaciones del nivel del mar producen la formación de medios muy compartimentados en los que se ejercen confinamientos con salinidad variable en función de los aportes de aguas dulces y marinas que llegan a la cuenca.

El clima bajo el cual se situaba esta área sufrió un cambio apreciable coincidiendo con el tránsito Mioceno-Plioceno. Durante el Messiniense debió de ser tipo mediterráneo húmedo, con temperaturas cálidas y pluviosidad contrastada. En el Plioceno pasó a ser un clima subtropical con precipitaciones más importantes.

Los sedimentos constituyentes del tránsito Mioceno-Plioceno en la Cuencas de Vera y Sorbas han sufrido los efectos de una diagénesis temprana, tal y como atestiguan la presencia de ópalo CT y clinoptilolita. La diagénesis habría sido producida durante una etapa de compactación temprana. Dentro de esta etapa, el grado de diagénesis ha sido diferente para las dos cuencas. En Sorbas las condiciones alcanzadas ( $45^{\circ}\text{C}$  y  $250\text{ Kg/cm}^2$ ) son menores que las de la cuenca de Vera, donde la profundidad de enterramiento llegó a ser mayor, originando una presión y temperatura que se situarían entre  $56$  y  $69^{\circ}\text{C}$  y entre  $330$  y  $660\text{ Kg/cm}^2$  respectivamente.

Director: Dr. Eduardo M. Sebastián Pardo / Universidad de Granada  
Tribunal: Dr. Manuel Rodríguez Gallego / Universidad de Granada  
Dr. M. Antonio Caballero López-Lendínez / Universidad de Cádiz  
Dra. Chistine Mosser / CGS-CNRS de Strasbourg  
Dr. Miguel Ortega Huertas / Universidad de Granada  
Dr. Alberto López Galindo / IAGM-CSIC de Granada

Fecha lectura: 21 Diciembre 1992

## Resumen de Tesis Doctoral

**Estudio de los materiales de construcción en la Alhambra**

María José de la Torre López

Universidad de Granada / Consejo Superior Investigaciones Científicas

Instituto Andaluz de Geología Mediterránea - Departamento de Mineralogía y Petrología

El creciente interés por una conservación más racional y efectiva del Conjunto Monumental de la Alhambra y Generalife, y la posibilidad de aportar algunos datos objetivos a su confusa cronología condujeron al presente estudio, en el que, por vez primera de forma global, se ha investigado la naturaleza composicional y textural de los materiales de construcción de la Alhambra. El principal objetivo de esta Tesis ha sido la caracterización de los materiales de construcción de la Alhambra musulmana. Una vez realizado ésto, se podrán abordar dos objetivos adicionales: por un lado, la utilización de los datos para esclarecer problemas de tipo histórico-arqueológico, y por otro la contribución a los problemas de conservación, ya sea señalando el estado de alteración de los materiales, ya sea informando de la tecnología de fabricación de los mismos con vistas a la reposición.

Dada la extensión espacial y complejidad de la Alhambra, parece lógico limitar este estudio a unas áreas y períodos cronológicos determinados. En principio, este trabajo de investigación se dirige a materiales de construcción de época nazarí, aunque también se han estudiado algunas otras muestras anteriores y posteriores. En cuanto a la extensión espacial se escogieron tres grandes conjuntos: la Alcazaba, área de Comares en sentido extenso y área de los Leones. Asimismo, se llevaron a cabo limitados muestreos en otras zonas de interés: Rauda Real, Albercones, Palacio de los Abencerrajes, sótanos del Palacio de Carlos V, Torre de las Damas, y se estudiaron algunas muestras de las conservadas en los almacenes del Patronato.

Como el título expresa, en este trabajo se han estudiado sólo los materiales de construcción, y no los decorativos. Por otra parte en la Alhambra el volumen de material pétreo natural es mínimo frente al de materiales. Por tanto, los materiales estudiados en este trabajo de investigación han sido: *ladrillos cocidos, morteros y hormigones*. También se han investigado los productos de alteración, sales solubles, con el fin de estimar el grado de deterioro de los materiales originales y sus causas. Este tipo de materiales de construcción permiten, a partir de un cuidadoso estudio, obtener conclusiones de tipo arqueométrico.

Se ha llevado a cabo la identificación mediante difracción de rayos X de la composición mineralógica de todas las muestras de de morteros s.l., ladrillos, sales, pátinas y las de las posibles materias primas. Las muestras de pátinas, ladrillos y morteros se han estudiado mediante microscopía óptica y electrónica, y se tomaron microfotografías. Se utilizó la Microscopía Electrónica en la identificación de morfologías de eflorescencias salinas. Se han realizado análisis químicos de la muestra total de materias primas, ladrillos y morteros s.l., así como análisis de la fracción soluble en ácido de los morteros y hormigones con ligante de cal. A partir de estos últimos datos se obtuvo mediante el oportuno tratamiento estadístico la matriz de correlación de los morteros de cal. El estudio químico en general permite establecer la procedencia de los materiales, así como su agrupación por tipos y épocas. La Porosimetría de Inyección de Mercurio se utilizó para estudiar la distribución porosimétrica de los ladrillos y morteros s.l. Se realizaron ensayos hídricos de absorción y desorción de agua en probetas de ladrillo. El Análisis de Imagen fue la técnica utilizada para evaluar las proporciones de árido gruesos en los hormigones antiguos, difícil de obtener por otros métodos. Los morteros y hormigones antiguos de cal se dataron de forma absoluta mediante la medida del  $^{14}\text{C}$ .

Se han obtenido dos tipos de conclusiones: las referentes a los materiales en sí (modo de elaboración de ladrillos y morteros, origen de las pátinas, causas de las sales), y otras de tipo más general, en relación con los sistemas constructivos, los problemas históricos, el estado de conservación y las recomendaciones para la futura conservación.

Las conclusiones parciales se inician con las referentes a ladrillos, cuya temperatura de cocción se estima que estuvo entre 800 y 950° C. Parecen tener una materia prima muy similar entre ellos y sus características porosimétricas están en relación con su grado de cocción y estado de conservación. Los hormigones, morteros y revocos de cal tienen, en general, un tipo similar de árido (metamórfico), la cal es grasa y casi nunca hidráulica, suelen tener una conservación aceptable. La proporción de cal y de arcilla determina las características porosimétricas. La datación mediante  $^{14}\text{C}$  no tuvo el éxito esperado debido a problemas en la calcinación del ligante. Los dos tipos de revestimientos antiguos o pátinas parecen tener su origen en tratamientos antiguos de conservación. Las sales solubles tienen orígenes diferentes: empleo de materiales inadecuados en la restauración, humedades, fertilizantes, etc.

Se establecen conclusiones acerca del modo de elaboración y erosión del tapial, en especial del calicastro, con núcleo de hormigón arcilloso y exterior cargado en cal. Se pueden obtener conclusiones acerca del color original de los muros externos de la Alhambra, que fueron rojos en la primera época y blancos en la época nazarí anterior a Yusuf I. Se aporta la caracterización de los hormigones y revestimiento del Palacio de los Abencerrajes, que le situan en la primera época nazarí, aunque uno de los muros pueda ser anterior. Se puede seguir el perfil de lo que queda del Alcázar de Ismail a través de las características de los morteros de cal. Se detectan reparaciones y reutilizaciones de algunos muros, hasta ahora considerados originales nazaríes. Con respecto al estado de conservación, se señalan los puntos problemáticos de la Alhambra, en los que sería necesaria una inminente intervención. Aparte de estos puntos la conservación de los materiales es aceptable. En el apartado de recomendaciones sobre nuevos materiales se aconseja la utilización de los morteros de cal, con especificaciones de las condiciones necesarias de su elaboración. También se especifica el tipo de ladrillos más adecuado para la reposición.

- Directores: Dr. Eduardo Sebastián Pardo / Universidad de Granada  
Dr. José Rodríguez Gordillo / Universidad de Granada
- Tribunal: Dr. Manuel Rodríguez Gallego / Universidad de Granada  
Dr. Fernando Veniale / Universidad de Pavia  
Dr. Modesto Montoto San Miguel / Universidad de Oviedo  
Dr. Jesús Soriano Carrillo / CEDEX. Madrid  
Dr. Antonio Malpica Cuello / Universidad de Granada
- Fecha lectura: 25 Mayo 1994

Resumen de Tesis Doctoral

**Plutonismo sin-orogénico en un área granulítica hercínica: el Complejo Anatéctico de Toledo**

Luis Carlos Barbero González

Universidad Complutense de Madrid / Departamento de Petrología y Geoquímica

El Complejo Anatéctico de Toledo esta constituido por rocas metamórficas de alto grado, fundamentalmente granulitas metapelíticas, y por granitoides sin-orogénicos catazonales.

Las condiciones del climax metamórfico, esencialmente sincrónico con la tercera fase de deformación del área, que se deducen del estudio del equilibrio mineral y de los cálculos termodinámicos realizados tanto en las granulitas como en los gabros y granitoides precoces, quedan establecidas en 800 C, 4-5 kb, aH<sub>2</sub>O aprox. 0.4 y log fO<sub>2</sub>=-18, es decir, condiciones granulíticas fundamentalmente anhidras y reductoras. Estos altos valores de temperatura no se pueden explicar solamente como consecuencia del apilamiento de material sino que es necesario un aporte de calor derivado de la intrusión en momentos sin-tectónicos de un relativamente importante magmatismo básico.

El plutonismo más precoz está constituido por tres grupos de rocas básicas, dos de ellos de afinidad calcoalcalina y un tercero de tendencia shoshonítica. Tan sólo a unos de estos grupos se le puede asignar una ascendencia mantélica directa. Este magmatismo básico está espacial y temporalmente asociado a granitoides intermedios-ácidos, de los que están, sin embargo, genéticamente desconectados.

El plutonismo peraluminico, consecuencia del generalizado proceso de anatexia del sector, está constituido por diversas variedades petrográficas, las más importantes de las cuales son tipos muy ricos en restitas y leucogranitos con granate y/o cordierita de composición semejante a la de fundidos mínimos derivados de fusión de protolitos pelíticos. Estos granitoides evolucionan mediante un mecanismo de desmezcla restita-fundido a partir de un polo restítico constituido por las granulitas migmatíticas del área, y un polo ácido formado por los mencionados leucogranitos de anatexia.

La escasez de este tipo de materiales en sectores orogénicos y en el Hercínico en particular, nos lleva a la conclusión de que el mecanismo de genesis de granitoides mediante fusión por deshidratación de biotita en condiciones granulíticas anhidro no es el mecanismo generador principal de los grandes batolitos peraluminicos Hercínicos.

Director: Dr. Carlos Villaseca González / Universidad Complutense de Madrid  
Codirectora: Dra. Pilar Andonaegui Moreno / Universidad Complutense de Madrid  
Tribunal: Dra. Mercedes Muñoz Martín / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. Ricardo Arenas Martín / Universidad Complutense de Madrid  
Dra. José Angel López García / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. José María Ugidos Meana / Universidad de Salamanca  
Dr. Félix Bellido Mulas / I.T.G.E.

Fecha lectura: 27 Noviembre 1992.



Resumen de Tesis Doctoral

**Las episienitas de la Sierra de Guadarrama: un caso singular de alteración hidrotermal de edad post-Hercínica.**

José María Caballero Donoso

Universidad Complutense de Madrid / Departamento de Petrología y Geoquímica

El trabajo realizado ha consistido en un estudio multidisciplinar (cartografía, análisis estructural, petrografía, geoquímica mineral, convencional e isotópica, microtermometría de inclusiones fluidas, geocronología y termodinámica) de los procesos de episienitización de la Sierra de Guadarrama (Sistema Central Español). El trabajo tiene en gran medida un carácter pionero dado el escaso conocimiento previo existente sobre estas litologías en el área de estudio así como a la escasa información bibliográfica existente a nivel internacional.

El análisis realizado ha permitido un significativo avance tanto en el conocimiento de la historia geológica del sector estudiado, y por extensión del Macizo Hespérico, como en el conocimiento específico de los sistemas episieníticos.

En primer lugar, la combinación de los resultados del análisis estructural realizado con la información geocronológica obtenida ha permitido definir una etapa extensional con edad de 277 Ma (Pérmico Inferior, Autuniense), y con direcciones de extensión N-S (principal) y E-O (secundaria). Este evento tectono-térmico representa un episodio precoz de la extensión alpina, la cual se manifiesta claramente a partir del Pérmico Superior.

En segundo lugar, el estudio ha revelado la existencia de nuevos tipos litológicos, nunca reconocidos como episienitas. Por otra parte, se ha demostrado que en general, los sistemas episieníticos son sistemas retrogradados, tipos cloríticos s.l., resultado de la superposición de procesos hidrotermales desconectados temporalmente, que dan lugar a asociaciones minerales que han condicionado erróneamente el conocimiento exacto de las condiciones físico-químicas de formación.

Se ha definido como episienita a un granitoide decuarcificado y albitizado por la interacción con fluidos banales, de media a baja salinidad, a temperaturas comprendidas entre 350 y 650°C, parámetro que condiciona básicamente la asociación máfica presente. En este sentido se han definido tipos piroxénicos, anfibólicos y biotíticos, ordenados de mayor a menor temperatura. Geoquímicamente, aparte de la pérdida en SiO<sub>2</sub> y aumento en Na<sub>2</sub>O, el proceso de episienitización se caracteriza por el enriquecimiento en elementos de alto potencial iónico, característica que permite definir a los sistemas episieníticos como sistemas hidrotermales abiertos dominados por el fluido. Esta característica ha permitido caracterizar isotópicamente los fluidos responsables de la alteración. Estos muestran una pauta de evolución singular, con un tránsito desde fluidos banales con elevados tiempos de residencia en el encajante granítico y fuertemente equilibrados con él, a fluidos meteóricos con alta velocidad de recarga. Esta evolución demuestra la existencia de un episodio inicial de desecación del macizo que da paso a la instalación de sistemas hidrotermales convectivos a escala regional, alimentados por fluidos de origen meteórico; esta evolución es controlada por un marco tectónico extensional y la existencia de una anomalía térmica regional, de carácter amagmático.

El proceso de alteración responde básicamente a cambios en los parámetros físicos del sistema dado que el área fuente de los fluidos y el protolito son similares. El modelo más probable para el proceso de episienitización se basa en el establecimiento de un régimen de flujo canalizado, donde el fluido sigue trayectorias P-T continuas, y con gradientes negativos, tal que intersectan el campo de solubilidad retrógrada del Cuarzo.

Subsidiariamente, el estudio realizado a permitido revelar la existencia de una nueva variedad de anfíbol (Ferri-clinoholmquistita sódica), y muestra que los sistemas episeníticos son un magnífico laboratorio natural para el conocimiento preciso de los campos de miscibilidad e inmiscibilidad y las transiciones estructurales de las plagioclasas a media-alta temperatura.

Director: Dr. César Casquet Martín / Universidad Complutense de Madrid  
Codirectores: Dr. Fernando Tornos Arroyo / ITGE  
Dra. Carmen Galindo Francisco / Universidad Complutense de Madrid  
Tribunal: Dra. Mercedes Muñoz García / Universidad Complutense de Madrid  
Dra. Marina N. Fernández de la Cruz / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. Norman John Snelling / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. Guillermo Corretgé Castañón / Universidad de Oviedo  
Dr. Esteban Cardellach López / Universidad Autónoma de Barcelona  
Fecha lectura:



Resumen de Tesis Doctoral

**Geología, mineralogía y génesis de los yacimientos de manganeso cobaltífero del Campo de Calatrava (Ciudad Real)**

Antonio Crespo Zamorano

Universidad Complutense de Madrid/Departamento de Cristalografía y Mineralogía

En la región natural conocida como El Campo de Calatrava, en la parte central de la provincia de Ciudad Real, se encuentran mineralizaciones manganesíferas que han sido objeto de explotaciones intermitentes desde el Siglo pasado hasta 1963.

El área se sitúa geológicamente en la zona Centro-Ibérica constituyendo el borde occidental de la Llanura Manchega. Las sierras ordovícicas forman los flancos de sucesivas depresiones rellenas de sedimentos continentales neógenos y cuaternarios. Existe también, una importante actividad volcánica de tipo de aparato central y naturaleza básica y ultrabásica, que es coetánea con los rellenos neógeno-cuaternarios y a la que están asociados los depósitos manganesíferos.

El estudio se basa principalmente en los datos geológicos y mineros obtenidos en el campo, apoyados con el levantamiento de 1078 columnas de detalle y el estudio de 1663 muestras. Los yacimientos e indicios se han agrupado en 6 áreas y estas a su vez en 31 subáreas, estudiándose las características geológicas, mineralógicas y geoquímicas de las mismas.

Dado que sobre los óxidos de manganeso existe una compleja terminología, se ha realizado una revisión de los óxidos de manganeso tetravalente y de las características de la presencia del cobalto, así como los mecanismos de fijación y captura del mismo. Se citan por primera vez en la zona: criptomelana, todorokita, litioforita y birnesita. Los contenidos en cobalto, y en menor medida en níquel, en los óxidos son muy elevados, pudiéndose considerar muchos de ellos como menas de estos elementos.

Se indica que las mineralizaciones se originaron por la conjunción de procesos endógenos y sedimentarios. El mecanismo utilizado por el manganeso para salir a la superficie, fueron las fuentes termales ligadas al vulcanismo. En este proceso, las aguas subterráneas de origen meteórico han jugado un papel fundamental al interactuar con los focos volcánicos calientes. Parte del manganeso precipitó en el entorno inmediato a las surgencias, originándose depósitos de "spring aprons", mientras que el resto derivó hacia las cuencas sedimentarias vecinas, depositándose junto con los materiales propios del relleno lacustre.

La edad de las mineralizaciones, en base a los restos fósiles de mamíferos, encontrados en una capa de wad, puede establecerse como Plioceno Superior.

En una de las partes del trabajo se analizan también los aspectos generales sobre la potencialidad económica de los yacimientos, incluyendo datos sobre recursos, tratamiento a aplicar a los minerales y posibles usos.

Directora: Dra. Rosario Lunar Hernández / Universidad Complutense de Madrid

Tribunal: Dr. Josefina Sierra López / Universidad Complutense de Madrid

Dr. José Angel López García / Universidad Complutense de Madrid

Dr. Emilio Galán Huertos / Universidad de Sevilla

Dr. Antonio Sánchez Jimenez / Empresa Nacional ADARO

Dr. José M. Alía / Universidad de Castilla-La Mancha

Fecha lectura: Mayo 1992



Resumen de Tesis Doctoral

**Evolución de la mineralogía de arcillas en el tránsito diagénesis - metamorfismo de bajo grado en el grupo Urbión (Cretácico Inferior) de la cuenca de Los Cameros (Soria - La Rioja).**

José María Fernández Barrenechea

Universidad Complutense de Madrid / Departamento de Cristalografía y Mineralogía

Se ha realizado un estudio de la evolución de la mineralogía de arcillas en los materiales pertenecientes al Grupo Urbión (Cretácico inferior), en las zonas afectadas por diagénesis y metamorfismo de bajo y muy bajo grado, en relación con los medios de sedimentación en la Cuenca de los Cameros. Se han diferenciado cuatro unidades estratigráficas (A, B, C y D) limitadas por discontinuidades, que van siendo progresivamente más extensivas hacia el sector occidental de la cuenca. El estudio sedimentológico de estos materiales indica que corresponden a sistemas fluviales meandriformes (con desarrollo de lagos carbonatados someros en el sector oriental), así como a sistemas fluviales entrelazados (borde occidental). El carácter de los sedimentos va siendo gradualmente más distal hacia el sector oriental de la cuenca.

Las muestras correspondientes a las Unidades A, B y C en las áreas depocentrales presentan una asociación mineralógica característica de condiciones epimetamórficas, como indica la presencia de cloritoide, los datos de reflectividad de la vitrinita, y los parámetros cristaloquímicos de los filosilicatos. En el sector oriental se estiman condiciones próximas al límite entre anqui-epimetamorfismo, ya que encontramos la presencia de forma conjunta de fases como rectorita y cloritoide. Los valores de "cristalinidad" de la illita en estas muestras son mayores de lo esperado, debido a la presencia de paragonita e interestratificado moscovita/paragonita asociados a la reflexión a 10 Å. Por este motivo, la "cristalinidad" de la clorita se considera como un mejor indicador de las condiciones de formación en estas muestras. Las muestras pertenecientes a la Unidad D en las áreas depocentrales representan un brusco cambio hacia condiciones anquimetamórficas, marcado por la presencia de pirofilita y rectorita, mientras que en el borde occidental corresponden a diagénesis profunda, ya que presentan en su composición fases como caolinita, e interestratificados irregulares. Los cambios en las asociaciones de minerales de la arcilla y en los valores de "cristalinidad" se relacionan con la circulación de fluidos hidrotermales asociados a una banda de deformación, más que con la profundidad de enterramiento. La litología (permeabilidad y composición global) es el principal factor que controla la circulación de dichos fluidos.

Directora: Dra. Magdalena Rodas González / Universidad Complutense de Madrid

Codirector: Dr. Ramón Mas Mayoral / Universidad Complutense de Madrid

Tribunal: Dra. Mercedes Doval Montoya / Universidad Complutense de Madrid

Dra. Angela Alonso Millán / Universidad Complutense de Madrid

Dr. César Casquet Martín / Universidad Complutense de Madrid

Dr. Miguel Ortega Huertas / Universidad de Granada

Dr. Alfonso Meléndez Hevia / Universidad de Zaragoza

Fecha lectura: 17 Enero 1994.



Resumen de Tesis Doctoral

**Las mineralizaciones de litio asociadas a magmatismo ácido en Extremadura y su encuadre en la Zona Centro-Iberica**

Marcos Gallego Garrido

Universidad Complutense de Madrid / Departamento de Cristalografía y Mineralogía

Las mineralizaciones de Li y metales raros de Extremadura constituyen el sector más meridional de un conjunto de mineralizaciones de este tipo situadas en la Zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico. Las mineralizaciones del sector extremeño se encuentran asociadas a facies marginales de batolitos tardicinemáticos, o bien a cúpulas graníticas que pueden considerarse como facies marginales aisladas de batolitos próximos ocultos. Estos granitos son plurifaciales, de dos micas y marcadamente peraluminicos (valores de ISA y A/CNK > 1), lo cual se refleja en la presencia de minerales tales como topacio ( $\pm$ andalucita,  $\pm$ cordierita).

Las mineralizaciones de Li y metales raros de Extremadura corresponden a dos tipos bien diferenciados: mineralizaciones filonianas de cuarzo-amblygonita y pegmatitas complejas de lepidolita y amblygonita ( $\pm$ espodumena).

Las mineralizaciones filonianas, representadas por los depósitos de El Tráquilón y Valdeflórez (Cáceres), muestran composiciones que se alejan del mínimo eutéctico del sistema Q-Ab-Or y presentan pautas de empobrecimiento/enriquecimiento de elementos trazas contrarias a las previstas en los modelos de diferenciación magmática, por lo que se considera que están originadas por fluidos hidrotermales ligados a los procesos de alteración postmagmática (greisenización) de la cúpula granítica encajante. La mineralización de estas venas es primaria y no corresponde a un metasomatismo de cuerpos pegmatíticos primarios. En cuanto a las pegmatitas complejas, los dos principales ejemplos en Extremadura corresponden a las mineralizaciones de Tres Arroyos (Albuquerque, Badajoz) y Las Navas (Cañaverla, Cáceres). Las pegmatitas se encuentran formando diques que intruyen en los metasedimentos del Complejo Esquisto Grauváquico en las proximidades de los granitos que se consideran precursores. La mena principal de litio es la lepidolita, que se concentra preferentemente en las unidades internas de estos diques, formando bandeados de lepidolita-albita-cuarzo ( $\pm$ amblygonita, espodumena) en bandas alternantes de textura aplítica y pegmatítica. La evolución mineralógica y geoquímica entre estas mineralizaciones y sus granitos precursores está caracterizada por un aumento del carácter peraluminico y sódico de las facies magmáticas más evolucionados, junto con un aumento significativo de  $P_2O_5$  y F, unido a un descenso en su contenido en sílice. En cuanto a los elementos trazas, se observan enriquecimientos en elementos incompatibles (Li, Rb, Cs, Ga, Sn, Nb y Ta) y empobrecimiento en Tierras Raras y elementos compatibles como Ba y Sr. Esta evolución justifica la concentración de minerales de litio y metales raros (lepidolita, amblygonita, espodumena, microlita, columbo-tantalita, casiterita, etc) en los términos magmáticos más diferenciados (i.e. pegmatitas). Todo ello permite considerar la evolución granito-pegmatita como un caso de fraccionamiento geoquímico extremo cuyas variaciones mineralógicas, texturales y geoquímicas están de acuerdo con procesos de diferenciación magmática de las mineralizaciones a partir de los granitos precursores. Estos cambios pueden explicarse por la influencia ejercida por concentraciones elevadas de elementos tales como P, F y B en las propiedades intrínsecas del magma.

En el conjunto del Macizo Hespérico, las pegmatitas de elementos raros y en particular las pegmatitas bandeadas de lepidolita, son las más abundantes de entre las mineralizaciones de Li. Las características mineralógicas y geoquímicas de este grupo son similares a las observadas

en Extremadura. Sin embargo, existen otros tipos de mineralizaciones litíferas como pegmatitas de albita-espodumena (Galicia), que se caracterizan por una escasa zonación interna, por presentar espodumena como mena principal de litio y porque su emplazamiento se produce a mayores distancias de los granitos precursores. El estudio comparativo preliminar indica que las diferencias geoquímicas más significativas con las pegmatitas de lepidolita estriba en su carácter relativamente pobre en F y/o P, lo cuál podría explicar las variaciones mineralógicas y texturales entre ambos tipos.

Director: Dr. Pablo Gumiel Martínez / Instituto Tecnológico Geominero de España  
Tribunal: Dra. Rosario Lunar Hernández / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. Agustín Martín Izard / Universidad de Oviedo  
Dr. Carlos Villaseca González / Universidad Complutense de Madrid  
Dra. Josefina Sierra López / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. Joan Carles Melgarejo / Universidad de Barcelona

Fecha lectura: 9 Abril 1992

Resumen de Tesis Doctoral

**Mineralizaciones asociadas a las rocas ultrabásicas del Hercínico español**

Serafín Monterrubio Pérez

Universidad Complutense de Madrid / Departamento de Cristalografía y Mineralogía

Dentro del hercínico español las rocas ultrabásicas se hallan fundamentalmente asociadas a los complejos polimetamórficos del noroeste peninsular (Cabo Ortegal y Ordenes) y a diversas áreas de Ossa Morena (serpentinitas de Calzadilla de los Barros principalmente).

El objetivo que se planteó con este trabajo fue un estudio de estas rocas desde un punto de vista de sus posibles yacimientos. Los resultados obtenidos se resumen a continuación.

Dentro del Complejo de Cabo Ortegal se hallaron dos áreas potenciales relacionadas con los dos conjuntos de rocas ultrabásicas en él existentes: las peridotitas del núcleo del complejo (macizos de Limo, Herbeira y Uzal) y las serpentinitas de Moeche-Ortigueira.

En las peridotitas del núcleo del complejo se han distinguido dos grupos litológicos: (1) Peridotitas con olivino, ortopiroxeno, espinela y a veces clinopiroxeno, entre las que se intercalan pequeños diques y bandas piroxeníticas, y (2) Alternancia de bandas piroxeníticas con dunitas y menores proporciones de harzburgita y wehrlitas. Las últimas litologías se restringen al tercio occidental del macizo de Herbeira y es en este tipo de rocas donde se han encontrado mineralizaciones de cromo y elementos del grupo del platino (EGP). Las mineralizaciones de cromo están constituidas por cromitas en schlieren y bandas (ocasionalmente pueden alcanzar los 0,5m de potencia) paralelas a la foliación general y químicamente caracterizadas por estar enriquecidas en Fe y mostrar una amplia variación en la relación Cr/Al. Los EGP (Pt y Pd) se hallan ligados a las cromitas y a las peridotitas encajantes. Los máximos valores encontrados corresponden a 6 gr/T de Pt+Pd en una muestra de peridotita con cromita y a 10 gr/T en concentrados.

Las rocas ultrabásicas de Moeche-Ortigueira se hallan, en la mayoría de los casos, totalmente serpentinizadas y únicamente existen cromoepinelas como minerales relicto de la paragénesis original. Las texturas pseudomórficas de la serpentina indican la presencia de olivino y piroxenos en el protolito, siendo las harzburgitas y alguna dunita la litología más probable previa a la serpentización. Dentro de ellas se han hallado mineralizaciones de cromita masiva cuya morfología ha sido profundamente modificada por la tectónica de emplazamiento del complejo. Químicamente las cromitas, tanto masivas como diseminadas, están caracterizadas por una amplia variación en la relación Cr/Al, siendo las masivas más ricas en cromo. Las características de estas mineralizaciones están de acuerdo con un contexto genérico de litosfera oceánica y mas concretamente se trataría de mineralizaciones relacionadas con las tectónicas de los complejos ofiolíticos.

En el Complejo de Ordenes a pesar de ser el que muestra las mayores extensiones de rocas ultrabásicas, las litologías presentes indican escasa potencialidad como portadoras de mineralizaciones. Las serpentinitas de Calzadilla de los Barros proceden de protolitos dunítico-harzburgíticos y en ellas era conocida la existencia de mineralizaciones de cromo. Sus características químicas, morfológicas y texturales son típicas de complejos ofiolíticos. químicamente muestran escasa variabilidad en la relación Cr/Al, concentrándose en los extremos más aluminicos.

Directora: Dra. Rosario Lunar Hernández / Universidad Complutense de Madrid  
Tribunal: . Dr. Fernando Vázquez Guzmán / Universidad Politécnica de Madrid  
Dra. Mercedes Doval Montoya / Universidad Complutense de Madrid  
Dra. Josefina Sierra López / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. Emilio Galán Huertos / Universidad de Sevilla  
Dr. Agustín Martín Izard / Universidad de Oviedo

Fecha lectura: Junio 1991



Resumen de Tesis Doctoral

**Caracterización de los procesos hidrotermales en las mineralizaciones de antimonio de Mari Rosa y El Juncalón (Zona Centro Ibérica meridional)**

Lorena Ortega Menor

Universidad Complutense de Madrid / Departamento de Cristalografía y Mineralogía

La Zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico contiene una serie de depósitos filonianos de antimonio de edad tardihercínica. Entre ellos, Mari Rosa y El Juncalón (distantes unos 200 Km) muestran tanto similitudes como características bien contrastadas que los hacían adecuados para un estudio tipo. Estos depósitos se localizan en el núcleo de anticlinales hercínicos y están espacialmente relacionados con intrusiones graníticas tardihercínicas. Las rocas encajantes de las mineralizaciones son metagrauvas y pizarras de edad Rifeense Superior (Mari Rosa) a Vendense (El Juncalón) y pertenecen a la denominada Serie del Domo Extremeño, una secuencia conocida también como Alcudiense Inferior o Complejo Esquisto Grauváquico (s.l.). Estas rocas registran tres episodios de plegamiento y esquistosidad asociada, la primera ( $D_1, S_1$ ) relacionada con la orogenia Cadomiense, mientras que la segunda ( $D_2, S_2$ ) y la tercera ( $D_3, S_3$ ) son hercínicas. El metamorfismo regional es de bajo grado (facies de esquistos verdes) y ha sido generalmente adscrito a la fase  $D_2$  aunque la importancia de la fase  $D_1$  no puede ser totalmente descartada.

Las mineralizaciones de Mari Rosa y El Juncalón muestran estilos estructurales contrastados. Mari Rosa presenta dos tipos de venas: a)  $V_p$ , venas paralelas a la esquistosidad principal  $S_2$  y b)  $V_o$ , venas oblicuas a ésta. Las últimas son en realidad pequeñas bolsadas de estibina masiva alojadas en zonas de dilatación de cabalgamientos de bajo ángulo. Estas estructuras no se observan en El Juncalón, donde la mineralización se encuentra localizada en fallas subverticales de desgarre. La paragénesis mineral se desarrolla en tres etapas hidrotermales. En Mari Rosa está caracterizada por los siguientes episodios: 1) arsenopirita-(pirita); 2) estibina-oro y 3) pirita-pirrotina-galena-esfalerita-calcopirita-tetraedrita-boulangerita-estibina. De estos el segundo episodio es el único relevante y dió lugar a la precipitación de estibina masiva. En El Juncalón sólo la segunda etapa condujo a la formación de estibina. El primer y tercer episodio fueron estériles (sólo cuarzo). La alteración hidrotermal en Mari Rosa es de menor importancia y consiste en una débil sericitización, cloritización y carbonatización. Desde un punto de vista químico, este proceso de alteración está caracterizado por un aumento en la relación  $K_2O/Na_2O$ , un descenso de la relación  $SiO_2/volátiles$  y un incremento en Sb, Mo, Au y N en la proximidad de las venas mineralizadas. Una tendencia similar se observa en El Juncalón. Por otra parte, se han encontrado correlaciones muy altas entre Sb y Mo en ambos depósitos.

Los fluidos hidrotermales asociados pertenecen al sistema composicional  $H_2O-NaCl-CO_2-CH_4-N_2$ , con la excepción de que el  $CO_2$  está ausente en El Juncalón. Estos fluidos evolucionaron con un enfriamiento desde temperaturas de circulación iniciales cercanas a  $400^\circ C$  en los estadios tempranos a temperaturas en torno a  $150^\circ C$  en los estadios tardíos de los depósitos. Al mismo tiempo, se produjo un aumento progresivo del contenido en agua en estos fluidos, así como un incremento relativo de  $N_2$  frente a  $CH_4$  y/o  $CO_2$  en su fracción volátil. Este nitrógeno se originó probablemente en brechas de metamorfismo de contacto por la liberación de amonio presente en rocas pelíticas. En Mari Rosa, la precipitación masiva de estibina es el resultado de un proceso de ebullición desarrollado a  $300^\circ C$  y 0.9-1 Kb. La desmezcla del fluido fué inducida por caídas bruscas de presión en zonas de dilatación ( $V_o$ ) durante el movimiento

de fallas inversas. Las condiciones de presión estimadas corresponden a un régimen litostático, lo que implica una profundidad de formación de la mineralización de 3.5–4 Km. Por lo que se refiere a El Juncalón, la precipitación de estibina tuvo en tomo a 250°C, como consecuencia del enfriamiento progresivo del fluido.

La composición isotópica de azufre en estibina en tomo a 0‰, la elevada correlación de Sb con Mo y las notables relaciones espaciales apoyan la existencia de una relación genética entre las mineralizaciones de antimonio y las intrusiones graníticas del área. La presencia de cantidades menores de Mo en el depósito de Mari Rosa sugieren un cierto solape en la distribución de metales en tomo al batolito de Alburquerque.

Directora: Dra. Elena Vindel Catena / Universidad Complutense de Madrid  
Tribunal: Dra. Rosario Lunar Hernández / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. Jesús García Iglesias / E.T.S.I. Minas de Oviedo  
Dr. José Mangas Viñuela / Universidad de Las Palmas de Gran Canaria  
Dra. Josefina Sierra López / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. Serafín Monterrubio Pérez / Universidad de Salamanca

Fecha lectura: 29 Noviembre 1993

Resumen de Tesis Doctoral

**Mineralizaciones filonianas de wolframio de la Sierra de Guadarrama: modelo y caracterización del proceso hidrotermal.**

Encarnación Quilez.

Universidad Complutense de Madrid / Departamento de Cristalografía y Mineralogía

En el sector central del Sistema Central Español, llamado Sierra de Guadarrama, aparecen numerosas manifestaciones hidrotermales de tipo filoniano de wolframio, tanto intragraníticas como peribatolíticas. En este trabajo se ha realizado un estudio multidisciplinar en tres mineralizaciones representativas (Garganta de los Montes, Cabeza Lijar y El Estepar), con el fin de caracterizar el proceso hidrotermal que ha dado lugar a estas manifestaciones y situarlas en relación con el hidrotermalismo y esquema tectónico de este sector, encuadrándolas dentro de una escala espacio-temporal a lo largo de la historia geológica de la Sierra de Guadarrama.

Este estudio multidisciplinar ha consistido en un análisis mineralógico, petrográfico y geoquímico de las mineralizaciones, rocas encajantes y alteraciones hidrotermales. Se han realizado estudios sobre el control estructural de los filones y la cinemática de las fracturas que ocupan. Se han determinado la tipología, propiedades físico-químicas y condiciones P-T de los fluidos asociados a estas mineralizaciones, así como su evolución espacio-temporal, estudiando las condiciones de transporte y precipitación del wolframio. Se han realizado análisis de isótopos estables y, por último, se ha establecido la cronología de estos depósitos.

La mineralización de Garganta de los Montes, situada al Este del sector central, encaja en materiales metamórficos de alto grado pre-ordovícicos que han sufrido un fuerte proceso de migmatización y es peribatolítica respecto al plutón granítico de La Cabrera. Las mineralizaciones de Cabeza Lijar y El Estepar están situadas al Oeste de este sector, en el dominio de los granitoides tardihercínicos y encajan en un leucogranito de carácter heterogéneo porfídico la primera y en un monzogranito biotítico de grano medio-grueso la segunda. Las tres mineralizaciones muestran una relación, tanto espacial como genética, con granitos fuertemente diferenciados. Estas manifestaciones graníticas muestran una evolución tardimagmática-hidrotermal que potencialmente puede dar lugar a mineralizaciones de metales raros. Sus características, tanto petrográficas como geoquímicas, los clasifican como granitos fértiles.

En las tres mineralizaciones se reconocen dos etapas metalogénicas: una de W (Mo, Sn) y otra más tardía de sulfuros. La ganga es cuarzo. Los tipos de alteración hidrotermal asociados son greisenización y cloritización. Las temperaturas mínimas de formación obtenidas para el greisen, a partir de la composición de las micas, son 390°-300°C. Las temperaturas obtenidas para la cloritización están comprendidas entre 300°-280°C. En concreto, la mineralización de Cabeza Lijar, muestra una distribución espacial zonada de las paragénesis minerales secundarias. Las variaciones químicas relacionadas con estas transformaciones mineralógicas, estudiadas en un perfil de muestreo, son importantes, pero restringidas a las inmediaciones de los filones. Existen anomalías positivas de K<sub>2</sub>O, CaO y MnO debido a la formación de moscovita, fluorita y granate en las bandas de alteración. Las concentraciones de F, Rb, W, Sn, Cu y Zn se incrementan considerablemente. Además, estas zonas alteradas muestran un incremento en T.R. ligeras y medias y un descenso en la concentración de T.R. pesadas.

Las tres mineralizaciones estudiadas muestran un fuerte control estructural. Las fracturas asociadas actúan como fallas direccionales de tipo dextral, con componente normal. En general, con dirección de extensión NE-SO y acortamiento NO-SE. La extensión NE-SO, junto con la dirección próxima E-O de las fallas, y movimientos de desgarres generalizados, permiten el

desplazamiento en la horizontal y la apertura de las mismas, con el consiguiente relleno de los espacios creados por la mineralización. Este régimen tectónico se correlaciona muy bien con el régimen de desgarres durante el final del Carbonífero y comienzo del Pérmico en esta región.

Cuatro etapas hidrotermales se han definido en función de la composición estimada de los fluidos asociados a estas mineralizaciones y a sus condiciones termobarométricas. (1) *Una etapa* precoz de alta temperatura (450°–350°C) representada por un fluido hipersalino (53–43% en peso eq. NaCl) de alta densidad (1,3 a 1,2 gr/cc) y de probable origen magmático que ha circulado en las primeras etapas de fracturación. El enriquecimiento en T.R. ligeras en las zonas alteradas y las temperaturas mínimas de formación del greisen que coinciden con las de este fluido, conducen a considerarlo el responsable del metasomatismo ácido en las salbandas filonianas. (2) *Una segunda etapa* representada por fluidos acuosos-carbónicos complejos (H<sub>2</sub>O–NaCl–CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub>–N<sub>2</sub>) con un amplio rango de temperaturas de homogeneización (400°–150°C), salinidades contrastadas (9 a 2% en peso eq. NaCl) y densidades moderadas (0,9 a 0,4 gr/cc). Esta etapa se caracteriza por un descenso progresivo en el contenido de CO<sub>2</sub> hasta su total desaparición dentro del sistema. Los factores que han influido en esta evolución son una caída de presión mayor de 500 bares durante su circulación y una dilución por mezcla de fluidos en un progresivo enfriamiento del sistema. No se han encontrado evidencias de una relación genética en términos de inmiscibilidad, entre el fluido hipersalino y el acuosos-carbónico complejo. (3) *La tercera etapa* está representada por la circulación a bajas presiones (200–100 bares) y temperaturas (250°–150°C) de fluidos acuosos de baja a moderada salinidad (8 a 1% en peso eq. NaCl) y mayor densidad (0,9 gr/cc). (4) *La cuarta etapa* sólo ha quedado representada en la mineralización de Garganta por la circulación de fluidos acuosos de alta densidad (>1 gr/cc) con cationes diversos, a muy bajas temperaturas (120°–90°C) y presiones (50 bares).

Las transformaciones mineralógicas en las zonas de alteración introducen los metales en el sistema. Las soluciones van a lixiviar y concentrar el wolframio a favor de las fracturas. Los fluidos acuosos-carbónicos juegan un papel importante en el transporte y precipitación del wolframio. Datos isotópicos en wolframita evidencian la participación de aguas meteóricas en el proceso. Se estima que a altas temperaturas y salinidades moderadas, con CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub> presentes en el fluido, pH ácido, y fO<sub>2</sub> bajas, el complejo portador del wolframio es H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> y los cationes divalentes Fe y Mn se encuentran en el medio formando complejos con haluros. La solubilidad de estas especies, por tanto, es alta. La precipitación de la wolframita va a estar relacionada con la pérdida de CO<sub>2</sub> en el sistema, que provoca un aumento del pH y de la constante dieléctrica del fluido. El descenso de temperatura y salinidad en la evolución hidrotermal tiene una influencia decisiva en el descenso de la fuerza iónica de las soluciones y en el aumento de las actividades de Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> y WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en el sistema.

Finalmente, el proceso hidrotermal ha sido datado en las tres mineralizaciones mediante el método K–Ar. Los resultados indican eventos hidrotermales muy tempranos (300–290 m.a) dentro de la escala espacio-temporal descrita para la Sierra de Guadarrama.

Directoras: Dra. Elena Vindel Catena / Universidad Complutense de Madrid  
Dra. Josefina Sierra López / Universidad Complutense de Madrid  
Tribunal: Dra. Rosario Lunar / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. Jose Angel López García / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. Cesar Casquet / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. José Mangas Viñuela / Universidad de Las Palmas de Gran Canaria  
Dr. Michel Cathelineau / CREGU Vandoeuvre-lés-Nancy

Fecha lectura: 4 Febrero 1994

## Resumen de Tesis Doctoral

**Influencia de la exsolución Na/K sobre las características estructurales y microtexturales de feldespatos alcalinos pegmatíticos**

Luis Sánchez Muñoz

Universidad Complutense de Madrid / Museo Nacional de Ciencias Naturales, C.S.I.C.

Los feldespatos potásicos ricos en Na procedentes de pegmatitas han sido utilizados para correlacionar cuatro aspectos químico-estructurales que en ellos se manifiestan: orden Si/Al, simetría, densidad de maclado y exsolución Na/K.

1.- El orden de la distribución Si/Al en posiciones tetraédricas de los feldespatos potásicos, inducido a partir de espectroscopías IR y RMN (núcleos  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$ ), solo presenta valores extremos: "Orden" y "Desorden". Los feldespatos "O" (microclinas y ortosas) presentan **orden Si/Al total**, donde el Al esta ocupando solo una posición ( $T_{1o}$ ) mientras que el Si se encuentra ocupando las tres posiciones restantes ( $T_{1m}$ ,  $T_{2o}$ ,  $T_{2m}$ ), dando lugar a una simetría estructural  $C\bar{1}$ . Los feldespatos "D" (sanidinas) tienen **desorden Si/Al Loewenstein**, es decir, su distribución esta restringida por el cumplimiento de la regla de Lowenstein (prohibición de enlace Al-O-Al), dando lugar a una simetría estructural  $C2/m$ . Por lo tanto, existe una relación biunívoca entre tipología (geometría TOT o métrica estructural) y topoquímica (orden Si/Al) e implica que la **transformación orden-desorden "O"/"D"** en feldespatos potásicos pudiera ser **discontinua**.

2.- Las estructuras de los cristales de feldespatos "O" contienen **elementos de simetría de la celda unidad** (centro de inversión  $\bar{1}$  definido por las posiciones cristalográficas) y **elementos de simetría de maclado** (eje "2" y plano "m" que definen las leyes de macla periclina y albíta respectivamente). Dado que la simetría de celda unidad  $C\bar{1}$  es constante en todos los feldespatos "O", el "continuo" registrado en los datos obtenidos por técnicas difractométricas ("transición  $C\bar{1}$ - $C2/m$ ") esta causada por la variabilidad continua en la **densidad de maclado** (numero de elementos de simetría de las leyes de macla "2" y "m" por unidad de volumen), que da lugar a **simetrías simuladas** y define las microestructuras en dominios-macla. Así, la "transición de fase continua" refleja un incremento progresivo en la densidad de maclado de las estructuras desde dominios-macla  $C\bar{1}$  de tamaño **microscópico** (microclina) pasando por dominios-macla  $C\bar{1}$  submicroscópicos (ortosa), hasta llegar a una estructura donde la densidad de maclado alcanza el nivel de celda unidad (**superestructura-macla  $C2/m$** ). En definitiva: **los feldespatos potásicos "O" sufren transformaciones  $\alpha$ - $\beta$  entre  $C\bar{1}$  y  $C2/m$  por una acumulación progresiva y continua de elementos de simetría (leyes de macla "2" y "m") sobre la base estructural de los elementos de simetría de celda unidad ( $\bar{1}$ ) con el incremento de la temperatura en el cristal**. La transformación depende de la presión y de la concentración en impurezas.

3.- La **impureza Na** en feldespatos potásicos afecta la relación entre la densidad de maclado y la temperatura en las transformaciones  $\alpha$ - $\beta$ . A temperatura ambiente, los feldespatos potásicos "O" disuelven **Na en las posiciones M(O) y M(M) o huecos irregulares situados fuera y dentro de los planos de macla**. Cuando los feldespatos cristalizan a altas temperaturas, si la  $V_c$  es suficientemente lenta tiene lugar la salida del Na de los huecos M(M) y M(O) para dar lugar a las lamelas de feldespato sódico ("**exsolución**"), dando lugar a las **perfitas en película y perfitas laminares**. Si  $V_c$  es rápida el Na permanece en M(M) estabilizando e inmovilizando los planos de macla, de forma que a bajas temperaturas pueden aparecer **estructuras metaestables** con densidades de maclado obtenidas a alta temperatura.

4.- Las **lamelas de pertitas en parche** se generan por la **solidificación y/o cristalización de líquidos residuales tardíos inyectados en microfracturas**, con o sin reemplazamientos laterales. Cuando el enfriamiento es lento, las lamelas en parche se transforman en **lamelas en vena** que evolucionan por adición, fusión y fasado del maclado polisintético de lamelas. Este proceso de auto-organización es un **proceso de envejecimiento de tipo Ostwald por coalescencia de lamelas en estado sólido**. El grado de evolución alcanzado es directamente proporcional al tiempo que transcurre durante el proceso de enfriamiento.

Directores: Dr. Javier García Guinea / Museo Nacional de Ciencias Naturales, CSIC  
Dr. Jesús Sanz Lázaro / Instituto de Ciencias de Materiales (sede C), CSIC

Tribunal: Dr. Juan Manuel García Ruiz / Instituto de Geología Mediterránea, CSIC  
Dra. Rosario Lunar Hernández / Universidad Complutense de Madrid  
Dr. Manuel Prieto Rubio / Universidad de Oviedo  
Dr. Carlos Otero / Universidad Complutense de Madrid  
Dra. Magdalena Rodas Gonzalez/ Universidad Complutense de Madrid

Fecha lectura: 17 Diciembre 1992

Resumen de Tesis Doctoral

**Mineralizaciones asociadas a fracturas tardihercínicas de la Rama Sur de la Zona Cantábrica**

Andrés Paniagua Condado

Universidad de Oviedo / Departamento de Geología (Cristalografía y Mineralogía)

En la Rama Sur de la Zona Cantábrica existe un importante número de mineralizaciones ligadas espacialmente a las fracturas tardihercínicas. Se ha efectuado un estudio geológico, mineralógico y geoquímico de carácter general sobre 193 localidades, tratándose los resultados estadísticamente junto con los datos de otras 23 mineralizaciones estudiadas por otros autores.

Las mineralizaciones ligadas a fracturas tardihercínicas en la Rama Sur de la Zona Cantábrica se pueden subdividir en dos grandes grupos en función de su situación geotectónica:

\* *Mineralizaciones de las unidades aloctonas* que se pueden agrupar en tres tipologías mayoritarias en función de la asociación geoquímica dominante:

Tipo 1) Epitermales de Cu-Co-Ni-Au-U.

Tipo 2) Epitermales de Pb-Zn.

Tipo 3) Epitermales de F.

Se aprecia un zonado a escala regional en torno a las grandes fracturas, ocupando las mineralizaciones de Tipo 1 las zonas más internas.

\* *Mineralizaciones de las cuencas sinorogénicas* en la que se pueden establecer asimismo otras tres tipologías dominantes:

Tipo 1) Skarns de Cu-As-Au-Bi.

Tipo 2) Mesotermas de As-Sb-Au.

Tipo 3) Epitermales de Hg-(Sb-As).

Las mineralizaciones de ambos grupos muestran en su depósito afinidad hacia materiales de comportamiento reológico marcadamente frágil. En el primer caso el material encajante es carbonatado. En el segundo caso el encajante fundamental lo constituyen las rocas ígneas tardiorogénicas o postorogénicas, y en menor medida otros materiales competentes como los niveles carbonatados sinorogénicos.

La variedad de litologías encontradas a escala regional en el zócalo paleozoico justifica el amplio espectro de metales presentes en las mineralizaciones. Según este estudio la preconcentración de elementos de afinidad mantélica en niveles ferruginosos puede haber jugado un papel importante en la evolución metalogénica posterior.

El control litológico de las formaciones carbonatadas situadas a techo y a muro de las sucesiones aloctonas se constituye en el principal metalotecto a escala regional.

Se pone de manifiesto que las rocas ígneas son el motor térmico de los sistemas convectivos responsables de las mineralizaciones estudiadas. Su relación con las grandes fracturas, que afectan asimismo a las unidades aloctonas y sirven de ubicación a las mineralizaciones de estas unidades, permite establecer un modelo a nivel general en la Rama sur de la Zona Cantábrica.

La *dolomitización* es la alteración dominante a escala regional. A escala local, en las inmediaciones de las mineralizaciones, cobran importancia otros tipos de alteración, principalmente *silicificación* y *hematización*. En las rocas ígneas, la alteración más importante asociada a la mineralización es de tipo *propilítico*.

La precipitación de la mena tuvo lugar siguiendo un modelo de tres estadios hipogénicos, más uno supergénico. Las condiciones de depósito evolucionaron desde aproximadamente 400 °C de temperatura y 0,5 Kb de presión en las mineralizaciones (catatermales a meso-

epitermales) de la Unidad de Pisuerga – Carrión, a temperaturas epitermales y cuasihidroestáticas en la Unidad de la Cuenca Carbonífera Central y en la Región de Pliegues y Mantos.

Las mineralizaciones de Cu–Co son las más numerosas en la Región de Pliegues y Mantos, y pueden ser tomadas como modelo metalogénico característico de la Zona Cantábrica. Su estudio en la localidad tipo de Villamanín (León) ha permitido caracterizar un modelo inédito de yacimientos epitermales auríferos en rocas carbonatadas.

En estas mineralizaciones se presenta una suma de anomalías geoquímicas propias de:

- Yacimientos epitermales auríferos: Au, As.
- Mineralizaciones asociadas a rocas básicas y ultrabásicas: Cu–Ni–Co–EGP.
- Mineralizaciones asociadas a rocas ígneas ácidas: U.

En estas mineralizaciones el *estadio hipogénico precoz* está caracterizado por la presencia de disulfuros y sulfoarseniuros que pueden alcanzar amplios rangos de solución sólida y altos contenidos en metales en traza. Los estudios mediante M.E. y espectroscopia Mössbauer muestran que el Au en este estadio está químicamente enlazado en la red de los sulfuros, en una expresión mineralógica desconocida hasta ahora, pero en estado oxidado. La precipitación en este estadio tuvo lugar a temperaturas entre 100 – 150 °C y presiones en torno a 200 bares. El *estadio hipogénico intermedio* está constituido por sulfuros de metales básicos o sulfosales. Durante este estadio se liberan una parte importante de los elementos fijados en la red de los sulfuros y sulfoarseniuros precoces. Paragenéticamente es el estadio más complejo y el que presenta una mayor variabilidad mineralógica. En este estadio el Au manifiesta una expresión mineralógica propia, bien como metal libre o en forma de aleaciones en las que es dominante. La precipitación de este estadio tuvo lugar a temperaturas de 150 – 200 °C y presiones similares al estadio precoz. El *estadio hipogénico tardío* aparece sólo localmente y conlleva una paragénesis fundamentalmente cuprífera. La precipitación tuvo lugar a temperaturas próximas a 100 °C y presiones hidroestáticas. La *alteración supergénica* genera niveles de enriquecimiento significativo en Au y U, entre otros metales. Este enriquecimiento se produce en el contacto entre la zona de oxidación y la zona de reducción, tal como se observa en la mina Profunda.

La edad de los yacimientos concuerda con la de las rocas ígneas tardihercínicas, al menos en su estadio precoz. Esto confirma la afiliación de estas mineralizaciones a la actividad tectónica distensiva de las fracturas tardihercínicas.

El depósito de las mineralizaciones es el resultado de la interacción entre fluidos salinos ligeramente ácidos (a  $\text{pH} \approx 6$ ) y rocas carbonatadas ricas en S y materia orgánica. La primera precipitación se produce como consecuencia de una brusca reducción y alcalinización (hasta  $\text{pH} \approx 8$  y  $f\text{O}_2 \approx -49$ ). Tras esta primera etapa los fluidos evolucionan hacia condiciones más neutras ( $\text{pH} \approx 6,5$  y  $f\text{O}_2 \approx -47$ ).

Los valores isotópicos de S son congruentes con un predominio de S de procedencia evaporítica. Según esto, el aporte de metales provendría fundamentalmente de las secuencias preorogénicas y el del S de las cuencas sinorogénicas o del propio encajante carbonatado.

Directores:	Dr. Damaso B. Moreiras Blanco / Universidad de Oviedo Dr. Luis Guillermo Corretgé Castañón / Universidad de Oviedo
Tribunal:	Dra. Purificación Fenoll Hach–Alí / Universidad de Granada Dr. Francisco Velasco Roldán / Universidad del País Vasco Dr. Lluís Fontboté Rubio / Universidad de Ginebra Dr. Jesús García Iglesias / ETSM Universidad de Oviedo Dr. Agustín Martín Izard / Universidad de Oviedo
Fecha lectura:	21 Diciembre 1993



Resumen de Tesis Doctoral

**Cuerpos sinsedimentarios y syndiagenéticos de sulfuros masivos y sedimentación urgoniana en Mina Troya**

J.M. Fernández Martínez

Euskal Herriko Unibertsitatea / Universidad del País Vasco

Facultad de Ciencias / Departamento de Mineralogía y Petrología

El título de la presente memoria acerca del yacimiento Troya, hace referencia a la coexistencia, en su seno, de masas de sulfuros sinsedimentarios junto a otras de tipo syndiagenético. Los mecanismos de formación de cada una de ellas, se "intercalaron" en el proceso de la sedimentación Urganiana o se "sobreimpusieron" a una pila ya existente de sedimentos con esas mismas facies. Ello supuso la aparición de una mineralización SEDEX, mayoritaria, junto a otra MVT, menos típica y extensa.

El proceso mineralizador se inició con los primeros síntomas de actividad tectónica que condujeron a la compartimentación de la plataforma carbonatada en el tránsito Aptiense inferior/Aptiense superior. Para cuando llegó a establecerse la sedimentación propia de cuenca en la zona, el fenómeno mineralizador ya había finalizado.

El conjunto de la mineralización fue el resultado de tres episodios exhalativos, coincidentes con subidas del nivel del mar que permitían la instalación del necesario ambiente reductor e interrumpían el desarrollo de los rudistas. En los períodos inter-exhalativos se restablecía la profundidad normal y los rudistas volvían a colonizar la zona.

El depósito presenta una morfología alargada, con 1500m en dirección N-S frente a 220 en dirección E-O; su potencia es variable, con máximos de entre 0,5 y 21 metros. El tonelaje original fue de 3,25 MTn, con leyes de 0,2% Cu, 1% Pb, 13,1% Zn y 27,6% Fe<sub>pirita</sub>.

Aparece intercalado en los 35m de techo de las calizas de Troya, de edad Aptiense inferior, y consta de 8 cuerpos estratiformes de sulfuros masivos, acompañados de una fuerte alteración de los sedimentos situados a muro y consistente en su sideritización y posterior silicificación.

El proceso mineralizador en cada episodio exhalativo fue siempre el mismo. Se iniciaba con la sideritización del sedimento más superficial; luego, sobre él se depositaban las masas de pirita estratiforme, en cuyo interior, más tarde, se difundía la salmuera antes de ser exhalada, precipitando la mayor parte de la esfalerita en su seno; los cuerpos así formados ofrecían gran número de estructuras sedimentarias. A continuación tenía lugar la silicificación de la porción más superficial de la zona sideritizada, consistente en un intenso reemplazamiento de la siderita por cuarzo. Este proceso afectaba también a los sulfuros masivos, en forma de un reemplazamiento incipiente de esfalerita. Luego, tenía lugar la fase de agotamiento de la exhalación, que se manifestaba mediante la aparición de galena, de esfalerita clara y no zonada, y, sobre todo, de calcopirita.

El período de tiempo que duró el proceso, es el que corresponde al depósito de los 35m de caliza encajantes del yacimiento, y que puede ser estimado en unos 120.000 años. La composición metálica de los cuerpos de sulfuros, desde los más tempranos a los más tardíos, fue variando progresivamente, en el sentido de un descenso acusado de los contenidos en Zn y Pb, frente a un aumento del contenido en Fe<sub>pirita</sub> y Cu<sub>calcopirita</sub>.

Por otro lado, la distribución de valores, en el seno de los cuerpos de sulfuros masivos, correspondientes a parámetros tales como el espesor o las razones Pb/Zn y Cu/Zn, definen una zonación espacial que permite localizar la ubicación de los focos exhalativos principales. A su vez, en la vertical de estos focos y en el ámbito propiamente epigenético de la mineralización,

aparecen potentes cuerpos verticales de siderita, coronados en su porción más superficial por desarrollos máximos de la silicificación.

El medio paleogeográfico en el que tuvo lugar el proceso fue uno de plataforma interna con circulación abierta y lagoons, al que, ocasionalmente, llegaban olistolitos de caliza cuya dimensión mayor alcanzó incluso los 30m. Su procedencia debía de estar en un bloque elevado situado hacia el este y resultante de la compartimentación de la plataforma carbonatada en el curso del tránsito Bedouliense/Gargasiense, coincidiendo, probablemente, con esporádicas sacudidas sísmicas asociadas al proceso.

Las soluciones involucradas en el proceso habrían superado los 200°C, aunque la inmensa mayoría del mismo se habría desarrollado a temperaturas situadas hacia posiciones intermedias del rango 124–175°C. La salinidad de las mismas sería de un 24% en peso de NaCl y CaCl<sub>2</sub>, en proporciones similares o ligeramente superiores para este último. Por su parte, éstas habrían sido vertidas al fondo marino a profundidades no inferiores, pero tampoco necesariamente superiores, a los 60m.

La composición isotópica del azufre, con un  $\delta^{34}\text{S} = +7\pm 2\text{‰}$ , no permite asegurar su procedencia, pero apunta a los sulfatos marinos contemporáneos, tras sufrir un proceso de reducción bacteriana. A su vez, la estimada para el oxígeno de la salmuera,  $\delta^{18}\text{O} = +9\pm 1\text{‰}$ , señala hacia aguas de filiación metamórfica. Por lo que se refiere a las relaciones isotópicas obtenidas para el plomo, éstas proporcionan edades modelo correspondientes al Jurásico superior (Malm) y que resultan difíciles de interpretar.

En cuanto a la cuenca Vasco–Cantábrica, se concluye la existencia de una metalogénia propiamente Urganiana, por cuanto ésta se desarrolló durante el Aptiense–Albiense, paralelamente a las facies sedimentarias Urganianas, y como consecuencia de la misma situación tectónica general que, en ese período, controlaba la distribución y evolución de dichas facies. Máximos exponentes de la misma serían los depósitos de Pb–Zn de Reocín (60 MTn) y Troya (3,2 MTn), y los de Fe del entorno de Bilbao (370 MTn).

Director: Dr. Francisco Velasco Roldán / Universidad del País Vasco

Tribunal: Dr. Antonio Arribas Moreno / E.T.S.M. Madrid

Dr. Fernando Tornos Arroyo / I.T.G.E.

Dr. Daniel Arias Prieto / Universidad de Oviedo

Dr. Agustín Martín Izard / Universidad de Oviedo

Dr. José Miguel Herrero Rubio / Universidad del País Vasco

Fecha lectura: 30 Mayo 1994

Resumen de Tesis Doctoral

**Mineralogía y Geoquímica de los Sedimentos actuales de los Ríos Nervión-Ibaizabal, Oka, Butrón y Nive. Índices de Gestión Ambiental**

Maria Jesús Irabien Gulias

Euskal Herriko Unibertsitatea / Universidad del País Vasco

Facultad de Ciencias / Departamento de Mineralogía y Petrología

Se presenta un estudio mineralógico y geoquímico, desde una perspectiva de aplicación medio ambiental, de los sedimentos actuales de las cuencas de los ríos Nervión-Ibaizabal, Oka, Butrón y Nive. Las tres primeras ocupan la mayor parte de superficie de la provincia de Vizcaya, atravesando un entorno geológico de naturaleza sedimentaria, en el que destaca la presencia de algunos afloramientos volcánicos. El Nive discurre por territorios del País Vasco-Francés, excavando su cabecera en rocas precámbricas y paleozoicas de litología variada (esquistos, cuarcitas, dolomías) y el tramo final en materiales sedimentarios mesozoicos.

Durante la realización de este trabajo se establecieron un total de 78 estaciones distribuidas en los distintos cauces, en las que se recogieron muestras del centímetro superficial de sedimento no consolidado. Dado el importante control que ejerce el factor granulométrico en la composición de estos materiales, los análisis mineralógicos (difracción de rayos X) y químicos (espectrofotometría de absorción atómica) se han realizado sobre las fracciones <63 micras y <2 micras.

A nivel mineralógico, los sedimentos estudiados están formados por cuarzo, filosilicatos, calcita y feldspatos. En lo que respecta a la mineralogía de las arcillas en la fracción fina (<2 micras), la fase mayoritaria es la illita, apareciendo clorita, caolinita e interstratificados en proporciones subordinadas. Esta composición se muestra plenamente de acuerdo con las características litológicas de las áreas drenadas, poniendo de manifiesto su origen detrítico. La influencia de los vertidos realizados a cauce queda reflejada en la presencia de importantes cantidades de escorias metálicas en algunas estaciones de la cuenca del Nervión-Ibaizabal, Oka y Butrón.

El estudio geoquímico se ha abordado desde una perspectiva cuantitativa (determinación de las cantidades de Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Cr, Ni, Cd, Co) y cualitativa (especiación de estos elementos). Por un lado, los resultados obtenidos muestran un aumento de los contenidos de metales pesados al disminuir el tamaño de partícula. Por otro lado, se ha comprobado que la dispersión de las concentraciones en los sedimentos a escala local puede ser importante, especialmente en zonas contaminadas.

Los materiales superficiales del cauce del Nervión-Ibaizabal muestran unos niveles de metales pesados extraordinariamente altos, sobre todo en el estuario. La composición de estos sedimentos, fuertemente enriquecidos en plomo, zinc y cobre (en menor medida y con un carácter puntual en cromo, níquel y cadmio) se encuentra en relación directa con la de los principales aportes industriales que recibe el cauce. En cuanto a la cuenca del río Oka, el estudio de la especiación ha permitido confirmar la presencia de dos tipos de anomalías en cobre, cromo y níquel (en el tramo alto y en el estuario). La primera de ellas, de origen litogénico, se asocia al afloramiento de materiales basálticos enriquecidos en estos elementos, mientras que la segunda es de carácter antropogénico, causada por los efluentes de las industrias asentadas en el municipio de Gernika.

Los sedimentos actuales del río Butrón reflejan un ligero enriquecimiento general en cromo y níquel, asociado al drenaje de rocas volcánicas. Así mismo, los resultados obtenidos en el río

Nive también muestran la influencia del factor litogénico, ya que las altas concentraciones que aparecen en el tramo alto parecen relacionarse con la propia naturaleza geológica de los materiales de esta cuenca. Finalmente, en ambos casos los efectos derivados de las actividades humanas quedan limitados a la zona próxima a la desembocadura (plomo y zinc).

La aplicación de distintos parámetros de Gestión Ambiental, basados en las concentraciones en metales pesados de los sedimentos, nos ha permitido evaluar el nivel de degradación que presentan las zonas estudiadas. El Nervión Ibaizabal se muestra como un medio extraordinariamente afectado por el crecimiento urbano e industrial desarrollado en sus márgenes, especialmente en el estuario, de tal manera que los contenidos detectados en algunas estaciones hacen que sea recomendable el tratamiento de estos materiales como si se tratara de residuos peligrosos. La clases asociadas a los Índices de Evolución de esta cuenca presentan los siguientes valores máximos: 6 (contaminación muy fuerte): Cu, Cr, Cd; 5 (fuerte-muy fuerte): Pb, Zn; 4 (fuerte): Ni.

En cambio, los sedimentos actuales del río Oka exhiben niveles de impacto ambiental mucho más bajos. Todavía menores son los del río Butrón, que aparecen escasamente afectados por los aportes externos de metales pesados: 3 (moderada-fuerte): Cr en el Oka; 2 (moderada): Pb, Cu en el Oka y Pb, Zn en el Butrón; 1 (no-moderadamente contaminado): Zn, Ni en el Oka y Cr, Cu en el Butrón; 0 (no contaminado): Ni en el Butrón. Por último, aunque la fuerte heterogeneidad geológica de los materiales de la cuenca del río Nive impide la aplicación del Índice de Evolución, se puede afirmar que este cauce está libre de problemas de contaminación relevantes.

Director: Dr. Francisco Velasco Roldán / Universidad del País Vasco  
Tribunal: Dr. Fernando Veniale / Universidad de Pavia  
Dr. Rafael Arana Castillo / Universidad de Murcia  
Dr. Miguel Ortega Huertas / Universidad de Granada  
Dr. José Miguel Herrero Rubio / Universidad País Vasco  
Fecha lectura: 1 Noviembre de 1992

Resumen de Tesis Doctoral

**Distribución, Características y Petrogénesis de las Pegmatitas de la Fregeneda (Salamanca)**

Encarnación Roda Robles

Euskal Herriko Unibertsitatea / Universidad del País Vasco

Facultad de Ciencias / Departamento de Mineralogía y Petrología

El campo pegmatítico de La Fregeneda se encuentra delimitado por el granito de Lumbrales al Sur, y por el de Saucelle al Noreste. Las pegmatitas encajan fundamentalmente dentro de materiales infraordovícicos del Complejo Esquistoso-Grauváquico (CEG), constituido en el área de estudio por una alternancia de cuarcitas, grauvacas, esquistos y pelitas. En esta zona se han distinguido los siguientes tipos de pegmatitas y cuerpos pegmatoides, que muestran diferencias mineralógicas y geoquímicas así como en su morfología y estructura interna: 1) pegmatitas intragraníticas, con cuarzo, feldespato potásico, moscovita, turmalina y en ocasiones heterosita (T1); 2) diques boudinados compuestos principalmente por cuarzo y andalucita, y en menor proporción moscovita, turmalina y feldespato potásico (T2), que afloran muy cerca del granito; 3) diques y apófisis con facies aplíticas y pegmatíticas (T3), que afloran también cerca del contacto del granito, principalmente en el sector oriental; 4) pegmatitas simples concordantes (T4), con cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa, moscovita y turmalina principalmente, y en menor proporción granate, andalucita y apatito entre otros. Afloran cerca del granito, generalmente en el sector occidental; 5) pegmatitas compuestas mayoritariamente por feldespato potásico (T5); 6) pegmatitas simples discordantes (T6), formadas principalmente por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y moscovita. Las más cercanas al granito de Lumbrales presentan fosfatos de Fe-Mn-Li, mientras que las más alejadas contienen montebrasita; 7) pegmatitas litiníferas (T7), con mica de Li, amblygonita, espodumena y casiterita entre otros; 8) diques de cuarzo, con feldespatos y moscovita subordinados, y abundante casiterita (T8).

Todos estos tipos pueden reagruparse por una parte en pegmatitas "estériles", y por otra en pegmatitas "evolucionadas". Al primer grupo pertenecen los tipos (T1), (T2), (T3) y (T4). Con un mayor grado de evolución encontramos a las pegmatitas (T5), (T6), (T7) y (T8). La disposición de estos tipos alrededor del granito de Lumbrales dibuja una zonación de modo que las pegmatitas más evolucionadas afloran en las zonas más alejadas al contacto N del granito, mientras que las estériles afloran bien dentro o bien en las proximidades de dicho contacto. Por otra parte, el grado de metamorfismo disminuye a medida que aumenta el grado de evolución. Y finalmente, desde el punto de vista composicional, el aumento del grado de diferenciación de las pegmatitas es paralelo a una disminución de la relación K/Rb tanto para micas como para feldespato potásico, así como a un aumento en el contenido en elementos litófilos.

El modelo petrogenético propuesto supone a las pegmatitas intragraníticas (T1) y a los diques y apófisis con facies aplíticas y pegmatíticas (T3) originados a partir de la cristalización fraccionada de un fundido granítico de composición similar al granito de Lumbrales. Por su parte, las pegmatitas formadas por feldespato potásico mayoritario (T5), las pegmatitas simples discordantes (T6) y las pegmatitas litiníferas (T7) cristalizarían en la misma línea evolutiva, a partir de un fundido originado por un grado de fusión parcial menor del 25%, a partir de un protolito cuarzo-feldespático similar a algunas de las rocas que constituyen el CEG. Por su parte, las pegmatitas ricas en casiterita (T8) se originarían también por cristalización fraccionada a partir de un fundido generado por bajos grados de fusión parcial, pero probablemente en una línea de cristalización diferente del resto de las pegmatitas "evolucionadas". Finalmente, los diques de cuarzo-andalucita (T2) y las pegmatitas simples concordantes (T4), pueden

considerarse como segregaciones pegmatíticas anteriores o simultaneas a la cristalización del granito de Lumbrales.

Directores: Dr. Alfonso Pesquera Pérez / Universidad del País Vasco  
Dr. Francisco Velasco Roldán / Universidad del País Vasco

Tribunal: Dr. Antonio Arribas Moreno / E.T.S.M. Madrid  
Dr. Francois Fontan / Universidad de Toulouse  
Dr. Miguel Ortega Huertas / Universidad de Granada  
Dr. Agustín Martín Izard / Universidad de Oviedo  
Dr. Pedro Pablo Gil Crespo / Universidad del País Vasco

Fecha lectura: 17 Diciembre 1993

Resumen de Tesis Doctoral

**Estudio Cristalquímico de Compuestos Metalo - Orgánicos de Rutenio y Hierro**

Miren Karnele Urriaga Greaves

Euskal Herriko Unibertsitatea / Universidad del País Vasco

Facultad de Ciencias / Departamento de Mineralogía y Petrología

En el estudio cristalquímico de compuestos organometálicos de rutenio y hierro, se ha llevado a cabo, por un lado, el análisis estructural en monocristal mediante difracción de rayos-X de:

Tres compuestos organometálicos de rutenio:  $[C_{45}H_{45}NOSP_2Ru]$ ,  $[(C_{49}H_{45}NO_3P_2Ru) \cdot 1.5H_2O]$ ,  $[C_{45}H_{41}O_3F_3P_2Ru]$ , que se caracterizan por presentar un único átomo de rutenio, dos ligandos trifenilfosfina, un ligando carbonilo, uno alqueno y por último un ligando bidentado aniónico.

Dos compuestos organometálicos polinucleares de hierro de fórmulas  $[C_{16}H_{20}O_7SiFe_2]$  y  $[(C_{44}H_{32}O_3P_2Fe_4) \cdot H_2O]$ . El primero de estos, presenta dos entidades  $[Fe(CO)_3]$  enlazadas mediante un ligando alqueno y un enlace intermetálico, hierro-hierro. La característica más reseñable del segundo compuesto, es la existencia de un cluster trimetálico de hierro, de geometría próxima a la bipirámide trigonal.

Un compuesto aminado de hierro con ligandos del tipo piridínico:  $[C_{52}H_{40}N_{18}O_{10}Fe_4] (NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ . La unidad asimétrica está constituida por un apilamiento de moléculas formadas por cuatro átomos de hierro, enlazados dos a dos por medio de dos ligandos 3,5-di(2-piridino)pirazol. Estas unidades dimericas se enlazan entre sí mediante puentes oxo, para formar entidades tetraméricas.

Por otro lado, el estudio comparativo de distancias, ángulos de enlace y poliedros de coordinación de los tres tipos de compuestos anteriormente citados y de sus homólogos existentes en el Cambridge Structural Data Base System (CSD) ha puesto de manifiesto las características inherentes a los diferentes ligandos que se enlazan al átomo metálico.

Finalmente, con el objeto de estudiar las posibles transiciones de fase presentes en el compuesto de fórmula  $[C_{52}H_{40}N_{18}O_{10}Fe_4] (NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  se ha llevado a cabo el estudio de la evolución térmica del compuesto mediante a) calorimetría diferencial de barrido, b) estudio de difracción de rayos-X en muestra policristalina y c) análisis de la variación térmica de la susceptibilidad magnética molar.

Directores: Dra. M<sup>a</sup> Isabel Arriortua / Universidad del País Vasco

Dr. Xavier Solans / Universidad de Barcelona

Tribunal: Dr. Jose María Amigó Descarrega / Universidad de Valencia

Dr. Carlos Miratvilles Torras / C.S.I.C. Barcelona

Dr. Roger Olazcuaga / Universidad de Bordeaux I

Dra. M<sup>a</sup> Angeles Garralda Hualde / Universidad del País Vasco

Dra. Monserrat Monfort Perearnau / Universidad de Barcelona

Fecha lectura: 2 Julio 1993





Resumen de Tesis Doctoral

**Litogeoquímica del Cretácico Inferior en el Anticlinal de Bilbao (Cuenca Vasco Cantábrica)**

Inaki Yusta Arnal

Euskal Herriko Unibertsitatea / Universidad del País Vasco

Facultad de Ciencias / Departamento de Mineralogía y Petrología

El estudio litogeoquímico de los materiales del Cretácico inferior aflorantes en el Anticlinal de Bilbao (Cuenca Vasco Cantábrica, Norte de España) se ha realizado en cuatro sectores diferentes, de los cuales tres se sitúan geográficamente en Vizcaya (sectores de Carranza-Lanestosa, Arcentales-Trucíos y Villaro-Gorbea), ubicándose el cuarto (Aitzgorri-Zaraía) en los límites de Vizcaya y Guipúzcoa. Tres de las zonas presentan indicios mineros—de Zn, Pb, Fe principalmente— mientras que una cuarta —sector Villaro— carece de ellos. Los materiales aflorantes constituyen casi exclusivamente rocas sedimentarias terrígenas y carbonatadas que se agrupan en tres complejos mayores: "Wealdense", Urgoniano y Supraurgoniano. Los muestreos, de rocas no "mineralizadas", se centran en los materiales sedimentarios de los dos primeros complejos. Se han analizado por Fluorescencia de rayos X un conjunto de 21 elementos mayoritarios y traza en una población de 1.293 muestras.

La caracterización del quimismo se aborda desde una perspectiva litológica, estableciendo los valores medios para cada tipo de roca clasificada químicamente; en concreto: calizas, dolomías, calizas dolomíticas, calizas margosas, calizas arenosas, margas, areniscas calcáreas, lutitas, grauwacas y areniscas. En este último caso se han diferenciado asimismo cuarciarenitas, arcosas, subarcosas, litarenitas y sublitarenitas.

La comparación entre las unidades de los 4 sectores se realiza normalizando los contenidos de las medianas al valor de la mediana en la población total, siempre discretizando los tipos litológicos clasificados. Para cada tipo de roca considerado existe una gran similitud química tanto a nivel geográfico (por sectores) como en la vertical (tiempo de depósito). La mayoría de los elementos traza, en rocas "no anómalas", son aportados por la fracción filosilicatada de la muestra. Las diferencias encontradas entre unidades se relacionan generalmente con mayores proporciones en estos minerales en las rocas, o bien con la existencia de "anomalías metalogenéticas".

Se ensayan diversos parámetros químicos en la discusión de los sedimentos terrígenos: contenidos en mayoritarios, trazas, relaciones interelementos, relación  $Me^{2+}$  vs. parámetros de Niggli, Índice de alteración.... Resultado de ello se confirma: (1) la procedencia de las series centrada en bloques continentales estables, (2) el carácter intermedio de los sedimentos arcillosos —predominantemente illíticos—, (3) las condiciones de depósito—clima húmedo, probablemente tropical— y (4) la asociación de elementos traza a las facies más lutíticas. Las "black shales" analizadas no están enriquecidas en metales, distinguiéndose de otras facies de grano fino en el contenido mayor en piritita y materia orgánica. Los valores medios en Zn y Pb en "lutitas" —67 y 26 ppm y más ricas en filosilicatos— en comparación con los de Taylor y McLennan (1985) —85 y 20 ppm— indican un posible "empobrecimiento" de las facies lutíticas cretácicas.

La discusión del quimismo de las rocas con carbonatos —%calcita>10%— se ha abordado atendiendo a las relaciones 1000 Sr/Ca vs. Mg, 1000 Sr/Ca vs. Mn,  $^{56}Fe/^{44}Ca$  vs.  $^{24}Mg/^{44}Ca$ , Mn y Mn/Fe. Las composiciones actuales de los carbonatos son diagenéticas, se constata un crecimiento en el contenido en Mn (relación Mn/Fe menor) y de la relación 1000 Sr/Ca hacia medios deposicionales de mayor batimetría. Las tendencias de variación de los contenidos en

Mn y Sr/Ca son diferentes para los procesos de sideritización y dolomitización, con mayores contenidos en Mn y relaciones 1000 Sr/Ca para las rocas sideríticas y ankeríticas (asociación Fe-Mn). Los contenidos en Mn en carbonatos pelágicos –en general < 600 ppm– y la aparición esporádica de anomalías –hasta 1.700 ppm en Mn– localizadas en fracturas "mineralizadas" evidencian procesos de hidrotermalismo "focalizados", de ámbito local.

El umbral de anomalía adoptado –L2–, fundamentado en la estadística EDA, permite la tipificación de poblaciones heterogéneas mediante una nueva ecuación normalizadora desarrollada para este fin. Las anomalías en Zn y Pb (para calizas puras, valores mayores que 48 y 15 ppm, respectivamente), en la mayoría de los casos sobreimpuestas a los carbonatos (calizas y dolomías en sentido amplio) son numerosas y coinciden en buena medida con la posición de los indicios mineros –bien de tipo "Mississippi Valley" estratiformes o estratoligados o bien relacionados con fracturas alpinas–. El sector Villaro, en una primera aproximación, carece de interés prospectivo, mientras que las "Calizas de Katabera" pueden resultarlo.

Director: Dr. José Miguel Herrero Rubio / Universidad del País Vasco  
Tribunal: Dra. Purificación Fenoll Hach–Alí / Universidad de Granada  
Dr. Esteve Cardellach / Universidad Autónoma de Barcelona  
Dr. J.P. Fortune / Universidad de Toulouse  
Dr. Agustín Martín Izard / Universidad de Oviedo  
Dr. Francisco Velasco Roldán / Universidad del País Vasco  
Fecha lectura: 17 Diciembre 1993

Resumen de Tesis Doctoral

**La piedra de la Catedral de Málaga. Estado de alteración y tratamientos de conservación**

María Isabel Carretero León

Universidad de Sevilla / Departamento de Cristalografía y Mineralogía

Los objetivos de este trabajo han sido:

a) Caracterizar los tipos básicos de piedras empleadas en el exterior de la Catedral de Málaga.

b) Localizar sus canteras originales.

c) Estudiar la alteración de la piedra de la Catedral y sus causas.

d) Determinar la eficacia de tres tratamientos orgánicos de conservación aplicados a los tipos de piedra más representados en la Catedral (caliza y arenisca), sometiéndolos a ensayos de alteración acelerada que simulan las condiciones de alterabilidad del monumento. Los productos empleados han sido un consolidante (Tegovakon, silicato de etilo), un protector (Tegosivín, silicona) y un consolidante más protector (DIAL PMA SIL, resina acrilsilicónica).

e) Realizar un seguimiento en el tiempo de la eficacia de los productos aplicados en las últimas restauraciones.

Los resultados más importantes son los siguientes:

a) El estudio comparativo de las propiedades petrográficas, mineralógicas, físicas, químicas e isotópicas de las piedras del edificio y de las canteras seleccionadas, indica que la arenisca (localizada en el primer y segundo cuerpo de la Fachada Principal y Torres) procede de canteras localizadas en los alrededores del Cerro Coronado (alrededores de Málaga). La caliza (tercer y cuarto cuerpo de la Torre Norte, terraza, parte de los costados Norte y Sur) procede de las canteras de Almayate.

b) Los indicadores de alteración más importantes observados en el edificio son costras, eflorescencias, fisuras y fracturas, pérdida de material, pátinas de suciedad y plantas superiores.

c) Las causas esenciales de la degradación de la piedra de la Catedral son de tipo medioambiental, derivadas de la situación del monumento (proximidad al mar y contaminación urbana intensa) y de las condiciones climáticas en las que se encuentra el edificio. Secundariamente existen otros fenómenos como la presencia de anclajes de hierro, excrementos de palomas y acción antropogénica.

d) De los tres productos estudiados, el más eficaz para la conservación de la caliza y arenisca, en las condiciones de alterabilidad de la Catedral de Málaga, es el protector (Tegosivín), por lo que es aconsejable emplear este producto en futuras intervenciones en la Catedral.

Basándose en los resultados obtenidos en este trabajo, se recomienda:

a) Intervenir en la Torre Sur y en todas las fachadas, excepto en la principal, eliminando los productos de alteración, los anclajes de hierro y las actividades biológicas (excrementos de palomas, plantas superiores, hongos, etc.).

b) Consolidar la piedra en las zonas donde sea necesario y protegerla después con un producto similar al protector empleado en este trabajo (una silicona).

c) Eliminar el tráfico rodado alrededor de la Catedral para evitar la acción de los gases de combustión sobre la piedra y la presencia de inquemados y pátinas de suciedad.

d) Evitar la acumulación de palomas en las cornisas y lugares resguardados porque producen grandes cantidades de excrementos que dañan la piedra.

e) Hacer un seguimiento en el tiempo de la eficacia de los tratamientos ya aplicados en el

edificio mediante técnicas no destructivas, ya que aunque en principio los productos aplicados dan buena protección a la piedra, sus propiedades pueden variar con el tiempo.

Director: Dr. D. Emilio Galán Huertos / Universidad de Sevilla  
Tribunal: Dr. Modesto Montoto San Miguel / Universidad de Oviedo  
Dr. José M<sup>a</sup> Martín Pozas / Universidad de Salamanca  
Dr. Alfredo Morales Martínez / Universidad de Sevilla  
Dra. Matilde Forteza González / Universidad de Sevilla  
Dr. José M<sup>a</sup> Mesa López-Colmenar / Universidad de Sevilla  
Fecha lectura: 9 julio 1993.

Resumen de Tesis Doctoral

**Yacimientos hidrotermales de Pb-Zn-F del área de Sallent de Gállego - Panticosa, Pirineos occidentales (Huesca)**

Ignacio Subías

Universidad de Zaragoza / Departamento de Cristalografía y Mineralogía

La zona de estudio se encuentra en el sector septentrional de la provincia de Huesca, en la cabecera del río Gállego (Valle de Tena), en el Alto Aragón occidental. Desde un punto de vista geológico la mencionada área está constituida por materiales que pertenecen a la denominada Zona Axial Pirenaica. Estos materiales, de edades comprendidas entre el Silúrico y el Pérmico, constituyen una secuencia sedimentaria en donde, en general, los tramos detríticos alternan con los carbonatados.

Todo el conjunto litológico está afectado por tres episodios de deformación hercínica y un metamorfismo de grado muy bajo. Posteriormente se produjo la intrusión del granito tardi-cinematismo de Caoterets-Panticosa que provocó en las rocas sedimentarias la aparición de una aureola de metamorfismo de contacto superimpuesta y discordante con la estructura del metamorfismo regional. Además, se reconocen dos episodios volcánicos asociados a la apertura de las cuencas molásicas pérmicas.

Al S del área de estudio afloran los terrenos del ciclo alpino que presentan una laguna estratigráfica desde el Triásico hasta el Cretácico inferior, ambos inclusive.

Todos los materiales citados, tanto hercínicos como alpinos, pertenecen al Manto de Gavarnie, cuyo sustrato autóctono aflora en la ventana tectónica del mismo nombre. El movimiento hacia el S de la unidad de Gavarnie durante la Orogenia alpina está acompañado de una importante deformación bien patente en los terrenos post-hercínicos y más difícilmente identificable en los hercínicos.

En esta zona es posible diferenciar dos tipos de mineralizaciones que difieren en su situación geológica, características mineralógicas y distribución regional:

1. filones de metales de base y fluorita de dirección E-W encajados en secuencias carbonatadas de edad devónica. Estos yacimientos se encuentran situados en los alrededores del granito de Panticosa y reemplazan o cortan a diques pérmicos de composición diabásica. En función de su contenido en fluorita es posible subdividir este grupo en:

(1a) mineralizaciones de Pb-Ag-Zn (mina de Yeneferito)

(1b) mineralizaciones de F-Zn-Pb: depósitos de fluorita (mina de Lanuza) y depósitos polimetálicos con abundante fluorita (indicios de Tebarray)

2. depósitos de fluorita dispersos en calizas carboníferas altamente silicificadas que presentan morfologías diversas: bolsadas, bandeados, nódulos y filones (minas del Portalet)

Las inclusiones fluidas y los elementos de las tierras raras confirman que la formación de estos depósitos estuvo relacionada con la actividad de sistemas hidrotermales, quizá de origen superficial, e indican que las mineralizaciones estudiadas se emplazaron durante dos etapas diferentes de circulación de fluidos. Las soluciones mineralizadoras difieren tanto en edad como en composición.

Los yacimientos del tipo 1 muestran una elevada concentración de tierras raras ligeras, precipitaron a partir de fluidos de salinidad media-alta con una relación Ca/Na elevada que pueden definirse como "basement brines", mientras que los depósitos de fluorita del tipo 2 caracterizados por una relación LREE/HREE baja, pueden ser interpretados como producto de la remobilización de los anteriores por soluciones de baja salinidad ("convective formation

waters").

Teniendo en cuenta el contexto geológico y la composición isotópica de los sulfuros, se puede afirmar que el azufre de éstos procede de dos fuentes distintas: 1) azufre derivado de una fuente magmática o del lixiviado de sulfuros de origen magmático, y 2) azufre procedente de la serie paleozoica.

Las composiciones isotópicas de los carbonatos de las mineralizaciones del Valle de Tena analizados son compatibles con los valores típicos de los carbonatos marinos del zócalo hercínico pirenaico. A pesar de que la composición isotópica del agua en equilibrio con estas calcitas podría corresponder, a altas temperaturas, con valores magmáticos, el estudio combinado de los isótopos de O y C es más acorde con un origen meteórico de la misma. Por otra parte, existe una correlación positiva entre los valores de C y O de los carbonatos asociados a los yacimientos de tipo 1, que puede ser interpretada como resultado de procesos de interacción fluido/roca. Respecto a los carbonatos presentes en las mineralizaciones de tipo 2, la ausencia de la citada correlación, así como el enriquecimiento en  $^{18}\text{O}$ , induce a pensar que el fluido mineralizador alcanzó el equilibrio con las rocas sedimentarias regionales; las anomalías negativas en Eu junto con la presencia de Y en estos minerales confirma la hipótesis enunciada.

En conclusión, de las consideraciones expuestas se puede deducir que las mineralizaciones estudiadas se originaron en dos etapas diferentes de circulación de fluidos: la primera, relacionada con "basement brines", causó la precipitación de los yacimientos de tipo 1, mientras que la segunda, posterior en el tiempo y caracterizada por la presencia de aguas formacionales, removilizó los yacimientos formados anteriormente y dio lugar a los del tipo 2.

Directora: Dra. Constanza Fernández-Nieto / Universidad de Zaragoza  
 Tribunal: Dra. Purificación Fenoll Hach-Alí / Universidad de Granada  
 Dr. Luciano Brigo / Universidad de Milán  
 Dr. Francisco Velasco Roldán / Universidad País Vasco  
 Dr. José Manuel González / Universidad de Zaragoza  
 Dr. José Torres Ruiz / Universidad de Granada  
 Fecha de lectura: 14 octubre 1993

**NEW MINERALS RECENTLY APPROVED BY THE  
COMMISSION ON NEW MINERALS AND MINERALS NAMES  
INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION**

The information given here is provided by the Commission on New Minerals and Mineral Names, I.M.A. for comparative purposes and as a service to mineralogists working on new species.

Each mineral is described in the following format:

IMA No. (any relationship to other minerals)  
Chemical Formula  
Crystal system, space group  
unit cell parameters  
Color; luster; diaphaneity.  
Optical properties.  
Strongest lines in the X-ray powder diffraction pattern.

The names of these approved species are considered confidential information until the authors have published their descriptions or released information themselves.

**NO OTHER INFORMATION WILL BE RELEASED BY THE COMMISSION.**

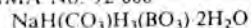
J. A. Mandarino, Chairman  
Commission on New Minerals and Mineral Names  
International Mineralogical Association

**1992 PROPOSALS**

- IMA No. 92-001  
FeZr(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O  
Monoclinic: P2<sub>1</sub>/c  
a 9.12 b 5.42 c 19.17 Å β 94.8°  
Pale yellowish white; vitreous to dull; transparent.  
Biaxial (+), α 1.644, β 1.652, γ 1.652, 2V(meas.) 0°,  
2V(calc.) 0°.  
9.58 (75), 4.572 (65), 4.382 (80), 4.092 (60), 3.160  
(100), 2.640 (70).
- IMA No. 92-002  
Bi<sub>2</sub>O(OH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Monoclinic: P2<sub>1</sub>/c  
a 7.700 b 13.839 c 5.686 Å β 109.11°  
Colourless; adamantine; transparent.  
Biaxial, indices of refraction calculated from  
reflectance data at 589nm: R<sub>1</sub> 1.91, R<sub>2</sub> 1.99,  
3.644 (60), 3.466 (60), 3.206 (100), 2.924 (70),  
2.782 (50), 1.984 (90).
- IMA No. 92-003 The selenium analogue of  
stibnite.  
Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>  
Orthorhombic: Pbnm  
a 11.593 b 11.747 c 3.984 Å
- Black; metallic; opaque.  
In reflected light: white, distinct anisotropism,  
distinct birefractance, pleochroic white to greyish  
white. R<sub>max</sub> & R<sub>min</sub>: (42.62, 40.55 %)470nm,  
(41.95, 39.02 %)546nm, (41.23, 39.42 %)589nm,  
(44.39, 41.56 %)650nm.  
3.70 (70), 3.17 (50), 2.870 (100), 2.625 (60), 1.930  
(30), 1.764 (35).
- IMA No. 92-005  
Mg[UO<sub>2</sub>(AsO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>]<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O x about 3/5  
Monoclinic: C2/m  
a 18.194 b 7.071 c 6.670 Å β 99.70°  
Bright yellow to straw yellow; vitreous; transparent.  
Biaxial (-), α 1.610, β 1.730, γ 1.740, 2V(meas.) 34°,  
2V(calc.) 30°.  
9.02 (100), 4.90 (40), 4.48 (80), 4.00 (40), 3.53 (40),  
3.28 (50), 3.01 (60), 2.849 (60).
- IMA No. 92-006 The nickel-analogue of hydro-  
magnesite.  
Ni<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>·4-5H<sub>2</sub>O  
Monoclinic: P2<sub>1</sub>/c  
a 10.06 b 8.75 c 8.32 Å β 114.3°  
Bluish-green; silky; transparent.  
Biaxial (sign unknown), α 1.630, γ 1.640, 2V  
unknown.

6.30 (5), 5.75 (10), 4.36 (4), 4.14 (3), 2.871 (4b),  
2.458 (2b), 2.120 (3).

IMA No. 92-008



Monoclinic: C2

a 16.119 b 6.928 c 6.730 Å  $\beta$  100.46°

Colourless; vitreous; transparent.

Biaxial (-),  $\alpha$  1.351 (calc.),  $\beta$  1.459,  $\gamma$  1.486,  
2V(meas.) 50°

6.36 (25), 4.203 (6), 3.464 (100), 3.173 (59), 2.608  
(5), 1.731 (19).

IMA No. 92-010 A triclinic polymorph of  
92-011.



Triclinic: P1

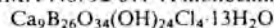
a 12.759 b 13.060 c 9.733 Å  $\alpha$  102.14°  $\beta$  102.03°  $\gamma$   
85.68°

Colourless to very pale yellow; vitreous; translucent  
to transparent.

Biaxial (+),  $\alpha$  1.537,  $\beta$  1.548,  $\gamma$  1.570, 2V(meas.)  
77°, 2V(calc.) 71°

9.21 (70), 7.69 (100), 5.74 (60), 4.63 (40), 3.845 (35),  
2.199 (30b).

IMA No. 92-011 A monoclinic polymorph of 92-010.



Monoclinic: P2<sub>1</sub>

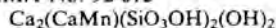
a 19.88 b 9.715 c 17.551 Å  $\beta$  114.85°

Colourless to very pale yellow; vitreous; translucent  
to transparent.

Biaxial (+),  $\alpha$  1.542,  $\beta$  1.545,  $\gamma$  1.565, 2V(meas.)  
47°, 2V(calc.) 43°

9.03 (60), 8.56 (100), 6.62 (70), 6.14 (30b), 5.12 (30),  
4.09 (30), 3.768 (30), 3.493 (30).

IMA No. 92-012



Orthorhombic: Pbc<sub>a</sub>

a 9.398 b 9.139 c 10.535 Å

Colourless; vitreous; transparent.

Biaxial (+),  $\alpha$  1.634,  $\beta$  1.640,  $\gamma$  1.656, 2V(meas.)  
65°, 2V(calc.) 63°

4.18 (45), 3.231 (100), 2.846 (42), 2.789 (35), 2.391  
(42), 2.042 (28).

IMA No. 92-013 The phosphate analogue of  
preisingerite and schumacherite.



Triclinic: P

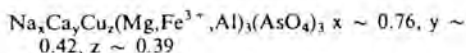
a 9.798 b 7.250 c 6.866 Å  $\alpha$  88.28°  $\beta$  115.27°  $\gamma$   
110.70°

White to pale pink, sometimes brown; vitreous;  
transparent to translucent.

Mean index of refraction estimated from reflectance  
data: 2.01 at 589nm.

4.437 (46), 3.247 (87), 3.188 (100), 3.135 (95), 3.026  
(75), 2.953 (47), 2.165 (41).

IMA No. 92-014



Monoclinic: C2/c

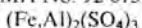
a 11.882 b 12.760 c 6.647 Å  $\beta$  112.81°

Light blue; vitreous; translucent.

Biaxial (+),  $\alpha$  1.714,  $\beta$  1.744,  $\gamma$  1.783, 2V(meas.)  
60°, 2V(calc.) 84°

4.35 (40), 4.06 (50), 3.56 (40), 3053 (40), 3.495 (60),  
3.066 (40), 2.744 (140),  
2.605 (40).

IMA No. 92-015 The ferric analogue of millosevichite



Hexagonal: R3

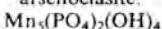
a 8.14 c 21.99 Å

White to light brown; dull; transparent.

Uniaxial (sign unknown), n is between 1.555 and  
1.625.

5.99 (28), 4.35 (23), 3.56 (100), 2.97 (20), 2.72 (20),  
2.64 (11).

IMA No. 92-016 The phosphate analogue of  
arsenoclasite.



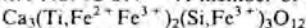
Orthorhombic: P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>

a 9.097 b 5.693 c 18.00 Å Pale yellow, yellow, pale  
burnt orange; adamantine; transparent.

Biaxial (sign unknown),  $\alpha$  1.74,  $\gamma$  1.76, 2V  
unknown.

2.900 (100), 2.853 (70), 2.802 (50), 2.702 (80), 2.022  
(15), 1.608 (15).

IMA No. 92-017 A member of the garnet group.



Cubic: Ia3d

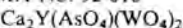
a 12.162 Å

Black; adamantine; opaque.

Isotropic,  $\omega$  1.955.

3.039 (72), 2.720 (100), 2.483 (51), 2.385 (21), 1.973  
(24), 1.687 (26), 1.626 (56).

IMA No. 92-018



Tetragonal: I4<sub>1</sub>/a

a 5.135 c 33.882 Å

Creamy yellow; vitreous to adamantine; translu-  
cent.

Uniaxial (+),  $\omega$  1.874,  $\epsilon$  1.918.

4.674 (18), 3.059 (100), 2.571 (19), 1.901 (32), 1.818  
(16), 1.674 (17), 1.562 (32).

IMA No. 92-019



Monoclinic: P2<sub>1</sub>

a 8.392 b 6.181 c 9.558 Å  $\beta$  98.48°

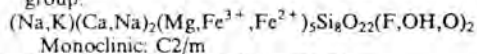
Colourless to greyish-white; vitreous to waxy;  
transparent.

Biaxial (+),  $n_{\min} \sim 1.75$ ,  $n_{\max} \sim 1.95$ , 2V(meas.)  
 $\sim 90^\circ$ .

9.434 (100), 4.941 (11), 4.724 (11), 4.546 (5), 4.028  
(13), 3.371 (10).



IMA No. 92-020 A member of the amphibole group.



Monoclinic: C2/m

a 9.762 b 17.888 c 5.122 Å β 102.25°

Blue green and green; vitreous; transparent.

Biaxial (-), α 1.618, β 1.624, γ 1.627, 2V(meas.) 71°, 2V(calc.) 70°.

9.9 (70), 3.69 (60), 3.34 (100), 3.18 (60), 3.13 (90), 2.82 (70), 1.98 (90), 1.439 (60).

IMA No. 92-024



Tetragonal: P4/ncc

a 8.511 c 5.823 Å

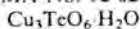
Black; metallic; opaque.

In reflected light: grey, weak anisotropism, weak but distinct bireflectance, pleochroic grey with a faint bluish tint and brownish grey.

$R_{\text{max}}$  &  $R_{\text{min}}$ : (21.1, 19.0 %)482nm, (20.2, 18.0 %)545nm, (19.7, 17.6 %)589nm, (19.5, 17.3 %)659nm.

4.26 (17), 3.191 (100), 2.913 (16), 2.695 (18), 1.947 (18).

IMA No. 92-025



Cubic: P-lattice, space group unknown

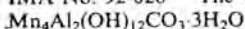
a 9.555 Å

Emerald green; adamantine; transparent to translucent.

Isotropic, ω 2.01 calculated from reflectance values at 589nm.

4.26 (40), 2.763 (100), 2.384 (70), 1.873 (40), 1.689 (80), 1.440 (60).

IMA No. 92-026 The -2H polytype of 92-027.



Hexagonal: P6<sub>3</sub>22

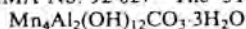
a 10.985 c 15.10 Å

Orange-brown, pale brown, pale blue, colourless; vitreous; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.587, ε 1.547.

7.53 (100), 3.768 (60), 2.578 (50), 2.221 (40), 1.856 (40), 1.552 (40).

IMA No. 92-027 The -3T polytype of 92-026.



Hexagonal (trigonal): P3<sub>1</sub>12 or P3<sub>2</sub>12

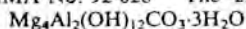
a 10.985 c 22.63 Å

Orange-brown, pale brown; vitreous; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.587, ε could not be measured.

7.55 (100), 3.770 (90), 2.670 (70), 2.346 (70), 1.973 (60), 1.586 (30), 1.662 (30).

IMA No. 92-028 The -2H polytype of 92-029.



Hexagonal: P6<sub>3</sub>22

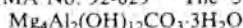
a 10.571 c 15.139 Å

Orange-brown, pale brown; vitreous; transparent.

Uniaxial (+), ω 1.533, ε 1.533.

7.63 (100), 3.785 (100), 2.603 (15), 2.496 (15), 2.341 (15), 2.166 (15), 1.991 (15), 1.825 (20), 1.495 (15).

IMA No. 92-029 The -3T polytype of 92-028.



Hexagonal (trigonal): P3<sub>1</sub>12 or P3<sub>2</sub>12

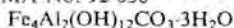
a 10.558 c 22.71 Å

Yellow to pale yellow; vitreous; transparent.

Uniaxial (+ or -), ω 1.533, ε 1.533.

7.57 (100), 3.778 (90), 2.570 (40), 2.281 (40), 1.932 (40), 1.524 (20), 1.493 (20).

IMA No. 92-030



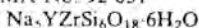
Hexagonal (trigonal): P3<sub>1</sub>12 or P3<sub>2</sub>12

a 10.805 c 22.48 Å Green-brown with black coating; vitreous; transparent.

Uniaxial (-), ω 1.599, ε 1.570.

7.49 (100), 3.746 (50), 2.625 (40), 2.314 (50), 1.948 (40), 1.558 (15), 1.526 (20).

IMA No. 92-031



Hexagonal (trigonal): R32

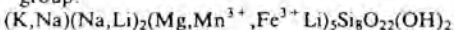
a 10.825 c 15.809 Å

Light green to yellow green; vitreous; transparent to translucent.

Uniaxial (-), ω 1.585, ε 1.578.

6.03 (32), 5.40 (63), 3.236 (84), 3.127 (88), 3.030 (100), 1.805 (21).

IMA No. 92-032 A member of the amphibole group.



Monoclinic: P2<sub>1</sub>/m

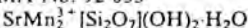
a 9.94 b 17.80 c 5.302 Å β 105.5°

Dark red to brownish lilac; vitreous; transparent.

Biaxial (-), α 1.654, β 1.675 (calculated), γ 1.696, 2V(meas.) 88-92°.

8.890 (M), 8.427 (M), 5.077 (M), 4.442 (M), 3.357 (M), 3.257 (S), 3.132 (S), 2.812 (S), 2.553 (S) plus seven other lines of intensity (M).

IMA No. 92-033



Orthorhombic: Cmc2

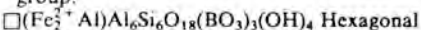
a 6.245 b 9.031 c 13.404 Å

Orange-brown; vitreous; translucent.

Biaxial (+), n's > 1.82, 2V(meas.) 63°.

4.804 (86), 3.373 (66), 2.833 (100), 2.807 (82), 2.695 (98), 2.401 (68).

IMA No. 92-034 A member of the tourmaline group.



Hexagonal (trigonal): R3m

a 15.967 c 7.126 Å

Bluish black; vitreous; transparent.

- Uniaxial (-),  $\omega$  1.664,  $\epsilon$  1.642.  
6.338 (84), 4.212 (48), 3.989 (38), 3.452 (91), 2.944 (71), 2.573 (100).
- IMA No. 92-035** The magnesium-analogue of staurolite.  
(Mg,Li,Fe, $\square$ )<sub>4</sub>Al<sub>18</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>44</sub>(OH)<sub>4</sub>  
Monoclinic: C2/m  
a 7.872 b 16.55 c 5.634 Å  $\beta$  90.00°  
Colourless in thin section; vitreous to resinous; transparent.  
Biaxial (sign unknown), mean n 1.709, 2V unknown.  
4.139 (24), 2.678 (38), 2.390 (50), 2.370 (33), 2.356 (24), 1.968 (100).
- IMA No. 92-036** The zinc-analogue of staurolite.  
(Zn,Li,Fe,Mg, $\square$ )<sub>4</sub>Al<sub>18</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>44</sub>(OH)<sub>4</sub>  
Monoclinic: C2/m  
a 7.853 b 16.54 c 5.639 Å  $\beta$  90.00°  
Colourless in thin section; vitreous to resinous; transparent.  
Biaxial (sign unknown),  $\alpha \sim 1.722$ ,  $\beta$  unknown,  $\gamma$  1.734, 2V unknown.  
3.001 (61), 2.678 (70), 2.390 (87), 2.363 (46), 2.349 (45), 1.968 (61), 1.964 (48), 1.391 (100).
- IMA No. 92-037** The tetragonal, lead-analogue of lavendulan.  
NaPbCu<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl·5H<sub>2</sub>O  
Tetragonal: P4<sub>1</sub>22 or P4<sub>3</sub>22  
a 10.066 c 39.39 Å  
Intense blue; vitreous; translucent.  
Uniaxial (-),  $\omega$  1.770,  $\epsilon$  1.710.  
9.83 (100), 4.925 (60), 4.482 (50), 3.132 (90), 2.772 (40), 2.515 (50), 1.778 (40).
- IMA No. 92-038**  
Cu<sub>20</sub>(Fe,Cu,Zn)<sub>6</sub>Mo<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>32</sub>  
Cubic: space group unknown  
a 10.64 Å  
Megascopic colour unknown; metallic; opaque.  
In reflected light: pale yellow to greyish yellow, no anisotropism, no bireflectance, nonpleochroic. R: (23.7 %)470nm, (25.5 %)546nm, (25.7 %)589nm, (25.6 %)650nm.  
3.07 (10), 2.66 (2), 1.884 (8), 1.603 (4), 1.536 (½), 1.331 (1), 1.220 (2), 1.190 (1).
- IMA No. 92-039**  
Cu<sub>20</sub>(Fe,Zn,Cu)<sub>6</sub>W<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>S<sub>32</sub>  
Cubic: space group unknown  
a 10.675 Å  
Megascopic colour unknown; metallic; opaque.  
In reflected light: pale yellowish pink, no anisotropism, no bireflectance, nonpleochroic.  
R: (23.2 %)470nm, (23.7 %)546nm, (24.0 %)589nm, (23.8 %)650nm.  
4.36 (1), 3.38 (1), 3.08 (10), 2.67 (2), 1.887 (7), 1.612 (5), 1.543 (1), 1.333 (1), 1.225 (½), 1.192 (½).
- IMA No. 92-040**  
Na<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>18</sub>·5H<sub>2</sub>O  
Orthorhombic: F2dd  
a 10.211 b 39.88 c 10.304 Å  
Colourless to light mauve; vitreous; transparent.  
Biaxial (+),  $\alpha$  1.520,  $\beta$  1.521,  $\gamma$  1.524, 2V(meas.) 61°, 2V(calc.) 60°.  
6.346 (10), 4.959 (3), 3.240 (6), 3.167 (4), 3.140 (4), 2.821 (3).
- IMA No. 92-041** The thallium-analogue of jarosite  
(Tl,K)Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> Hexagonal (trigonal): Rm  
a 7.3301 c 17.6631 Å  
Gold yellow; adamantine; transparent.  
Uniaxial (-),  $\omega$  1.822,  $\epsilon$  1.768.  
5.974 (87), 3.666 (34), 3.112 (100), 2.9877 (22), 2.5773 (21), 1.9912 (29), 1.8329 (23).
- IMA No. 92-043**  
Ca(UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O  
Orthorhombic: P-lattice, space group unknown  
a 8.73 b 17.09 c 15.72 Å  
Sulphur yellow; vitreous; translucent.  
Biaxial (-),  $\alpha$  1.617 (calculated),  $\beta$  1.710,  $\gamma$  1.758, 2V(meas.) 68°.  
7.90 (100), 4.17 (30), 3.98 (40), 3.49 (80), 3.38 (70), 2.844 (30b).
- IMA No. 92-045** The phosphate-analogue of segnitite.  
PbFe<sub>3</sub><sup>1+</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH,H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>  
Hexagonal (trigonal): Rm  
a 7.325 c 16.900 Å  
Cream to brownish yellow to yellowish green; adamantine; translucent.  
Uniaxial (-),  $\omega$  1.955,  $\epsilon$  1.935.  
5.96 (90), 3.67 (60), 3.07 (100), 2.538 (50), 2.257 (50), 1.979 (50).
- IMA No. 92-046**  
AlF<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O  
Tetragonal: P4/η  
a 7.715 c 3.648 Å  
Colourless; vitreous; transparent.  
Uniaxial (-),  $\omega$  1.427,  $\epsilon$  1.403.  
5.47 (100), 2.439 (72), 2.027 (70), 1.775 (78), 1.725 (85), 1.306 (70).
- IMA No. 92-048**  
Na<sub>4</sub>REE<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>5</sub> with Ce the dominant REE  
Monoclinic: P2<sub>1</sub>  
a 20.84 b 6.374 c 10.578 Å  $\beta$  120.45°  
Grey with slight pinkish tint; vitreous; translucent.  
Biaxial (+ or -),  $\alpha$  1.623,  $\beta$  1.636,  $\gamma$  1.649, 2V(meas.) 90°, 2V(calc.) 89°.  
9.13 (3), 5.22 (5), 4.13 (3), 3.70 (4), 2.607 (10), 2.148 (3), 1.921 (3).
- IMA No. 92-050** The magnesium-analogue of dumortierite.



Orthorhombic: Pmcn

a 12.02 b 20.22 c 4.732 Å

Pink to red; vitreous; transparent.

Biaxial (-),  $\alpha$  1.678,  $\beta$  1.700,  $\gamma$  1.701, 2V(meas.) 38°, 2V(calc.) 24°.

6.01 (59), 5.88 (100), 3.489 (60), 3.255 (82), 3.074 (53), 2.927 (74), 2.131 (50), 2.090 (48).

**NOTE:**

The following three minerals from previous years also have been approved.

IMA No. 90-006



$$2.0 \leq z \leq 3.5$$

Tetragonal: probably P4/m

a 10.66 c 6.04 Å

Brownish yellow; dull; translucent.

Optical properties unknown.

4.86 (37), 3.38 (46), 2.55 (100), 2.28 (23), 1.66 (21), 1.51 (24), 1.46 (18).

IMA No. 90-046 The uranium-analogue of polycrase-(Y). (U,Y)(Ti,Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

Orthorhombic: Pbcn

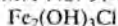
a 14.48 b 5.559 c 5.223 Å

Brown-red; adamantine; opaque.

In reflected light: pale grey with bluish tones; no anisotropism, bireflectance, or pleochroism. R: (23.6 %)470nm, (21.5 %)546nm, (22.3 %)589nm, (25.1 %)650nm.

3.73 (W), 3.21 (W), 2.99 (S), 2.78 (W), 1.90 (MS), 1.86 (W), 1.77 (MW), 1.48 (M).

IMA No. 91-036



Orthorhombic: Pnam

a 6.31 b 9.20 c 7.10 Å

Megascopic colour unknown; lustre probably dull; transparent.

Index of refraction: 1.6 to 1.7.

Electron diffraction pattern: 5.68, 5.07, 2.93, 2.37, 2.14, 1.65.



## **Instrucciones a los Autores para la presentación de manuscritos**

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía publica trabajos originales, revisión de artículos y notas cortas relacionadas con mineralogía, petrología, geoquímica, cristalografía, yacimientos minerales y mineralogía aplicada.

Los manuscritos deberán estar escritos en español o en inglés.

De cada manuscrito (texto y figuras) se enviarán **Tres Copias** a la Dirección del Comité de Redacción. Dos copias serán revisadas por especialistas elegidos por el Comité Editorial, y sólo se publicaran los manuscritos que hayan sido informados favorablemente.

**Cada manuscrito deberá estar preparado según las siguientes normas. Si no se cumplen le será devuelto a los autores.**

### **I- Trabajos originales y revisión de artículos**

- 1./ Planificación
- 2./ Título
- 3./ Título abreviado
- 4./ Nombre(s) de autor(es) y nombre(s) y dirección(es) de la(s) institución(es)
- 5./ Resumen - Abstract
- 6./ Palabras Clave - Key Words
- 7./ Texto
- 8./ Referencias
- 9./ Tablas
- 10./ Figuras
- 11./ Leyenda de Tablas y Leyenda de Figuras

Si el manuscrito no está escrito en español, el título y las leyendas de tablas y figuras deberán estar también traducidas al español.

#### **1./ Planificación**

El plan indica el orden de los diferentes apartados del manuscrito. No será publicado.

#### **2./ Título**

Deberá ser conciso, preciso y con palabras que reflejen el contenido del trabajo.

#### **3./ Título abreviado**

No contendrá más de 60 caracteres, con objeto de poderlo imprimir en la parte superior de cada página impar del Boletín.

#### **4./ Nombre(s) de autor(es)**

Deberá incluirse el primer nombre completo y la inicial del segundo (si es compuesto) y los apellidos de cada autor, así como la dirección(es) completa(s) del Centro de trabajo de cada uno. Cualquier correspondencia se dirigirá al primer autor si no existen indicaciones en contra.

#### **5./ Resumen - Abstract**

Ambos deberán presentar los resultados principales del trabajo, con datos cuantitativos. Extensión máxima de 150-200 palabras.

## 6./ Palabras clave – Key Words

A continuación del Resumen y del Abstract se añadirán ocho palabras, como máximo, que caractericen el contenido, las técnicas y los resultados. Siempre que sea posible se elegirán de las contenidas en el Index publicado en cooperación con las Sociedades Mineralógicas Europeas o en el "Multilingual Thesaurus of Geosciences", Ed. Pergamon.

## 7./ Texto

- Deberá ser claro y conciso, con una extensión total que no exceda de las 15 páginas mecanografiadas a doble espacio en tamaño DIN A4, incluyendo referencias, tablas y figuras.
- Las referencias en el texto deberán aparecer como sigue:

(Arribas, 1978; Fontboté & Amstutz, 1981)

o

según Arribas (1978) y Fontboté & Amstutz (1981)

o, si son más de dos autores:

(Velasco et al., 1988)

Si en la lista de referencias hay varias para un mismo autor con el mismo año de publicación, deberán distinguirse entre sí añadiéndole una letra tal como se indica:

(Puga 1987a; Brindley & Robinson, 1947a y b)

Los nombres de los autores de las referencias se escriban siempre con minúsculas.

- Las figuras (independientemente de que sean gráficos o fotos) y las tablas se numerarán separadamente, usando números arábigos, así:

(Fig. 3) (Tabla 2)

- Para obtener palabras impresas :

. en *itálica*, deberán ir así: *itálica*

. en **negrita**, deberán ir así: **negrita**.

- Para facilitar los trabajos de impresión se aconseja que los autores envíen una copia del texto (una vez aprobado por el Comité de Redacción) registrada en disquete, en lenguaje Wordperfect o Word para compatibles PC.

## 8./ Referencias

Las referencias deberán presentarse en un listado final ordenado alfabéticamente tal como sigue:

### Referencias

Bliss, N.W. & MacLean, W.H. (1975): The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 973-990.

Frenzel, G., Ottemann, J., Kurtze, W. (1973): Über Cu-haltigen Bleiglanz und Pb-haltigen Covellin von Boarezzo (Varese) und ihre Sulfidparagenese. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **53**, 217-229.

Guinier, A. (1956): Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod ed., Paris, 736 p.

McLaren, A.C. (1974): Transmission electron microscopy of the feldspars. in "The Feldspars", W.S. MacKenzie and J. Zussman, eds. Manchester University Press, 379-423.

- Spry, P.G. (1978): The geochemistry of garnet-rich lithologies associated with the Broken Hill Orebody, N.S.W., Australia. M.S. Thesis, Univ. Adelaide, Adelaide, Australia.
- \_\_\_\_\_ & Scott, S.D. (1986a): The stability of zincian spinels in sulfide systems and their potencial as exploration guides for metamorphosed massive sulfide deposits. *Econ. Geol.* **81**, 1446-1463.
- \_\_\_\_\_ & \_\_\_\_\_ (1986b): Zincian spinel and staurolite as guides to ore in the Appalachians and Scandinavian Caledonides. *Can. Mineral.* **24**, 147-163

### 9./Tablas

Todas las tablas se reproducirán reduciendo un 50% y por tanto deberán estar escritas con especial cuidado y nitidez.

Se sugiere un espaciado de uno y medio y un número limitado de líneas horizontales o verticales. Si hay demasiados espacios desaprovechados se devolverán a los autores para su reimpresión.

La anchura de las tablas será de 13,5 cm (para reducir a una columna) o de 28 cm (para reducir a dos columnas).

### 10./ Figuras

- El tamaño máximo de los originales será de 21 x 29,7 cm. En ellos deberá figurar, escrito a lápiz en la parte posterior, el nombre del autor y el número de orden.

- Dibujos y gráficos: han de ser originales, preferiblemente delineados sobre papel blanco o vegetal, con grosor de líneas y tamaño de letras adecuados para ser legibles una vez reducidos; así, en una figura de 13,5 cm de ancho (para reducir a una columna) las letras deberán ser de 5 mm.

- Fotografías: **4 máximo**. Deberán tener un buen contraste y la escala irá incluida en cada una de ellas. Si las fotos están agrupadas en una lámina, se enviarán también un duplicado de las fotos separadas.

### 11./ Leyendas

Todas las figuras y tablas llevarán una leyenda suficientemente explicativa. Dichas leyendas se escribirán en una hoja aparte.

## II - Notas cortas

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía podrá publicar también los resultados más importantes de un trabajo en forma condensada; la totalidad de los resultados podrán ser presentados posteriormente en un trabajo más extenso.

Dichas notas deberán presentarse como los artículos pero serán más cortas: con un pequeño abstract, un texto de 1000 a 1500 palabras y no más de dos tablas o figuras.

La decisión para su publicación la dará la dirección del Boletín o un miembro de la Comisión Editorial.

-----

Los manuscritos originales y las ilustraciones se destruirán dos meses después de su publicación.