

Boletín de

la Sociedad Española de

Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



Volumen 19, 1996

(Enero-Junio)

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía con la colaboración de
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 (1996)

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 19

Periodicidad semestral

ISSN 0210-6558

**Volumen 19, 1996
(Enero-Junio)**

**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**

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA
Volumen 19 (1996)

CONTENIDO (Julio-Diciembre)

	Pag
F. GARCIA TOMAS, J. BASTIDA, J. DE LA TORRE, V. ESTEVE, M.T. LORES y F.J. SERRANO: Plasticidad y características composicionales de arcillas industriales de la zona minera de Teruel (España)	101
J. BESTEIRO, J. BASTIDA, J.M. AMIGO, M.T. LORES, A. LOPEZ BUENDIA y F.J. SERRANO: Sobre análisis microestructural por DRX y condiciones de formación de mullitas naturales de la cuenca de Oliete (Teruel)	119
V.M. HERREROS VILLANUEVA: Geoquímica del conjunto plutónico tardihercínico del sector oriental de Gredos (Sistema Central Español)	131
J.C. FERNANDEZ CALIANI, E. GALAN HUERTOS y M.J. HERNANDEZ ARNEDO: Mineralogía y consideraciones sobre el origen de la wollastonita de Mérida (Badajoz)	147
A. LA IGLESIA, R. MARFIL, S. FERNANDEZ SANTIN y G. CHONG-DIAZ: Caracterización de las zeolitas y minerales de la arcilla en los "Caliches" de los depósitos de nitratos y yodatos de la región de Antofagasta (Norte de Chile)	161
J.A. MANDARINO and J.D. GRICE: New minerals recently approved by the Commission on New Minerals and Mineral Names, International Mineralogical Association	175
E.H. NICKEL : Mineral names applied to synthetic substances	183
<i>Comunicaciones cortas</i>	
In Memoriam	185
Cartas a la Editorial	187
Instrucciones a los Autores	191
Ficha de Inscripción a la SEM	195
Indice del volumen 19	I

Parte de los trabajos que se publican en éste volumen han sido presentados en la XV 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.

Índice

Comunicaciones

Mirador de Lindaraja: Islamic ornamental patterns based on quasi-periodic octagonal lattices in Alhambra, Granada, and Alcazar, Sevilla, Spain / Makovicky, E. / Fenoll Hach-Alí, F.	1-26
Analcimas en lavas alcalinas del Sinclinal de Almadén. ¿Origen primario o secundario? Implicaciones petrogenéticas / Morata, D. / Higueras, P.	27-37
Estudio mineralógico y contenido de T.T.L., en allanitas y epidotas de la mina Nueva Vizcaya, Burguillos del Cerro (Badajoz) / Álvarez, M.A. / Domínguez-Bella, S.	39-52
Características químicas y propiedades de superficie en secuencias-tipo de materiales esmectíticos en el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Madrid) / Ramírez Martín, S. / Garraón Lafuente, A. / Cuevas Rodríguez, J. / Martín Rubí, J.A. / Casas Ruíz, J. / Álvarez Berenguer, A. / Leguey Jiménez, S.	53-70
Estudio geoquímico de litofacies con arcillas magnésicas en depósitos lacustres-palustres de la Cuenca de Madrid / Pozo, M. / Moreno, A. / Casas, J. / Martín Rubí, J.A.	71-83
Estudio mineralógico, textural y químico de restos de cerámica Halaf en el valle del río Balih (Norte de Siria) / Pozo, M. / Moreno, A. / Martín Rubí, J.A. / Medina, J.A.	85-99

Mirador de Lindaraja: Islamic ornamental patterns based on quasi-periodic octagonal lattices in Alhambra, Granada, and Alcazar, Sevilla, Spain.

El Mirador de Lindaraja: dibujos islámicos ornamentales de La Alhambra de Granada y del Alcázar de Sevilla (España), basados en redes octogonales cuasi-periódicas.

Emil MAKOVICKY (*) and Purificación FENOLL HACH-ALÍ

Departamento de Mineralogía y Petrología Universidad de Granada

(*) on sabbatical leave from Dept. of Mineralogy, Geological Institute, University of Copenhagen

Abstract: Islamic ornamental artists broke the limitations imposed by 17 plane groups of symmetry by inventing quasi-periodic pentagonal patterns in 12th-century Iran and quasi-periodic octagonal patterns in southern Spain, A.D. 1330-1370.

Islamic octagonal patterns are based on quasi-periodic sequences of stripes with widths equal to 1 and $\sqrt{2}$; the stripes of unit width repeat as single and interspersed double stripes. Patterns have four equivalent, quasi-periodic axes 45° apart and are adorned by a number of (mostly nested) star-studded «phantom» octagons in two orientations. The result is astonishingly close to a weighted reciprocal lattice obtained from octagonal quasi-crystals. In the paper, close relations to aperiodic octagonal patterns are documented.

These close-to-ideal quasi-periodic patterns are accompanied by variously degenerated or modified, but often very beautiful, patterns which offer all transitional stages towards fully periodic square patterns.

The sublimely beautiful quasi-periodic octagonal patterns in Islamic Spain in many respects are the ultimate development of Islamic ornaments. Knowledge of these patterns was lost with the fall of the Nasrid state of Granada. It was closely related to the more widespread art of stalactite vaults which also are (variously degenerated) aperiodic octagonal patterns.

Key words: quasi-periodic octagonal lattices, Islamic pattern, Alhambra, Granada

Resumen: Los artistas islámicos ornamentales rompieron las limitaciones impuestas por los 17 grupos planos de simetría mediante la invención de dibujos pentagonales cuasi-periódicos, durante el siglo doce en Irán, y de dibujos octogonales cuasi-periódicos en el sur de España, A.D. 1330-1370.

Los dibujos octogonales islámicos están basados en secuencias cuasi-periódicas de bandas con anchuras iguales a 1 y $\sqrt{2}$; las bandas de anchura unidad se repiten y entremezclan como bandas simples y dobles. Los dibujos tienen cuatro ejes equivalentes cuasi-periódicos, separados entre sí 45° y están adornados por un número de (en su mayor parte encajados) octágonos «fantasmas», tachonados

de estrellas, en dos orientaciones. El resultado esta estrechamente relacionado con una red recíproca fundamental obtenida a partir de cuasi-cristales octagonales. En este manuscrito, se documentan las íntimas relaciones con los dibujos octagonales aperiódicos.

Estos dibujos cuasi-periódicos próximos al ideal están acompañados de diversos dibujos degenerados o modificados, pero con frecuencia muy bellos, que ofrecen todas las etapas transicionales hacia dibujos cuadrados totalmente periódicos.

La sublime belleza de los dibujos octagonales cuasi-periódicos en la España Islámica es, en muchos aspectos, el ultimo evento de los ornamentos islámicos. El conocimiento de estos dibujos se perdió con la caída de la dinastía Nazarí de Granada. Esta estaba mas íntimamente relacionada con el arte mas difundido de las bóvedas de estalactitas que también son (diversamente degeneradas) dibujos octagonales aperiódicos.

Palabras Clave: redes octagonales cuasi-periódicas, dibujos islámicos, Alhambra, Granada

Introduction

Islamic ornamental artists were among the best in the world, constantly developing their art and adjusting it to technical progress (Bourgoin 1973, El-Said & Parman 1976, Seherr-Thoss & Seherr-Thoss 1968, Makovicky, 1986, 1989, Abas & Salman 1995, and many others). The Alhambra in Granada and Alcázar in Sevilla, from which our objects of study come, belong among the pinnacles of their achievements in the western Arabic region.

Ornamental artists are necessarily limited in their creativity by the existence of 17 plane groups that are the governing composition principle for periodic patterns. The Islamic artists strove for a long time to break these chains imposed on them by the mathematical nature of designs. Very soon they started using elements with symmetry by far exceeding the site symmetry of the site in which they were placed in the pattern, developing thus 8-, 12-, 24-, and higher-fold rosettes and stars. In this capacity they frequently employed odd-symmetry rosettes and their higher derivatives (5-, 7-, 9-, 10-, 11-, 14- (etc.)-fold elements). Not being satisfied with that they continued by designing patterns filled with elements that have pentagonal symmetry until they finally nearly broke with the periodicity constraints in the close approximation to the non-periodic Penrose pentagonal pattern, that was used in its cartwheel form in western Iran A.D. 1196-97 (Makovicky

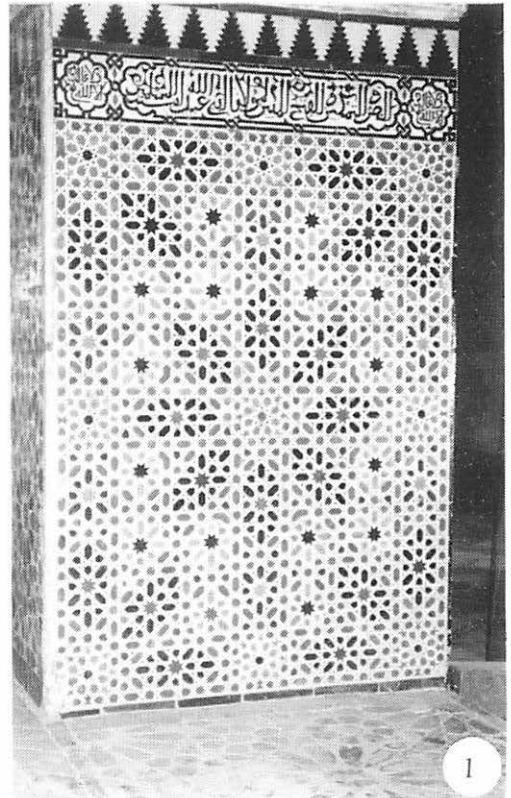


Figure 1: Ornamental quasi-periodic panel from the side walls of the Mirador de Lindaraja, Sala de Dos Hermanas, the Alhambra.

Figura 1: Panel del alicatado ornamental cuasi-periódico de las paredes laterales del Mirador de Lindaraja, Sala de Dos Hermanas, La Alhambra.

1992) and later in Iran and Maghreb (Rull Perez 1987). In the blossom period of the Hispanic-Arabic art in the 14th century Granada and Sevilla another such successful escape attempt took place, in this case in the direction of free octagonal design. These achievements are the principal topic of the present contribution.

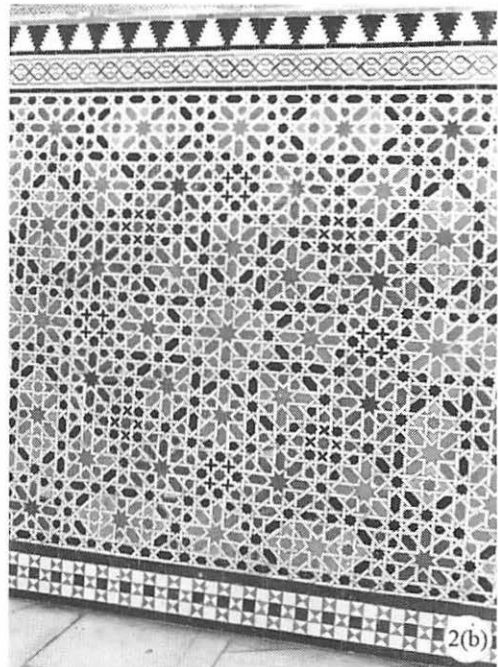
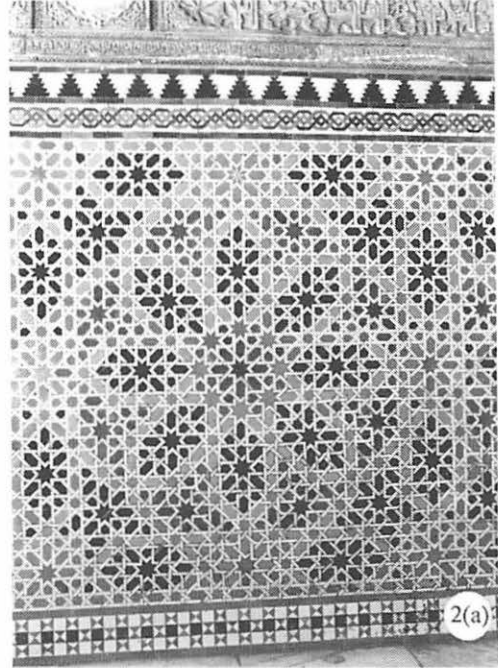
A modern version of octagonal aperiodic tiling was derived by Ammann (unpublished) soon after Penrose (1974) published his derivation of a pentagonal aperiodic tiling. Ammann's findings were published, among others, by Grünbaum & Shepherd (1987). Further interesting derivations of the octahedral aperiodic patterns were made by Beenker (1982), Watanabe et al. (1987) and Warrington (1988). The most comprehensive theoretical analysis of these patterns was published by Socolor (1989). The first octagonal quasi-crystal was reported by Wang et al. (1987); further developments in this field were summarized by Kuo (1990).

Two typical patterns

Throughout Andaluzia, octagonal designs can be found with different degrees of perfection. Fully-developed geometric constructions of this type in which all principles that underlie octagonal ornaments have been employed are the panels with nested «phantom octagons». If we study Figs. 1 and 2 (*see also colour plates at*

Figure 2: Two quasi-periodic octagonal panels from the panel series lining the walls of the Patio de las Doncellas, Alcázar, Sevilla. (a) Type 1 pattern. (b) Type 2 pattern (types are described in Table 1).

Figura 2: Dos paneles de los alicatados octogonales cuasi-periódicos de la serie de alicatados que cubren las paredes del Patio de las Doncellas, Alcázar de Sevilla. (a) Dibujo Tipo 1. (b) Dibujo Tipo 2. (Ambos tipos están descritos en la Tabla 1).



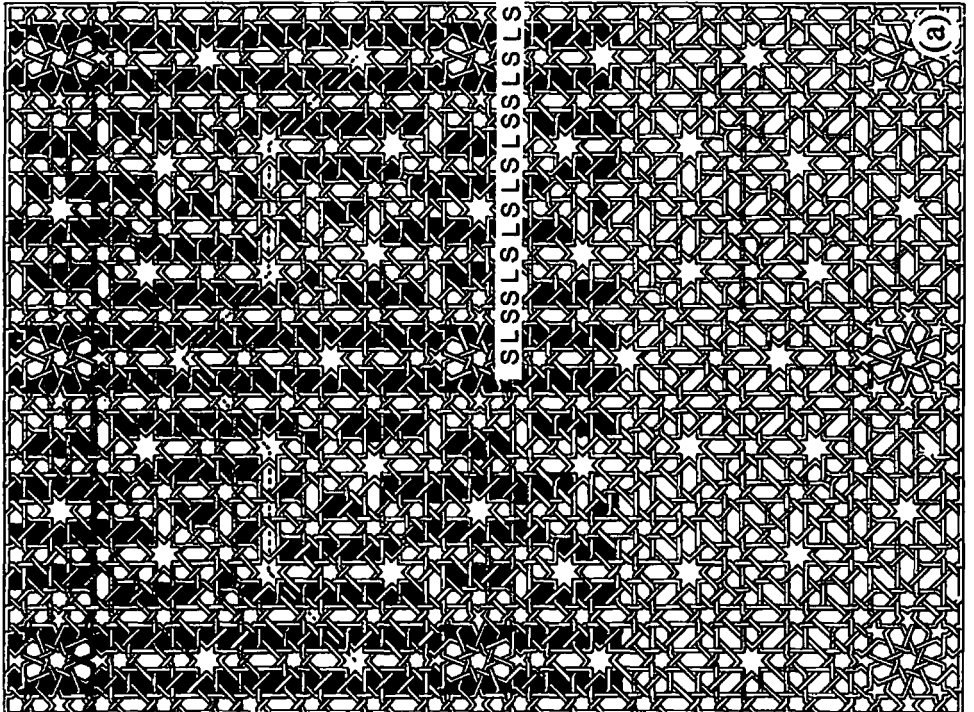
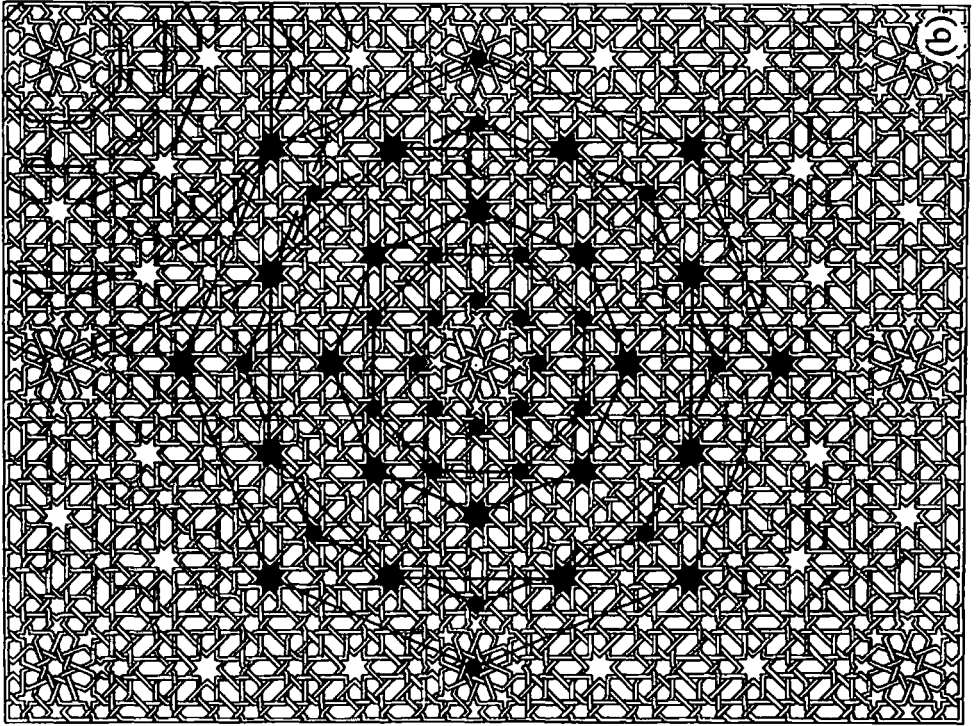


Figure 3: Fundamental features of the Lindaraja pattern. (a) Sequence of S (white) and L (black) stripes. A dotted line in the upper quarter of the panel separates the central sequence from those in the corners. (b) Nested octagons in the centre and one of the corner areas of the panel.

Figura 3: Características fundamentales del dibujo de Lindaraja. (a) Secuencia de bandas S (blanco) y L (negro). Una línea de puntos en la parte superior del panel separa la secuencia central de las de las esquinas. (b) Octágonos encajados en las áreas del centro y de una de las esquinas del panel.

the end of the paper) that contain superior examples of these ornaments, (1) from the Mirador de Lindaraja, Alhambra, and (2) Patio de las Doncellas, Alcázar, Sevilla, more closely, we can see that their underlying, seemingly square lattice actually is quasi-periodic, based on semi-regularly spaced shorter and longer periods. The lengths of these periods are in the ratio S (i.e. short period) : L (i.e. long period) = $1:\sqrt{2}$. Furthermore, the lattice displays octagonal symmetry around the origin. Both the principal directions and the quasi-periodicity of spacings observed along two «tetragonal axes» repeat exactly in the directions situated at 45° to them (Fig. 3).

For the majority of «composite» (or double) periods L+S, long and short periods (L and S) alternate. However, in this sequence cases are interspersed for which two S periods occur adjacent to each other instead of a simple S period. These pairs occur statistically; no such multiplication of L periods is observed. Local exchange of an L-S pair by an S-L pair can and does take place with utmost ease as witnessed by the *en echelon* position of L or S stripes in Figs. 1, 2 and 3.

As a conclusion, both illustrated ornaments are based on a grid that is a materialization of an octagonal quasi-periodical lattice with four fully equivalent (but not linearly independent) directions (octagonal axes) that display the same quasi-periodicities. The ornamental nested octagons have their corners (the large, medium or small 8-point stars in Figs. 1 and 2) in the centre-lines of the narrow (S) periods. The artists used primarily (and denoted most conspicuously) the octagons that have their vertices on the axes of the octagonal quasi-lattice (Fig. 3). Certain of these vertices may

require local exchange of the S and L periods. The second-choice octagons are mostly, albeit not always, subdued in the ornament. They have octagon edges perpendicular to the octagonal axes (Fig. 3) so that their vertices are on lines 22.5° away from the axial directions and the centre-to-vertex direction is not so simply related to the quasi-periodicities in the axes as for the «first-choice octagons».

Local changes of S/L sequences required for embedding the octagons disturb deeply the ornaments in Fig. 3, where the S and L intervals are differently coloured. However, their effects are much more subtle for the one-coloured background used in the original patterns. The same holds for the cases (as in the Lindaraja pattern) where the artist decided to place the same nested octagonal sequences both in the centre and in the corners of a rectangular panel (Fig. 3a). For each set of octagons he had to create an appropriate region in the panel, with a fitting S/L sequence. These regions meet in part discordantly and require reorganization of some S/L stripes on their boundaries.

Underlying mathematics

The metrics of embedding of 1st choice «phantom» octagons in the underlying quasi-periodical lattice (denoted below as «quasi-lattice») that has periods 1 and $\sqrt{2}$ on all octagonal axes can be easily understood when the corners of the embedded octagon are described as corners of two identical squares turned 45° against each other. Their edges a_4 and diagonals d_4 are respectively parallel to 2 and 2 of the octagonal axes. The square diagonal d_4 then represents the **circumscribed diameter of the**

octagon whereas the square edge a_4 its inscribed diameter. Both a_4 and d_4 must fit into stripes S of the quasi-lattice, either directly or after the local S/L interchange.

The a and d values (i.e., the inscribed and circumscribed diameters of respective 1st choice octagons) can be expressed as the sums $mL + nS$ (m, n are integers; L and S are the unit lengths $\sqrt{2}$ and 1 of the quasi-lattice). The sequence of nested (1st choice) octagons forces a definite S/L sequence of intervals in the region which they cover with sufficient density. The octagon sequence has been tabulated for the Lindaraja panels and for selected nested octagons from the Alcázar, Sevilla (Table 1).

The a and d values for the 1st choice octagons define at the same time spacing of edges for 2nd choice octagons. These are turned 22.5° against the 1st choice ones, so that their circumscribed diameter d_4 comprises 22.5° with the principal octagonal axes and it is the values $d_4 \cos 22.5^\circ$ and $d_4 \sin 22.5^\circ$ that have to satisfy the geometry of the quasi-lattice.

It would be naive to expect that this interesting problem of geometry and number game [e.g. $(m + n\sqrt{2})\sqrt{2} = 2n + m\sqrt{2}$ for the intercepts of a single stripe on two adjacent axes] would remain unnoticed. Surprisingly, the otherwise encyclopedic Maldonado (1989) concentrated only on the n -sidedness of individual elements and patterns and their classification from this point of view. However an inconspicuous collection of articles on Hispano-Islamic interlace patterns by Prieto Vives (1977) shows that this author recognized and actively used the $(m + n\sqrt{2})$ relationship for all 8-fold patterns, although mostly for those without a recognizable quasi-lattice. With the help of multiples of periods given by the above formula he recreated especially the radial and mixed radial-quasi-lattice cases, altering the S/L sequences rather freely according to the requirements of the pattern.

Unlike Maldonado (1989) who, from his above mentioned point of view analyzed the patterns from the Salon de Comares in the

Alhambra in detail, Pietro Vives (1977) limited himself to the following general remarks on the cases with well developed octagonal quasi-lattice:

«The precision of angles and distances used in all these figures allows one to arrive at a free composition (underlined by us) using the elements from the compositions systematized above. From among many other examples we can select the socle patterns from the Salon de Comares in the Alhambra, Granada: their symmetry is of 8th degree in their centres, decreases to 4th degree at certain distance and, because the panels are rectangular, ends as twofold for the whole».

«The lines of these compositions preserve three sets of equidistances: (1) the intermediate, which we select as unity, is the one that forms stars; (2) the major one that is $\sqrt{2}$ of the first equidistance, and (3) the smallest that represents a difference of the above two (i.e. $\sqrt{2} - 1$); the general dimensions of the compositions can be expressed in a two-term form: $a + b\sqrt{2}$... The ornamentalists assumed that $\sqrt{2} = 7/5$ (not 1.4142...), therefore the distances in the composition are 7, 5 and 2...» (our translation; we contest the very last statement). Although being aware of the nested octagons, Prieto Vives did not elaborate further, leaving us a chance to analyze the creations of these ingenious Hispano-Arabic ornament designers in detail.

Quasi-periodic octagonal geometry

The quasi-periodic Lindaraja and Alcázar sequences of S and L unit periods show a first-glance similarity to the L/S sequence of «Ammann bars» observed in the non-periodic pentagonal patterns (Grünbaum & Shepherd, 1987). This induced us to examine closer the Ammann's aperiodic tile set $A4$ and its dual $A5$ (ibid). In the $A4$ (Fig. 4a) set the characteristic ratio of edge lengths that allows the «tile composition process» during which they are combined into larger and larger tiles (i.e. self-

Table 1 Selected quasi-periodic patterns from the Alhambra, Granada and Alcázar, Sevilla.

Location	Mirador de Lindaraja	Patio de las Doncellas	
Type	1	1	2
Pattern diameter	18S + 12L	18S + 12L	16S + 12L
Radial S/L sequence ¹⁾	↓ SLS(SL)S(LS)(LS)(LS)SLS ↓	↓ SLS(SL)S(LS)(LS)(LS)SLS ↓	↓ SLS(SL)(SSL)SLSLSLS ↓
Fraction of stripes with break/exchange	$\frac{8}{15}$	$\frac{8}{15}$	$\frac{5}{15}$
Diameter of prominent star-studded octagons:			
1st orientation	4S + 2L 8S + 6L 12S + 10L	4S + 2L 8S + 6L 12S + 10L	4S + 2L 8S + 4L 12S + 8L 16S + 12L
2nd orientation	(4S + 2L) 6S + 4L 12S + 8L	(4S + 2L) 6S + 4L 12S + 8L	(4S + 2L) 6S + 4L 12S + 8L
Panel disposition	Central and corner sequences in a rectangular panel	Central and corner sequences in a square panel	Square corner sequences; a square panel

Notes ¹⁾ ↓ means the central and the marginal stripe of the sequence, respectively. Parentheses enclose mutually exchangeable stripes; their indicated sequence is the radial sequence.

Fine variations of S/L sequences in numerous panels from the Patio de las Doncellas will be object of a detailed study.

similarity, fundamental to a non-periodic tile set; Grünbaum & Shepherd, 1987) involves two subdimensions *p* and *q* equal to $\sqrt{2}$ and 1, respectively. The set A4 contains only two marked convex-concave polygons with all angles right. The corresponding set A5, the familiar form of octagonal aperiodic tiling (Fig. 4b), consists of marked squares and lozenges ($\alpha = 45^\circ$). These sets are freely transformed into each other (Fig. 4a).

The quasi-lattice from Lindaraja and Alcázar can be described, in either of the two orientations 45° apart, as composed of small «L-squares» with the total edge length $(1 + \sqrt{2})$ which are further divided into a $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ square that lies in one corner of the L-square, and one L-shaped stripe of the width 1 along two of its edges (Fig. 5). Their exact delineation may

depend on the origin we select. Because of the quasi-periodic character of this lattice these «L-squares» are not uniformly oriented throughout the lattice; in such a case they would be forming a periodic sequence. To the contrary, they can and are flipped over into any of the four possible orientations of the $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ corner as long as the adjacent L stripes remain separated by an S stripe. Sometimes the sequence of «L-squares» is interrupted by an additional S stripe that is in excess whichever possible origin and direction we choose for counting of the squares in the quasi-lattice.

The Ammann's set A4 can also be coloured into «L-squares» of the kind found in the Lindaraja-type quasi-lattices, with asymmetrically positioned small $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ squares and an L-shaped rim of unit width along two out

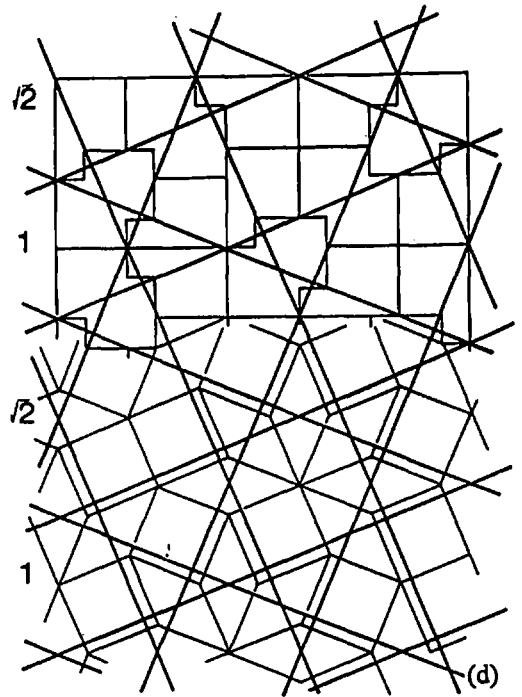
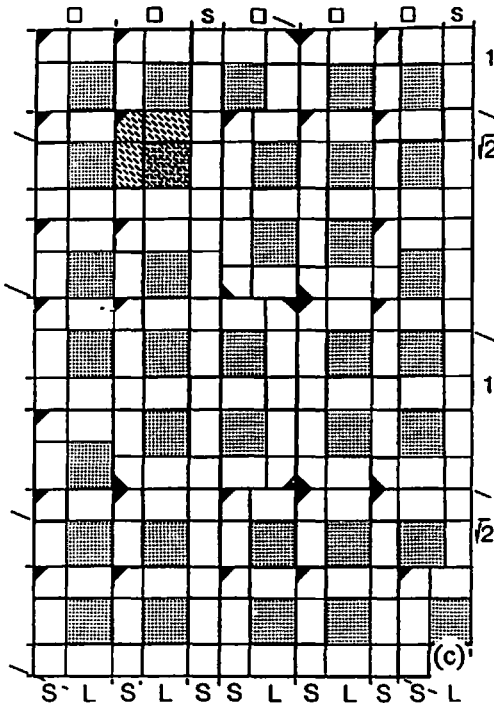
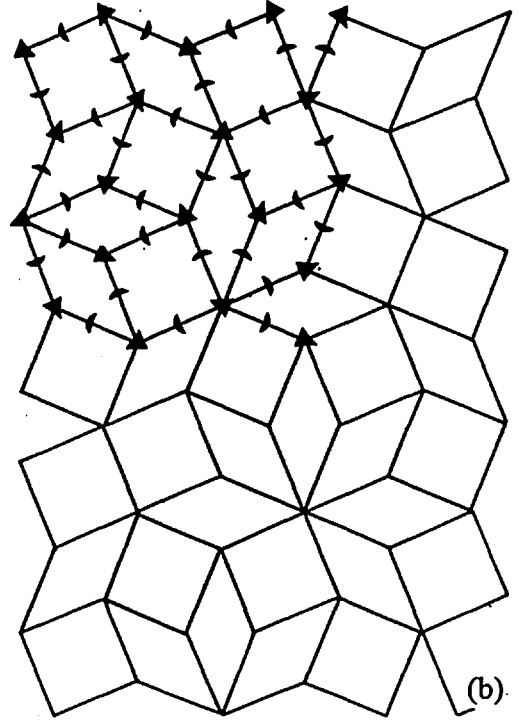
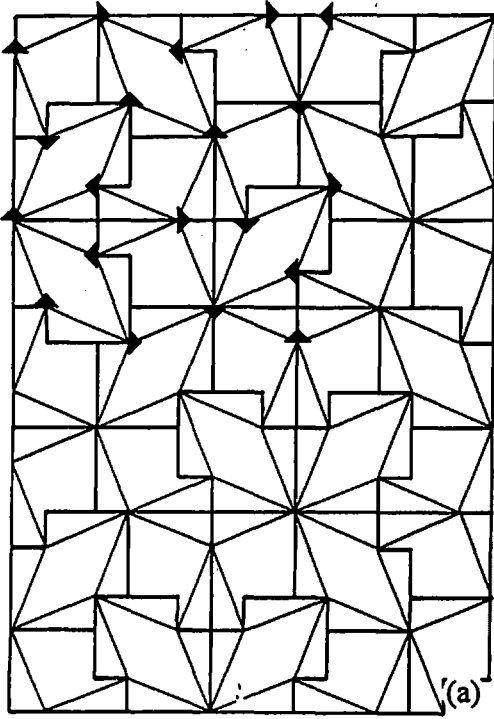


Figure 4: Various aspects of octagonal aperiodic tiling. Figures 4a-c and 6 show the same tile patch adapted from Grünbaum & Shepherd (1987). (a) Ammann's aperiodic tile set A4 (rectangular convex-concave tiles) underlain by the aperiodic tile set A5 (thin lines). (b) Ammann's aperiodic tile set A5 of squares and 45° rhombs. Aperiodic-match markings are shown in parts of (a) and (b). (c) Set of «L-squares» composed of small $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ squares (stippled) with an L-shaped rim of unit width along two edges, drawn over the A4 tile set. Position of L-squares is marked along two figure edges (square symbols; note occasional excess S stripes) alongside a system of S and L stripes and one system of primary Ammann bars (marked by 1 and $\sqrt{2}$). (d) Four systems of Ammann bars drawn on the background of tile sets A4 (upper part) and A5 (lower part).

Figura 4: Diversos aspectos del dibujo del alicatado octagonal aperiódico. Las Figuras 4a-c y 6 muestran la misma porción de los azulejos, adaptado de Grünbaum & Shepherd (1987). (a) Conjunto de azulejos aperiódicos de Ammann A4 (azulejos cóncavo-convexos rectangulares) con un conjunto subyacente de azulejos aperiódicos A5 (líneas finas). (b) Conjunto de azulejos aperiódicos de Ammann A5 de cuadrados y rombos a 45° . Las marcas (triángulos y medias lunas) que refuerzan el carácter aperiódico se muestran en partes de (a) y (b). (c) Conjunto de «cuadrados-L» compuestos de pequeños cuadrados $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ (punteados) con bordes en forma de L de anchura unidad a lo largo de los dos lados, dibujado sobre el conjunto de azulejos A4. La posición de los cuadrados-L esta marcada en el lado superior de la figura (símbolos cuadrados; notese la excesiva presencia de bandas S). En los otros dos lados se indica un sistema de bandas S y L y un sistema de franjas primarias Ammann (marcadas por 1 y $\sqrt{2}$). (d) Cuatro sistemas de franjas Ammann dibujadas sobre un fondo de conjuntos de azulejos A4 (parte superior) y A5 (parte inferior).

of four square sides. Their orientation flips over equally «freely» (pending rearrangement of a relevant A4 tile patch) as that in the Lindaraja and Alcázar set (Fig. 4c). These square sequences can be constructed equally well for the two possible equivalent orientations of A4 tiling that can be defined in the same A5 set. They are mutually rotated by 45° . Occasionally we arrive in them to an «excess» S stripe as well; it (locally) offsets the sequence of L-squares.

Nested octagons are conspicuous, especially in the dual, A5, form of the tiling. They appear at various foci in the Ammann tiling and their properties differ according to the S/L sequence they are based upon (i.e. the S/L sequence their set covers). In Fig. 6, both the octagons identical to those in Lindaraja (nest A) and other, by the artists unusable octagons (nest B) are shown. Fig. 6 reveals the existence of potential (partial) octagonal nests at many points of the quasi-lattice, just as observed in Lindaraja (Fig. 3). Thus, it appears that within the area covered by the octagons, the Lindaraja and Alcázar S/L sequences coincide with those of a non-periodic octagonal tiling. In the artistic case the choice of octagons forces a definite S/L sequence upon

the quasi-lattice. To the contrary, in the Ammann set the patch of fitted tiles creates a definite local S/L sequence and determines thus a sequence of nested octagons to be traced out. Within this region the ornamental tiling and the Ammann A4 and A5 sets show self-similarity inevitable for the non-periodic quasi-lattice.

All these features have been developed because of the artist's requirement to house a large set of nested, usually star-studded «phantom» octagons. This apparently is the *raison d'être* for the development, in Al Andalus, of such a complex construction as is the octagonal quasi-periodic lattice.

Sequences of S and L stripes are reminiscent of Ammann bars (Grünbaum & Shepherd 1987, Socolar 1989, Rull Perez 1987). However, they often are interrupted and locally interchanged even for a perfect aperiodic tiling (compare Figs. 4a/b with 4c). True Ammann bars run diagonally through the A4 pattern (Fig. 4d), at 22.5° to its fundamental directions and to the S/L stripes. Analysis of the Lindaraja pattern in terms of such Ammann bars is not especially rewarding (Fig. 5b); the same is true for nearly all the patterns we shall deal with in this paper.

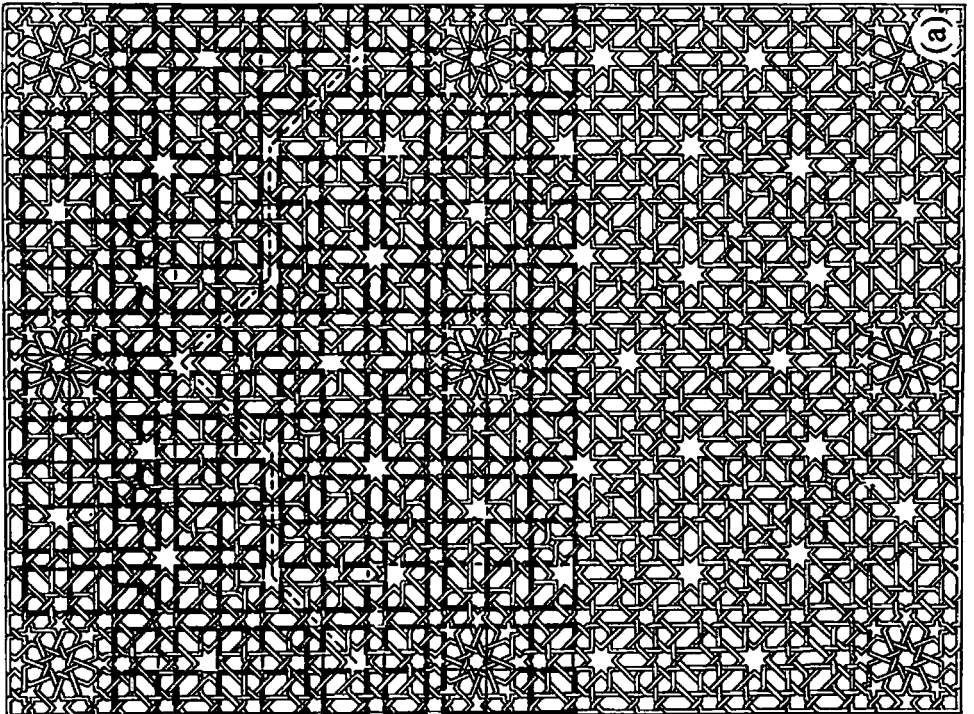
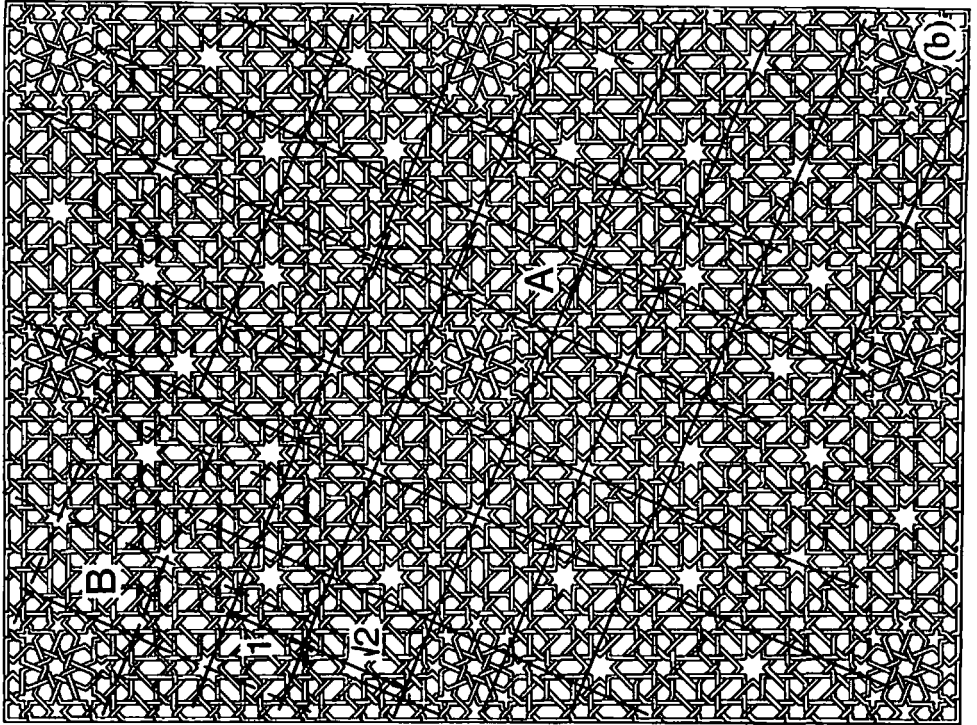


Figure 5: Quasi-periodicity of the Lindaraja pattern. (a) One of the possible systems of «L-squares» (outlined in black; their internal divisions into $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ squares and L-shaped rim outlined by original white interlacing) in the central panel of the pattern. (b) Two systems of Ammann bars in the central portions of the pattern. Comparison should be made with Ammann bars in the aperiodic set in Figs. 4c and d. Region A shows a shift of Ammann bars from the original position (indicated by short intersecting lines) to star centres. B indicates one of the corner regions.

Figura 5: Cuasi-periodicidad del dibujo de Lindaraja. (a) Uno de los posibles sistemas de «cuadrados-L» (subrayados en negro; su división interna en cuadrados de $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ y bordes en forma de L esta señalizada también por el entrelazado blanco original) en la parte central del dibujo. (b) Dos sistemas de franjas Ammann en las porciones centrales del dibujo. La comparación podría hacerse con las franjas Ammann en el conjunto aperiódico de las Figs 4c y d. La región A muestra un desplazamiento de las franjas Ammann desde la posición original (indicada por las cortas líneas de intersección) hasta los centros de las estrellas. B indica una de las regiones de la esquina.

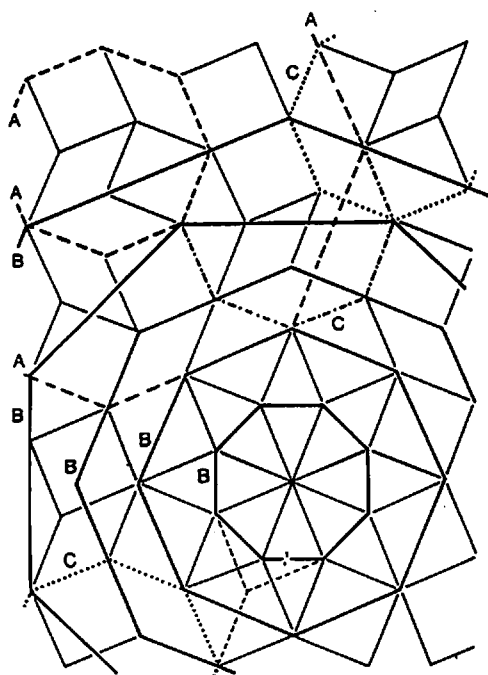


Figure 6: Sets of nested octagons in the A5 octagonal aperiodic tiling. Two sets of nested octagons, A and B, are accompanied by a number of local octagons (C). Except for a single tile rearrangement the underlying tiles are identical with those in Fig. 3.

Figura 6: Conjunto de octágonos encajados en el alicatado octagonal aperiódico A5. Los dos conjuntos de octágonos ensamblados, A y B, están acompañados por un número de octágonos externos (C). Excepto para una redistribución de azulejos en un único lugar, los azulejos subyacentes son idénticos a los de la Fig. 3.

Therefore, they will be analysed in terms of their easily traceable S/L stripe sequences. The departures from octagonal quasi-lattice will primarily be analysed using errors and breaks observed in these sequences, bearing always in mind the local S/L interchangeability found in the perfect quasi-lattice.

Final justification of this approach comes from the recognition that the S/L stripe quasi-lattice from Lindaraja and Alcázar is in fact the first deflation stage of secondary Ammann quasi-lattice which was defined by Socolar (1989). The new lines introduced by deflation $L \rightarrow L' + 2S'$ and $S \rightarrow L' + S'$ are broken into segments and their position varied in such a way as to reduce the total number of variously decorated A5 squares and rhombs (uneven decoration of these elements by the secondary Ammann quasi-lattice was discussed by Socolar, 1989) to one and two, respectively. It automatically means a single type of decoration for each of the two A4 tile types that can be drawn over the A5 tiling.

In its most developed form, with phantom octagons of stars at distinct lattice points, the octagonal quasi-lattice from Lindaraja and Sevilla corresponds much more to the weighted reciprocal lattice obtained from an octagonal quasi-crystal (Fig. 7) than to its direct lattice and structure. It was not so for the pentagonal quasi-periodic pattern from Maragha, Iran (and similar patterns) that showed direct correspondence with pentagonal quasi-periodic crystal structures. Although in Alcázar, Sevilla,

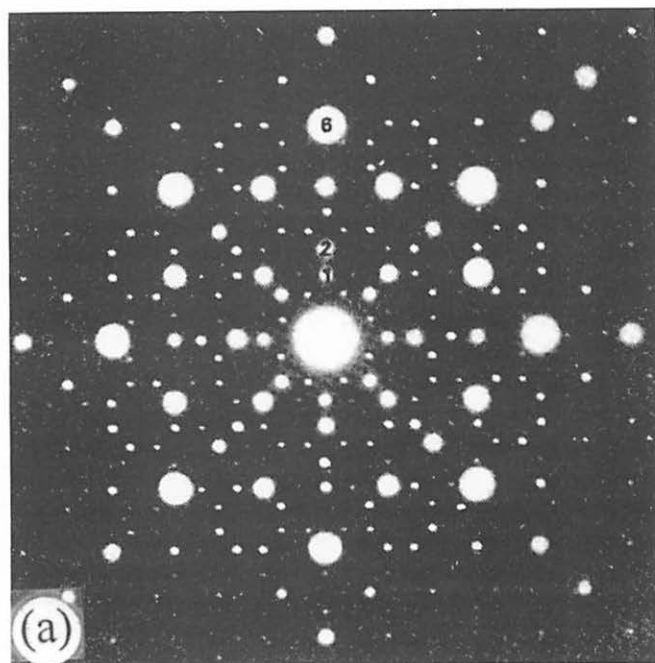
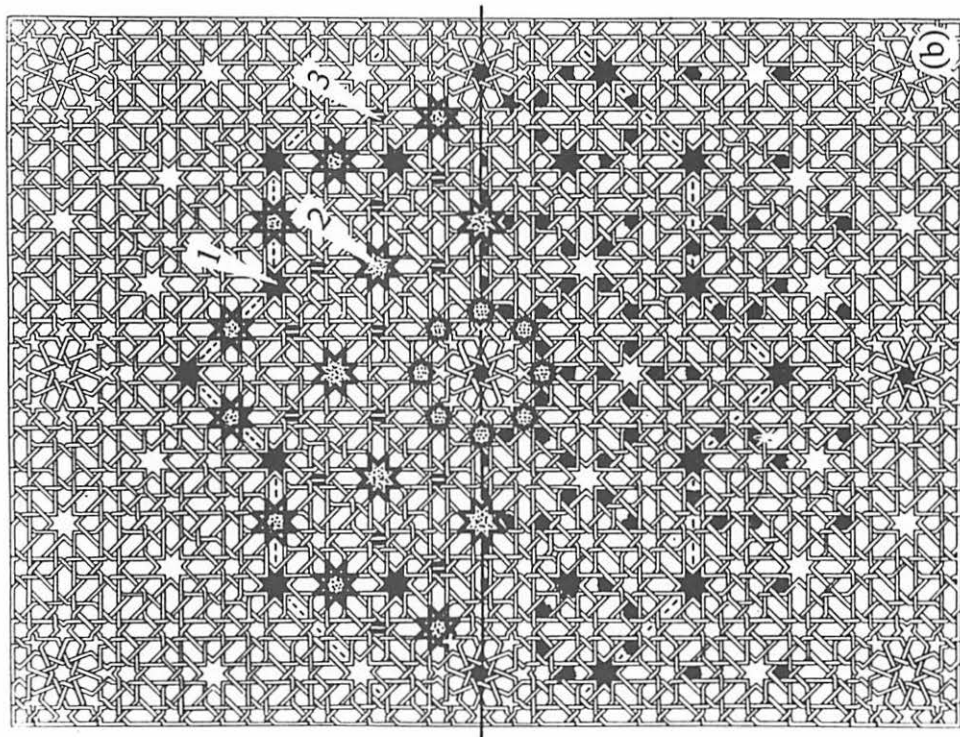


Figure 7: Comparison of the «decorated» octagonal quasi-lattice from the Mirador de Lindaraja with the weighted reciprocal lattice of an octagonal quasi-crystal of $Mn_4(Si,Al)$ published by Kuo (1990). (a) Electron diffraction pattern. (b) Lindaraja quasi-lattice. Upper portion: (1) the intense reflections from (a) are indicated by filled stars, (2) the systematically absent reflections in centres of four-fold reflection clusters by stippled, heavily framed stars, and (3) the same in centres of octagonal groups of reflections by striped stars. Lower portion: positions of all diffraction spots projected onto Lindaraja quasi-lattice.

Figura 7: Comparación de la cuasi-red octagonal «decorada» del Mirador de Lindaraja con la red recíproca fundamental de un cuasi-cristal octagonal de $Mn_4(Si,Al)$ publicado por Kuo (1990). (a) Diagrama de difracción de electrones. (b) Cuasi-red de Lindaraja. Porción superior: (1) las reflexiones intensas de (a) están indicadas por estrellas rellenas, (2) las reflexiones sistemáticamente ausentes en los centros de los grupos de reflexión de orden cuatro por estrellas con puntos, enmarcadas en grueso, y (3) las correspondientes a los centros de grupos de reflexión octagonal por estrellas rayadas. Porción inferior: posiciones de todos los puntos de difracción proyectados sobre la cuasi-red Lindaraja.

a degenerated case of pentagonal quasi-lattice (an orthorhombic arrangement of decagonal rosettes) is present, it does not have a well expressed reciprocal-lattice character either.

The simplified, derivative and degenerate cases

The perfect quasi-lattice is distinguished by the quasi-periodic distribution of L and S periods (stripes), with occasional SS pairs instead of single S stripes. Observed departures from this distribution comprise (a) occasional presence of three adjacent S stripes, (b) insertion of discs that are not based upon, or are misoriented in respect to, the quasi-periodic lattice; (c) trends towards regular periodicity such as $\sqrt{2}$, 1, $\sqrt{2}$, 1, or $\sqrt{2}$, 1, 1, $\sqrt{2}$, 1, 1 of the L and S stripes (i.e. towards regular distribution of L-squares). All these trends were documented, together with variable pattern colouring that may enhance either the 4-fold or the 8-fold character of the pattern. Exceptionally, the interlacing has been dropped and the S and L stripes are respectively materialized as stripes of narrow vertical tiles and sets of inclined tiles. A series of typical cases follows.

Salon de Comares

The brightly coloured ornamental panels

of the Salon de Comares are better known than the sublime panel of Lindaraja. By many they are considered the top achievement of the Nasrid ornamental art in the Alhambra.

The panels are placed pairwise, symmetrically along the walls of the Salon de Comares, between various doors and windows. Their 6 varieties, summarized in Table 2 and illustrated in Figs. 8-10 offer examples of various modifications of the above stated «pure octagonal» principles and of the application of ornamental elements superposed onto the octagonal quasi-lattice. Due to the lack of universally adopted names for these patterns we call them according to their most conspicuous features.

The S/L sequences of the Comares panels are very variable, all of them quasi-periodic (Table 2). The length of S and L stripes is generally much shorter than in the Lindaraja pattern; especially mosaic-like is their distribution in the central zones of the «trompe-l'œil-squares» pattern and in the entire «radiant» pattern (Figs 8a and 8b) (*see also colour plates at the end of the paper*). Local S-S-S triplets, not present in the octagonal quasi-lattice, are present in some patterns; e.g. they run centrally through the «baroque» one.

The system of L-squares is well developed in many panels; however it is badly disrupted in the «trompe-l'œil-squares» pattern, not only by stripe breaking and exchange, but also by



Figure 8: The Salon de Comares, the Alhambra. (a) The «trompe-l'oeil-squares» pattern. The octagon of 8-fold rosettes results in two trompe-l'oeil squares. (b) The «radiant disc» pattern. Description in Table 2.

Figura 8: Alicatados del Salón de Comares, La Alhambra. (a) «Cuadrados trompe-l'oeil». El octágono de las rosetas de 8 puntas es el resultado de dos cuadrados trompe-l'oeil. (b) El «disco radiante». La descripción esta en la Tabla 2.

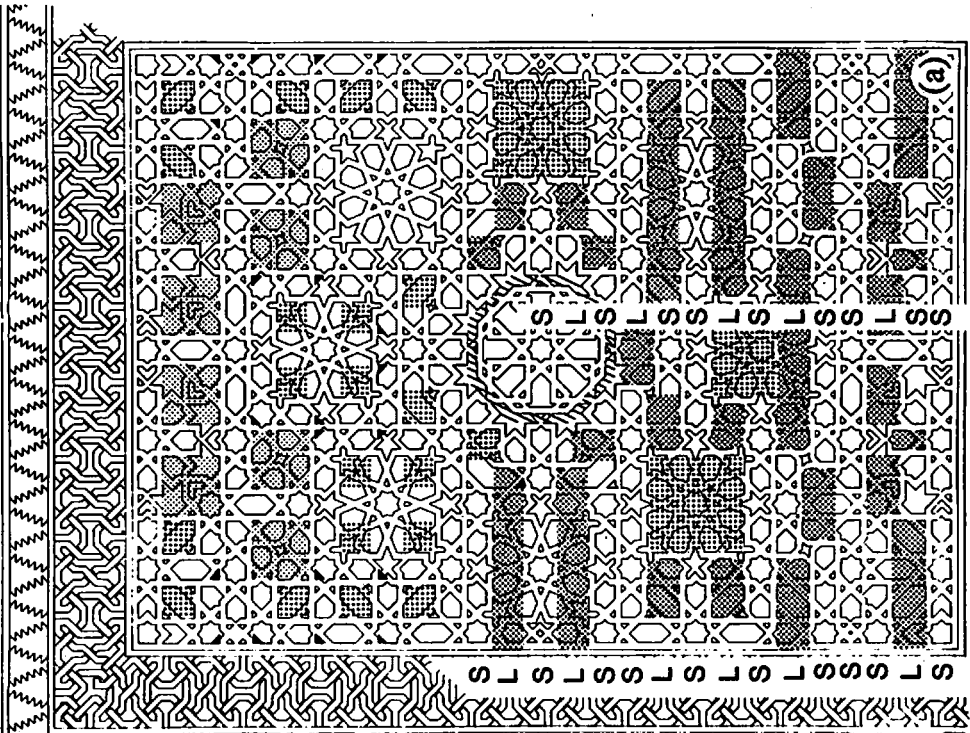
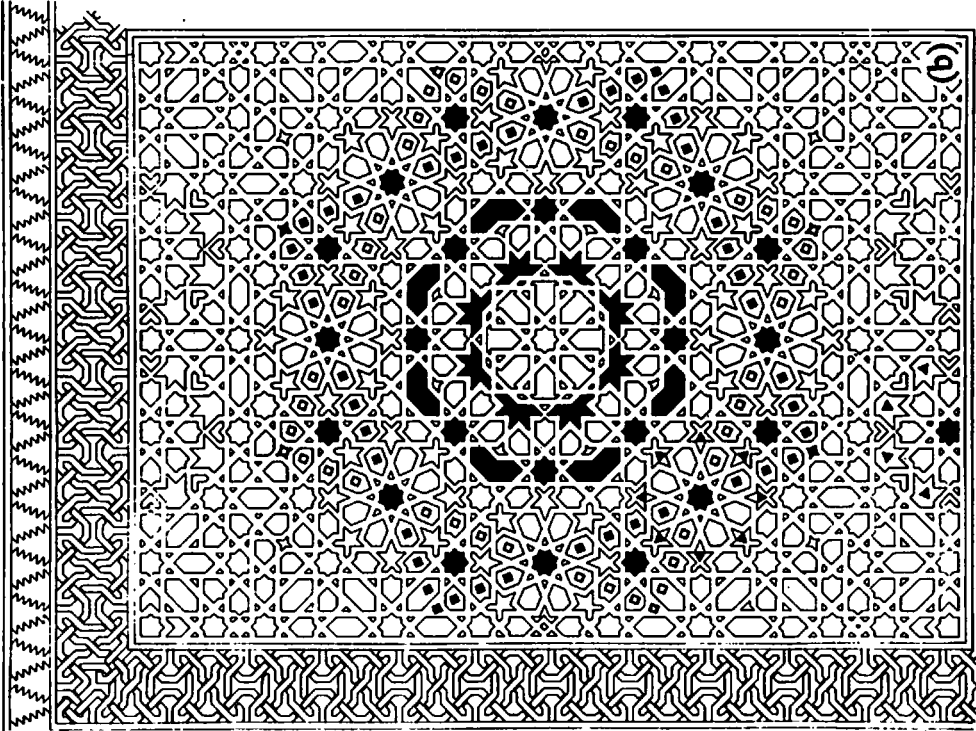


Figure 9: Fundamental elements of the «trompe-l'oeil-squares» Comares pattern. (a) S and L stripes (respectively white and stippled), «L-squares» ($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ corners coarsely stippled) and «averaged squares» (fine stippling), and the adjustment strip between the central disc and the quasi-lattice. (b) Nested octagons and a local octagon. Trompe-l'oeil squares are a part of the system of Ammann bars analogous to that in Fig. 5b.

Figura 9: Dibujo de los elementos fundamentales de los «cuadrados trompe-l'oeil» de Comares. (a) Bandas S y L (blanco y punteado respectivamente), «cuadrados-L» (esquinas $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ punteadas en grueso) y «cuadrados medios» (punteados en fino), y la banda de ajuste entre el disco central y la cuasi-red. (b) Octógonos encajados y un octógono externo (parte inferior de la figura). Los cuadrados trompe-l'oeil son una parte del sistema de franjas Ammann análogos a los de la Fig 5b.

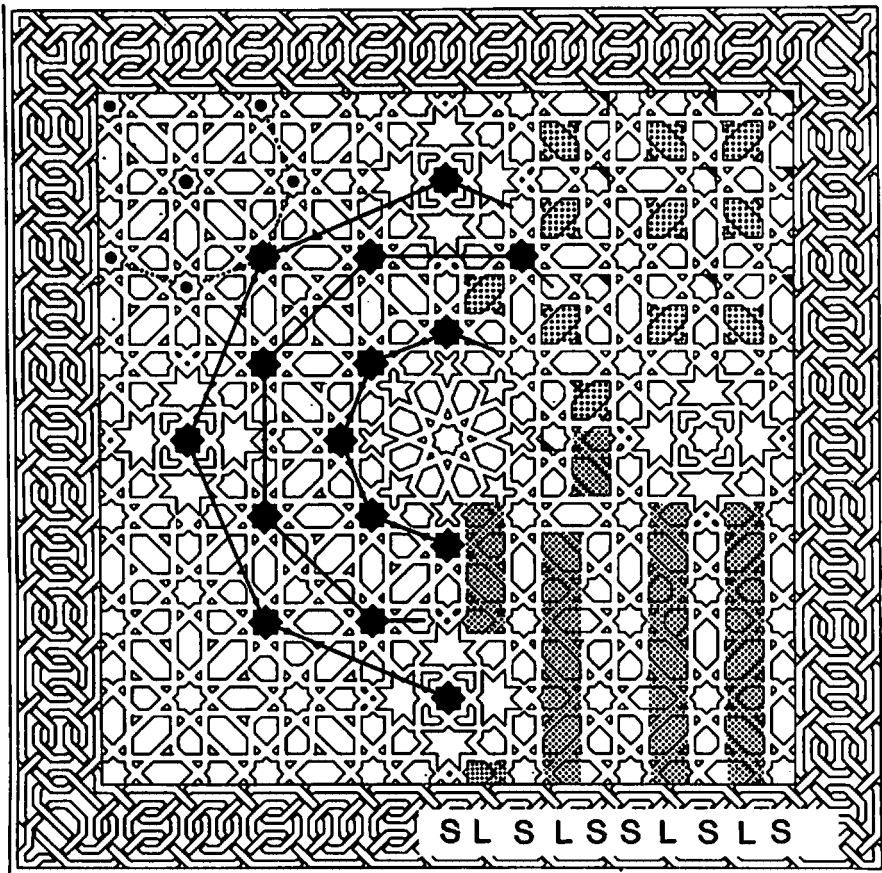


Figure 10: Fundamental elements of the «four-star pattern» from the Salon de Comares: S and L stripes (white and stippled), L-squares and nested octagons.

Figura 10: Elementos fundamentales del «alicatado de cuatro estrellas» del Salón de Comares: Bandas S y L (blanco y punteado), cuadrados-L y octógonos encajados.

the «symmetrization» of many of these squares. (The original L-squares are «symmetrized» by their division into equal segments, each with a characteristic width $(\sqrt{2} + 1)/2$). This was performed in the last two patterns in Table 2. By contrast, the «four-star pattern» is characterized by a largely undisturbed S-L sequence.

Number of octagons in the individual panels is variable; both the 1st and 2nd choice octagons are present. Their vertices are marked by stars or entire rosettes, or they themselves occur as rosette- or octagon-shaped discs or only as outlines of such forms. The 1st choice octagons $8S + 6L$ and $12S + 8L$ as well as the 2nd choice octagons $6S + 4L$ repeat most often (Table 2). In some panels (multiple) octagons, based on panel corners or octagon vertices exist as well.

The following kinds of conspicuous central discs adorn the Comares patterns: rosettes \pm octagons; an octagon inserted into the quasi-lattice and rotated by 22.5° ; an inserted 8-fold star with internal divisions that are not commensurate with the quasi-lattice; and an octagon with an 8-fold cross. The last three elements are adjusted to the quasi-lattice dimensions by adding intervals such as $\sqrt{2}/2$, $\sqrt{2}-1$ and $2-\sqrt{2}$ along their perimeter. The interspace created is used for «weaving» them into the surrounding pattern. The «baroque» pattern does not have any true discs; they are replaced by a pattern created by detailed alternation of very short S and L fragments and symmetrization of L- or even larger squares.

The colouring schemes employed by the ornamental artists reach from an octagonal scheme in the «trompe-l'oeil-squares» and «radiant» patterns via a self-similar 8.8.4 net in the «rotated-disc» pattern to the square-accentuating scheme in the «four-star» pattern.

Torre de la Cautiva

In this «tower-palace» the central room is adorned by mosaic panels based on variations of the grid with S and L intervals. On these are superimposed large, square- or 8-fold star panels

that contain 16-fold rosettes. Two variations of underlying lattice are found: one with L-squares preserved and another one with L-squares destroyed by «symmetrization» or «averaging» of their interior features along their diagonals, producing smaller squares with $a = (\sqrt{2}+1)/2$ (Fig. 11) (see also colour plates at the end of the paper). In the first lattice type, triplets S-S-S occur on central symmetry planes on which the superimposed squares are situated; they are followed by a regular L-S-L-S sequence. In the second lattice type a sequence S- Σ -S- Σ -S occurs as the result of L+S «averaging», Σ representing stripes of «averaged squares». In this lattice, diagonals are no more equivalent to the two «tetragonal» (i.e., horizontal and vertical) axes. In both cases, superposition of the central, eye-attracting panels that are not commensurate with the lattice itself, takes place via a narrow boundary interval with the width of $\sqrt{2}/2$. In the corners of the «mirador» in the Tower of Partal a pattern nearly identical to the first one of the just described panels from Torre de la Cautiva occurs although in much more subdued colours.

Colouring of mosaic panels in Torre de la Cautiva underlines the tetragonal character of the second pattern, with «averaged» squares. In the octagonal net of the first pattern, with L-squares preserved, the two sets of directions in the net, 45° apart, are marked in red and blue respectively.

In the window niches of this tower, mosaic panels contain two distinct patterns with a well expressed square character. Their basic periodicities are on the one hand S-L-S-L and on the other the (staggered) S-S-S triplets that alternate with «averaged» squares or with short L stripes. In both cases the periodicities on pattern diagonals differ very much from the periodicities on square axes.

Mezquita Aljama de Cordoba

The Cordoba Mosque is not famous for the pattern types we study here. However, in the

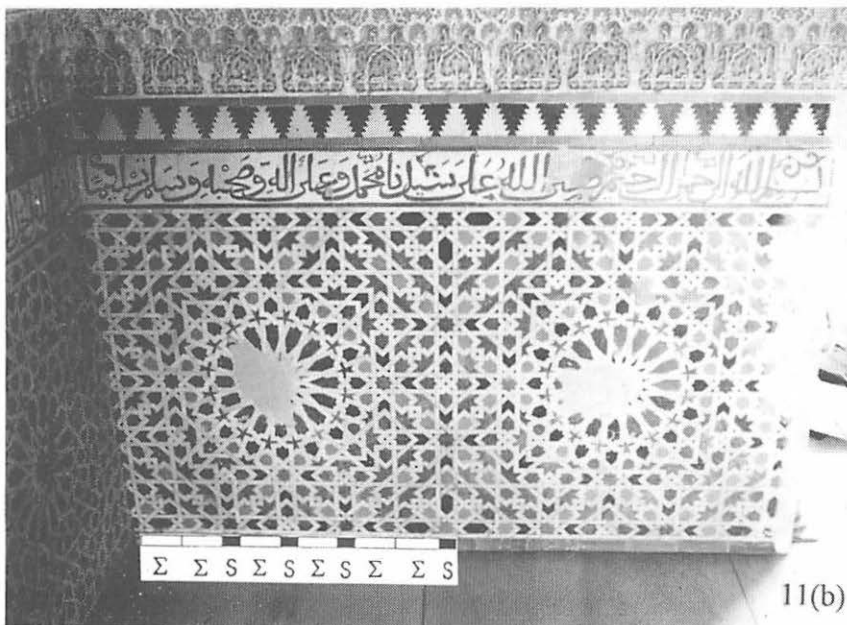
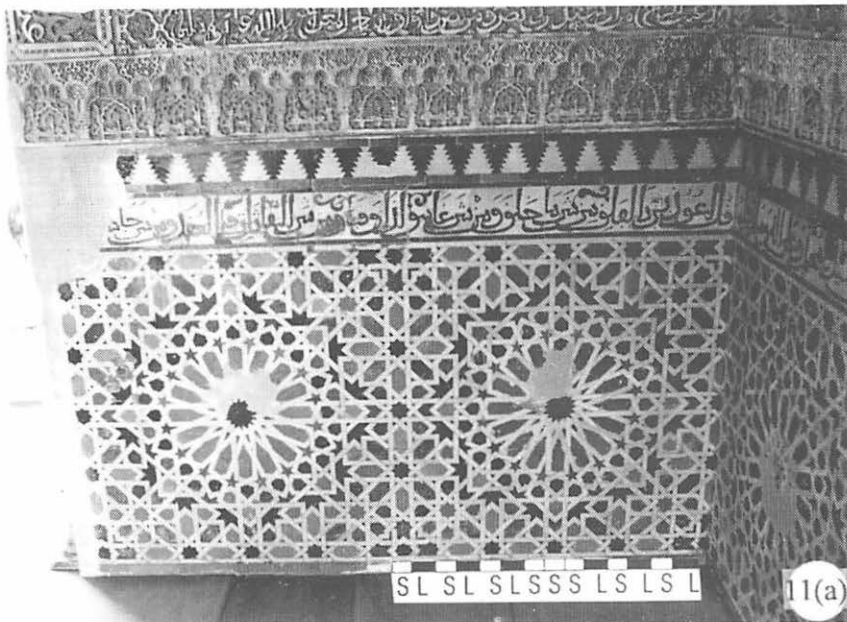


Figure 11: Mosaic panels from the Torre de la Cautiva, the Alhambra. (a) Pattern with L-squares preserved and a central S-S-S triplet followed by an L-S-L-S sequence. (b) Pattern with «symmetrized» or «averaged» L-squares and an S-Σ-S-Σ-S sequence (Σ=averaged stripes).

Figura 11: Paneles de los mosaicos de la Torre de la Cautiva, la Alhambra. (a) Alicatado con cuadrados-L preservados y un triplete central S-S-S seguido de una secuencia L-S-L-S. (b) Alicatado con cuadrados-L «simetrizados» o «medios» y una secuencia S-Σ-S-Σ-S (Σ = bandas medias).

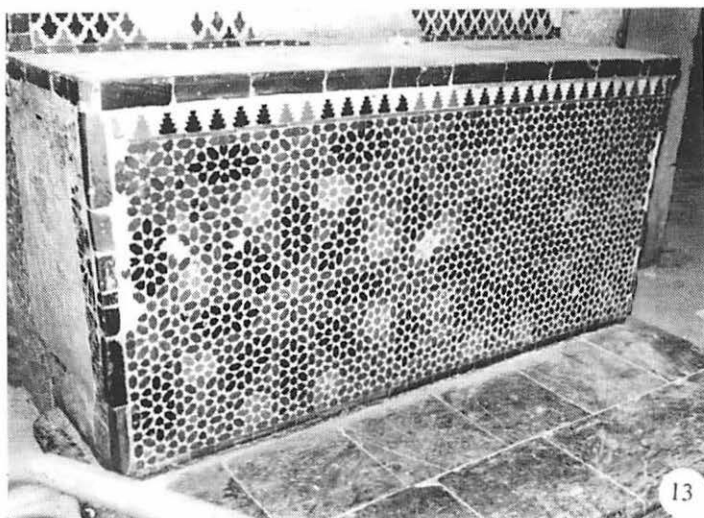


Figure 13: Octagonal quasi-lattice panels without interlacing from a side altar in the Great Mosque of Córdoba.

Figura 13: Panel de cuasi-red octagonal sin entrelazado del alicatado del altar lateral en la Gran Mezquita de Córdoba.

of octagonal tiling that was apparently used as a base for a lateral altar. It is situated in the southern part of the Mosque and leans against the old eastern wall of the Mosque, that was built before the last amplification by Al Mansur. In this panel (Fig. 13) (*see also colour plates at the end of the paper*), the interlace is missing and the S and L stripes are modelled by stripes of straight and inclined tiles, respectively. This panel is a nearly exact copy of the Lindaraja panels, often copying them down to minute geometric and colour details - but without the interlacing stripes. There is one principal difference, however, between these two panels: the border and corner groups in the Lindaraja panel are adjusted to a rectangular panel whereas the Córdoba panel consists of two square-shaped fields next to each other.

Dating

Thanks to the Islamic custom of adorning buildings with epigraphy a reasonably accurate

chronology can be established for the examined mosaics.

In Alhambra, Salon de Comares was decorated under Yusuf I sometimes before his assassination in 1354. The mosaic panels described here were contrasted with large, brightly painted sculptured plaster panels in which geometric motifs alternate with calligraphy.

The Palace of Partal was probably built by Muhammad III (1303-1309) although the mosaic mentioned might well belong to a later period - it shows geometric identity with a mosaic panel from Torre de la Cautiva which was built by Yusuf I (1333-1354) during the purest period of Nasrid art (Fernandez-Puertas 1979). This sultan also built a small oratory next to the Partal, suggesting its continuing importance in his times. Finally, Palacio de Leones that houses Mirador de Lindajara was built by Muhammad V (1354-1359 and, reinstated, 1362-1391). According to Borráis-Gualis (1990) it apparently was built already during the first period of his reign.

The lower portions of Capilla Real in the Grand Mosque of Cordoba which contain mosaics of interest to us, were reconstructed under Nasrid influence by Enrique II for the funeral of his father in 1371. The decoration of higher zones dates from 1258-1260, from the reign of Alfonso X (Borrás-Gualis 1990). In the other Mudejar complex relevant to this study, the Alcázar of Sevilla, the palace of king Pedro I of Castilla that contains Patio de las Doncellas with the octagonal quasi-periodic mosaics, was constructed between 1364 and 1366. In this project, Mudejar artists from Sevilla and Toledo worked together with Nasrid artists from Granada, sent by Muhammad V (Borrás-Gualis 1990).

Thus, the documented development of octagonal quasi-periodic mosaics is comprised within rather narrow bounds from about A.D. 1330 to about 1370. As far as this leaves room for generalizations, the development proceeded from highly decorative, imperfectly quasi-periodic panels with conspicuous point-group elements inserted in them (Salon de Comares, Torre de la Cautiva), in which the combinations of unit and $\sqrt{2}$ stripes were treated in much the same way as did Prieto Vives (1977), towards abstract, star-studded quasi-periodic patterns of sublime nature (Alcázar, Lindaraja). The short time span, repetition of motifs or entire panels at different geographic locations and free artistic exchange between the Nasrid and Mudejar schools suggest that we deal with an individual workshop and very few masters involved in this highly refined art form.

The only occurrence known to us of (variously modified) octagonal quasi-periodic mosaics outside Spain is on the walls of the Bu-Inaniyya Madrasa in Fez, Morocco, built in 1350-1355 (Michell 1978). The quasi-lattices contain both L-squares and averaged squares as well as discs identical to the «two-crosses disc» or close to the «radiant disc» (or the «22.5° disc») in Salon de Comares. Evidently, the same workshop was involved.

Conclusions

(1) The Hispano-Islamic artists of Al Andalus created in the second part of 14th century panels of patterns based on octagonal quasi-periodical lattice. Precisely this is the moment in art history to which a quotation from Bronowski (1973) applies: «The artist and the mathematician in Arab civilization have become one. And I mean quite literally.»

(2) Such a lattice contains a quasi-periodical sequence of stripes with two distinct widths that are in the ratio $\sqrt{2}:1$, with unit-width stripes (S) repeating as single stripes or, occasionally, as paired stripes in a random sequence, in alternation with single $\sqrt{2}$ -broad stripes L. The stripe sequence is determined by the dimensional ratios of the sequence of nested octagons the artist wished to draw.

(3) The quasi-periodic sequences thus produced correspond to Ammann's non-periodic tilings A4 and A5 from where direct connections lead to stalactite vaults (muquarnas) created in the Alhambra. The latter connection will be an object of further study.

(4) In the patterns from Lindaraja (Alhambra), Alcázar (Sevilla) and Capilla Real (Cordoba) with star-studded «phantom» octagons, the octagonal quasi-lattices are almost ideal. They are closest to weighted reciprocal lattices of octagonal quasi-crystals in X-ray crystallography. In the patterns with central discs from Salon de Comares and Torre de la Cautiva (also from Partal), Alhambra, forced errors in S-L stripe sequences and excess fragmentation of these stripes as well as introduction of superimposed discs, of «averaged» S+L squares (and their stripes) and of fully periodic S-L-S-L sequences, represent progressively deeper deviations from the quasi-periodic octagonal character, leading eventually to fully periodic square patterns.

(5) Dating of architectural complexes with the studied mosaics suggests progressive perfecting of the octagonal quasi-periodic concept, via the «disc-studded» stage to the

«phantom-octagonal, star-studded» end product. Cases of degeneration after this ultimate goal has been reached are not known to us; abandonment of this very complex and laborious concept in direct relation with political events of the reduction and disappearance of the Nasrid kingdom of Granada appears probable.

Acknowledgments

This study was made possible by a grant to one of us (E.M.) from the Ministerio de Educación y Ciencia and by the kind permission and assistance of the Patronato de la Alhambra. We are obliged to the University of Copenhagen and «Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía N° 4028 (GIMPY) for the support and understanding. The assistance of Mrs. Bente Holm, Miss Trine Hedegaard and Mr. M. Fahmy is gratefully acknowledged. Contribution of David Samling (Copenhagen) towards the publishing cost is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- Abas, S.J. and Salman, A.S. (1995): Symmetries of Islamic Geometrical Patterns. World Scientific, Singapore-London.
- Beenker, F.P.M. (1982): Algebraic theory of non-periodic tilings of the plane by two simple building blocks: A square and a rhombus. Technische Hogeschool Eindhoven, T.H. - Report 82-WSK-04.
- Borráis Gualis, G.M. (1990): El Islam de Córdoba al Mudéjar. Silex, Madrid.
- Bourgoin, J. (1973): Arabic Geometrical Pattern and Design. Dover, New York.
- Bronowski, J. (1973): The Ascent of Man. British Broadcasting Corporation, London.
- El-Said, I., and Parman, A. (1976): Geometric Concepts in Islamic Art. World of Islam Festival Publ. Co., London.
- Fernandez-Puertas, A. (1979): Map and Guide of the Alhambra. Silex, Madrid.
- Grünbaum, B., and Shephard, G.C. (1987): Tilings and Patterns, Freeman, New York.
- Kuo, K.H. (1990): Octagonal quasi-crystals. In Quasi-crystals, eds. M.V. Jaric & S. Lundquist. World Scientific, Singapore, 92-108.
- Makovicky, E. (1986): Symmetrology of art: Coloured and generalized symmetries. *Computers and Mathematics with Applications*, 12B, 949-980.
- Makovicky, E. (1989): Ornamental brickwork. Theoretical and applied symmetrology and classification of patterns. *Computers and Mathematics with Applications*, 17, 955-999.
- Makovicky, E. (1992): 800-year-old pentagonal tiling from Maragha, Iran, and the new varieties of aperiodic tiling it inspired. In: Hargittai, I., editor: Fivefold Symmetry. World Scientific, Singapore-London.
- Maldonado, B.P. (1989): El Arte Hispano-Musulmán en su decoración geométrica. 2nd ed. M.A.E. Agencia española de Cooperación Internacional. Madrid.
- Michell, G. (1978): Architecture of the Islamic World. Thames and Hudson.
- Penrose, R. (1974): The role of aesthetics in pure and applied mathematical research. *Bull.Int.Math.Appl.* 10, 266-271.
- Pérez Sordo, M.T. & Pleguezuelo, P.N. (1990): Tramas Geométricas en la Decoración Cerámica de la Alhambra. Publ. Univ. de Granada, Granada.
- Prieto Vives, A. (1977): El Arte de la Laceria, Colegio de Ingenieros, Madrid.
- Seherr-Thoss, S.P., and Seherr-Thoss, H.N. (1968): Design and Color in Islamic Architecture. Smithsonian Institution, Washington D.C.
- Socolor, J.E.S. (1989): Simple octagonal and dodecagonal quasi-crystals. *Phys. Rev.* B, 39, 10519-10551.
- Rull Perez, F. (1987): La noción de cuasi-cristal a través de los mosaicos árabes. *Bol.Soc. Española de Mineralogía* 10-2, 291-298.
- Wang, N., Chen, H. & Kuo, K.H. (1987): Two-

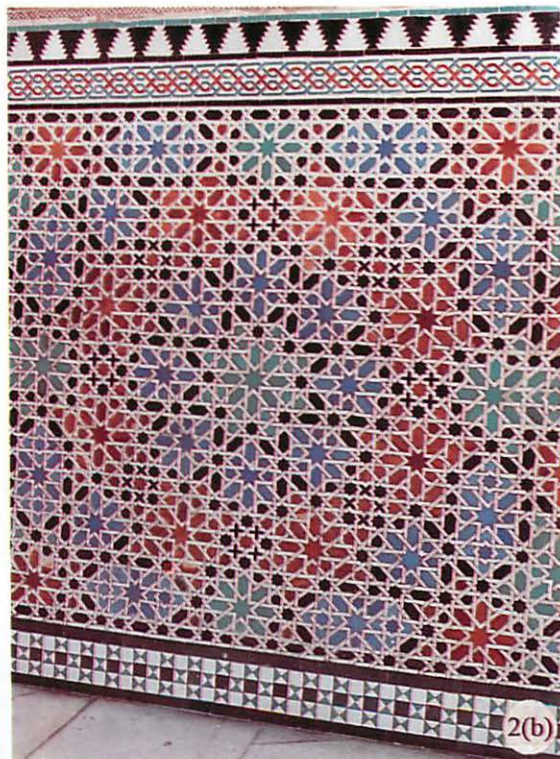
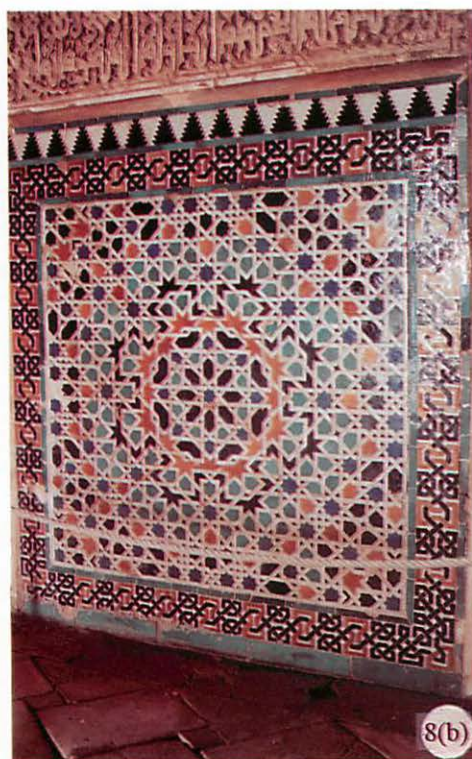
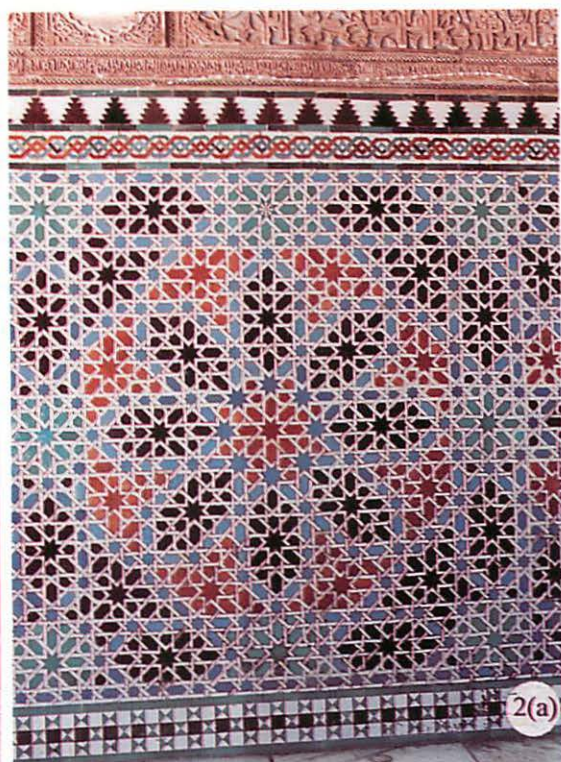
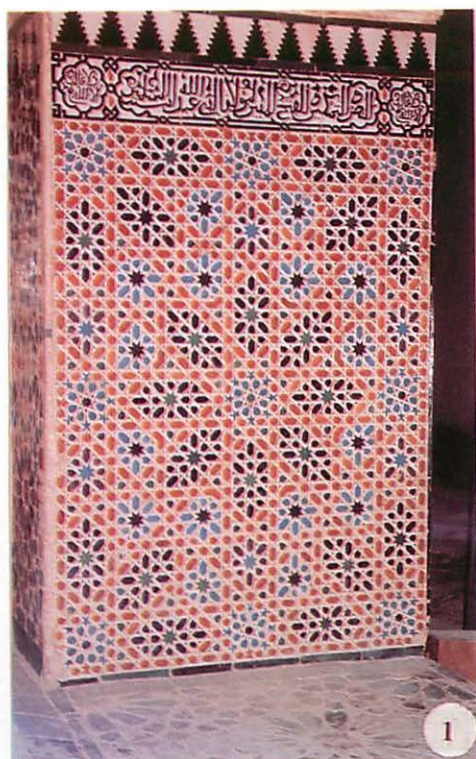
dimensional quasi-crystal with eightfold rotational symmetry. *Phys. Rev. Lett.* 59, 1010-1013.

Warrington, D.H. (1988): Two dimensional inflation patterns and corresponding diffraction patterns in quasi-crystalline materials. Eds. Ch. Janot & J.M. Dubois. World Scientific, Singapore, 243-254.

Watanabe, Y. Ito, M. & Soma, T. (1987): Non-periodic tessellation with eightfold rotational symmetry. *Acta Cryst. A.* 43, 133-134.

Recibido: Junio 1995

Acceptado: Mayo 1996





Analcimas en lavas alcalinas del Sinclinal de Almadén. ¿Origen primario o secundario?. Implicaciones petrogenéticas.

Diego MORATA⁽¹⁾ y Pablo HIGUERAS⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica y Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Cádiz. 11510 Puerto Real (Cádiz).

⁽²⁾ Departamento de Ingeniería Geológica y Minera. Universidad de Castilla-La Mancha. 13400 Almadén (Ciudad Real).

Abstract: Silurian alkaline magmatism from the Almaden syncline is represented by basanites/nephelinites, olivine basalts, trachyandesites and trachytes. Basanites/nephelinites have olivine (pseudomorphised by talc+chlorite), Ti-augite and analcime as phenocrystals, in a microcrystalline Ti-augite + plagioclase + analcime \pm TiO₂-rich phlogopitic biotite groundmass. These alkaline lavas present a strong alteration (carbonatation/hydratation).

Analcime phenocrystals show a highly homogeneous composition, with $\sum_{(\text{monovalent cats.})} / \sum_{(\text{monovalent} + \text{divalent cats.})} = 0.915-0.957$, Si/Al ratio between 1.70-1.81, FeO < 0.4% and $\sum(\text{Si+Al+Fe}^{3+}) = 3.03-3.04$.

Previous experimental studies in the quaternary system Ne-Ks-Si-H₂O, as well as textural relationships present in the basanites/nephelinites indicate an origin for analcime as a subsolidus transformation according with the ionic exchange equation: leucite + Na⁺ + H₂O \rightleftharpoons analcime + K⁺.

This feldspathoid subsolidus transformation could be related with an early hydrothermal alteration with respect to the carbonatation/hydratation processes. The studied process implies the olivine replacement by talc, and leucite by analcime, at temperatures ranging from 550 to 600°C.

Key-words.- Analcime, alkaline magmatism, petrogenesis, Almaden syncline.

Resumen: El magmatismo alcalino del Silúrico del sinclinal de Almadén está representado por basanitas/nefelinitas, basaltos olivínicos, traquiandesitas y traquitas. Las basanitas/nefelinitas están constituidas por fenocristales de olivino (pseudomorfizados por talco+clorita), augita-Ti y analcimas, en una matriz microcristalina de augita-Ti + plagioclasa + analcima \pm biotita flogopítica rica en TiO₂. Estas lavas alcalinas presentan una intensa alteración por carbonatación e hidratación.

Los fenocristales de analcima se caracterizan por una gran homogeneidad química, con valores de $\sum_{(\text{cat. monovalentes})} / \sum_{(\text{cat. monovalentes} + \text{divalentes})} = 0.915-0.957$, relación Si/Al variable entre 1.70-1.81, contenidos en FeO < 0.4% y $\sum(\text{Si+Al+Fe}^{3+}) = 3.03-3.04$.

Estudios experimentales previos realizados en el sistema cuaternario Ne-Ks-Si-H₂O así como las evidencias texturales observadas en estas basanitas/nefelinitas apuntan a un origen de la analcima como consecuencia de la transformación subsólida mediante intercambio iónico a partir de leucita (leucita + Na⁺ + H₂O \rightleftharpoons analcima + K⁺).

Esta transformación subsólida del feldespatoide podría estar en relación con un proceso de alteración hidrotermal precoz con respecto a los procesos de carbonatación/hidratación, que se tradu-

cirfa, fundamentalmente, en la pseudomorfosis de olivino por talco y la de leucita por analcima, a temperaturas del orden de 550-600°C.

Palabras clave.- Analcima, magmatismo alcalino, petrogénesis, sinclinal de Almadén.

Introducción

La presencia de analcima ha sido descrita en numerosas rocas volcánicas alcalinas, principalmente fonolitas y en lamprófidos, apareciendo tanto como fenocristales como en la matriz de las mismas. No obstante, su origen es un punto de discusión en todos los trabajos que la describen, planteándose dos posible hipótesis genéticas alternativas: (i) fenocristales de origen primario (analcima *tipo-I*) por cristalización directa a partir de un magma; o, (ii) origen secundario (analcima *tipo-X*), por transformación de fases ígneas preexistentes (Giampaolo y Lombardi, 1994; Karlsson y Clayton, 1991, 1993; Pearce, 1993; Putniss *et al.*, 1994; Venturelli *et al.*, 1991; Wilkinson y Hensel, 1994).

En este trabajo realizamos un estudio sobre las analcimas presentes en lavas alcalinas del sinclinal de Almadén. El objetivo de este trabajo es determinar si estas analcimas tienen un origen primario o si, por el contrario, están relacionadas con algunas de las etapas de transformación postmagmática a las que han sido sometidas dichas rocas, discutiendo en cada caso las implicaciones petrogenéticas que supondrían un origen primario o secundario.

Contexto Geológico

El magmatismo alcalino del sinclinal de Almadén está representado por depósitos piroclásticos y lavas en coladas o en sills, de naturaleza fundamentalmente básica, que aparecen de forma puntual en el Ordovícico y se generalizan en el Silúrico y Devónico (Higueras, 1994; Higueras y Munhá, 1993; Higueras y Morata, 1994a y b). Este magmatismo está

ubicado en el sinclinal de Almadén, localizado a su vez en el sector meridional de la Zona Centroibérica, y aparece intercalado en una secuencia de materiales detríticos (pizarras y cuarcitas, con materiales carbonatados muy minoritarios) que abarca desde el Ordovícico Inferior (Tremadoc) hasta el Devónico Superior (Frasniense)(figura 1). Las primeras manifestaciones volcánicas importantes, con materiales piroclásticos y lávicos básicos, coinciden con el depósito de la *cuarcita de Criadero*, de edad Silúrico basal (Gallardo-Millán *et al.*, 1994), al igual que los yacimientos estratoides de mercurio (ver Saupé, 1973 y 1990 y Hernández, 1984, entre otros). Higueras (1994), Higueras y Munhá (1993) e Higueras y Morata (1994a y b; 1995) han mostrado cómo en este magmatismo puede establecerse una evolución geoquímica-temporal, que implica una actividad magmática alcalina (desde el Ordovícico al Devónico) coetánea con el depósito de los materiales sedimentarios paleozoicos, y una actividad subvolcánica toleítica (post-Devónico), relacionadas ambas con un proceso progresivo de rifting intracontinental. Las características primarias de este magmatismo han sufrido importantes modificaciones como consecuencia de transformaciones post-magmáticas y metamorfismo de bajo grado en relación con la orogenia hercínica (Higueras, 1993; Higueras *et al.*, 1995).

Petrología de las lavas alcalinas

Las lavas alcalinas de edad Silúrica están constituidas petrográficamente por basanitas/nefelinitas, basaltos olivínicos, traquiandesitas y traquitas. Las basanitas/nefelinitas menos afectadas por procesos de alteración están constitui-



FIGURA 1.- Esquema geológico del sinclinal de Almadén y columna litoestratigráfica indicando los diferentes niveles del magmatismo básico alcalino. Modificado de Higuera (1994). Z.C.: Zona Cantábrica. Z.A.L.: Zona Asturoccidental-Leonesa. Z.C.I.: Zona Centroibérica. Z.O.M.: Zona de Ossa-Morena. Z.S.P.: Zona Surportuguesa. 1: Rocas piroclásticas (frailesca). 2: Lavas basálticas s.l.. 3: Rocas subvolcánicas toleíticas.

das por fenocristales relictos de olivino (pseudomorfizados por talco + clorita + carbonatos de Ca-Mg-Fe), augita-Ti (por lo general inalterados o parcialmente transformados a filosilicatos máficos) y analcimas, en una matriz microcristalina de augita-Ti + plagioclasa + analcima ± biotita flogopítica ($[mg] = 0.6-0.7$) rica en TiO_2 (4.33-6.08%) (figuras 2a, b y c). Apatito y magnetita aparecen como fases minoritarias (Higuera, 1994). El grado de carbonatación de estas rocas puede llegar a ser importante (valores de CO_2 variables entre 4.69 y 10.89%, tabla 1). De hecho, los contenidos modales de carbonatos pueden llegar a suponer hasta un 20% del total de la roca.

Desde un punto de vista geoquímico, estas basanitas/nefelinitas son rocas subsaturadas en SiO_2 (presencia de leucita y nefelina normativas), con bajos contenidos en SiO_2 y altos valores en MgO, Cr, Ni y elementos incompatibles tales como Zr, Nb, Ba, Sr. Las relaciones

entre elementos relativamente inmóviles a la alteración confirman el carácter alcalino de estos magmas, con valores de $(La/Lu)_n = 20.72-30.11$ y $Nb/Y = 2.33-3.09$ (tabla 1). Se observan algunas diferencias en cuanto a la composición química de las basanitas/nefelinitas con analcimas (como fenocristal y matriz) y aquellas que no lo presentan (ver tabla 1 y figura 3), sobre todo en lo concerniente a la relación K_2O/Na_2O , siendo < 1 en las aquellas en las que la analcima está ausente y variable en las lavas con analcima. Además, las basanitas/nefelinitas con analcimas están ligeramente más enriquecidas en K_2O con respecto al valor medio de basanitas/nefelinitas sin analcimas, con empobrecimiento en Na_2O (figura 3a). No obstante, dado el grado de alteración que han sufrido estas rocas y la facilidad de movilidad tanto del K_2O como del Na_2O , habría que tomar con precaución cualquier implicación petrogenética que se derive de esta relación. Además de estas

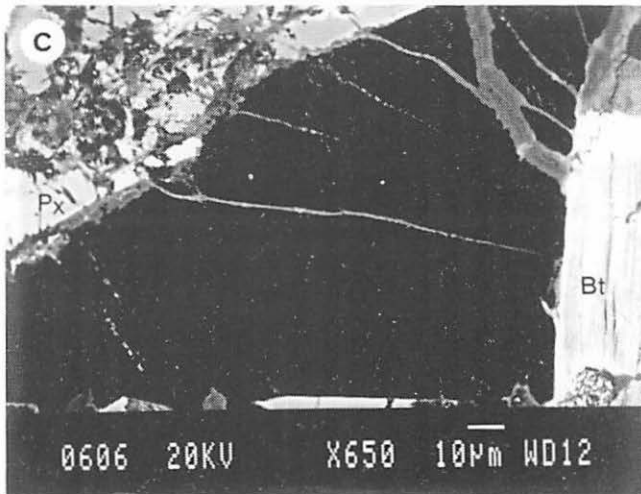
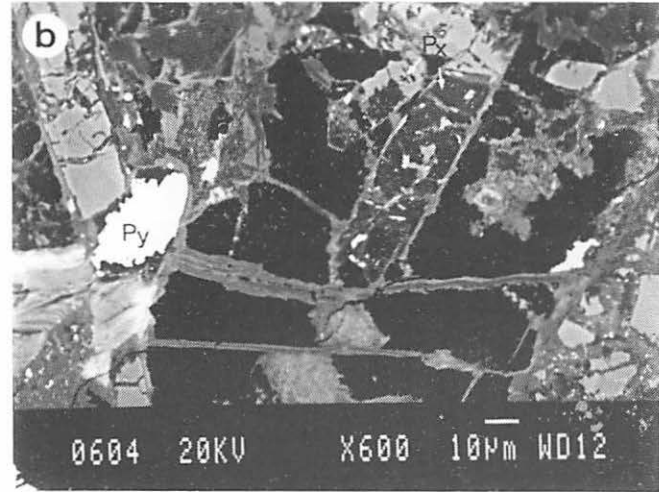


FIGURA 2.- a) Fotografía de electrones retrodispersados en microscopio electrónico de barrido de las basanitas/nefelitas con analcima. La analcima aparece en negro, piroxeno (Px) en gris claro y en blanco, las menas opacas (Py). b) Detalle de un fenocristal de analcima mostrando dos cristales idiomórficos de augita-Ti incluidos. Así mismo, se observan abundantes fisuras en el propio cristal de analcima, rellenas por carbonatos. c) Detalle del fenocristal de analcima en contacto con biotita flogopítica (Bt). Fisura en analcima rellena de carbonatos de Ca-Mg-Fe.

TABLA 1.- Análisis químicos por FRX (Univ. Granada) representativos de las basanitas/nefelinitas sin analcima y aquellas que presentan analcima del sinclinal de Almadén.

MUESTRA	<i>Basanitas/nefelinitas CON analcimas</i>			<i>Basanitas/nefelinitas SIN analcimas</i>			
	AJ-09	S.BUR-5/ C-30	SVC-1/ C-21	CA-07	PL-02	PL-06	PL-11
SiO ₂	36,85	35,05	33,23	39,74	43,56	38,30	37,15
Al ₂ O ₃	8,51	10,08	8,12	12,02	12,49	10,10	8,14
TiO ₂	2,59	3,00	3,00	3,05	2,96	2,83	2,74
Fe ₂ O ₃ *	13,11	14,92	13,98	14,49	12,25	13,20	14,22
MnO	0,21	0,23	0,20	0,15	0,14	0,18	0,22
MgO	15,75	12,16	15,30	9,99	7,61	10,40	13,91
CaO	11,01	12,48	10,05	11,00	9,39	11,10	12,46
K ₂ O	0,76	0,76	1,13	0,40	1,60	0,67	0,21
Na ₂ O	1,22	1,52	0,45	1,57	3,09	0,95	0,90
P ₂ O ₅	0,55	0,91	0,50	0,70	0,56	0,79	0,75
CO ₂	7,04	6,74	10,89	5,53	4,69	5,66	5,58
(H ₂ O)+	2,40	2,14	3,15	3,19	2,49	4,20	3,72
SUMA	100,00	99,99	100,00	101,83	100,83	98,14	100,00
[mg]	0,73	0,65	0,71	0,61	0,59	0,64	0,69
Ba	1166	2587	1107			1850	986
Rb	38	30	58			31	17
Sr	780	1130	904			927	883
Nb	54	63	56	71	79	64	64
Zr	182	184	217	250	350	240	245
Y	19	27	19	23	29	22	23
V	190	206	233			246	208
Zn	81	109	130			116	113
Cu	60	62	45			57	64
Sc	16	15	18			21	19
Co	60	60	64			74	59
Ni	346	235	299	206	157	223	297
La		58,40		51,90		58,00	56,80
Ce		114,00		102,00		116,00	114,00
Pr		13,70		11,40		13,40	14,00
Nd		56,70		49,00		57,20	56,90
Sm		11,90		8,60		11,00	11,80
Eu		3,98		2,74		3,41	3,56
Gd		11,00		7,10		9,10	10,40
Tb		1,30		1,00		1,30	1,30
Dy		6,70		5,30		5,90	6,10
Ho		1,05		0,96		0,95	0,90
Er		2,40		2,20		2,40	2,20
Tm		0,30		0,30		0,30	0,20
Yb		1,80		1,80		1,40	1,50
Lu		0,24		0,26		0,20	0,21
(La/Lu) _n		25,26		20,72		30,11	28,08
Nb/Y	2,84	2,33	2,95	3,09	2,72	2,91	2,78

diferencias en la relación K_2O/Na_2O , las rocas con fenocristales de analcima suelen presentar mayores valores de [mg] (tabla 1) y, consecuentemente, menores valores de SiO_2 y valores más altos en MgO (figura 3a). En cuanto a los elementos traza, se observa también una buena concordancia, con mayores concentraciones en elementos compatibles (preferentemente el Ni) y menores contenidos en elemen-

tos incompatibles, tales como el Nb, Zr, Y (figura 3b). En este caso, es destacable el enriquecimiento en Rb de las lavas con analcima, hecho que es contrario al mayor valor de [mg], pero que puede estar relacionado con el mayor contenido en K_2O de las mismas. De hecho, la roca con mayor anomalía positiva en Rb es la que también presenta una mayor concentración en K_2O y menores valores de Na_2O . Con respec-

to a las relaciones entre elementos inmóviles (Nb/Y , $(La/Lu)_n$) no puede decirse que se observen diferencias entre las muestras con analcimas y aquellas en las que esta fase mineral no está presente.

Características mineralógicas de la analcima

Las analcimas aparecen tanto como fenocristales ($\phi = 100-250\mu$) como en la matriz de las basanitas/nefelinitas en las que el grado

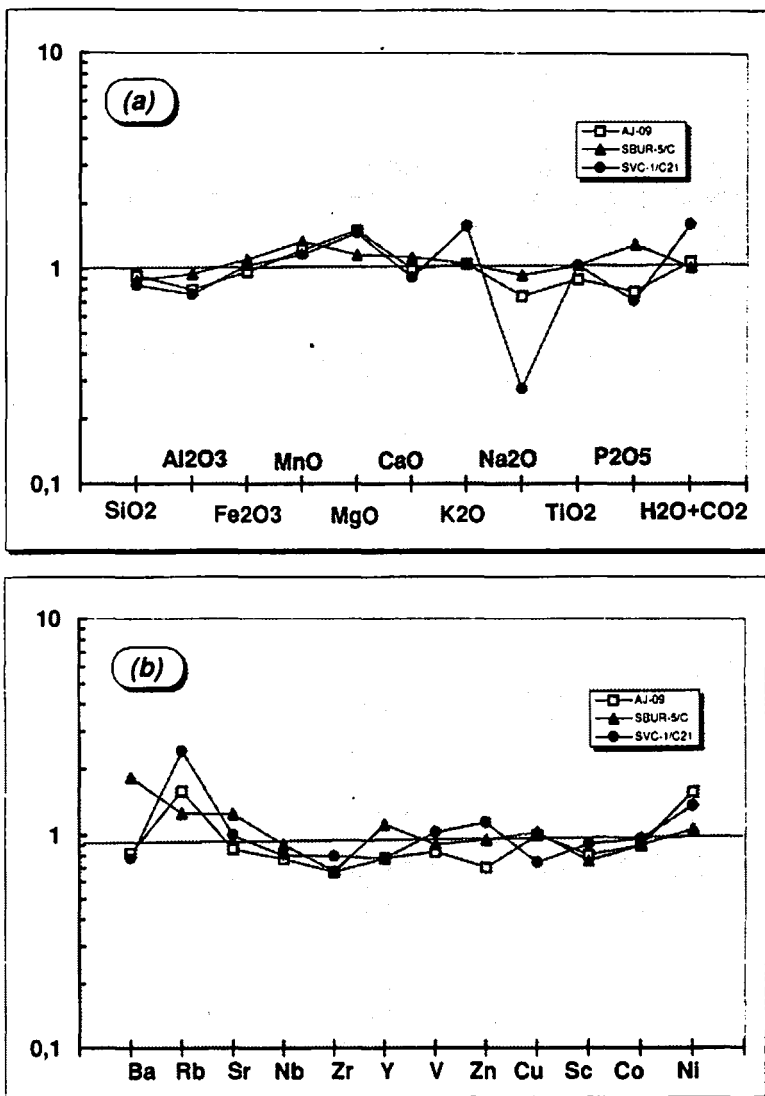


FIGURA 3.- Diagrama multielemental de: (a) elementos mayores; (b) elementos trazas de las basanitas/nefelinitas con analcima, normalizado respecto al valor medio de las basanitas/nefelinitas sin analcimas presentes en el sinclinal de Almadén.

de alteración es menos importante, englobando total o parcialmente cristales idiomórficos de augita-Ti y biotita. Por lo general presentan abundantes fracturas rellenas por carbonatos de Ca-Mg-Fe (figuras 2a, b y c). La identificación y caracterización de la analcima se ha realizado mediante difracción de rayos-X (DRX, Univ. Castilla-La Mancha) así como con microsonda electrónica (EPMA, Univ. Granada) y microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis EDX acoplado (Univ. Cádiz). Composicionalmente (tabla 2), se caracterizan por una gran homogeneidad química, con valores de $\Sigma(\text{cat. monovalentes})/\Sigma(\text{cat. monovalentes} + \text{divalentes}) = 0.915-0.957$, relación Si/Al variable entre 1.70-1.81, y contenidos en FeO < 0.4%. Estos rasgos composicionales se alejan de los establecidos para analcimas ideales, en los que Si/Al = 2 (Gottardi y Galli, 1985), aunque la suma de $(\text{Si} + \text{Al} + \text{Fe}^{3+}) = 3.03-3.04$, está próxima al valor límite propuesto para la bondad de los análisis de microsonda de 3.00 ± 0.01 (sobre la base de 6 oxígenos). Sin embargo, los análisis de microsonda muestran evidencias de volatilización de elementos alcalinos, preferentemente el Na₂O, lo que hace que la suma de $(2\text{Ca} + \text{Na} + \text{K})$ difiera de la suma de $(\text{Al} + \text{Fe}^{3+})$ y se obtengan valores de %E ligeramente superiores al 10% (tabla 2).

A diferencia de lo observado por Putnis *et al.* (1994) en las muestras de analcimas estudiadas por ellos, el estudio con el MEB pone de manifiesto la homogeneidad de la analcima, destacando únicamente fracturas en su interior, sin que se observe ninguna evidencia de una fase previa que haya servido como precursor para la formación de la misma.

Discusión e implicaciones petrogenéticas

La importancia de la determinación del origen primario o secundario de la analcima radica en las restricciones petrogenéticas que supondrían un origen primario de las mismas. Los estudios experimentales realizados en el

TABLA 2.- Análisis de microsonda de fenocristales de analcima. Para el cálculo de la fórmula estructural, todo el hierro medido ha sido calculado como Fe³⁺. $M = \Sigma(\text{cationes monovalentes})$; $D = (\text{cationes divalentes})$. $\%E = 100 * [(Al + Fe) - (Li + Na + K) - 2(Mg + Ca + Sr + Ba)] / [(Li + Na + K) - 2(Mg + Ca + Sr + Ba)]$ (según Gottardi y Galli, 1985).

LAMINA	SVC1/ C-21	SVC1/ C-21	SVC1/ C-21
SiO ₂	52.37	53.10	51.36
TiO ₂	0.00	0.01	0.00
Al ₂ O ₃	24.59	24.96	25.66
Fe ₂ O ₃	0.47	0.19	0.28
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00
MnO	0.00	0.01	0.00
MgO	0.16	0.00	0.10
CaO	0.77	1.02	1.75
Na ₂ O	12.17	12.06	11.20
K ₂ O	0.13	0.06	0.12
SUMA	90.65	91.40	90.46
<i>Fórmula ajustada a 6 oxígenos</i>			
Si	1.943	1.950	1.910
Ti	0.000	0.000	0.000
Al	1.075	1.080	1.125
Fe ³⁺	0.013	0.005	0.008
Cr ³⁺	0.000	0.000	0.000
Mn ²⁺	0.000	0.000	0.000
Mg	0.009	0.000	0.006
Ca	0.030	0.040	0.070
Na	0.876	0.859	0.807
K	0.006	0.003	0.006
Total	3.953	3.938	3.930
Si/Al	1.807	1.805	1.698
%E	13.326	15.256	17.535
M/(M+D)	0.957	0.955	0.915

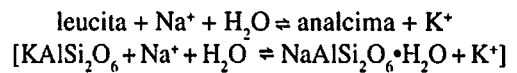
sistema cuaternario nefelina-kalsilita-silice-agua (Ne-Ks-SiO₂-H₂O) indican que las condiciones en las que la analcima puede coexistir con un fundido silicatado son muy restrictivas en términos de presión ($P_{H_2O} = 5-12$ kbar), temperatura y composición del fundido, limitando la cristalización primaria de la analcima a magmas hidratados a profundidades de 20-50 km y $T = 600-660^\circ\text{C}$ (Roux y Hamilton, 1976;

Karlsson y Clyton, 1991). Esto significa que los fenocristales de analcima primaria únicamente pueden estar presentes en rocas volcánicas (o subvolcánicas) que hayan sufrido rápidos enfriamientos en condiciones superficiales a partir de los intervalos de T y P anteriormente citados, ya que si se asumiese un origen ígneo para la analcima, su límite térmico superior implicaría una temperatura muy baja a una profundidad relativamente elevada y un ascenso a superficie sin enfriamiento alguno por debajo de la temperatura *solidus*, lo cual parece ser muy improbable.

Así pues, los valores tan restrictivos de P y T para la estabilidad de analcima con un fundido silicatado suponen serios problemas para invocar un origen ígneo a su presencia, tanto en fenocristales como en la matriz de estas lavas efusivas. Además si se admitiese un origen primario, se precisarían magmas sobresaturados en H₂O y, en estas circunstancias, el transporte rápido desde profundidades podría traducirse en un volcanismo explosivo. En este sentido, Pearce (1993) confirma la posibilidad de encontrar analcima como auténtica fase primaria en magmas subsaturados (de composición sienita nefelínica) bajo condiciones de P_{H₂O} equivalente a unos 18 a 30 km de profundidad. Puesto que la analcima no sería estable a presiones inferiores, únicamente podría conservarse como metaestable si ha sido emitida al exterior de manera explosiva, sufriendo un rápido enfriamiento.

Las lavas alcalinas en las que aparece la analcima presentan una intensa alteración, tanto por carbonatación (CO₂ = 10.89%) como por hidratación (H₂O⁺ = 3.15%). De hecho, las bajas proporciones modales de biotita (1-5%) no justifican el porcentaje elevado en H₂O de las lavas, por lo ésta debe haberse incorporado posteriormente a su enfriamiento (presencia de abundante talco y filosilicatos máficos). Precisamente en basanitas/nefelinitas en las que aparece analcima, el porcentaje de H₂O + CO₂ es ligeramente superior al valor medio de las lavas alcalinas sin este mineral (figura 3a).

Una alternativa al origen primario de la analcima es como consecuencia de la transformación subsólidos mediante intercambio iónico a partir de leucita (de gran similitud en cuanto a sus morfologías cristalinas) generando lo que se conoce como analcima tipo-X (Putnis *et al.*, 1994). En este sentido, Gupta y Fyfe (1975) pusieron de manifiesto la facilidad para la neoformación de analcima a partir de la transformación de leucita si existía suficiente Na⁺ en disolución, incluso bajo condiciones de T ambientales. Según estos autores, la transformación de leucita en analcima (reacción con un período de duración de 10⁵ a 10⁷ años) se realizaría según una reacción iónica del tipo:



Este mecanismo de génesis para la analcima explicaría alguna de las características petrográficas de la misma, tales como desarrollo de abundantes grietas de expansión (figuras 2a, b y c), consecuencia del aumento en volumen durante el proceso de analcitzación. Además, el hecho de encontrar cristales idiomórficos de augita-Ti parcialmente transformados a filosilicatos en el interior de grandes cristales de analcima (figura 2a y b) estaría a favor de un origen secundario para la analcima. Por otro lado, en las figuras 2a y 2c puede comprobarse cómo estas fracturas afectan principalmente a la analcima, y no a otras fases minerales adyacentes. Esta disposición textural apuntaría a una fracturación del fenocristal preexistente (posible leucita) debido al aumento de volumen por hidratación. Posteriormente, se produciría la carbonatación de la roca (pseudomorfosis de fases primarias, relleno de fisuras, etc). Según esta hipótesis, una situación inicial, con fenocristales poiquilíticos de leucita con piroxenos incluidos podría sufrir un proceso de hidratación de forma que se desarrollen los filosilicatos máficos a partir del piroxeno y analcima a partir de la leucita según la reacción iónica anterior.

Esta transformación subsólida del feldespatóide podría estar en relación con un proceso de alteración hidrotermal precoz con respecto a los procesos de cloritización/carbonatación descritos por Higuera (1993). Esta alteración hidrotermal precoz (tardimagnética) se traduciría, fundamentalmente, en la pseudomorfosis de olivino por talco y de leucita por analcima. Los límites máximos de estabilidad del talco-Mg son ~ 800°C, aunque bajo específicas relaciones agua/roca y composición de los fluidos, es posible la formación de talco (sobre todo la variedad rica en Fe) en condiciones hidrotermales (Evans y Guggenheim, 1991). De hecho, los límites de estabilidad del talco en el sistema MgO-SiO₂-H₂O (MSH) se ven seriamente modificados por la adición de FeO al talco, reduciéndose considerablemente sus campos de estabilidad (figura 16, Evans y Guggenheim, 1991). Los valores de X_{Mg} del talco en estas basanitas/nefelinitas, variables entre 0.83-0.93 (Higuera, 1994), permitirían deducir unas condiciones máximas de formación de unos 700-650°C para P < 2 kbars. Evans y Guggenheim (1991) citan la formación de talco con valores de X_{Fe} hasta 0.24 en condiciones hidrotermales de alta temperatura (~550°C) por hidrólisis de olivino. Estas temperaturas son coincidentes con los límites de estabilidad máximos establecidos en el sistema albíta-ortosa-nefelina-kalsilita-agua para la transformación de nefelina para dar analcima (Deer *et al.*, 1992). De este modo, los campos de estabilidad de la analcima y talco ($X_{Mg} = 0.83-0.93$) permiten apuntar unas condiciones termodinámicas para esta alteración precoz del orden de unos 550-600°C y alta a_{H_2O} .

No obstante, este proceso genético por transformación de una fase previa presenta el inconveniente de no haber podido observar la fase inicial. En este sentido, Karlsson y Clayton (1993) concluyeron que la observación de muestras de leucita parcialmente transformadas es bastante inusual, probablemente debido a la rápida cinética de la transformación. De hecho, las posibilidades para la persistencia de leucita

sin transformar, incluso a temperaturas superficiales, son muy pequeñas, lo que hace que la mayoría de los casos en los que la leucita aparece inalterada, corresponde a rocas volcánicas recientes (Gupta y Fyfe, 1975).

Así mismo, la ausencia del pico (200) en los difractogramas de analcima ha sido interpretada por Venturelli *et al.* (1991) como un indicador del origen secundario de la analcima a partir de la transformación de cristales de leucita previos. En nuestro caso, hemos observado este hecho sobre difractogramas realizados sobre roca total de basanitas/nefelinitas con analcima. La ausencia de este pico a (200) apuntaría también por un origen secundario de la misma. Sin embargo, hay que reconocer que dado el bajo poder reflectante de la analcima, y teniendo en cuenta que los difractogramas se realizaron sobre muestra total, es difícil poder deducir si la ausencia del pico a (200) de la analcima se debe, efectivamente, a su origen secundario o, por el contrario, es consecuencia de su comportamiento ante la difracción de RX.

Venturelli *et al.* (1991) también observan que en aquellas muestras que presenten analcima como producto de la transformación de leucita se observaría un amplio rango composicional en las variaciones de Na₂O y K₂O, de manera que el descenso en K₂O no estaría compensado por un aumento en Na₂O, lo que sugeriría una pérdida potencial de K₂O. En nuestro caso, y dada la gran movilidad de los elementos alcalinos durante los procesos secundarios, es difícil establecer relaciones entre la geoquímica de roca global y la génesis de la analcima. En este sentido, Ferriz *et al.* (1994) observan en rocas lamproíticas del SE de España un considerable aumento en los contenidos en Rb, Na₂O y H₂O y descenso en K₂O, con descenso del contenido total de álcalis como consecuencia de procesos de alteración precoz de estas rocas lamproíticas por una fase acuosa con Na⁺, responsable de la posible transformación de leucita en analcima. En nuestro caso, una vez más, dado el alto grado de alteración sufrido por estas rocas, es difícil poder asegurar que las anomalías de Rb y el

comportamiento errático observado en los elementos alcalinos sea una consecuencia del origen secundario de la analcima.

Un posible mecanismo para dilucidar el origen de la analcima podría ser la realización de determinaciones isotópicas de O en las mismas, aunque los datos disponibles hasta la fecha en la literatura (Karlsson y Clayton, 1991) muestran un claro solapamiento en los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de analcimas de origen ígneo, hidrotermal y sedimentario. Para el caso del magmatismo alcalino del sinclinal de Almadén los valores de $\delta^{18}\text{O}$ disponibles (13-18 ‰, Eichmann *et al.*, 1977), indicarían un aporte de oxígeno cortical (Saupé, 1990), posiblemente relacionado con los procesos de hidratación a los que han sido sometidas estas rocas. No obstante, es posible que esos valores de $\delta^{18}\text{O}$ puedan ser consecuencia de una anomalía mantélica inicial (Higueras, 1994).

Conclusiones

La presencia de analcima en fenocristales y matriz de algunas lavas alcalinas del sinclinal de Almadén presenta algunas dudas en cuanto a su interpretación genética, ya que muchas de las características que han sido invocadas para dilucidar el origen de la analcima (primario o secundario) son difíciles de aplicar en estas rocas, dado el elevado grado de alteración de las mismas. No obstante, los criterios texturales (inclusiones de augitas-Ti parcial o totalmente transformadas a filosilicatos máficos, desarrollo de grietas en los fenocristales con posterior relleno de carbonatos, etc.) apuntan a un origen secundario de la misma, posiblemente como consecuencia de un intercambio iónico a partir de una fase precursora (leucita). Esta formación de analcima debió tener lugar en los procesos de alteración hidrotermal (T~ 550-600°C) en los que se produce la hidratación del olivino para la formación del talco. Los datos disponibles hasta la fecha de $\delta^{18}\text{O}$ en roca total indicarían, según Saupé (1990) un cierto aporte cortical al origen del oxígeno.

Por todo ello, proponemos un origen secundario para la analcima (por reacción iónica a partir de cristales previos de leucita), hipótesis que concuerda con los datos texturales y con la ausencia en estas basanitas/nefelinitas de manifestaciones explosivas que podrían avalar una hipótesis primaria para este mineral. Además, la ausencia de leucita no puede utilizarse como una prueba de que la analcima no se haya podido desarrollar a partir de leucita. De hecho, existen abundantes datos experimentales en la literatura que indican la rápida transformación de leucita en analcima, por lo que su persistencia en lavas silíceas que han sufrido procesos de hidratación sería un hecho bastante improbable.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente subvencionado por el Programa «Financiación Interna» de la Universidad de Castilla-La Mancha y el Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía 4052. Nuestro mayor agradecimiento a la revisión crítica del Prof. Dr. Francis Saupé. Este trabajo es una contribución al PICG nº 336.

Referencias

- Deer, W.A.; Howie, R.A. & Zussman, J. (1992): An introduction to the rock-forming minerals. 2ª edición. Longman Scientific & Technical (Essex, England), 696 p.
- Eichmann, R.; Saupé, F. & Schidlowski, H. (1977): Carbon and isotope studies in rocks of the vicinity of the Almaden mercury deposit (province of Ciudad Real, Spain). in: "Time and strata-bound ore deposits", D.D. Klemm & H.D. Schneider, eds. Springer-Verlag, 396-405.
- Evans, B.W. & Guggenheim, S. (1991): Talc, pyrophyllite, and related minerals. in: «Hydrous phyllosilicates», P.H. Ribbe, ed. *Rev. in Mineral., Mineral. Soc. America*, 19, 225-294.

- Ferriz, F.J.; Fernández Sóler, J.M. & Cámara, F. (1994): Presencia de afloramientos de lamproitas en las proximidades de Moratalla y Cehegín (Murcia). *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, **17**, 231-239.
- Gallardo-Millán, J.L.; Higuera, P. & Molina, J.M. (1994): Análisis estratigráfico de la «cuarcita de Criadero» en el sinclinal de Almadén. *Bol. Geol. Min.*, **105**, 135-145.
- Giampaolo, C. & Lombardi, G. (1994): Thermal behaviour of analcimes from two different genetic environments. *Eur. J. Mineral.*, **6**, 285-289.
- Gottardi, G. & Galli, E. (1985): Natural zeolites. Springer-Verlag ed., 409 p.
- Gupta, A.K. & Fyfe, W.S. (1975): Leucite survival: the alteration to analcime. *Can. Mineral.*, **13**, 361-363.
- Hernández, A.M. (1984): Estructura y génesis de los yacimientos de mercurio de Almadén. Tesis Doctoral, Univ. Salamanca, 120 p.
- Higuera, P. (1993): Alteration of basic igneous rocks from the Almadén mercury mining district. in: "Current Research in Geology Applied to Ore Deposits", P. Fenoll Hach-Alí, J. Torres-Ruiz & F. Gervilla, eds., 131-134.
- _____ (1994): Procesos petrogenéticos y de alteración de las rocas magmáticas asociadas a las mineralizaciones de mercurio del distrito de Almadén. Tesis Doctoral, Univ. Granada, 270 p.
- _____ & Morata, D. (1994a): Aspectos composicionales de los piroxenos ígneos del magmatismo básico del sinclinal de Almadén. Implicaciones petrogenéticas. *Geogaceta*, **16**, 19-22.
- _____ & _____. (1994b): El magmatismo alcalino silúrico del Sinclinal de Almadén. Un ejemplo de diferenciación polibárica. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, **17-1**, 79-80.
- _____ & _____. (1995): Geotectonic setting and evolution of the basic magmatism in the Almadén syncline (central Spain). Metallogenic implications. IGCP 336. Petrology and metallogeny of intraplate mafic and ultramafic magmatism. Duluth (Minnesota, USA), vol. abstracts.
- _____, _____ & Munhá, J. (1995): Metamorfismo de bajo grado en facies prehnita-pumpellyita en las metabasitas del Sinclinal de Almadén. *Bol. Soc. Esp. Mineralogía*, **18**, 111-125.
- _____ & Munhá, J. (1993): Geochemical constraints on the petrogenesis of mafic magmas in the Almadén mercury mining district. *Terra Abstracts, Abstr. suppl. n° 6 to Terra Nova*, **5**, 12-13.
- Karlsson, H.D. & Clayton, R.N. (1991): Analcime in igneous rocks: primary or secondary?. *Amer. Mineral.*, **76**, 189-199.
- _____ & _____ (1993): Analcime phenocrysts in igneous rocks: primary or secondary?. Reply. *Amer. Mineral.*, **78**, 230-232.
- Pearce, T.H. (1993): Analcime phenocrysts in igneous rocks: primary or secondary?. Discussion. *Amer. Mineral.*, **78**, 225-229.
- Putnis, A.; Putnis, C. & Giampaolo, C. (1994): The microtexture of analcime phenocrysts in igneous rocks. *Eur. J. Mineral*, **6**, 627-632.
- Roux, J. & Hamilton, D.L. (1976): Primary igneous analcime.- An experimental study. *J. Petrol.*, **17**, 244-257.
- Saupé, F. (1973): La géologie du gisement de mercure d'Almadén (province de Ciudad Real, Espagne). *Mém. Sci. Terre*, **29**, 342 p.
- Saupé, F. (1990): The geology of the Almadén mercury deposit. *Econ. Geol.*, **85**, 482-510.
- Venturelli, G.; Capedri, S.; Barbieri, M.; Toscani, L.; Salvioli Mariani, E. & Zerbi, M. (1991): The Jumilla lamproite: a petrological study. *Eur. J. Mineral*, **3**, 123-145.
- Wilkinson, J.F.G. & Hensel, H.D. (1994): Nephelines and analcimes in some alkaline igneous rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **118**, 79-81.

Recibido: Septiembre 1995

Aceptado: Julio 1996

Estudio mineralógico y contenido de T.R.L., en allanitas y epidotas de la mina Nueva Vizcaya, Burguillos del Cerro (Badajoz).

M^a Angeles ALVAREZ(*) y Salvador DOMINGUEZ-BELLA(**).

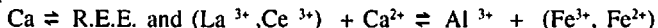
(*)Dpto. Cristalografía y Mineralogía y Química Agrícola. Universidad de Sevilla. Apdo. 553. 41071. Sevilla.

(**)Dpto. Cristalografía y Mineralogía, Estratigrafía, Geodinámica, Petrología y Geoquímica. Universidad de Cádiz. Apdo. 40. Puerto Real. 11510. Cádiz.

Abstract: Crystals of allanite and epidote from Nueva Vizcaya mine (Burguillos del Cerro, Badajoz) have been studied. These crystals appear to be associated to a skarn paragenesis with tremolite, magnetite, pyrite, meionite and calcite. This study reveals the prismatic morphology parallel to b axis and the non-radioactive character of these allanite crystals. Allanite of this deposit has a relatively higher content in L.R.E., specially La and Ce, with La/Ce > 1 in general, unlike with a larger number of allanites reported. Very high content in Mg O are observed at these allanite samples.

R.E.E. content amount at the allanite crystals, which show in most cases concentric banding, analysed by EDS and quantified by electron microprobe, present contents growing from the core to the ring of the crystals.

Al₂O₃ and Fe₂O₃ content show a good negative correlation, as well as occurs between L.R.E. and CaO content and unlike that L.R.E. and X Fe³⁺ observed. This suggests for the samples in study, the following coupled substitutions:



I.R. absorption bands of allanites and epidotes are assigned. We verify that the deshydration of this allanites occurs at high temperature (beginning with 650 °C) it evidences only one configuration for the OH groups presented at its structure.

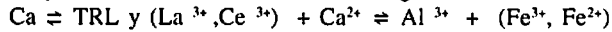
Key words: Allanite, REE, epidote group, skarn, Burguillos del Cerro, Badajoz.

Resumen: Se realiza el estudio mineralógico de cristales de allanita y epidota de la mina Nueva Vizcaya (Burguillos del Cerro, Badajoz), que aparecen asociados como parte de una paragénesis de skarn de tremolita, magnetita, pirita, meionita y calcita. Este estudio revela que los cristales de allanita presentan morfologías prismáticas paralelas al eje b y raramente tabulares, color negro y características ópticas normales para este mineral, no presentando carácter radioactivo. Las allanitas de este yacimiento tienen un contenido relativamente alto en tierras raras ligeras (T.R.L.), especialmente La y Ce, si bien sus contenidos en La son en general más altos que los de Ce, al contrario de lo que sucede en la mayoría de las allanitas citadas en la bibliografía.

La suma de contenidos en tierras raras, detectadas en estos cristales de allanita muchos de los

cuales presentan zonado concéntrico, ponen de manifiesto un comportamiento creciente en los contenidos de estas, desde el centro a los bordes de los cristales.

La relación entre los contenidos de Al_2O_3 y Fe_2O_3 muestra una buena correlación negativa, al igual que ocurre entre los contenidos en T.R.L. y CaO y al contrario de la observada entre T.R.L. y XFe^{3+} . Estos hechos sugieren para las muestras estudiadas las siguientes sustituciones acopladas:



Se asignan las principales bandas de absorción I.R. de allanitas y epidotas y se comprueba que la deshidratación de las allanitas de Nueva Vizcaya, tiene lugar a altas temperaturas (a partir de 650 °C), evidenciando una única conformación para los grupos OH presentes en su estructura.

Palabras clave: Allanita, tierras raras, epidota, skarn, Burguillos del Cerro, Badajoz.

Introducción

Las paragénesis con allanita son muy variadas, pudiendo aparecer en rocas ígneas (generalmente como mineral accesorio en granitos (Bonazzi y Menchetti, 1994), pegmatitas graníticas (Peterson y McFarlane, 1993), tobas volcánicas (Chesner y Ettlinger, 1989) y asociadas a zonas de metamorfismo de contacto con materiales carbonatados, en depósitos típicos de skarn (Arribas, 1962; Forteza et al., 1989).

Las muestras estudiadas en este trabajo corresponden a esta última paragénesis; proceden de la mina Nueva Vizcaya, de Burguillos del Cerro (Badajoz), situada al NE de dicha población (coordenadas U.T.M.: X= 127.60; Y= 325.15). Es de destacar el tamaño, en algunos casos excepcional, de los cristales de allanita (entre 5 y 40 mm), sobre todo si se compara con el habitual en otros ambientes geológicos.

Dicho yacimiento corresponde a un skarn con tremolita desarrollado en el contacto entre rocas ígneas pertenecientes al complejo plutónico de Burguillos del Cerro y mármoles del Cámbrico Inferior (Figura 1).

El complejo de Burguillos del Cerro, de aproximadamente 60 Km² de extensión, presenta una gran inhomogeneidad composicional y textural, con términos desde muy ácidos hasta muy básicos. Las litologías van desde gabros con piroxeno-olivino hasta granodioritas ricas en biotita, con intrusiones de leucogranitos hercínicos, albititas metasomáticas, etc. (Bachi-

ller et al., 1995), con una fuerte foliación en las rocas, de origen posiblemente primario (IGME, 1977).

El contacto entre estos materiales produce aureolas de metamorfismo de diferente espesor, de las cuales la más importante es la situada al N de Burguillos del Cerro, en la que se puede medir aproximadamente 1 km de ancho, afectando a formaciones detríticas del Precámbrico y a rocas carbonatadas del Cámbrico Inferior, próxima a la que se encuentra la mina Nueva Vizcaya.

Las allanitas estudiadas se presentan en una paragénesis formada fundamentalmente por magnetita, que fué el mineral objeto de explotación minera en el pasado, al igual que en otras minas de la zona, con paragénesis similares (Mina Monchi, La Judía, Herrerías, etc.) (Arribas, 1962). En la actualidad, de esta mina sólo permanece un pozo y unas apenas inexistentes escombreras, por lo que no resulta fácil su localización.

Junto con otros minerales típicos de skarns como la tremolita, escapolitas (meionita) y epidota, aparecen además cloritas (ripidolita) y calcita, que rellena huecos y vetas, y que es genéticamente posterior a los otros minerales del skarn. Como mineral metálico, además de la magnetita, aparece pirita. Cronológicamente, la allanita se ha desarrollado con posterioridad a la formación de la tremolita y anteriormente a los minerales metálicos, que pueden ocupar parte de los intersticios de estos cristales.

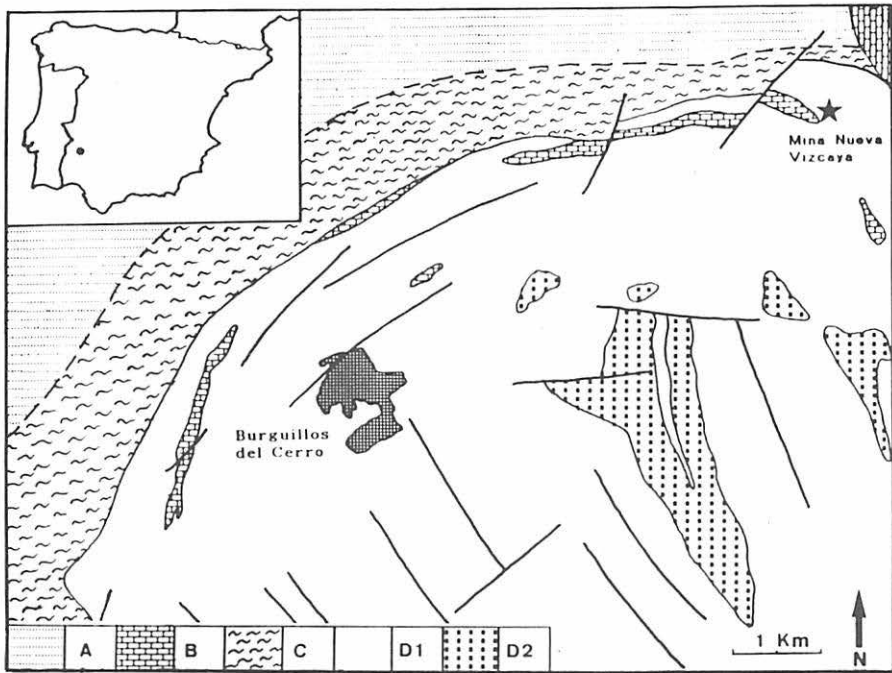


Figura 1.- Situación geográfica y esquema geológico de la zona del yacimiento (a partir de la hoja MAGNA nº 853, escala 1:50.000, 1977). Leyenda: A: Esquistos, grauvacas y pizarras. Precámbrico. B: Mármoles, mármoles brucéuticos. Cámbrico Inferior. C: Micaesquistos con cordierita. Precámbrico. D: Rocas Plutónicas del Macizo complejo de Burguillos, D1: Granitos, granodioritas, dioritas, tonalitas,etc., D2: Gabros y noritas.

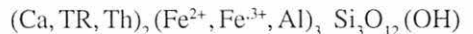
Características estructurales

Los minerales del grupo de la epidota pueden representarse por la fórmula general : $A_2 M_3 Si_3 O_{13} H$, donde A corresponde a cationes como el Ca, Sr, lantánidos, etc., de alto número de coordinación, mientras que M corresponde a cationes trivalentes (en algunas ocasiones divalentes) tales como el Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , etc. y en coordinación octaédrica.

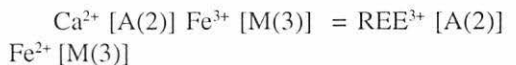
La estructura contiene dos tipos diferentes de cadenas de octaedros que comparten aristas: una cadena simple de octaedros M (2) y otra cadena en zig-zag o múltiple (Dollase, 1968 y 1971) formada por un octaedro central M (1) y otros M (3) periféricos. Estas cadenas aparecen unidas por grupos SiO_4 y Si_2O_7 . El entramado

de cadenas de tetraedros y octaedros, permite la existencia de grandes huecos en la estructura, que son ocupados por cationes A (1) y A (2).

En la allanita, miembro monoclinico de este grupo (G.E.: $P2_1/m$) y de fórmula general:



los huecos A(1) están siempre ocupados por Ca^{2+} ; de tal manera que:



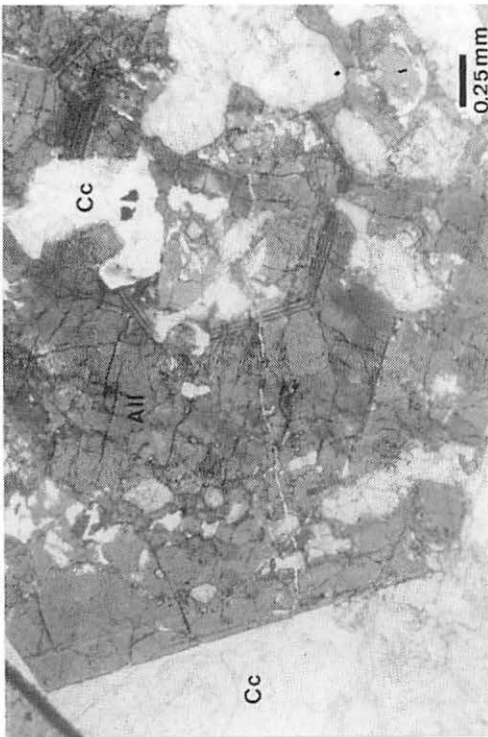
La relación de tamaño en los huecos octaédricos es $M(3) > M(1) > M(2)$; los dos primeros M(3) y M(1), pueden estar ocupados

por Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} y Mg^{2+} , mientras que los huecos M(2) están totalmente ocupados por Al^{3+} (Dollase, 1971; Exley, 1980).

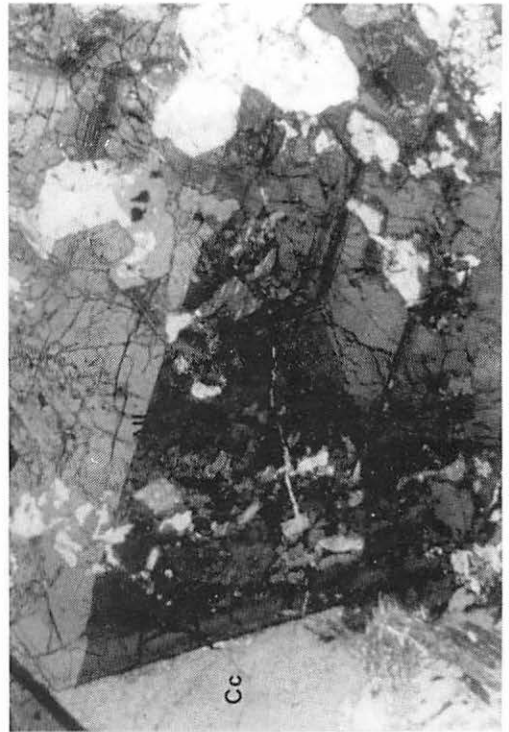
Dollase (1971) interpreta el espectro Mössbauer de la allanita en función de la desigual distribución de Fe^{2+} y Fe^{3+} , en los poliedros M (1) y M (3). Asimismo sugiere que el 70 (\pm 3) % del hierro total en la allanita, se encuentra en estado ferroso y el restante 30 (\pm 3) % en estado férrico. Sin embargo, no existe unanimidad a la hora de determinar el rango de ocupación de estos huecos M (1) y M (3), este último más distorsionado, ya que los valores Mössbauer son consecuentes con demasiado Fe en M (3) y

poco Fe en M (1). Peacor y Dunm (1988) demuestran que una completa asignación de la distribución de Fe^{2+}/Fe^{3+} requeriría de un análisis de F e H.

Estas diferencias observadas en el estudio del ordenamiento catiónico en la estructura de la allanita, parecen ser el resultado de la composición química tan variable de este mineral, más acusada en el caso de allanitas plutónicas y metamórficas (Gromet y Silver, 1983; Campbell y Ethier, 1984; Exley, 1980), como consecuencia de procesos de hidratación, alteración y metamictización, que dificultan y complican su estudio.



A



B

Figura 2.a).-Fotomicrografía óptica de cristal maclado de allanita. Nícoles paralelos. b).-Fotomicrografía óptica de cristal zonado de allanita. Nícoles cruzados.

Caracterización mineralógica

La morfología de las allanitas estudiadas, consiste básicamente en cristales idiomorfos, de hasta 4 cm de longitud, prismáticos paralelos a "b", de color negro intenso y brillo resinoso, y no radioactivos, tal y como se ha determinado mediante contador Geiger-Müller. Al microscopio presentan su característico color pardo, con intenso pleocroismo, en muchos casos con zonado concéntrico, muy visible en un plano perpendicular al eje b (Figura 2a). Los cristales aparecen a veces maclados según (100) (Figura 2b), con zonado generalmente de tipo oscilatorio, si bien en ocasiones se presentan estructuras en "reloj de arena" (Figura 3).

Generalmente los cristales de allanita muestran evidencias de corrosión y rellenos posteriores de calcita y a veces, de magnetita (Figura 2). Se observa tanto por microscopía óptica como por microscopía electrónica de barrido (M.E.B), un crecimiento de epidota que bordea en "anillo" a algunos cristales de allanita.

Los análisis químicos de allanitas y epidotas se realizaron con microsonda electrónica (Cameca Camebax) utilizando La_2O_3 , Ce_2O_3 y Tb_2O_3 sintéticos como standars para T.R. Las condiciones analíticas del aparato fueron: 15 KV y 10 nA. Los valores composicionales medios de allanitas y epidotas se dan en la Tabla 1, mostrando unos contenidos para el La_2O_3 entre el 3.5 y el 9 % y para el Ce_2O_3 entre el 3.8

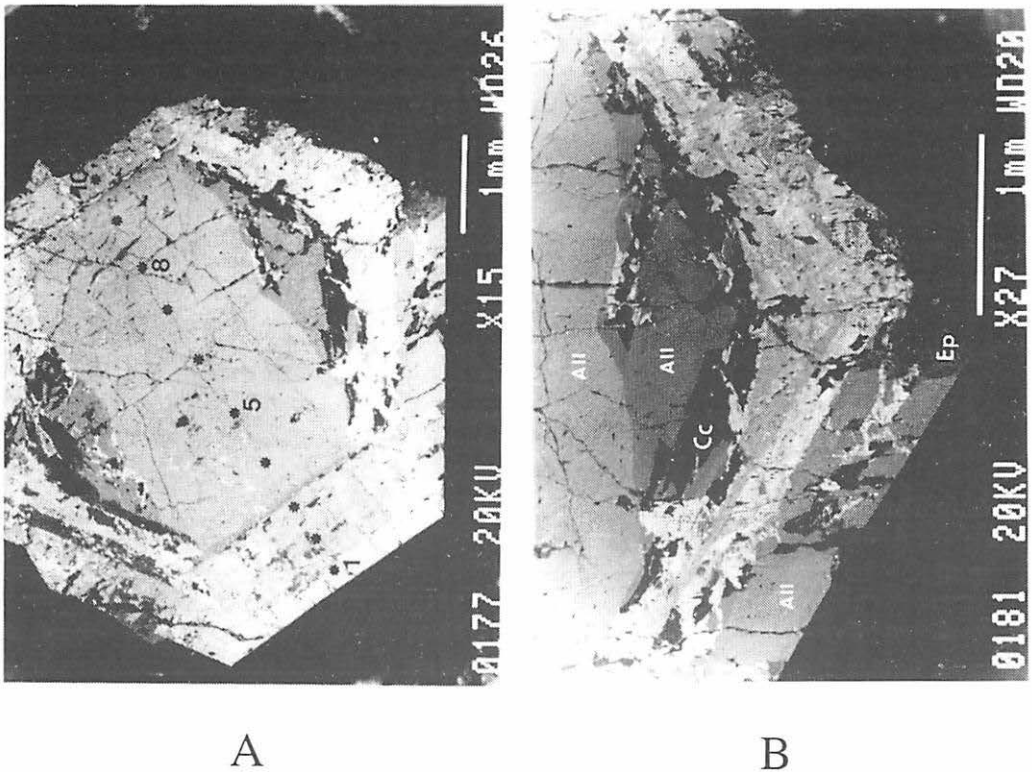


Figura 3.-a) Imagen de electrones retrodispersados, de la sección de un cristal zonado de allanita. (Cc: calcita, Ep: epidota, All: allanita). (1 a 10: puntos de análisis con microsonda electrónica de la Tabla 1).
b) Detalle de la figura 3a, según una sección transversal del cristal.

Tabla 1.- Análisis químicos promedio con microsonda electrónica de allanitas y epidotas de la mina Nueva Vizcaya.

$$X_{Fe^{3+}} = Fe^{3+} / (Fe^{3+} + Al).$$

LAMINA OBSERVAC	Allanitas (31 análisis)				Epidotas (9 análisis)			
	media	std	max	min	media	std	max	min
SiO ₂	33.96	0.63	35.83	32.76	37.36	0.36	37.70	36.87
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.07	0.21	0.00
Al ₂ O ₃	19.32	0.81	21.05	17.97	21.89	0.90	23.60	20.99
Fe ₂ O ₃ *	12.97	0.66	14.21	11.85	14.11	0.92	14.91	12.23
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00
MnO	0.05	0.03	0.11	0.00	0.13	0.20	0.65	0.01
MgO	0.41	0.09	0.58	0.22	0.01	0.01	0.02	0.00
CaO	17.28	0.96	19.18	15.53	23.67	0.45	24.23	22.85
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
La ₂ O ₃	6.47	1.39	9.03	3.49	0.05	0.16	0.47	0.00
Ce ₂ O ₃	5.45	0.79	7.23	3.81	0.06	0.17	0.50	0.00
Tb ₂ O ₃	0.22	0.06	0.33	0.08	0.08	0.12	0.28	0.00
SUMA	96.13	0.66	97.46	84.40	97.42	0.42	98.39	96.82
Si	2.98	0.03	2.88	3.11	3.01	0.02	2.92	3.09
Aliv	0.03	0.02	0.12	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Alvi	1.97	0.07	1.87	2.01	2.08	0.07	2.07	2.07
Fe ³⁺	0.85	0.05	0.86	0.84	0.85	0.06	0.87	0.77
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00
Mg	0.03	0.01	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	2.26	0.10	2.30	2.20	2.85	0.05	2.80	2.86
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La	0.73	0.16	0.83	0.42	0.01	0.02	0.05	0.00
Ce	0.18	0.03	0.21	0.13	0.00	0.00	0.01	0.00
Tb	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Σ	9.03	0.07	9.23	8.74	8.82	0.03	8.86	8.79
X _{Fe³⁺}	0.30	0.02	0.30	0.30	0.29	0.02	0.29	0.27
REE-SUMA	12.13	2.10	16.59	7.38	0.19	0.37	1.25	0.00

(Fe₂O₃* calculado a partir del FeO x 1.11)

y el 7.2 %, con presencia también de cantidades menores de Tb_2O_3 (entre 0.08 y 0.33 %). Por tanto pertenecen al tipo de allanitas ricas en lantano, siendo la relación $La/Ce > 1$, al contrario de lo que ocurre en la mayoría de allanitas (FrondeI, 1964 y Peterson and McFarlane, 1993).

Es de destacar también el bajo contenido en MgO de estas allanitas (de 0.22 a 0.6 %), en contraste con las procedentes de otros yacimientos (Chessner y Ethlinger, 1989; FrondeI, 1964; Peterson y McFarlane, 1993), así como la práctica ausencia de este elemento en las epidotas estudiadas.

Un perfil realizado a lo largo de un cristal de allanita fuertemente zonado (perfil desde el punto 1 al 10, en figura 3a), muestra como la suma de T.R.L. presenta asimismo contenidos mayores en los núcleos de los cristales que en las zonas de borde de los mismos (Tabla 2).

En la formación de los cristales de allanita se han reconocido diferentes etapas genéticas, con interrupciones en el proceso de crecimiento, que permitieron la corrosión, en zonas específicas de los cristales formados inicialmente y su posterior relleno, por otros minerales como la calcita (Figuras 3a y 3b). Tras esta etapa, continúa el crecimiento de nuevas bandas externas del cristal de allanita, que presentan ligeros cambios composicionales con respecto a las zonas de núcleo y, posteriormente, tras una nueva corrosión, que afecta como es lógico, preferentemente al exterior de los prismas de allanita, el recrecimiento de la epidota sobre ésta. Esta epidota que se desarrolla sobre la parte externa de algunos de los cristales de allanita (Figura 3b), presenta un hábito diferente a ésta, siendo fundamentalmente acicular y muestra una ausencia casi total en T.R. (Tabla 1).

Mediante difracción de rayos X es posible asignar estos cristales a las fichas A.S.T.M. 21-146 y 25-169, correspondientes a allanita y allanita-Ce, y en el caso de los cristales de epidota, a la ficha 17-514. En todos los casos se han obtenido buenos diagramas de difracción,

en concordancia con la no-metamictización de estas muestras. Tampoco se han observado modificaciones en la posición de las reflexiones en función del contenido en tierras raras.

Las diferencias detectadas entre las allanitas ASTM y las allanitas La-Ce, objeto del presente trabajo, deben ser asignadas a la mayor entrada de cationes La en estas últimas, que ocuparían los poliedros A (2) de coordinación once, de su estructura.

Al objeto de poder observar las posibles transformaciones estructurales producidas por el aumento de la temperatura en estos cristales de allanita, se ha realizado un tratamiento térmico de los mismos. Para ello se ha usado una cámara de difracción de rayos-X de alta temperatura Anton-Paar. Los difractogramas obtenidos corresponden a barridos realizados a temperatura ambiente (20 °C), y a 200, 400, 600 y 800 °C respectivamente. En estos diagramas apenas se observan cambios significativos tanto en las reflexiones como en sus intensidades relativas hasta al menos una temperatura de 800 °C; datos coincidentes con los resultados obtenidos por Bonazzi y Menchetti (1994) en el tratamiento térmico de monocristales de allanita, en donde las pequeñas variaciones estructurales presentes en los parámetros del cristal son interpretadas por estos autores como el resultado de un proceso de oxidación de todos los cationes potencialmente oxidables en este mineral (principalmente Fe y Mn).

Se concluye por tanto que el tratamiento térmico en vacío de allanitas cuya relación $La/Ce > 1$, no provoca cambios estructurales significativos para temperaturas inferiores a 650 °C; a partir de esta temperatura, tiene lugar la descomposición térmica de este mineral.

En el caso de las epidotas estudiadas también se ha realizado un tratamiento térmico en iguales condiciones experimentales a las utilizadas para los cristales de allanita, no observándose tampoco cambios estructurales apreciables, al menos hasta el intervalo 600-800 °C, asimismo coincidentes con los datos de Bonazzi y Menchetti, realizados en condiciones atmosféricas.

Tabla 2.- Análisis químicos con microsonda electrónica de un cristal de allanita zonado (perfil transversal del cristal de la Figura 3a, puntos de 1 a 10).

<i>Perfil de microsonda en cristal de allanita</i>										
LAMINA	ALZ-1	ALZ-1	ALZ-1	ALZ-1	ALZ-1	ALZ-1	ALZ-1	ALZ-1	ALZ-1	ALZ-1
OBSERVAC	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	33.84	34.13	33.72	33.73	33.92	33.96	33.96	34.07	34.21	33.19
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	18.81	19.55	19.02	18.71	18.85	18.78	18.81	19.12	20.18	17.97
Fe ₂ O ₃ *	13.62	13.00	12.76	13.69	13.57	13.52	13.72	13.19	12.09	13.58
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.02	0.05	0.11	0.07	0.00	0.07	0.06	0.04	0.05	0.08
MgO	0.44	0.29	0.58	0.48	0.41	0.45	0.41	0.50	0.29	0.41
CaO	16.41	17.63	16.54	16.81	17.27	17.08	17.11	17.30	17.28	15.53
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La ₂ O ₃	8.39	5.99	7.59	6.76	6.46	6.76	6.73	6.63	6.25	9.03
Ce ₂ O ₃	5.69	5.06	5.93	5.62	5.39	5.42	5.65	5.44	5.50	6.90
Tb ₂ O ₃	0.25	0.08	0.16	0.26	0.24	0.27	0.19	0.33	0.26	0.24
SUMA	97.46	95.78	96.41	96.13	96.11	96.32	96.64	96.62	96.12	96.94
<i>Fórmula ajustada a 12.5 oxígenos</i>										
Si	2.97	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.98	2.97
Aliv	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Alvi	1.92	2.00	1.95	1.92	1.93	1.93	1.92	1.95	2.06	1.87
Fe ³⁺	0.90	0.85	0.85	0.91	0.90	0.89	0.90	0.87	0.79	0.91
Cr ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
Mg	0.03	0.02	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.02	0.03
Ca	2.15	2.30	2.18	2.21	2.26	2.24	2.24	2.25	2.25	2.07
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
La	0.94	0.67	0.85	0.76	0.72	0.76	0.75	0.74	0.70	1.03
Ce	0.18	0.16	0.19	0.18	0.17	0.18	0.18	0.18	0.18	0.23
Tb	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Σ	9.13	9.01	9.08	9.03	9.03	9.04	9.04	9.04	9.00	9.15
XFe ³⁺	0.32	0.30	0.30	0.32	0.31	0.31	0.32	0.31	0.28	0.33
REE-SUMA	14.33	11.13	13.68	12.65	12.09	12.45	12.58	12.41	12.02	16.18

(Fe₂O₃* calculado a partir del FeO x 1.11)

Los espectros I.R. de las muestras han sido registrados con un espectrofotómetro Digilab TFS-IHS, usando la técnica convencional de molturado de la muestra con KBr y posterior prensado. El barrido se ha realizado en el rango

de frecuencias comprendido entre 400 y 4000 cm⁻¹.

En la figura 4, se resumen los espectros obtenidos para las allanitas y epidotas de la mina Nueva Vizcaya y en la tabla 3 se indica la

posición, en cm^{-1} , de aquellas bandas de absorción que aparecen como líneas bien definidas. Se incluyen además, los resultados ya publicados por Langer et al. (1974) en su estudio sobre minerales de este grupo (epidotas).

Se ha realizado este estudio comparativo entre allanitas y las epidotas isoestructurales de la mina Nueva Vizcaya, en un intento de correlacionar las modificaciones que sobre las bandas de absorción, provoca la entrada en la estructura de las tierras raras.

Independientemente de su composición, los espectros I.R. de las epidotas y allanitas, se diferencian principalmente en las siguientes características:

a) La posición de la banda principal de absorción, correspondiente a vibraciones OH-stretching, centrada alrededor de 3300 cm^{-1} , es diferente para ambas estructuras. Aparecen dos bandas en el caso de las allanitas, aproximadamente a 3370 cm^{-1} [1a] y 3215 cm^{-1} [1b],

mientras que la epidota presenta una única banda centrada en 3358 cm^{-1} [1].

b) En todos los espectros de epidotas, se ha observado una banda centrada en 1115 cm^{-1} [2] que aparece desplazada hacia frecuencias menores en el caso de las allanitas, 1075 cm^{-1} . Al mismo tiempo, las bandas [3] y [5] a 1084 y 1039 cm^{-1} de epidotas, se resuelven, en el caso de las allanitas, en una única banda centrada aproximadamente en 1055 cm^{-1} [4].

c) Las bandas [8] y [9] de baja definición en las epidotas, (aparecen como hombros), no han sido detectadas en los espectros de allanitas.

d) Finalmente, se observa una modificación y desplazamiento importante de la banda [12], centrada en 580 cm^{-1} en allanitas, en comparación con las epidotas, centrada en 560 cm^{-1} .

Como consecuencia de la complejidad de los espectros I.R. de estos minerales y en función de los resultados hasta ahora publicados

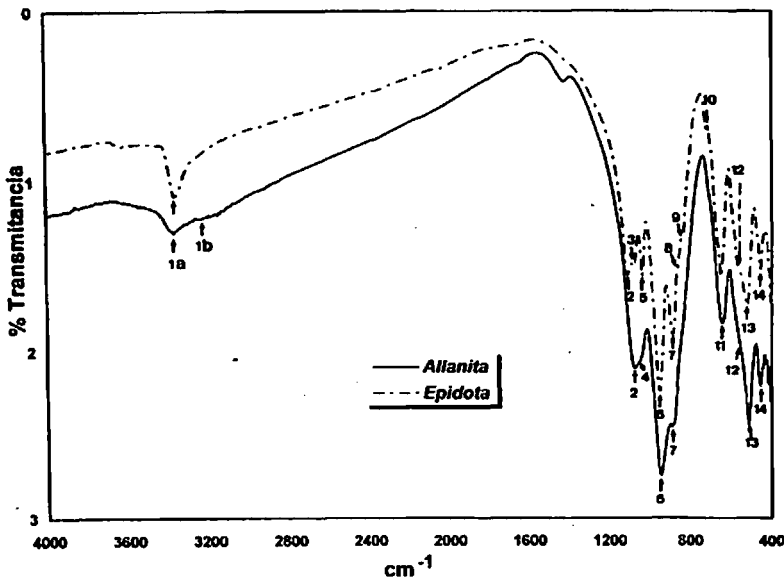


Figura 4.- Espectros IR de allanita y epidota de la Mina Nueva Vizcaya.

(Lazarev et al., 1961; Langer et al., 1974), es posible asignar las bandas:

-[2],[3],[4],[5],[6],[7],[8],[9] y [11] de epidotas y allanitas a vibraciones de enlaces Si-O en grupos [SiO₂] y [Si₂O₇]. Sin embargo, las posibles sustituciones en coordinación tetraédrica, Al³⁺ por Si⁴⁺, implican cambios de valencia que modifican las vibraciones de grupos aniónicos. A este respecto, la banda ancha observada a 1050 cm⁻¹ en allanitas, debe incluir también bandas de oscilación (stretching) de enlaces Al-O-Si.

-el resto de bandas que aparecen en las regiones comprendidas entre: 820-700 cm⁻¹ y 540-400 cm⁻¹, deben tener su origen principalmente, en vibraciones M-O entre diferentes o iguales cadenas de octaedros que aparecen en estos minerales.

Se detectaron trazas de calcita contaminando algunas de las muestras de allanita, por la presencia de una banda débil centrada alrede-

edor de 1427 cm⁻¹ y atribuida a la muy intensa absorción ν₃ del grupo CO₃²⁻. En ningún caso, se encontraron trazas de calcita en las epidotas estudiadas.

Finalmente, se han obtenido los diagramas ATD-ATG de las allanitas y epidotas de Nueva Vizcaya. En todos los casos, las curvas obtenidas son similares a la que aparece en la figura 5, y muestran un único endotérmico, bien definido y de alta temperatura, compatible con la pérdida de agua estructural en una única etapa. Se ha estimado una pérdida en peso comprendida entre un 1.22 y 1.94 %, para las allanitas, mientras que para las epidotas, en todos los casos, la pérdida en peso es del 1.32 %.

Estos resultados ponen de manifiesto que la completa deshidratación térmica de estas allanitas, tiene lugar a temperaturas bastante más bajas (en el intervalo entre 650-780°C) que las que Hunziker (1966) señala para minerales del grupo de la epidota.

Tabla 3.- Posición de las principales bandas de absorción I.R. (en cm⁻¹) observadas en allanitas y epidotas de la Mina Nueva Vizcaya.

Banda	Muestra			
	Epidota (*)	Epidota N. Vizcaya	Allanita N. Vizcaya	Allanita 2 N. Vizcaya
1a	3.365	3.358	3.368	3.384
1b			3.212	3.215
2	1.108	1.115	1.075	1.078
3	1.076	1.084		
4			1.055	1.045
5	1.035	1.039		
6	951	951	947	945
7	886	887	882	879
8	861	866	---	---
9	836	839	---	---
10	718	721	---	---
11	648	648	644	645
12	563	556	578	568
13	517	519	513	500
14	454	455	453	453
15	395	400	395	400

(*) datos de Langer et al. (1974).

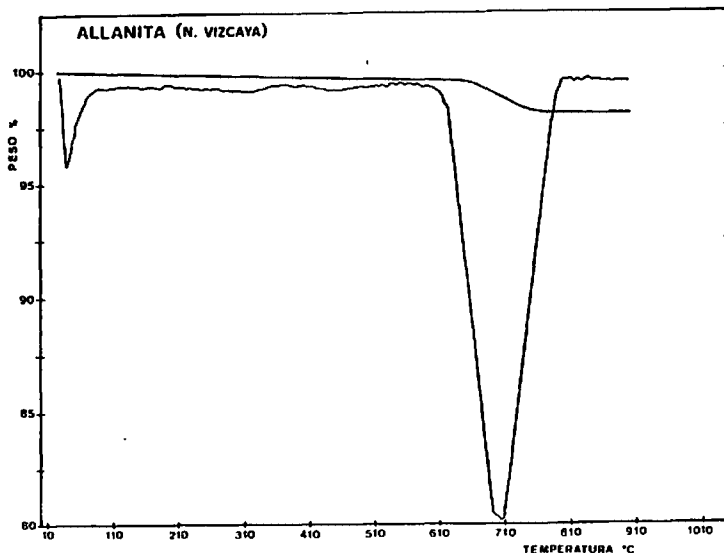


Figura 5.- Diagrama ATG de las allanitas de Nueva Vizcaya.

Discusión y conclusiones

Tras el estudio mineralógico de ambos minerales y atendiendo especialmente a las características geoquímicas presentes en los mismos, se puede observar que se trata de allanitas con contenidos en TR relativamente elevados, comparándolos con los que aparecen en la mayor parte de las referencias bibliográficas sobre allanitas (Acquafredda, *et al.*, 1992; Sorensen, 1991), si bien en la tabulación dada por Deer *et al.*, 1986, se contemplan contenidos en La_2O_3 entre el 2.51 y 14.74% y de Ce_2O_3 entre 4.58 y 23.94 %, es decir con valores máximos mucho mayores a los aquí observados; lo que indicaría una clara anomalía geoquímica para estos elementos en la zona del yacimiento de Nueva Vizcaya.

Si representamos los contenidos de CaO en función de la suma de los contenidos en Tierras Raras Ligeras trivalentes, en huecos A de la estructura de la allanita (Figura 6), se observa la existencia de una sustitución acoplada entre CaO y TRL para las allanitas y la ausencia de

TRL en todas las epidotas estudiadas, incluidas las que rodean algunos cristales de allanita (Muestras ALZ-2 y CR-).

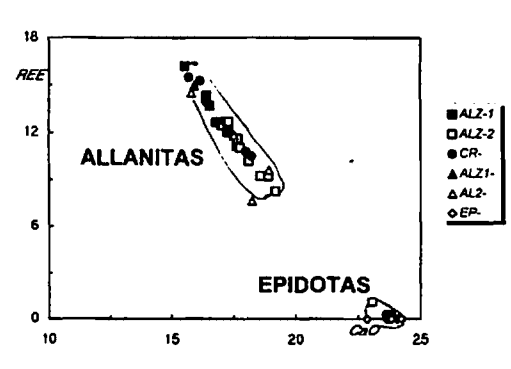
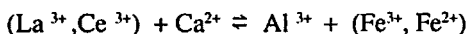


Figura 6.- Relación entre los contenidos en TR y CaO en las allanitas y epidotas de la Mina Nueva Vizcaya. (Muestras ALZ-1; CR; ALZ-1; AL2 y EP corresponden a cristales de allanita, de epidota y a intercrecimientos de epidota en algunas allanitas (en el caso de algunos ALZ-2 y CR).

Asimismo, es posible comprobar la existencia de sustituciones $Al_2O_3 \rightleftharpoons Fe_2O_3$ en las posiciones M de la allanita (Figura 7), al igual que en las epidotas, aunque en estas últimas los contenidos en Al_2O_3 son mayores para valores de Fe_2O_3 similares; esto supone que los valores $X Fe_{total}$ son en general, superiores en allanitas que en epidotas (Figura 8). En la figura 8 se observa la correlación positiva existente entre los contenidos en TR y los valores de $X Fe_{total}$.

En función de estos resultados es posible señalar que estas sustituciones son por tanto acopladas, en el sentido de que un incremento en la concentración de Ce y La reemplazando al Ca debe llevar implícito una disminución en la concentración de Al y un aumento en el Fe_{total} . En consecuencia, en el presente estudio se sugiere como sustitución más probable para las allanitas:



Los resultados obtenidos por DRX para las allanitas en estudio, caracterizadas como allanitas La-Ce por su elevado contenido en La_2O_3 , no presentan diferencias significativas con relación a los datos ya publicados para otras

allanitas con contenidos menores en tierras raras. Asimismo, no ha sido posible en ningún caso, establecer correlaciones entre los contenidos en tierras raras de las allanitas de Nueva Vizcaya y los espaciados «d» medidos, aunque tal relación debería considerarse un hecho fortuito, ya que se trata de sustituciones acopladas en las que intervienen además, como ya se ha señalado; otros cationes tales como: Ca^{2+} , Al^{3+} y Fe^{2+} , Fe^{3+} . Es de esperar por tanto, que aunque la mayor entrada de cationes La en estas allanitas modifica la coordinación de los poliedros A (2), siendo los enlaces A (2)-O (2) y A (2)-O (10) los más afectados, no deben existir fenómenos de relajación importantes en su estructura como consecuencia de las sustituciones de Ca^{2+} por La^{3+} o por Ce^{3+} , como se puede comprobar en los resultados obtenidos en el proceso de calentamiento de estas muestras, en la difracción de R-X a alta temperatura.

Por otra parte, la gran similitud de los espectros I.R. obtenidos para allanitas y las epidotas isoestructurales, permite señalar que las diferentes sustituciones químicas condicionan cambios estructurales en algunos de sus poliedros de coordinación, pero que en cualquier caso conducen a una reordenación de la estructura basada más en rotaciones que en

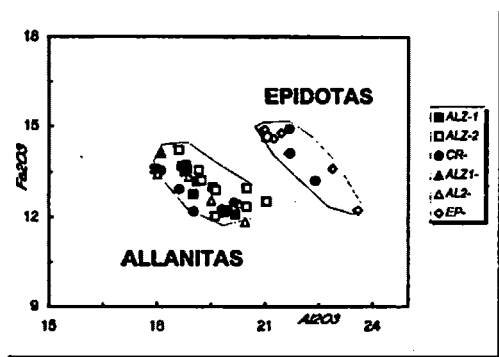


Figura 7.- Relación entre los contenidos en Fe_{total} (como Fe_2O_3) y Al_2O_3 en las allanitas y epidotas.

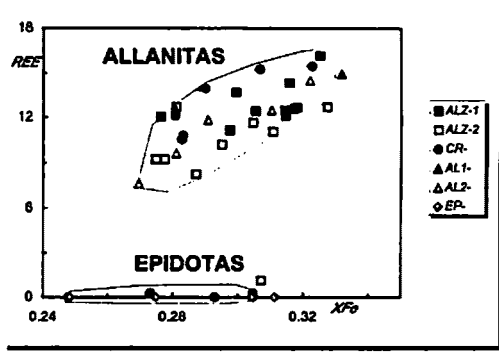


Figura 8.- Relación entre los contenidos en T.R. y el $X Fe$ en las allanitas y epidotas.

traslaciones o modificaciones de poliedros o grupos de poliedros, los cuales se mantienen como unidades rígidas.

Las diferencias observadas en las bandas [2], [3] y [4], asignadas a vibraciones terminales de aniones silicato (SiO_2 y Si_2O_7), de menor frecuencia en el caso de la allanita que en la epidota, se corresponden con los resultados hasta ahora conocidos en el refinamiento de sus estructuras, de tal manera que la disminución en el ángulo Si-O-Si (145° en la allanita), como consecuencia de sustituciones en huecos M (3), debe conducir al aumento de las distancias Si-O. Por tanto, estas allanitas ferríferas de Nueva Vizcaya, con distancias Si-O de 1.639 Å, superiores a las encontradas en epidotas, deben desplazar estas bandas de absorción hacia zonas de menor energía, tal y como se observa en los espectros, en concordancia con la mayor entrada de iones Fe^{2+} en este tipo de hueco, de mayor tamaño y más distorsionado que M (1) y M (2).

Por otra parte, la banda [12] de menor frecuencia en epidotas (560 cm^{-1}) y originada principalmente por vibraciones M-O entre diferentes cadenas de octaedros, aparece desplazada con relación a allanitas donde la entrada de tierras raras aumenta la coordinación de los poliedros A (2) a once. Estas importantes sustituciones modifican las distancias A (2)-O(2) y A(2)-O(10) desde 2.53-2.57 Å, cuando A(2) está ocupado fundamentalmente por Ca, hasta 2.78-2.88 Å en el caso de los minerales extremos de este grupo y cuando este hueco contiene plomo y estroncio (hancockita). En conclusión, estas sustituciones que modifican las bandas de absorción de los poliedros M (3) y M (2), deben modificar en consecuencia, las distancias M (3)-O (2) y M (2)-O (10).

Finalmente, la deshidratación completa de la allanita, en el intervalo comprendido entre 650 y 780° C , tiene lugar en una sola etapa evidenciando una única conformación para los iones (OH) presentes en su estructura. En consecuencia, la banda de absorción IR [1b], asignada a vibraciones OH stretching y centrada en

3212 cm^{-1} debe corresponder a una banda "satélite", resultante de vibraciones acopladas con una vibración de red de baja frecuencia. La no aparición de esta banda en las epidotas, solo puede ser justificada como consecuencia de su enmascaramiento por la banda originada a partir de trazas de moléculas de H_2O .

Finalmente, el estudio detallado de imágenes de electrones retrodispersados, ha puesto de manifiesto la existencia de zonación en algunas de las allanitas de Nueva Vizcaya, que se corresponde con diferentes contenidos en tierras raras. Sin embargo, esta zonación debe ser interpretada en función de diferentes etapas de crecimiento determinadas por la difusión controlada de Ce y La, y dependiendo esta última característica, de los coeficientes de partición de tierras raras en allanitas, que deberían cambiar rápidamente durante el crecimiento de este mineral en el yacimiento de Nueva Vizcaya.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. D. Morata, sus comentarios y sugerencias sobre el presente trabajo.

Este estudio ha sido financiado parcialmente con fondos del grupo 6005 de la Junta de Andalucía, utilizándose entre otros, el instrumental de los Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología de la Universidad de Cádiz y de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Granada.

Referencias

- Acquafredda, P.; Caggianelli, A. y Cito, P. (1992) "Allanite from granitoids of the Serre (Southern Italy): micro-analyses and SEM investigations". *Electron Microscopy*. Vol.2 pp 551-552. EUREM 92.
- Arribas, A. (1962) "Mineralogía y metalogenia de los yacimientos españoles de uranio: Burguillos del Cerro (Badajoz)". *Estudios Geol.* vol. XVIII, 173-192.

- Bachiller, N.; Galindo, C.; Darbyshire, F. y Casquet, C. (1995) "Metasomatic albitites in the Burguillos del Cerro plutonic complex (SW Spain). Geochemical features and constraints on the age and origin of the alteration". *Bol. Soc. Española Mineralogía* 18-2, 80.
- Bonazzi, P. y Menchetti, S. (1994) "Structural variations induced by heat treatment in allanite and REE-bearing piemontite". *Amer. Mineral.* 79, 1176-1184.
- Chesner, C. A. and Ethlinger, A. D. (1989) "Composition of volcanic allanite from the Toba Tuffs, Sumatra, Indonesia". *Amer. Mineral.*, 74, 750-758.
- Clark, A.M. (1993). Hey's mineral index. Mineral Species, varieties and synonymus. 3th edition, 844 pp.
- Deer, W.A.; Howie, R.A. and Zussman, J. (1986) *Disilicate and Ring Silicates*. Vol. 1B. Longman. London.
- Forteza, M.; Dominguez-Bella, S.; Cornejo, J. y Alvarez, M.A. (1989). "Estudio mineralógico de allanitas presentes en rocas metasomáticas con magnetita de Burguillos del Cerro (Badajoz)". *Actas de las IX Jornadas de la R.S.E.H.N.* 211-225.
- Frondel, J.W. (1964) "Variation of some rare earths in allanite". *Amer. Mineral.*, 49, 1159-1177.
- Grew, E.; Essene, E.J.; Peacor, D.R.; Shu-Chun, S. y Asami, M. (1991) "Dissakisite-(Ce), a new member of the epidote group and the Mg analogue of allanite-(Ce), from Antarctica" *Amer. Mineral.* 76, 1990-1997.
- I.G.M.E. (1977). Mapa Geológico de España. E. 1:50.000. Hoja 853. Burguillos del Cerro.
- Peterson, R.C. y MacFarlane, D.B. (1993) "The rare-earth-element chemistry of allanite from the Grenville province". *Canadian Miner.*, 31. 159-166.

Recibido: Septiembre 1995

Aceptado: Agosto 1996

Características químicas y propiedades de superficie en secuencias-tipo de materiales esmectíticos en el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Madrid)

Susana RAMIREZ MARTIN⁽¹⁾, Antonio GARRALON LAFUENTE⁽¹⁾, Jaime CUEVAS RODRIGUEZ⁽¹⁾, José Antonio MARTIN RUBI⁽²⁾, José CASAS RUIZ⁽³⁾, Antonio ALVAREZ BERENGUER⁽³⁾ y Santiago LEGUEY JIMENEZ⁽¹⁾

⁽¹⁾Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Universidad Autónoma de Madrid, Cantoblanco. 28049 Madrid

⁽²⁾I.T.G.E. Rios Rosas 23, 28003 Madrid

⁽³⁾TOLSA. S.A. Núñez de Balboa 51, 28001 Madrid

Abstract: The sepiolite quarries in the Neogene Madrid Basin revealed sequences varying between 10-50 m thickness, prevailing trioctahedral Mg-smectites. Nowadays this type of materials are widely used as natural barriers for pollutants.

In this work we study the mineralogy and the distribution of some physicochemical properties in three sequences with high potential of interaction-retention of pollutants. As a first approximation, we study the influence of these characteristics for uranium and other trace elements. This is done by determining their concentration in an acid lixiviate from selected samples.

The smectites are of stevensite-saponite group. The stevensitic terms, with a high surface area (160-260 m²/g), predominate when sepiolite are rare, showing values in octahedral charge (CO) >0.6 (O₂₀(OH)₄), whereas in sequences with more development of sepiolite stevensites CO is around 0.3. Saponitic terms are related to a more relevant presence of detrital aluminosilicates.

The magnitude of the exchange capacity and surface area in this materials are 50-80 meq/100 g and 100-260 m²/g. We find close relations between exchange capacity; the surface area; the smectite content; and the stevensitic character.

In the studied case, the concentration of uranium seems to be inversely correlated with the increasing of the surface area and not related to the presence of organic matter. The obtained results indicate direct relations between the variation of physicochemical properties and the distribution of trace elements. This clearly shows the barrier role of this high surface materials.

Key words: stevensite, saponite, sepiolite, ion exchange, surface area, uranium, natural barriers, Madrid Basin.

Resumen: Las explotaciones de sepiolita en la Cuenca Neógena de Madrid incluyen secuencias que oscilan entre 10 y 50 m de potencia donde predominan esmectitas trioctaédricas de carácter magnésico. Hoy en día este tipo de materiales son ampliamente utilizados como barreras naturales contra la dispersión de contaminantes.

En este trabajo se estudia la distribución mineralógica y algunas propiedades fisicoquímicas en muestras de tres secuencias con alto potencial de interacción-retención de contaminantes. La influen-

cia de estas características en el contenido en U y otros elementos traza, en una primera aproximación, se ha abordado determinando su concentración en un lixiviado ácido de las muestras.

Las esmectitas son términos mixtos estevensita-saponita. La estevensita, con elevada superficie específica (160-260 m²/g), predomina en secuencias donde la sepiolita alcanza un desarrollo menor, mostrando valores de carga octaédrica (CO) > 0.6 (O₂₀(OH)₄), mientras que en secuencias con abundante sepiolita, la CO se sitúa en torno a 0.3. Los términos saponíticos se encuentran asociados a niveles con mayores proporciones de aluminosilicatos detríticos.

Los valores de la capacidad de cambio y de superficie específica de las esmectitas oscilan entre 50-80 meq/100g y 100-260 m²/g y se ha encontrado una relación estrecha entre capacidad de cambio, superficie específica, porcentaje en esmectita y carácter estevensítico en ausencia de sepiolita.

En el caso estudiado, la concentración de U parece tener un comportamiento antagónico con el incremento de superficie específica y no relacionado con la existencia de materia orgánica. Los resultados obtenidos reflejan relaciones directas entre la variación de propiedades fisicoquímicas y distribución de elementos traza indicando claramente el carácter de barrera que ejercen estos materiales con alta superficie específica.

Palabras clave: estevensita, saponita, sepiolita, intercambio iónico, superficie específica, uranio, barreras naturales, Cuenca de Madrid.

Introducción

El yacimiento de sepiolita de Vicálvaro se encuentra al E de Madrid, en la Unidad Intermedia del Mioceno, dentro de la facies de transición, ubicada entre el sistema central lacustre y los sistemas aluviales circundantes. En la figura 1 se muestra el contexto geológico en el que se enmarca el yacimiento. Las secuencias estudiadas corresponden a uno de los múltiples episodios lacustres que se intercalan entre los niveles arcóscicos y lutitas de color oscuro ricas en materia orgánica con cantidades variables de dolomita, magnesita y yeso, que son características de la Unidad Inferior del Mioceno (Calvo et al., 1989).

La zona de estudio se rellena inicialmente de lutitas y arenas arcóscicas de origen aluvial con cantidades variables de sales y materia orgánica. Estos sedimentos sufren una evolución geoquímica compleja que da lugar a la existencia de una zonación litológica asimétrica. Leguey et al. (1994) examinaron en detalle la distribución de las características mineralógicas, químicas y microestructurales del depósito de Vicálvaro, definiendo la secuencia de materiales desde el centro a la periferia del área lacustre como: esmectitas magnésicas, sepiolita masi-

va, calcretas sepiolíticas, silcretas y sepiolitas arcóscicas. Las esmectitas magnésicas presentan una zonación vertical con composiciones alternantes de tipo saponítico y estevensítico, ésta última a menudo precede a los niveles sepiolíticos. Cerca del contacto con los niveles arcóscicos suprayacentes que finalizan los episodios lacustres se encuentran ceolitas (heulandita) (Cuevas et al., 1994). Con respecto a la sepiolita, se pueden distinguir dos tipos bien diferenciados a lo largo de la secuencia vertical. El nivel superior se interpreta como un material diagenético originado a partir de aguas ricas en magnesio concentradas durante estadios de desecación de los horizontes vérticos (paleosuelos) y generalmente está mezclada con carbonatos y esmectitas magnésicas. El nivel inferior, de carácter masivo y más desarrollado (> 80 % sepiolita) se origina como resultado de la alteración producida por la circulación regional de flujos de agua subterránea que entra en contacto con esmectitas magnésicas de un modo similar al descrito por Khoury et al. (1982).

Los materiales esmectíticos se usan en la actualidad como barreras naturales contra la dispersión de contaminantes por sus características fisicoquímicas. En este sentido es intere-

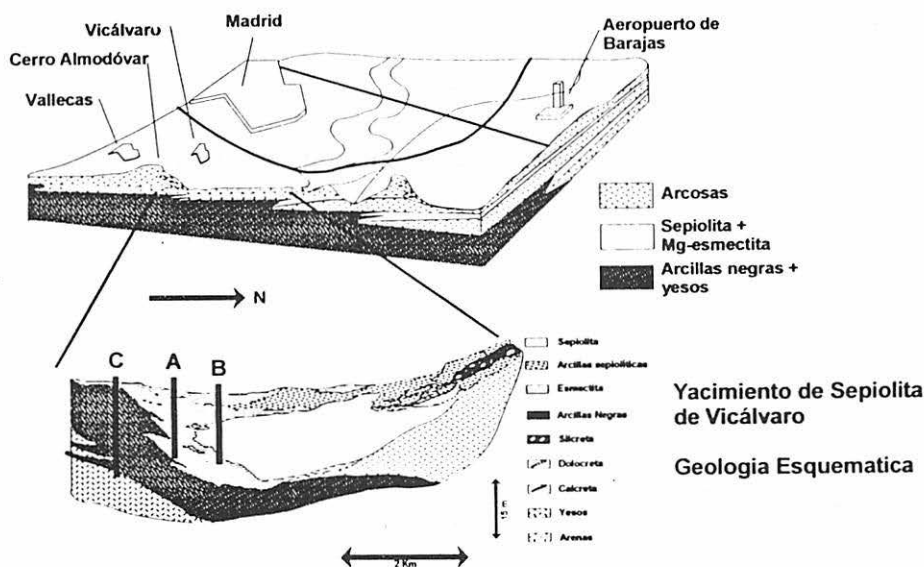


FIGURA 1: Esquema litológico y geológico del yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Madrid)

sante el estudio sobre la relación entre las propiedades fisicoquímicas de estos materiales y la distribución del uranio y otros elementos traza.

Bajo condiciones oxidantes, el uranio se encuentra disuelto principalmente en forma de U (VI), siendo bastante móvil en el medio ambiente (Wiegel, 1986). Según estudios recientes, la adsorción del uranio a óxidos (Jaffrezic-Renault et al., 1980; Yamashita et al., 1980; Maya, 1982; Tripathi, 1984; Ho & Doern, 1985; Ho & Miller, 1985, 1986) y a minerales de la arcilla (Borovec, 1981; Tsunashima et al., 1981; Ames et al., 1982, 1983) puede retardar la movilidad del uranio.

En la bibliografía se citan ejemplos de especies de uranio adsorbidas en óxidos y minerales de la arcilla tanto catiónicas: $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$; como aniónicas: $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, predominantes en sistemas con aguas ricas en carbonato.

Según Chisholm-Brause et al. (1994) los complejos de uranio en las arcillas se adsorben tanto en la superficie externa como en la interna

(región interlamina). Para Tsunashima et al. (1981) el intercambio de uranilo con cationes interlaminares es el principal mecanismo de adsorción en esmectitas.

El presente trabajo tiene por objeto caracterizar la distribución de las propiedades superficiales y de intercambio iónico en secuencias esmectíticas en relación con los prototipos cristalocímicos asociados. Al mismo tiempo, dada la posible influencia de estas propiedades y otros parámetros como el contenido en carbono orgánico sobre la adsorción de uranio y otros elementos traza, se intenta explicar la distribución del uranio en dichas secuencias.

Materiales y metodos

Se han estudiado 60 muestras procedentes de los tres cortes mostrados en la figura 1. Dos de ellos, cortes A y B, constituyen secuencias-tipo de los niveles superiores del episodio lacustre, sobre los que descansan las arenas

arcósicas. Concretamente, denominamos corte A a una secuencia representativa de esmectitas magnéticas con niveles acuñados de sepiolita mientras que el corte B se corresponde con una secuencia típica de sepiolita masiva con esmectita magnética. La tercera secuencia, corte C, representa a los niveles base del yacimiento, que denominamos «arcillas negras» hacia los que pasan lateralmente las arcillas magnéticas.

La mineralogía de la muestra total se cuantificó en difractogramas de polvo obtenidos en un difractómetro SIEMENS D-5000, utilizando los poderes de reflexión propuestos por Schultz (1964) y Alvarez et al. (1991). La composición química de los elementos mayores se determinó mediante Fluorescencia de Rayos X con un equipo PHILIPS PW-1404, previa fusión de la muestra con tetraborato de litio. El Li se determinó por Absorción Atómica en un equipo TJA-SH-8000 después del ataque ácido a sequedad de la muestra y el F por colorimetría con Alizarina previa pirólisis con wolframio. La pérdida por calcinación se ha efectuado a 950 °C.

En función de la cuantificación mineralógica se seleccionaron 18 muestras por tener un contenido en filosilicatos por encima del 80% y no presentar carbonatos identificables por DRX.

Sobre las muestras seleccionadas se realizó un estudio más detallado que incluye las siguientes determinaciones:

(a) Composición mineralógica de las fracciones $< 0.5 \mu\text{m}$ y $< 2 \mu\text{m}$ mediante el estudio de los difractogramas obtenidos a partir de agregados orientados y solvatados en etilenglicol de las muestras, empleando los poderes reflectantes propuestos por Barahona (1974) y utilizando el valor de 1 como poder reflectante para la sepiolita.

(b) Composición química de la fracción $< 0.5 \mu\text{m}$ homoionizada en calcio para el posterior cálculo de la fórmula estructural media.

(c) Distribución granulométrica en un Sedimentógrafo SHIMADZU. Los datos obte-

nidos se ajustan mediante soporte informático a una curva del tipo: $p = a(1 - e^{-bx})$ donde $x = t^c$; p (peso acumulado) y t (tiempo de sedimentación) son las variables experimentales, y a , b y c son los parámetros obtenidos en el ajuste por métodos de regresión no lineal.

(d) Contenido en carbono orgánico en un Analizador Elemental Perkin Elmer modelo 2400 CHN. Previamente se trató la muestra con HCl 1 M para eliminar las posibles trazas de carbonatos existentes en la muestra.

(e) Contenido en uranio y otros elementos traza (Cr, Co, Ni, Zn, Cu, As, Sr, Y, Pb). Esta medida se realizó mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF) en un equipo Rich-Seifert modelo EXTRA-II, sobre el lixiviado obtenido tras el contacto de 5 gr de muestra y 5 ml de HNO_3 1 M, durante 24 horas.

(f) Dentro de las propiedades fisicoquímicas se han determinado la capacidad de intercambio catiónico, la concentración de los cationes intercambiables así como de los cationes procedentes de las sales solubles en agua y la superficie específica externa.

Para determinar la capacidad de intercambio catiónico se empleó un método basado en la adsorción diferencial de Co (II) por parte de las muestras arcillosas (Rhodes et al., 1994).

El tratamiento sufrido por la muestra para el análisis de los cationes intercambiables consiste en el desplazamiento de dichos cationes con $\text{NH}_4\text{-OAc}$ a $\text{pH}=7$ (Thomas, 1982). En cambio, los cationes solubles en agua se obtienen por maceración de la muestra en agua destilada. La determinación de los cationes, tanto los intercambiables como los solubles, se realiza por complexometría con AEDT para el calcio y el magnesio mientras que el sodio y el potasio se analizaron con un fotómetro de llama.

La superficie específica externa BET se determinó en un equipo Accusorb 2100 B (Micromeritics). El método utilizado fue el descrito en la norma ASTM D 3663-84 «Surface Area of Catalysts» de la «American Society for

Testing Materials», con la salvedad de que las muestras se desgasificaron previamente a vacío y a 100 °C durante 18 horas.

Resultados y discusión

Mineralogía

Los sedimentos estudiados se caracterizan por un contenido y potencia inusual de silicatos de magnesio en forma de esmectita magnésica y sepiolita. Existen lechos de más de 1 m constituidos de forma casi monomineral por esmectitas magnésicas y sepiolitas en los cortes A y B, mientras que aquellos materiales donde aparecen filosilicatos dioctaédricos se asocian con cantidades importantes de minerales terrígenos (cuarzo y feldespato).

Un hecho diferencial entre los tres cortes es la abundancia y tipo de carbonato. En el corte C aparecen dolomita y ocasionalmente magnesita en proporciones importantes a lo largo de todo

el perfil. La dolomita se presenta en niveles discretos de unos 0.3 m en el corte A, siendo el carbonato más abundante, aunque en los niveles superiores aparezca calcita en forma de cementos o en cristales espáticos de 2 a 5 mm rellenando poros. En el corte B abunda la calcita en forma de cementos en los tramos superiores, y sólo se ha detectado dolomita en un nivel que cierra un paquete de 4-5 m de sepiolita. La representación de la composición mineralógica semicuantitativa de los tres cortes se puede observar en la figura 2.

La existencia de yeso, dolomita y magnesita implican condiciones altamente salino alcalinas (Hay et al. 1991) en el corte C, donde existen tramos intermedios con esmectitas magnésicas y presencia de sepiolita asociada en algunas fracciones finas (ver figura 3). Si suponemos una presencia inicialmente abundante de estos minerales intercalados con niveles lutíticos de aluminosilicatos detríticos en las secuencias lacustres de los cortes A y B podemos encontrar una similitud de éstos con los niveles de arcillas

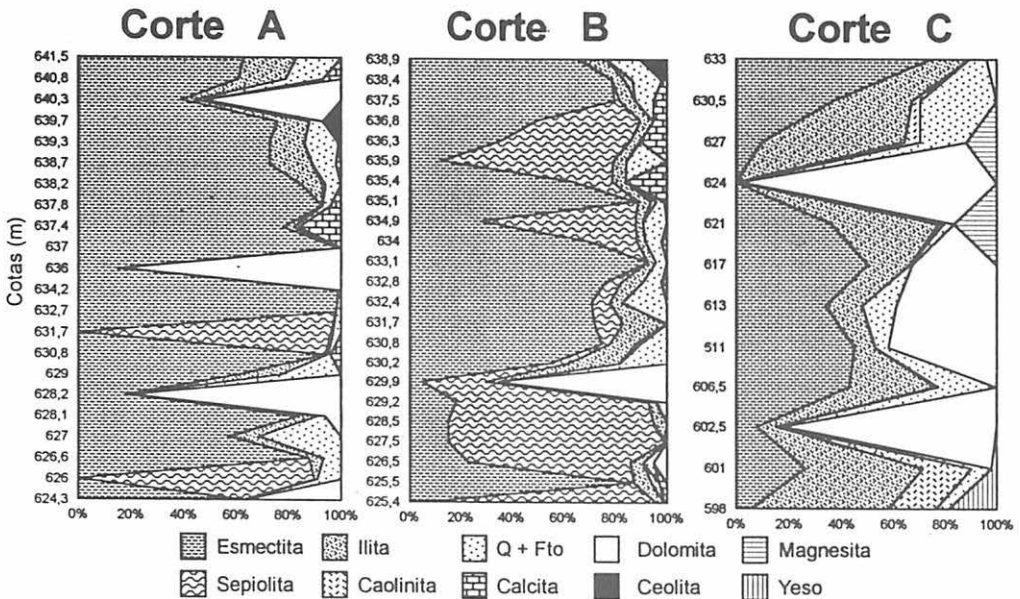


FIGURA 2: Distribución de la composición mineralógica en los tres cortes estudiados

negras basales. La dolomita puede haber sido un reactivo importante en los procesos diagenéticos que dan lugar a una extensa presencia de esmectitas magnésicas (corte A) y posteriormente sepiolita (corte B, donde apenas aparece dolomita).

La casi total ausencia de caolinita en las fracciones finas de las esmectitas de los cortes A y B (figura 3) apunta a una reactividad diferencial de este mineral en un medio donde es evidente la importancia de la sílice disuelta en conexión con la formación de los silicatos de magnesio, condiciones en las cuales la caolinita es un mineral altamente inestable. Es importante destacar, por otro lado, la presencia de heulandita en los niveles superiores de los cortes A y B coexistiendo con esmectita magnésica y nódulos dolomíticos, teniendo en común una mayor presencia de illita y minerales terrígenos. Aunque la formación de este aluminosilicato, predominantemente cálcico, (Cuevas et al., 1994), sea de origen posterior a la formación de

las esmectitas (precipitación en porosidad secundaria asociada con cristales de calcita), da una idea de la existencia de fases de aluminosilicatos altamente reactivas, que han podido dar lugar a la generación de esmectitas magnésicas inicialmente incorporando o no aluminio en su constitución.

La composición química de los elementos mayoritarios asociados a estas distribuciones mineralógicas se puede observar en la tabla 1.

En la figura 3 se muestra una selección de materiales esmectíticos de los tres cortes con la composición mineralógica de la fracción < 2 μm y la distribución granulométrica correspondiente. El porcentaje de fracción < 2 μm se sitúa entre 40 y 80%. Las muestras de los cortes A y B superan el 80% en esmectita, y la distribución granulométrica obedece a fenómenos de agregación dada su elevada superficie específica. En el corte C, caolinita, illita y sepiolita suponen entre un 20 y un 40% de los filossilicatos; este porcentaje disminuye en los niveles esmectíticos

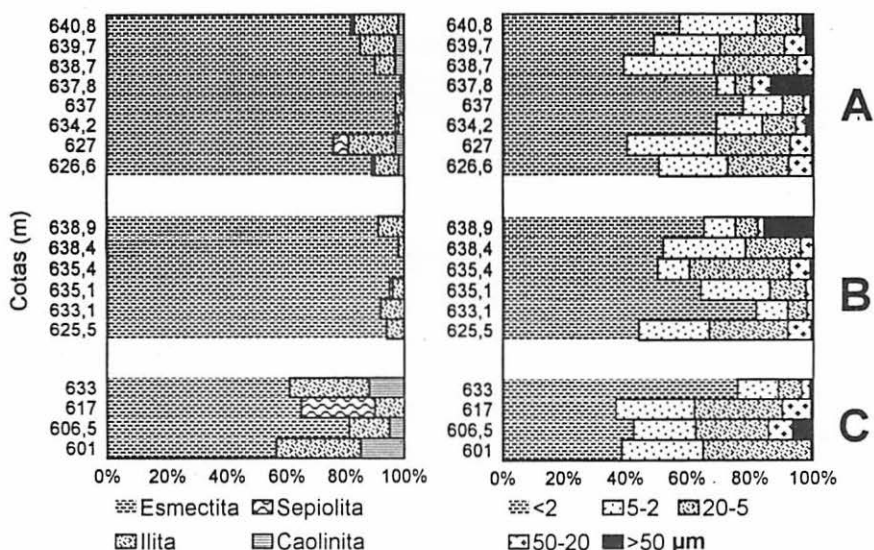


FIGURA 3: Composición mineralógica obtenida en difractogramas de la fracción < 2 μm orientada y solvatada con etilenglicol a partir de muestras seleccionadas. Distribución granulométrica de los materiales arcillosos.

TABLA 1: Composición química de los cortes estudiados expresada en porcentaje en peso.

Corte A

Cotas (m)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	ppc
641.5	54.61	19.30	6.03	1.19	0.61	0.08	3.81	4.52	0.73	0.13	9.00
640.8	52.13	16.98	5.09	4.14	0.52	0.10	3.54	7.05	0.62	0.63	10.20
640.3	17.51	4.34	1.33	21.39	0.16	0.05	0.85	19.09	0.19	0.07	35.02
639.7	50.76	13.44	4.37	1.16	0.43	0.07	3.06	12.62	0.65	0.07	13.40
639.3	52.55	11.84	3.54	1.28	0.35	1.88	2.36	16.97	0.55	0.10	9.67
638.7	53.03	13.95	4.38	1.23	0.44	0.06	2.97	14.00	0.67	0.10	9.16
638.2	52.73	11.66	3.75	1.33	0.36	0.05	2.25	17.62	0.34	0.11	9.90
637.8	51.26	2.79	0.86	6.88	0.08	0.02	0.47	24.08	0.09	0.04	13.42
637.4	51.92	2.42	0.67	6.07	0.07	1.17	0.33	25.72	0.07	0.03	12.54
637.0	53.96	6.40	1.80	1.90	0.18	0.06	0.87	25.06	0.16	0.05	10.56
636.0	18.17	3.17	1.01	20.25	0.10	0.04	0.46	21.55	0.11	0.09	35.06
634.2	59.04	4.97	1.78	1.85	0.18	0.04	0.68	26.52	0.09	0.06	10.80
632.7	65.48	3.52	1.30	1.03	0.12	0.05	0.66	26.80	0.11	0.03	10.90
631.7	56.47	3.95	1.29	1.27	0.18	0.03	0.72	24.85	0.16	0.05	11.02
630.8	55.06	2.45	0.64	2.41	0.09	0.03	0.36	27.65	0.07	0.04	11.20
629.0	67.31	11.36	2.28	1.42	0.59	0.06	3.25	12.70	1.97	0.26	8.80
628.2	15.77	4.57	1.42	21.80	0.13	0.04	0.63	17.82	0.19	0.16	37.10
628.1	47.78	12.75	4.26	3.16	0.41	0.06	2.73	11.21	0.59	0.36	16.20
627.0	53.56	13.71	4.82	1.19	0.48	0.06	2.89	13.09	0.58	0.08	9.52
626.6	49.78	10.91	4.00	1.34	0.36	0.07	2.29	14.49	0.39	0.18	15.60
626.0	56.99	4.33	1.63	0.66	0.17	0.05	0.98	23.17	0.18	0.02	11.82
624.3	29.92	0.91	0.24	16.98	0.04	0.03	0.18	24.31	0.04	0.08	28.25

Corte B

Cotas (m)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	ppc
638.9	49.90	12.55	3.85	1.38	0.38	0.06	2.95	9.82	0.84	0.03	18.2
638.4	47.73	8.13	2.83	1.30	0.28	0.05	1.58	17.37	0.53	0.06	20.2
637.5	33.66	2.79	0.85	18.61	0.09	0.11	0.42	16.03	0.20	0.01	27.2
636.8	47.57	3.23	1.32	2.13	0.12	0.02	0.42	21.73	0.16	0.02	23.3
636.3	49.94	1.58	0.51	3.29	0.09	0.02	0.17	23.57	0.34	0.02	20.4
635.9	48.84	1.84	0.70	6.12	0.10	0.03	0.22	22.71	0.23	0.01	19.1
635.4	50.01	2.52	0.85	0.96	0.12	0.01	0.27	23.30	0.20	0.03	21.7
635.1	49.25	5.23	1.82	2.04	0.23	0.04	0.82	22.03	0.26	0.21	18.1
634.9	35.91	2.86	0.86	17.31	0.12	0.25	0.51	15.87	0.28	0.03	26.0
634.0	51.21	4.26	1.32	1.28	0.19	0.03	0.62	23.45	0.24	0.12	18.3
633.1	50.14	6.35	1.96	1.29	0.29	0.04	1.10	20.51	0.40	0.03	17.8
632.8	49.09	4.90	1.47	1.20	0.22	0.04	0.81	21.59	0.45	0.03	20.2
632.4	51.80	6.96	2.03	0.98	0.32	0.04	1.56	18.60	0.59	0.04	17.0
631.7	50.29	12.46	4.54	1.05	0.42	0.06	2.88	11.00	0.66	0.03	16.6
630.8	51.18	12.53	4.37	1.08	0.42	0.05	2.87	11.34	0.80	0.06	15.3
630.2	14.71	1.20	2.45	22.13	0.04	0.03	0.12	21.60	0.16	0.01	39.7
629.9	48.97	10.59	4.35	1.58	0.37	0.08	2.84	12.41	0.59	0.41	17.8
629.2	52.22	3.47	1.20	0.76	0.19	0.02	0.63	21.12	0.28	0.12	20.6
628.5	54.00	2.79	0.92	0.47	0.16	0.01	0.44	22.29	0.26	0.01	18.6
627.5	49.15	1.07	0.38	0.59	0.05	0.01	0.04	21.82	0.14	0.01	26.7
626.5	49.36	2.34	0.72	1.06	0.15	0.02	0.48	22.27	0.26	0.03	23.3
625.5	53.36	3.60	1.25	0.74	0.19	0.02	0.60	21.79	0.26	0.02	18.1
625.4	54.14	1.84	0.60	0.49	0.11	0.01	0.17	23.62	0.14	0.01	18.8

Corte C

Cotas (m)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	ppc
633.0	45.19	16.04	6.61	3.53	0.55	0.09	3.43	9.44	0.46	0.18	15.3
630.5	48.79	18.42	5.81	0.71	0.64	0.06	4.27	6.45	0.65	0.11	13.7
627.0	42.34	16.55	6.63	0.47	0.70	0.10	3.93	11.03	0.38	0.10	17.6
624.0	8.36	1.45	0.54	25.85	0.04	0.16	0.33	21.40	0.09	0.13	41.5
621.0	42.51	14.77	5.29	0.71	0.66	0.08	3.51	14.39	0.28	0.17	17.5
617.0	20.37	3.74	1.61	18.37	0.13	0.18	0.66	20.61	0.16	0.10	33.7
613.0	36.97	10.15	3.64	8.96	0.36	0.06	2.56	14.48	0.44	0.18	21.9
611.0	23.82	5.54	1.95	17.24	0.21	0.07	1.18	18.44	0.38	0.12	30.6
606.5	53.16	10.09	3.16	1.40	0.45	0.05	2.47	15.44	0.93	0.11	12.3
602.5	11.06	1.76	1.53	25.15	0.08	0.16	0.38	21.24	0.22	0.19	38.1
601.0	46.94	19.31	7.10	1.13	0.66	0.07	4.61	6.18	0.28	0.14	13.2
598.0	34.09	12.21	4.75	10.41	0.47	0.10	3.00	6.30	0.42	0.13	18.0

de los cortes A y B. La presencia de trazas de caolinita en el corte A apoya la posible evolución dolomita-esmectita magnésica-sepiolita (cortes C-A-B) paralelamente a la alteración-disolución de los aluminosilicatos más inestables.

Variaciones cristaloquímicas de las esmectitas

El análisis químico de la fracción $< 0.5 \mu\text{m}$ homoionizada en Ca, ha permitido el cálculo de fórmulas estructurales medias en muestras constituidas fundamentalmente por esmectita (Tabla 2). En los cortes A y B las esmectitas aparecen virtualmente puras, mientras que en el corte C, aparecen en esta fracción fina, mezcladas con restos apreciables de filosilicatos de origen detrítico: caolinita e illita; por ello, sólo se reflejan fórmulas de los niveles 606.5 m y 633 m en la tabla 2. Como se puede comprobar en los difractogramas de la figura 4, en la fracción fina de estas muestras la presencia de caolinita e illita es menor que en el resto.

En la figura 5 se han representado las fórmulas estructurales en función de la distribución de carga octaédrica y tetraédrica. En la representación se ha considerado que la carga compensada por K^+ corresponde a impurezas illíticas por lo que se ha restado este valor de la carga tetraédrica total. Esta corrección evita introducir un artefacto que implicaría un exceso de carga tetraédrica que no se correspondería con el mineral esmectítico. También se incorpora el criterio de diferenciación entre fases puramente trioctaédricas de aquellas que se constituyen por mezclas con predominio de esmectitas dioctaédricas. En la figura se incluyen tres rectas que marcarían la situación de mezclas simuladas entre illita, beidellita ideal (composiciones ideal según Newman & Brown (1987)) y beidellita-montmorillonita (composición tomada de Leguey et al., 1994) con diferentes porcentajes de estevensita (muestra 625.5 m del corte B idealizada).

La mayor parte de las esmectitas son térmi-

nos mixtos estevensita-saponita. En el corte A predominan los términos estevensíticos. Los términos con mayor predominio de carga octaédrica (634.2, 637.0 y 637.8 m) se encuentran próximos a los dos paquetes dolomíticos inferiores, asociados a la presencia de calcita. Los términos con predominio de carga tetraédrica se encuentran asociados a los niveles con heulandita y aluminosilicatos detríticos, terminando la secuencia con un nivel de montmorillonita (640.8 m). En el corte B encontramos una mayor diferenciación entre los términos estevensíticos y saponíticos, presentándose las esmectitas virtualmente libres de impurezas al presentar mínimas cantidades de K en la fracción fina. Las estevensitas (625.5 y 635.4 m) presentan una composición muy similar con carga octaédrica 0.3 y preceden a los dos paquetes sepiolíticos de mayor desarrollo asociándose con trazas de calcita en la muestra total. Las saponitas aparecen asociadas a los niveles intermedios más detríticos (630-633 m) y a la zona superior donde aparece la heulandita (640-641 m). Es relevante el hecho de que la heulandita aparece en los dos casos asociada a esmectitas magnésicas y no a fases de esmectitas dioctaédricas. Finalmente el corte C presenta esmectitas de carácter beidellítico en los extremos y de carácter estevensítico asociado al tramo dolomítico. El carácter beidellítico es consecuencia del aumento del contenido en Al asociado a la presencia de caolinita.

En la figura 4 se encuentran los difractogramas correspondientes a las muestras analizadas. Se puede observar que existe una marcada diferencia en el aspecto de los términos saponíticos y los estevensíticos. Estos últimos presentan picos más gruesos y espaciados basales del orden $17.3\text{-}17.4 \text{ \AA}$ (Ca-etilenglicol), lo que se refleja en un valor anómalamente elevado en el segundo orden (8.7-8.8). Los diferentes órdenes del espaciado basal son regulares, sin que existan indicios claros de interstratificación. Estos valores presentan una regularidad característica en las estevensitas estudiadas, que a su vez presentan altos valores

TABLA 2: Fórmulas estructurales medias de las muestras esmectíticas seleccionadas.
En todos los casos se considera Fe³⁺

Cota (m)	Fórmulas estructurales medias. Esmectitas del yacimiento de Vicálvaro.	
Corte A	Mg-Esmectita y niveles acuñados de sepiolita	Niveles asociados
626.5	$(X^{+}_{0.80}K_{0.20})(Mg_{4.05}Al_{0.79}Fe_{0.36})(Al_{0.51}Si_{7.49})O_{20}(OH)_4$	Sepiolita-Cuarzo-fos
634.2	$(X^{+}_{1.00}K_{0.25})(Mg_{5.42}Al_{0.02}Fe_{0.15})(Al_{0.63}Si_{7.37})O_{20}(OH)_4$	Sepiolita-Dolomita
637.0	$(X^{+}_{1.00}K_{0.04})(Mg_{5.39}Al_{0.10}Fe_{0.11})(Al_{0.50}Si_{7.50})O_{20}(OH)_4$	Dolomita-Calcita
637.8	$(X^{+}_{1.24}K_{0.02})(Mg_{5.52}Al_{0.00}Fe_{0.04})(Al_{0.31}Si_{7.62})O_{20}(OH)_4$	Calcita-Ilita
638.7	$(X^{+}_{0.85}K_{0.22})(Mg_{4.04}Al_{0.81}Fe_{0.34})(Al_{0.70}Si_{7.30})O_{20}(OH)_4$	Ilita-(Cuarzo-Ftos-Heulandita)
639.7	$(X^{+}_{0.72}K_{0.30})(Mg_{5.75}Al_{1.00}Fe_{0.40})(Al_{0.73}Si_{7.27})O_{20}(OH)_4$	Heulandita-Dolomita
640.8	$(X^{+}_{1.15}K_{0.35})(Mg_{2.00}Al_{1.85}Fe_{0.49})(Al_{0.50}Si_{7.50})O_{20}(OH)_4$	Dolomita-Ilita
Corte B	Esmectita magnésica y sepiolita masiva	Niveles asociados
625.5	$(X^{+}_{0.55}K_{0.05})(Mg_{5.54}Al_{0.11}Fe_{0.06})(Al_{0.18}Si_{7.82})O_{20}(OH)_4$	Sepiolita
633.0	$(X^{+}_{0.75}K_{0.09})(Mg_{4.95}Al_{0.43}Fe_{0.16})(Al_{0.50}Si_{7.50})O_{20}(OH)_4$	Dolomita-(Ilita-cuarzo-fos)
635.1	$(X^{+}_{0.69}K_{0.06})(Mg_{5.22}Al_{0.27}Fe_{0.13})(Al_{0.48}Si_{7.52})O_{20}(OH)_4$	(Ilita-cuarzo-fos)-Sepiolita
635.4	$(X^{+}_{0.56}K_{0.03})(Mg_{5.51}Al_{0.13}Fe_{0.02})(Al_{0.23}Si_{7.77})O_{20}(OH)_4$	Sepiolita-calcita
638.4	$(X^{+}_{0.76}K_{0.13})(Mg_{4.69}Al_{0.52}Fe_{0.27})(Al_{0.65}Si_{7.36})O_{20}(OH)_4$	Sepiolita-(Heulandita/Ilita)
638.9	$(X^{+}_{0.73}K_{0.13})(Mg_{4.80}Al_{0.47}Fe_{0.18})(Al_{0.40}Si_{7.60})O_{20}(OH)_4$	Heulandita-(Ilita/Q/Fto)
Corte C	Arcillas negras basales	Niveles asociados
606.5	$(X^{+}_{0.61}K_{0.16})(Mg_{4.86}Al_{0.44}Fe_{0.23})(Al_{0.56}Si_{7.44})O_{20}(OH)_4$	Dolomita-(Ilita/Dolomita)
633.0	$(X^{+}_{0.68}K_{0.40})(Mg_{2.17}Al_{1.90}Fe_{0.57})(Al_{0.83}Si_{7.18})O_{20}(OH)_4$	(Magnesita/Dolomita)-Ilita

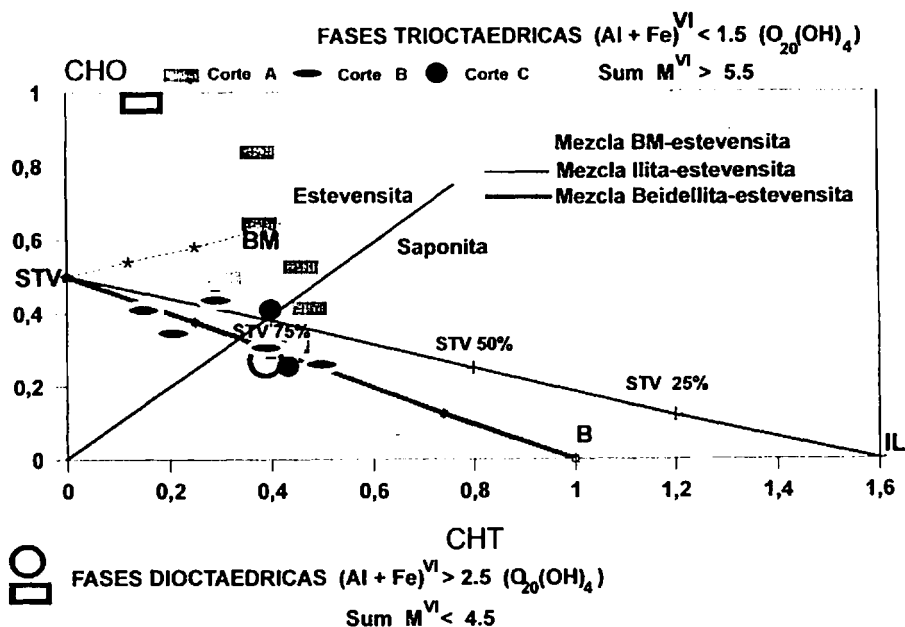


FIGURA 5: Representación de las fórmulas estructurales calculadas en función de la distribución de carga laminar octaédrica (CHO) y tetraédrica (CHT). Los términos dioctaédricos o mixtos $((Al + Fe)^{VI} > 2.5 / (O_{20}(OH)_4)$ y suma de cationes octaédricos $(Sum M^{VI} < 5.5)$ se representan con símbolos huecos. Las composiciones simuladas a partir de mezclas de estevensita (STV) y beidellita-montmorillonita (BM); ilita (IL) o beidellita (B) se calcularon a partir de las siguientes fórmulas estructurales para los términos dioctaédricos: $M^{*}_{0.50}Mg_{5.75}Si_{8.00}O_{20}(OH)_4$ (STV); $M^{*}_{1.00}Al_{4.00}Si_{7.00}Al_{1.00}O_{20}(OH)_4$ (B); $M^{*}_{1.60}Al_{4.00}Si_{6.40}Al_{1.60}O_{20}(OH)_4$ (IL); $M^{*}_{1.14}Al_{3.20}Mg_{0.88}Si_{7.50}Al_{0.50}O_{20}(OH)_4$ (BM). En todos los casos las mezclas fueron 0, 25, 50, 75 y 100% de STV.

en su superficie específica (160-260 m²/g). Los términos saponíticos, más cristalinos presentan valores del espaciado basal regulares en torno a 17.0 Å.

El hecho de que las tendencias cristaloquímicas observadas se ciñan a la evolución de mezclas estevensita-ilita o estevensita-beidellita para las esmectitas con carácter saponítico, indica una posible relación entre filosilicatos de carga tetraédrica preexistentes y la precipitación sobre ellos de fases estevensíticas. Sin embargo, no presentan suficiente aluminio octaédrico y K⁺ para justificar mezclas en el rango de 25-50 % en porcentaje de ilita o beidellita. Por otro lado, en las muestras de carácter saponítico, no aparecen efectos

a 1.49-50 en el aspecto del espaciado (060) (Vigil et al., 1994), y se puede observar cómo «verdaderas mezclas» procedentes del corte C con carácter mixto di-trioctaédrico (633 m; corte C; símbolo hueco en la figura 5) se ciñen a la misma tendencia en cuanto a la distribución de carga tetraédrica y octaédrica. Estos hechos implican pensar en la existencia de fenómenos reconstitutivos de las fases preexistentes, y no sólo en la posible coprecipitación de estevensita con esqueletos de aluminosilicatos en fase coloidal en el sentido expuesto por Jones (1986).

Un aspecto interesante es la existencia de estevensitas con alta carga (0.6-0.8 $(O_{20}(OH)_4)$) en el corte A, ya que en el corte B con mayor desarrollo de sepiolita, aparecen extevensitas

de composiciones más acordes con los prototipos citados en la literatura (Newman & Brown, 1987). Las estevensitas suelen presentar una carga laminar relativamente baja (por debajo de 0.6, Guven, 1988). La existencia de un elevado número de vacantes o imperfecciones en estos materiales podría ser un factor relevante en la formación de la sepiolita.

Propiedades fisicoquímicas

Se han medido un grupo de propiedades superficiales y de intercambio iónico, empleando la muestra total, las cuales se reflejan en la tabla 3 junto con los cationes extraídos en extracto acuoso y el porcentaje de carbono orgánico determinado en las muestras seleccionadas. En la tabla 4 se muestran los coeficientes de correlación con valores absolutos superiores

a 0.6 y niveles de probabilidad por debajo de 5 % que relacionan las propiedades con la mineralogía y algunos elementos traza.

Con objeto de comparar dos métodos de obtención de la capacidad de cambio total, se empleo el método del sulfato de cobalto (CIC(Co)) y el de la suma de cationes intercambiables corregida para los extraídos en agua destilada (CIC). Este tipo de muestras con alta superficie específica suele generar problemas de disolución en medio acetato, tanto del Mg en las esmectitas como del Ca y Mg en los carbonatos presentes como trazas (Cuevas et al., 1993). Este hecho se puede observar en las muestras del corte C, donde se consignan valores anormalmente altos de la suma corregida de cationes intercambiables, mientras que el método con sulfato de cobalto muestra valores razonables en función del porcentaje de esmectitas en la muestra. Esto hace que exista una mayor

TABLA 3: Propiedades superficiales y de intercambio iónico. Carbono orgánico.

Nota: todas las medidas se han realizado sobre la muestra total.

Corte	Cota (m)	Superficie específica (m ² /gr)	CIC (Co) meq/100 gr	CIC* meq/100 gr	Ca** (%)	Mg** (%)	Na** (%)	K** (%)	Cationes solubles meq/100 gr	C orgánico (%)
A	640.8	132	48.1	66.16	71.2	24.8	1.6	2.5	0.74	0.04
A	639.7	115	54.8	53.17	65.1	30.7	1.7	2.4	0.61	0.08
A	638.7	107	54.9	53.81	59.0	36.7	1.7	2.6	0.53	0.23
A	637.8	235	76.3	68.85	78.5	18.2	1.7	1.6	0.82	0.52
A	637.0	169	64.5	81.60	74.1	22.8	1.4	1.7	0.84	0.41
A	634.2	203	84.5	77.92	97.1	0.1	1.4	1.5	0.78	0.52
A	627.0	140	45.4	53.92	64.6	30.6	1.9	2.8	0.68	0.42
A	626.6	151	59.2	56.64	93.8	3.2	0.6	2.4	1.70	0.31
B	638.9	130	27.4	232.38	88.6	10.5	0.5	0.4	0.62	0.29
B	638.4	122	70.1	88.25	64.2	31.6	2.1	2.0	0.55	0.31
B	635.4	266	69.1	71.87	79.4	17.5	1.7	1.4	0.95	0.62
B	635.1	147	64.3	67.95	95.4	0.9	1.8	1.9	0.92	0.06
B	633.1	163	63.9	67.64	92.8	3.3	2.0	1.9	0.80	0.05
B	625.5	237	49.3	62.46	59.3	36.2	1.9	2.5	0.94	0.07
C	633.0	92	35.9	60.32	46.3	49.2	2.6	2.0	5.58	0.37
C	617.0	86	25.5	92.73	41.4	56.5	1.2	0.9	7.47	4.50
C	606.5	131	15.5	48.50	35.6	59.4	3.5	1.5	11.90	0.24
C	601.0	26	11.1	26.58	22.9	73.1	2.5	1.5	46.72	2.36

*Diferencia entre el total de los cationes intercambiables y el total de cationes solubles en agua, en meq/100 gr

**Cationes intercambiables en % calculado con respecto a CIC (meq/100gr)

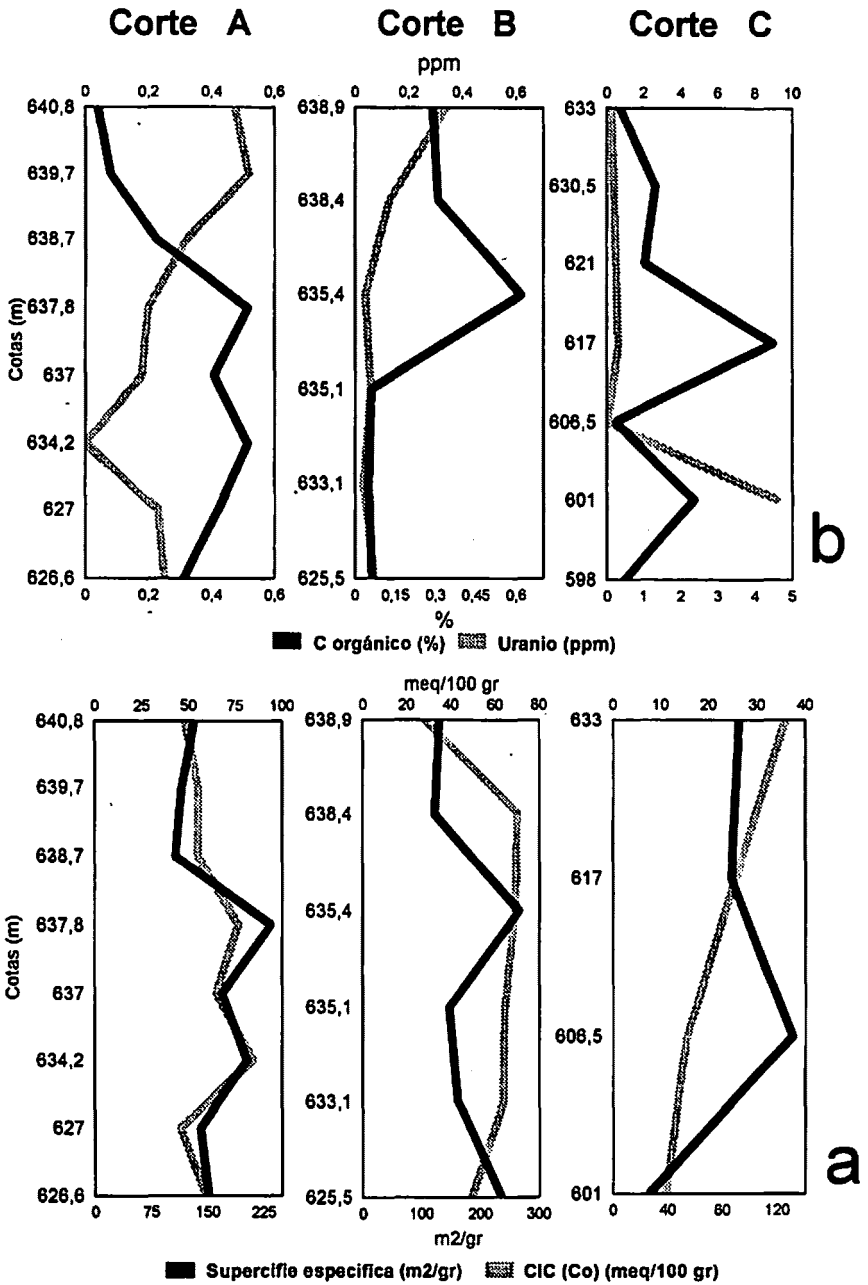


FIGURA 6: 6a: Relación entre la superficie específica y la capacidad de intercambio catiónico por el método del Co (II). 6b: Relación entre el contenido en carbono orgánico y el uranio

estevensítico en los corte A y B si comparamos las figuras 6a y 6b, sin embargo al presentar las arcillas negras, con menor superficie específica, contenidos muy superiores (1-4 %) no se obtiene una correlación global significativa.

La distribución de cationes intercambiables refleja un claro predominio del Ca en el complejo de cambio en las arcillas magnésicas, mientras que en las arcillas negras predomina el Mg, a la vez que existe un mayor contenido en sales solubles (ver tabla 3). Esto último hace que existan buenas correlaciones entre estos parámetros y los minerales detríticos, más abundantes en esta serie, y correlaciones negativas con los factores asociados a una mayor presencia de esmectita (superficie específica, capacidad de cambio...)

Existen algunos niveles donde las arcillas son prácticamente homoiónicas en Ca, aun con la existencia de niveles próximos de dolomita. La existencia de Ca intercambiable a estos niveles supone un control del Mg por otras fases

sólidas (sepiolita, esmectita), a la vez que implica posiblemente que las esmectitas serían un receptor de Ca una vez que se disuelve la dolomita debido a la continuada circulación de aguas subterráneas, factor que afectaría de forma fundamental a los procesos de diagénesis.

Distribución de U y elementos traza

La posible influencia de las características mineralógicas y fisicoquímicas de los materiales en el contenido en U y otros elementos traza, en una primera aproximación al problema, se ha abordado determinando su concentración en un lixiviado ácido de las muestras seleccionadas. Esto hace que sólo se disponga de información acerca de las trazas disueltas residentes en oxihidróxidos, carbonatos y en fase intercambiable. Los datos obtenidos, junto con el F y Li analizados en la muestra total se recogen en la tabla 5.

TABLA 5: Contenido en elementos traza.

* Elementos determinados en el lixiviado de la muestra en medio ácido (ppm).

** Elementos analizados en la muestra total (ppm).

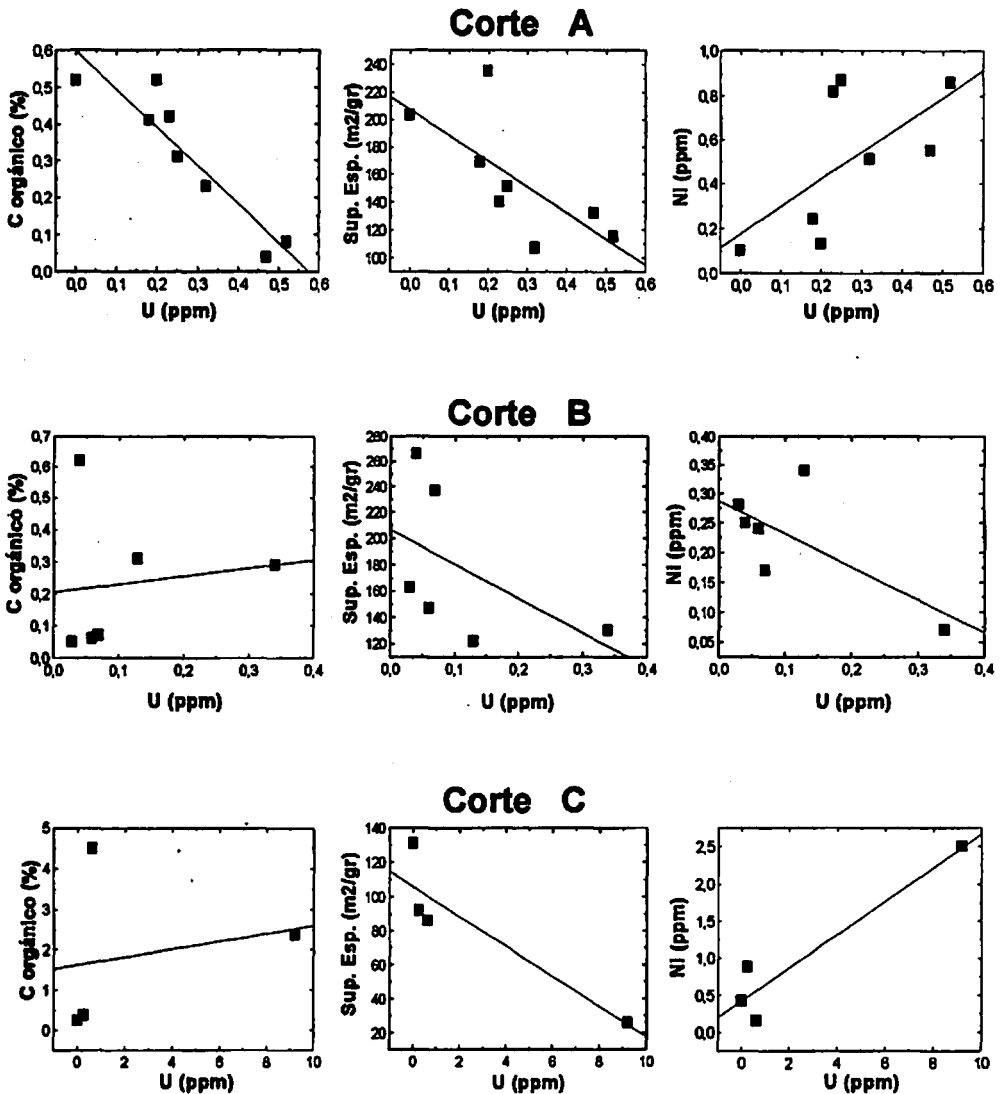
Corte	Cota (m)	Cr*	Co*	Ni*	Zn*	Cu*	As*	Sr*	Y*	Pb*	U*	F**	Li**
A	640.8	n.d.	0.36	0.55	1.10	0.07	0.78	22	0.56	0.14	0.47	3600	182
A	639.7	0.22	0.51	0.86	1.40	0.13	0.25	31	0.27	1.10	0.52	4400	276
A	638.7	0.04	0.35	0.51	0.96	0.12	0.17	23	0.26	0.50	0.32	5200	319
A	637.8	0.01	0.02	0.13	0.41	0.12	0.09	12	0.15	0.15	0.20	7800	496
A	637.0	0.03	0.08	0.24	0.21	0.06	0.28	23	0.05	0.16	0.18	9700	636
A	634.2	n.d.	0.05	0.10	0.30	0.04	0.18	15	n.d.	0.03	n.d.	8500	647
A	627.0	0.32	0.60	0.82	1.50	0.24	0.09	34	0.30	0.35	0.23	4200	281
A	626.6	n.d.	0.38	0.87	1.00	0.31	0.24	33	1.50	0.08	0.25	5830	316
B	638.9	0.05	n.d.	0.07	0.41	0.14	0.13	10	0.04	0.14	0.34	2980	188
B	638.4	n.d.	0.25	0.34	0.54	0.10	0.17	26	0.18	0.64	0.13	6080	332
B	635.4	0.05	0.06	0.25	0.37	0.09	0.32	20	0.04	0.36	0.04	7970	369
B	635.1	n.d.	0.17	0.24	0.38	0.08	0.50	25	0.66	n.d.	0.06	6945	310
B	633.1	0.01	0.29	0.28	0.39	0.06	0.12	21	0.14	0.19	0.03	7175	472
B	626.5	0.04	0.19	0.17	0.37	0.06	0.46	11	0.04	n.d.	0.07	10424	580
C	633.0	n.d.	0.62	0.88	1.90	0.12	0.11	22	0.35	0.33	0.27	2310	183
C	617.0	n.d.	n.d.	0.15	0.31	0.09	0.16	12	0.10	0.11	0.63	2135	132
C	606.5	n.d.	0.28	0.42	0.57	0.01	0.51	17	0.54	n.d.	0.01	3905	256
C	601.0	0.20	2.50	2.50	11.00	5.20	6.30	24	1.30	3.10	9.20	2065	230

El U se asocia significativamente con la concentración del grupo de elementos analizados (Cu, Zn, Co, Ni, As y Pb), a su vez relacionados con cationes solubles, caolinita e illita. Esto es debido a que las mayores concentraciones de estos elementos se han consignado para la secuencia de arcillas negras, donde todos estos elementos se presentan precipitados en

forma de óxidos o carbonatos y sulfatos, en el caso del Pb y Zn, en condiciones reductoras (Brookins, 1988), asimilándose entonces al comportamiento del uranio, muy insoluble en forma reducida.

La concentración mayor de U se ha encontrado en el nivel basal de las arcillas negras (9 ppm), conteniendo la mayor proporción de

FIGURA 7: Selección de los diagramas de dispersión que relacionan el contenido en uranio con el carbono orgánico, la superficie específica y la concentración de níquel.



terrígenos. Este dato resalta sobre el resto de los obtenidos (0-0.6 ppm), por lo que a veces fuerza correlaciones un tanto equívocas. Por ello se han representado algunos ejemplos significativos en la figura 7. Es común para los tres cortes la relación inversa entre la superficie específica y la concentración de U, característica que es extremadamente significativa en el corte A, donde a la vez se observa una relación similar con el contenido en carbono orgánico. En los cortes B y C esta relación es más aleatoria. Escogiendo un metal bien correlacionado con el U, como es el Ni, se observa como en los cortes B y C las tendencias son menos significativas, ya que existen datos dispares, que fuerzan la forma de la correlación.

En el caso estudiado, la concentración de U parece tener un comportamiento antagónico o no relacionado con la existencia de materia orgánica, que podría ser un indicador de la permanencia de condiciones reductoras. En los cortes A y B, el U se concentra en la zona superior, donde la proporción de minerales detríticos aumenta (figura 6b). Este hecho, ligado a que la disminución de superficie específica implicaría la existencia de lechos menos esmectíticos y de mayor permeabilidad, apuntaría a la concentración del U en los medios más porosos y en un ambiente generalizado de condiciones reductoras. El U se iría acumulando al encontrar mayores dificultades en su transporte. Este caso presenta similitudes con el expuesto por Yoshida (1994), donde encuentra una relación directa entre el incremento de la permeabilidad y la concentración de U en formaciones de areniscas.

En este trabajo se ha obtenido una visión general de la distribución de características químicas en secuencias ricas en materiales esmectíticos. Principalmente, los resultados obtenidos en el corte A reflejan relaciones directas entre la variación de propiedades fisicoquímicas y distribución de elementos traza indicando claramente el carácter de barrera que ejercen estos materiales con alta superficie específica.

Referencias

- Alvarez, A., Velasco, J., López, J.L. (1991): Semi-quantitative analysis of sepiolite and its associated minerals by X-Ray diffraction. *Procc. 7th EUROCLAY Conf. DRESDEN'91, Greifswald* 1, 35-36.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., Salter, P.F. (1982): Sorption of uranium and cesium by Hanford basalts and associated secondary smectite. *Chem. Geol.* 35, 205-225.
- Barahona, E. (1974): Arcillas de Ladrillería de la Provincia de Granada: Evaluación de algunos Ensayos de Materias Primas. Ph. D. Thesis, Univ. Granada, Granada, España.
- Borovec, Z. (1981): The adsorption of uranyl species by fine clay. *Chem. Geol.* 32, 45-48.
- Brookins, D.G. (1988): Eh-PH Diagrams for Geochemistry. Springer-Verlag ed., New York. 175p.
- Calvo, J.P., Alonso Zarza, A.M., García del Cura, M.A. (1989): Caracterización sedimentológica de la unidad intermedia del Mioceno en la zona Sur de Madrid. *Rev. Mat. Proc. Geol.* 2, 145-176.
- Chisholm-Brause, C., Conradson, S.D., Buscher, C.T., Gary Eller, P., Morris, D.E. (1994): Speciation of uranyl sorbed at multiple binding sites on montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3625-3631.
- Cuevas, J., Medina, J.A., Casas, J., Martín Rubí, J.A., Torres, M.R., Alvarez, A., Leguey, S. (1994): Heulandita asociada a arcillas-Mg en el yacimiento de sepiolita de Vicálvaro (Cuenca Neógena de Madrid). *Bol. Soc. Esp. Min.* 18, 143-155
- , Pelayo, M., Rivas, P., Leguey, S. (1993): Characterization of Mg-clays from the Neogene of the Madrid Basin and their potential as backfilling and sealing material in high level radioactive waste disposal. *Applied Clay Science* 7, 383-406.
- Güven, N. (1988): Smectites. En "Hydrous

- Phyllosilicates", P. Ribbe ed.. *Min. Soc. Am.* **19**, 497-559.
- Hay, R.L., Guldman, S.G., Matthews, J.C., Lander, R.H., Duffin, M.E., Kyser, T.K. (1991): Clay mineral diagenesis in Core KM-3 of Searles lake, California. *Clays Clay Miner.* **39**, 84-96.
- Ho, C.H. & Doern, D.C. (1985): The sorption of uranyl species on a hematite sol. *Canadian J. Chem.* **63**, 1100-104.
- & Miller, N.H. (1985): Effect of humic acid on uranium uptake by hematite particles. *J. Colloid Interf. Sci.* **106**, 281-288.
- & ————— (1986): Adsorption of uranyl species from bicarbonate solution onto hematite particles. *J. Colloid Inter. Sci.* **110**, 165-171.
- affrezic-Renault, N., Poirier-Ansrade, H., Trang, D.H. (1980): Models for the adsorption of uranium on titanium dioxide. *J. Chromatogr.* **201**, 187-192.
- Jones, B.F. (1986): Clay mineral diagenesis in lacustrine sediments. *U.S. Geol. Surv. Bull.* **1578**, 291-300.
- Khoury, H.H., Eberl, D.D., Jones, B.F. (1982): Origin of magnesium clays from the Amargosa desert, Nevada. *Clays Clay Miner.* **30**, 327-336.
- Leguey, S., Martín Rubí, J.A., Casas, J., Marta, J., Cuevas, J., Alvarez, A. y Medina, J.A. (1995): Diagenetic evolution and mineral fabric in sepiolitic materials from the Vicálvaro deposit (Madrid, Spain). En *Clays: Controlling the Environment*, G. J. Churchman, R. W. Fitzpatrick y R. A. Eggleton eds. Proc. 10 th Int. Clay Conf., Adelaide, Australia, 1993. CSIRO. Publishing Melbourne, Australia, 383-392.
- Maya, L. (1982): Sorbed uranium (VI) species on hydrous titania, zirconia and silica gel. *Radiochim. Acta* **31**, 147-151.
- Newman, A.C.D. & Brown, G. (1987): The Chemical constitution of Clays. En "Chemistry of Clay and Clay Minerals" A.C.D. Newman ed. Min. Soc. Monograph, 8. Longman sci. tech., London, 1-129.
- Rhodes C.N. & Brown D.R. (1994): Rapid determination of the Cation Exchange Capacity of clays using Co (II). *Clay Minerals* **29**, 799-801.
- Schultz, L.G. (1964): Quantitative interpretation of the mineralogical composition from X-Ray and Chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 391C:31pp.
- Thomas, W.G. (1982): Exchangeable cations. in «Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties (2nd edition)», Page, A.L., Miller, R.H., Keeney, D.R., eds. ASA-SSSA 9, Madison, Wisconsin, USA, 159-165
- Tripathi, V. J. (1984): Uranium (VI) Transport Modelling: Geochemical Data and Submodels. PhD dissertation, Stanford Univ.
- Tsunashima, A., Brindley, C.W., Bastovanov, M. (1981): Adsorption of uranium from solutions by montmorillonite; compositions and properties of uranyl montmorillonites. *Clays Clay Mineral* **29**, 10-16.
- Vigil de la Villa, R., Cuevas, J., Garralón, A., Leguey, S. (1994): Chemical evolution from detrital hydrated micas to Mg-smectites originated in the diagenesis of neogene lacustrine in the Madrid Basin. 16th General Meeting, IMA, Abstracts, 427-428.
- Weigel, F. (1986): In Chemistry of the Actinide Elements, (ed. J.J. Katz et al.), Chap. 5, pp. 169-442. Chapman and Hall.
- Yamashita, H., Ozawa, Y., Nakajima, F., Murata, T. (1980): The collection of uranium from sea water with hydrous metal oxide. II. The mechanism of uranium adsorption on hydrous titania. *Bull. Chem. Soc. Japan* **53**, 1-5.
- Yoshida, H. (1994): Relation between U-series nuclide migration and microstructural properties of sedimentary rocks. *Applied Geochemistry* **9**, 479-490.

Recibido: Agosto 1995

Aceptado: Agosto 1996

Estudio geoquímico de litofacies con arcillas magnésicas en depósitos lacustres-palustres de la Cuenca de Madrid.

Manuel POZO⁽¹⁾, Angel MORENO⁽¹⁾, José CASAS^(1 y 2) y Juan Antonio MARTIN RUBI⁽³⁾

(1) Dpto. de Q.A., Geología y Geoquímica U.A.M. Cantoblanco 28049 MADRID. (2) Ctro. de Ciencias Medioambientales, C.S.I.C. Serrano 115 28006 MADRID. (3) I.T.G.E. Tres Cantos 28760 MADRID.

Abstract: The geochemistry of Mg clays belonging to the Intermediate Unit of Miocene from Madrid Basin has been studied. Ninety two samples from three lithofacies (green mudstones, pink lutites and sepiolites) distributed between Pinto and Esquivias villages in four lithological sections, have been chemically analyzed.

A positive correlation among elements related to green mudstones (Al, K, Fe, Ti, Nb, Rb, Y, Sc and La) has been observed. Elements like Mg and F associated to pink lutites and sepiolites show positive correlation between them but opposite (negative correlation) with the association above mentioned.

Results let us to establish two different geochemical pathways. One related to the origin of Mg clays by both transformation of inherited clays and neoformation in mud flat deposits (green clays). On the other hand, Mg clays formation in shallow paludine deposits where neoformation from silica-magnesium gels is inferred.

Key Words: Madrid basin, magnesium smectites, sepiolite, geochemistry.

Resumen: En este trabajo se estudian arcillas magnésicas pertenecientes a la Unidad Intermedia del Mioceno de la Cuenca de Madrid. Se han analizado químicamente noventa y dos muestras procedentes de tres litofacies (lutitas verdes, lutitas rosas y sepiolitas) distribuidas entre las poblaciones de Pinto y Esquivias. Se ha observado una correlación positiva entre elementos asociados a lutitas verdes (Al, K, Fe, Ti, Nb, Rb, Y, Sc y La). En lutitas rosas y sepiolitas, Mg y F muestran correlación positiva entre sí, pero negativa con los elementos anteriores.

Los resultados obtenidos permiten diferenciar dos vías geoquímicas. Una relacionada con el origen de las arcillas magnésicas bien sea por transformación de arcillas heredadas o neoformación en depósitos de llanura lutítica (lutitas verdes). Por otro lado se deduce la formación de arcillas magnésicas por neoformación a partir de geles silico-magnésicos en depósitos palustres someros.

Palabras Clave: Cuenca de Madrid, esmectitas magnésicas, sepiolita, geoquímica.

Introducción

El registro sedimentario mioceno de la Cuenca de Madrid se caracteriza por la existen-

cia de depósitos de arcillas magnésicas de interés económico, que se asocian a un episodio de transición entre facies aluviales y lacustres marginales dentro de la Unidad Intermedia del

Mioceno (Alberdi *et al.*, 1984). Estos depósitos afloran en una banda que, con dirección aproximada NE-SW, es reconocible desde Madrid capital hasta la zona de Cabañas de la Sagra en Toledo (Ordóñez *et al.*, 1991).

La existencia de litofacies con lutitas magnéticas constituidas por kerolita-estevensita es una de las características mineralógicas más notables del Neógeno de la Cuenca de Madrid (Martín de Vidales *et al.*, 1991), mostrando su mejor desarrollo en la zona comprendida entre Pinto y Esquivias, donde son objeto de explotación. Los depósitos de kerolita-estevensita se presentan en litofacies de lutitas marrón-rosáceas, con términos masivos e intraclásticos que alternan con lutitas verdes a grisáceas con intercalaciones arenosas en proporción variable. En la zona de Pinto destaca además la existencia de carbonataciones dolomíticas que afectan a las litofacies anteriores, en especial a las lutitas verdes.

El estudio mineralógico y sedimentológico de estas facies (Pozo *et al.*, 1994 a,b ; Pozo y Casas, 1995) pone de manifiesto que las alternancias de lutitas rosas y verdes se pueden incluir en una unidad (unidad magnética) limitada a base por depósitos progradantes siliciclásticos y a techo por depósitos detríticos en Esquivias y de carbonatos laminados en Pinto. Sedimentológicamente el ambiente se interpreta como lacustre salino-alcálico marginal, con buen desarrollo de la llanura lutítica (mud flat) caracterizada por depósitos de lutitas verdes, que pasan superiormente a depósitos de encharcamiento palustre representados por las lutitas rosas, estando sometidas ambas litofacies a procesos edáficos en diverso grado.

Desde el punto de vista composicional las asociaciones mineralógicas representativas de estas litofacies se relacionan a continuación (Pozo y Casas 1995).

a) Lutitas rosas: Filosilicatos (kerolita/estevensita-estevensita-illita)-cuarzo-calcita-dolomita.

b) Lutitas verdes: Filosilicatos (esmeclitas magnésico-alumínicas-illita/mica-caolinita)-

feldespatos-cuarzo-dolomita-calcita-ceolitas.

Asociadas a la litofacies de lutitas rosas se presentan lutitas blancas muy compactas constituidas por sepiolita que se dispone en nódulos o lentejones discontinuos.

Se plantea en este trabajo el estudio del quimismo de estos materiales con el fin de establecer su homogeneidad tanto vertical como horizontal en la zona estudiada y su implicación sedimentológica. Asimismo, dilucidar si las esmeclitas magnéticas tienen o no una dependencia de aportes detríticos previos que introducen minerales heredados en el margen lacustre. Finalmente determinar si existe algún tipo de relación genética entre las lutitas verdes y las lutitas rosas.

Materiales y métodos

Materiales

El estudio geoquímico se ha realizado a partir del análisis de elementos mayores, menores y trazas en un total de cuatro columnas litológicas, tres situadas en el sector de Esquivias, (Figura 1a, b) y una en la zona Pinto (Figura 1a, c).

De las columnas litológicas destaca el mejor desarrollo de las lutitas rosas en Esquivias, donde pueden diferenciarse hasta cuatro capas, mientras que en Pinto muestran menor potencia y frecuente desarrollo de dolocretas que afectan especialmente a la litofacies de lutitas verdes. Se han analizado un total de 92 muestras, de las que 24 corresponden al área de Pinto. Estas muestras se agrupan en lutitas verdes, lutitas rosas (masivas e intraclásticas) y lutitas blancas sepiolíticas.

Metodología analítica

Para el análisis químico de los elementos mayores se utilizó la fluorescencia de rayos X (FRX) sobre perlas, con excepción del sodio que se determinó por espectrofotometría de

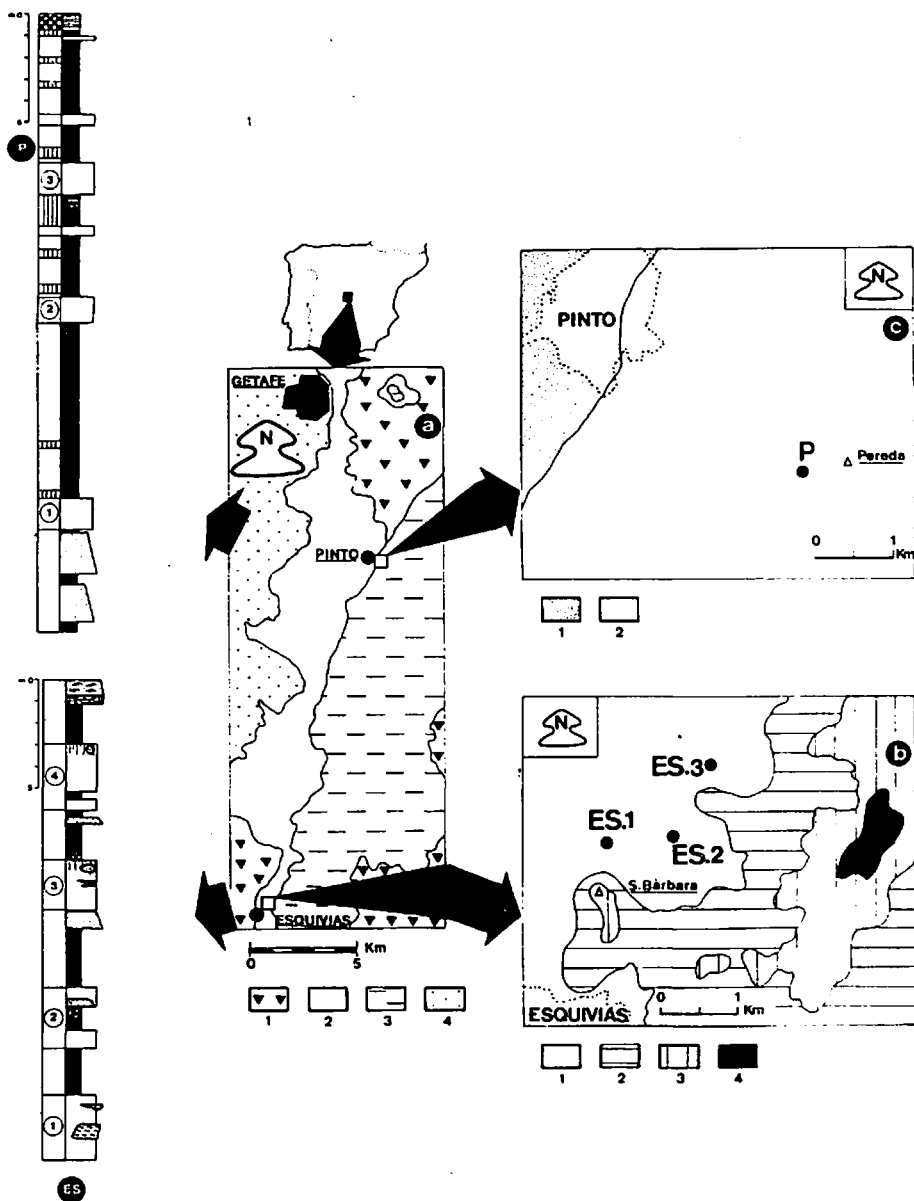


Figura 1. Geología de la zona estudiada. a) Mapa geológico regional. 1. Arcillas y yesos. 2. Arenas micáceas, lutitas verdes y rosas. 3. Lutitas, carbonatos y rocas silíceas. 4. Arcosas. b) Localización de las secciones muestreadas en el sector de Esquivias (ES-1, ES-2 y ES-3). 1. Arenas micáceas, lutitas verdes y rosas. 2. Lutitas, margas y carbonatos. 3. Lutitas y rocas silíceas masivas. 4. Lutitas, diatomitas y rocas silíceas laminadas. c) Localización de la sección muestreada en el sector de Pinto (P). 1. Arenas micáceas. 2. Arenas micáceas, margas y yesos.

Se incluyen, asimismo las columnas estratigráficas estudiadas P y ES (síntesis de ES-1, ES-2 y ES-3): Lutitas verdes (negro). Lutitas rosas (blanco). Arenas (punteado). Carbonatos dolomíticos (rayas verticales). Carbonatos calcáreos (rayado en dos direcciones).

absorción atómica con llama. Los elementos traza Rb, Sr y Zr se analizaron por FRX sobre pastilla prensada y el Li mediante absorción atómica con llama. El F se determinó, previa pirólisis, por colorimetría con alizarina y el resto de los elementos se analizaron mediante espectrofotometría de emisión ICP con ataque ácido. Otros elementos traza como Ag, As, Be, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb y W se encuentran, para la mayoría de las muestras, en concentraciones inferiores a los límites de detección de la técnica analítica empleada.

Resultados

Distribución y correlación de elementos

La concentración en elementos mayores (> 1%) y menores (entre 0.1 y 1%) se ha expresado en porcentajes en forma de óxido y la de los elementos traza (< 0,1%) en partes por millón (ppm).

Se ha obviado la presentación del cuadro de resultados dada la gran extensión del mismo. En la tabla 1, no obstante, se presentan los contenidos en elementos mayores y menores de algunas muestras que son especialmente representativas de las litofacies encontradas en las diferentes columnas.

En la tabla 2 (elementos mayores y menores) y en la 3 (elementos traza) se muestra una selección de los parámetros estadísticos más representativos para los elementos analizados según las tres litofacies fundamentales. Estos son: media aritmética (\bar{x}), desviación típica (s), coeficiente porcentual de variación (CV) y el rango, expresado por el menor y el mayor de los valores.

El elevado coeficiente de variación que presenta el calcio, tanto en lutitas verdes como rosas, se debe a los procesos de carbonatación que aparecen en algunas de las muestras estudiadas. En los restantes elementos los valores de las desviaciones típicas no superan nunca a las medias aritméticas de los mismos. El magnesio presenta una dispersión de valores menor que la mayoría de elementos analizados.

La representación en papel probabilístico normal de los elementos mayores sugiere, en la mayoría de los casos, la existencia de, al menos, dos poblaciones estadísticas. En el magnesio, por ejemplo, se puede distinguir una población, con valores superiores al 21%, que está constituida en su totalidad por lutitas rosas-marrones y sepiolitas. El resto de las muestras, en su mayoría lutitas verdes, forman otra población con menor contenido en magnesio pero con mayor dispersión de valores. En el caso de otros elementos como aluminio, potasio, hierro o

Tabla 1. Elementos mayores y menores en algunas muestras especialmente representativas de las diferentes litofacies.

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	53.56	54.29	55.95	49.38	48.06	54.97
Al ₂ O ₃	1.62	1.42	0.82	12.01	15.01	0.35
Fe ₂ O ₃	0.53	0.38	0.27	4.57	5.78	0.13
CaO	0.32	0.29	0.24	0.66	0.47	0.08
TiO ₂	0.09	0.08	0.06	0.58	0.71	0.03
MnO	0.02	0.02	0.01	0.04	0.06	0.01
K ₂ O	0.34	0.29	0.19	2.66	2.79	0.07
MgO	26.44	28.05	28.00	12.97	12.06	24.31
Na ₂ O	0.01	0.06	0.05	0.47	0.36	0.04
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.01	0.06	0.07	0.01
ppc	17.02	15.06	14.38	16.57	14.60	19.98

1. Lutita rosa (intraclástica). 2. Lutita rosa (masiva).
3. Lutita marrón clástica. 4. Lutita verde con intraclastos rosáceos. 5. Lutita verde. 6. Lutita blanca sepiolítica.

Tabla 2. Parámetros estadísticos mas representativos de elementos mayores y menores en las tres litofacies principales.

Lutitas verdes (n=28)					
	\bar{x}	s	c.v. (%)	min.	máx.
SiO ₂	48.37	3.63	7.51	32.99	51.88
Al ₂ O ₃	10.61	4.46	42.07	2.59	18.05
Fe ₂ O ₃	4.16	1.73	41.59	1.06	6.82
CaO	1.57	3.41	217.45	0.33	17.82
TiO ₂	0.50	0.21	41.37	0.16	0.87
MnO	0.06	0.04	63.79	0.02	0.24
K ₂ O	2.25	1.03	45.85	0.56	3.84
MgO	15.16	5.67	37.39	4.67	26.48
Na ₂ O	0.35	0.23	65.34	0.08	0.92
P ₂ O ₅	0.08	0.05	60.58	0.03	0.20
ppc	16.89	2.97	17.57	12.35	26.41

Lutitas rosas (n=57)					
	\bar{x}	s	c.v. (%)	min.	máx.
SiO ₂	51.19	3.18	6.21	37.51	55.95
Al ₂ O ₃	3.41	2.28	66.77	0.55	10.55
Fe ₂ O ₃	1.28	0.85	66.76	0.10	3.94
CaO	1.04	3.20	308.20	0.05	19.03
TiO ₂	0.18	0.10	56.70	0.03	0.49
MnO	0.03	0.02	66.66	0.01	0.14
K ₂ O	0.70	0.47	66.77	0.05	2.08
MgO	24.26	3.45	14.20	16.27	29.95
Na ₂ O	0.28	0.27	96.42	0.01	1.79
P ₂ O ₅	0.04	0.03	95.40	0.01	0.20
ppc	17.68	2.06	11.64	14.22	25.51

Lutitas blancas (n=7)					
	\bar{x}	s	c.v. (%)	min.	máx.
SiO ₂	53.30	1.87	3.51	50.15	54.97
Al ₂ O ₃	1.82	1.26	68.98	0.35	3.69
Fe ₂ O ₃	0.81	0.66	81.95	0.13	1.87
CaO	0.17	0.15	83.47	0.04	0.43
TiO ₂	0.10	0.07	68.41	0.03	0.22
MnO	0.02	0.01	50.00	0.01	0.03
K ₂ O	0.37	0.28	77.51	0.07	0.76
MgO	23.69	0.88	3.69	22.69	24.91
Na ₂ O	0.14	0.15	105.77	0.01	0.42
P ₂ O ₅	0.03	0.02	78.77	0.01	0.07
ppc	19.56	0.94	4.80	17.54	20.43

n= tamaño de la muestra

\bar{x} = media aritmética; s= desviación típica; c.v.= coeficiente de variación; min.= valor mínimo; max.= valor máximo

En la figura 2 se puede ver la variación vertical de algunos elementos mayores (aluminio, magnesio, hierro y potasio) en una columna sintética de la zona de Esquivias. La figura 3 recoge la misma información para la zona de Pinto. Los gráficos ponen de manifiesto el mayor carácter magnésico de las capas rosas, destacando dentro de las columnas la existencia de zonas transicionales, donde las diferencias en-

tre los contenidos en aluminio y magnesio se hacen menores.

El análisis multivariante se ha iniciado con un estudio de correlación entre los elementos analizados. Como parámetro de correlación se ha elegido el coeficiente de correlación lineal de Pearson. En lugar de la matriz de correlación, se ha optado por una representación gráfica en la que cada elemento se ubica en función

Tabla 3. Parámetros estadísticos mas representativos de elementos traza en las tres litofacies principales.

Lutitas verdes (n=25)					
	\bar{x}	s	c.v.	min.	máx.
Sr	144	74.6	51.7	57	421
Zr	90	25.5	28.3	57	101
Ba	262	178.5	68.0	74	769
Cr	31	8.8	28.7	13	52
V	71	20.7	29.0	41	143
Y	17	5.9	35.8	4	29
Zn	76	23.6	31.2	35	118
Sc	10	3.3	32.6	3	15
La	25	8.7	34.3	10	45
Nb	18	3.3	18.4	12	23
Rb	142	47.6	33.4	52	216
F	2669	579.0	21.7	1415	3995
Li	233	55.6	23.8	125	410

Lutitas rosas (n=38)					
	\bar{x}	s	c.v.	min.	máx.
Sr	107	57.5	53.5	27	317
Zr	75	35.5	47.3	38	247
Ba	100	59.3	59.3	15	273
Cr	22	17.5	78.6	9	115
V	63	17.0	26.8	36	121
Y	7	4.2	64.5	1	20
Zn	35	26.1	74.8	10	160
Sc	4	2.1	59.5	1	11
La	10	6.1	58.3	4	29
Nb	13	2.1	16.3	9	18
Rb	50	30.7	61.3	8	123
F	4372	1062.0	24.3	2475	7105
Li	273	72.8	26.7	65	490

Lutitas blancas (n=6)					
	\bar{x}	s	c.v.	min.	máx.
Sr	26	26.7	104.0	7	78
Zr	38	9.1	24.1	29	51
Ba	36	26.9	75.3	4	75
Cr	13	10.4	80.1	4	31
V	69	14.8	21.6	55	88
Y	3	1.6	61.2	1	5
Zn	33	25.5	77.2	9	76
Sc	1	0.5	36.5	1	1
La	5	1.7	33.5	4	8
Nb	10	1.2	12.9	9	12
Rb	19	17.0	90.2	2	47
F	5919	660.0	11.0	5175	6750
Li	135	95.4	70.6	35	261

n = tamaño de la muestra;
 \bar{x} = media aritmética; s = desviación típica
 c.v. = coeficiente de variación
 min. = valor mínimo; máx. = valor máximo

del valor del coeficiente de correlación que presenta frente a magnesio y aluminio (figura 4). Entre estos dos últimos elementos la correlación negativa es casi perfecta ($r = -0.94$). Teniendo en cuenta el tamaño de la población muestreada y según las tablas que expresan la significación del coeficiente de correlación lineal de Pearson, para los elementos mayores y menores (figura 4A) la correlación se puede considerar significativa para un valor absoluto de r superior a 0.27 con un nivel de significación inferior al 1%. En el caso de los elementos traza (figura 4B) se puede considerar correlación significativa para valores absolutos de r supe-

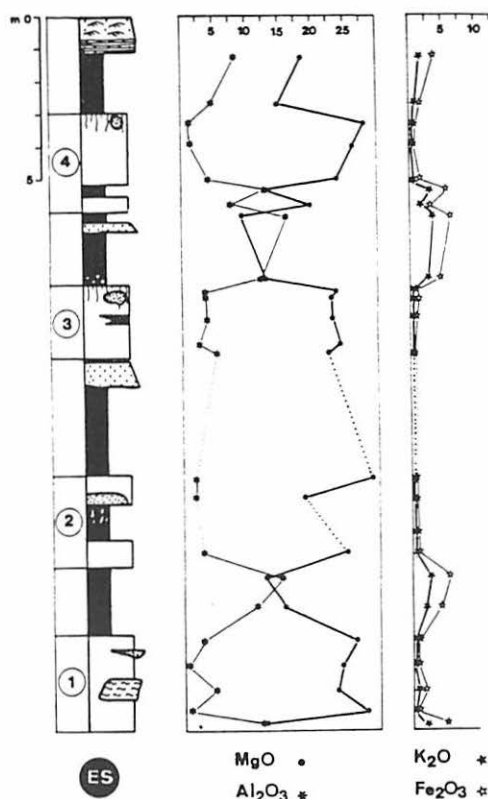


Figura 2. Distribución de MgO, Al₂O₃, K₂O y Fe₂O₃ en la columna sintética de Esquivias (ES). La leyenda de la columna es igual que la anterior

titanio también se observan dos poblaciones estadísticas de valores, si bien, ahora, los mayores contenidos corresponden a las lutitas verdes, siendo la dispersión de valores también mayor en estas muestras.

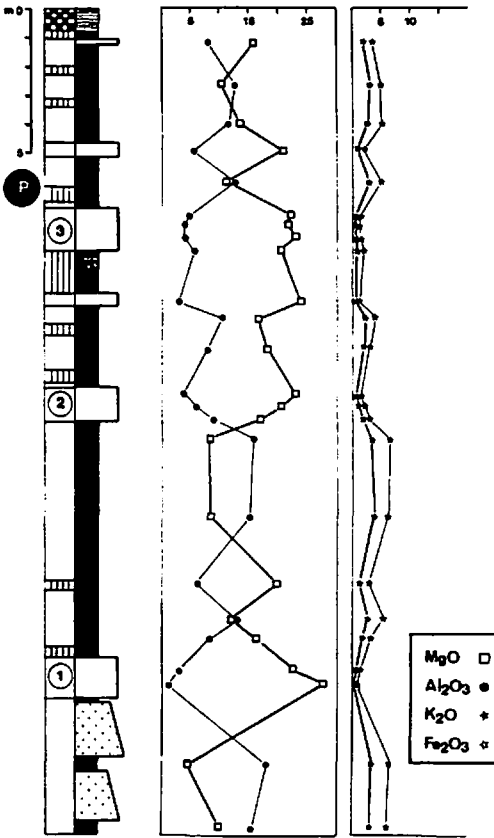


Figura 3. Distribución de MgO, Al₂O₃, K₂O y Fe₂O₃ en la columna de Pinto (P). La leyenda de la columna es igual que la anterior

riores a 0.32 con el mismo nivel de significación que en el caso anterior.

Destacan los altos valores positivos de correlación ($r > 0.90$) que presentan los elementos aluminio, hierro, titanio, potasio, rubidio, escandio, itrio, niobio y lantano entre sí. El magnesio se correlaciona positivamente con el flúor y ambos lo hacen de forma negativa con el conjunto antes citado. En el diagrama de nubes de dispersión de la figura 5A, la alineación de los valores en el gráfico aluminio - potasio refrenda el alto valor positivo del coeficiente

para ambos elementos. La excelente correlación negativa que hay entre aluminio y magnesio se pone de manifiesto en el gráfico de la figura 5B.

Análisis factorial

A partir de la matriz de correlación se ha realizado un análisis factorial que se ha llevado a cabo de forma separada para elementos mayo-

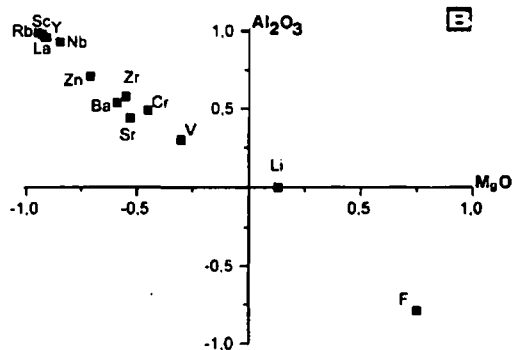
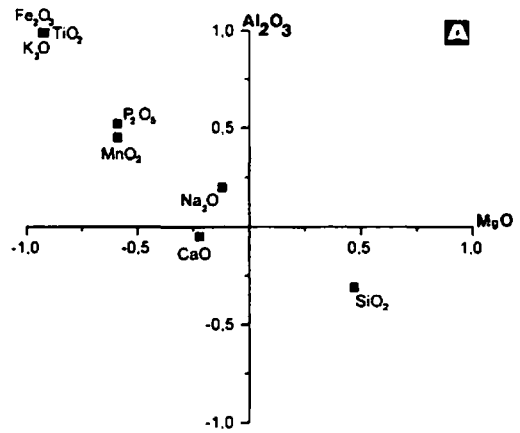


Figura 4. A) Representación gráfica de los coeficientes de correlación que, frente a magnesio y aluminio, presentan los elementos mayores y menores. B) Representación gráfica de los coeficientes de correlación que, frente a magnesio y aluminio, presentan los elementos traza.

res y traza. En el caso de los elementos mayores se han seleccionado un total de tres factores que explican en conjunto el 89% de la varianza total. El primero y principal (F1) explica el 52.9% de la misma, el segundo (F2) el 26.9% y el tercero (F3) el 9.2%. La correlación entre los elementos y los dos factores principales se representa gráficamente en la figura 6A, parte inferior. El factor 1 tiene una fuerte correlación positiva con el magnesio y negativamente se correlaciona bien con aluminio, hierro, titanio y potasio. Por su parte, el factor 2 se encuentra correlacionado positivamente con la sílice y de

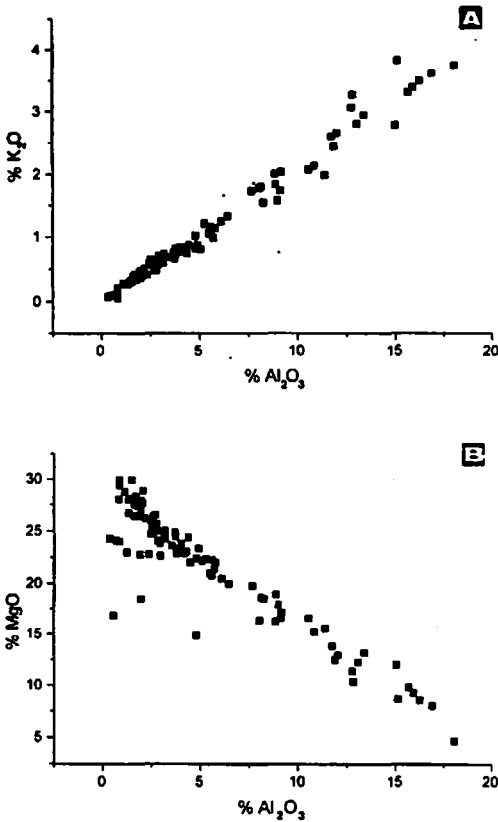


Figura 5. A) Diagrama de nube de dispersión para el par $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$. B) Diagrama de nube de dispersión para el par $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$.

forma negativa con el calcio y la pérdida por calcinación.

En el gráfico principal de la figura 6A se han proyectado las muestras analizadas en el plano formado por los ejes factoriales F1 y F2. Hay una clara separación entre los tipos de materiales lutíticos: las lutitas rosas, por su posición, denotan un mayor carácter magnésico y las verdes se sitúan hacia el extremo negativo del eje horizontal debido a su mayor riqueza en aluminio y elementos a él asociados. Las sepiolitas se muestran como un subconjunto de las lutitas rosas y se ubican en el extremo magnésico del diagrama. Las tres muestras situadas en el extremo negativo del factor 2 corresponden a niveles fuertemente carbonatados.

En el análisis factorial realizado con los elementos traza se han agrupado las variables en tres factores que explican el 75.2% de la varianza total. El factor principal (F1) explica el 53.5% de la misma y los dos restantes (F2 y F3) el 12.6% y el 9.1%, respectivamente. La representación gráfica de la correlación existente entre los elementos y los dos factores principales aparece en la figura 6B (parte inferior). El factor 1 se correlaciona positivamente con la mayoría de los elementos, pero lo hace de manera especial con rubidio, itrio, escandio y lantano. Está negativamente correlacionado con el flúor. Lo más destacable del factor 2 es su alta correlación positiva con el litio.

La proyección de los individuos en el plano formado por los dos factores principales (F1 y F2) permite ver de nuevo una clara diferenciación entre lutitas rosas y verdes (fig. 6B), aunque hay muestras que, con un carácter más transicional, se sitúan en el centro del diagrama. Las lutitas rosas presentan mayores concentraciones en flúor y las verdes, por su parte, son más ricas en rubidio y elementos traza asociados. La situación de las muestras sepiolíticas en el gráfico se debe a los altos valores de flúor que poseen y a sus bajas concentraciones en litio.

En la tabla 4 se pueden comparar los valores medios de los elementos mayores y menores

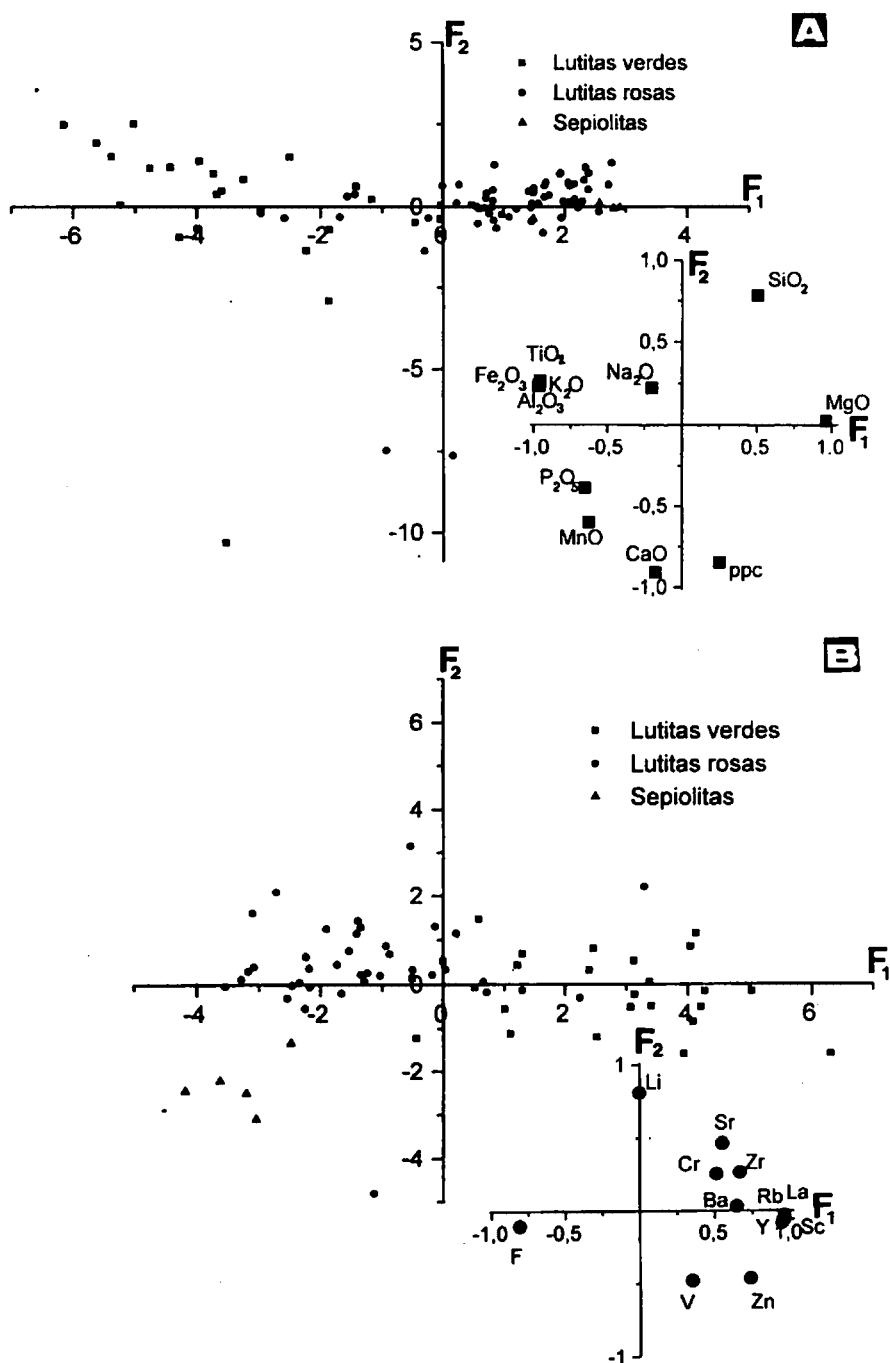


Figura 6. A) Representación gráfica de los coeficientes de correlación que presentan los elementos mayores y menores frente a los dos factores principales (F_1 y F_2).

B) Representación gráfica de los coeficientes de correlación que presentan los elementos traza frente a los dos factores principales (F_1 y F_2).

Tabla 4. Valores medios de elementos mayores y menores en las muestras de lutitas rosas de las cuatro columnas estudiadas.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Pinto (n=11)	50.99	5.22	1.87	0.65	0.26	0.03	1.08	21.64	0.13	0.06
Esquivias 3 (n=11)	51.30	4.42	1.49	0.53	0.22	0.04	0.88	23.09	0.27	0.04
Esquivias 2 (n=9)	52.95	3.73	1.41	0.38	0.20	0.04	0.78	23.66	0.13	0.05
Esquivias 1 (n=26)	50.63	2.11	0.89	1.64	0.12	0.02	0.44	26.07	0.40	0.02

n=tamaño de muestra

para las muestras de lutitas rosas de las cuatro columnas estudiadas. El aluminio y los elementos correlacionados positivamente con él presentan las mayores concentraciones en la zona de Pinto; resaltando, de esta manera, el mayor contenido en elementos de carácter detrítico que tienen los niveles rosas de esta zona. En el área de Esquivias, los elementos asociados a materiales heredados presentan los mayores valores en las lutitas rosas de la columna ES 3.

Test de Kruskal-Wallis

Con objeto de comprobar si las diferencias geoquímicas que hay entre las columnas son estadísticamente significativas, se ha realizado el test de Kruskal-Wallis (Davis, 1986, página 97). Es una prueba no paramétrica que permite comparar, en bloque, un conjunto de muestras independientes, es una alternativa al análisis de la varianza y se trata en realidad de una generalización del test de Mann-Whitney. La prueba se realiza en base a la jerarquización, de menor a mayor, de los valores observados en los diferentes grupos de muestras y su correspondiente asignación de rango. Sirve para determinar si las sumas de los rangos de los diferentes grupos difieren de una manera estadísticamente significativa, en cuyo caso no se puede aceptar la hipótesis nula de homogeneidad, por lo que los grupos serían diferentes con una seguridad conocida. La prueba pone de manifiesto que hay diferencias geoquímicas significativas, con un

nivel de significación del 1%, para todos los elementos mayores y menores, al comparar las cuatro columnas estudiadas. Las diferencias geoquímicas entre columnas son mucho más acusadas al considerar únicamente las lutitas rosas. Comparando las lutitas verdes de las diversas columnas no se observan diferencias geoquímicas significativas entre Pinto y Esquivias.

Haciendo un estudio geoquímico comparativo, según el test de Kruskal-Wallis, entre las cuatro capas de lutitas rosas de la zona de Esquivias no hay diferencias estadísticamente significativas, con un nivel de seguridad del 1%, para la mayoría de los elementos analizados. La única diferencia significativa se produce en el caso del Zr, debido a los bajos valores que en este elemento presenta la capa inferior.

Desde el punto de vista litológico están claras las diferencias geoquímicas entre lutitas rosas y verdes; ahora bien entre lutitas rosas intraclásticas y masivas no hay diferencias estadísticamente significativas desde el punto de vista geoquímico.

Discusión y conclusiones

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que existe un claro antagonismo geoquímico del magnesio con el aluminio y los elementos asociados con él: Fe, K, Ti, Rb, La, Y, Sc y Nb. Esta asociación de elementos es

particularmente representativa de materiales detríticos. La buena correlación positiva entre potasio y aluminio es el resultado de la presencia de illita (Eberl *et al.*, 1982), asimismo la buena correlación positiva que presenta el hierro con los elementos de este grupo indica que se encuentra vinculado a minerales heredados de la arcilla. Por su parte Ti, Y, Nb y La forman una asociación típica de elementos vinculados a minerales pesados en los materiales detríticos (Deer *et al.*, 1992; Mosser *et al.*, 1991), pero también a filosilicatos heredados, tal y como pone de manifiesto su correlación con Al_2O_3 y K_2O . El Nb puede además presentar sustituciones isomórficas con el Al (Vlasov, 1964). El Rb es un elemento litófilo que debido a su tamaño suele ser admitido en minerales de potasio como feldespato potásico, illita, moscovita o biotita (Manson, 1958). La buena correlación positiva de este elemento con aluminio y hierro es un hecho constatado en la literatura (Bauluz *et al.*, 1994). El Sc, por su parte, es un elemento típicamente relacionado con minerales heredados de la arcilla (Sánchez. *et al.*, 1994).

Los elementos Zr, Zn y Ba también se correlacionan positivamente con el grupo del aluminio aunque no de forma tan nítida. Gráficamente la correlación del Zr no es mala, si bien el valor del coeficiente de correlación se ve afectado por la existencia de una muestra de lutita rosa, situada a techo de la columna de Pinto, que posee un valor excesivamente alto en este elemento. Se trata de un elemento típicamente asociado a terrígenos (Robinson, 1994). El Zn es un elemento que puede ir perfectamente asociado a esmectitas heredadas (Bustillo y Bustillo, 1994). El Ba también se puede encontrar vinculado a materiales detríticos ya que puede ser fácilmente capturado por minerales potásicos (Manson, 1958).

Todos estos elementos, representativos de constituyentes heredados, son especialmente abundantes en las lutitas verdes, lo que se correlaciona con la mineralogía heredada asociada a esta litofacia (cuarzo, feldespatos, illita-mica y caolinita). La presencia de esmectitas magnésicas de tipo saponita asociada a éstas

parece implicar procesos de transformación de esmectitas aluminicas y neoformación similares a los descritos en facies equivalentes por Pozo *et al.* (1986) o en bentonitas asociadas a depósitos distales de abanicos aluviales (Pozo *et al.*, 1992, 1993).

El magnesio, elemento fundamentalmente relacionado con minerales de neoformación, se correlaciona de manera positiva únicamente con el flúor. Ambos elementos presentan un antagonismo geoquímico total con los elementos anteriormente tratados. La presencia de flúor en esmectitas magnésicas ya ha sido citada en la literatura (Hay *et al.*, 1986). Debido a la similitud de electronegatividad y radio iónico que existe entre los iones F^- y OH^- (Gill, 1989), el flúor puede sustituir a los grupos hidroxilo tanto en sepiolitas como en otros minerales de la arcilla (Koritnig, 1963). Las sepiolitas se diferencian bien de las lutitas rosas por presentar concentraciones más elevadas en flúor y menores en litio. Altas correlaciones positivas entre magnesio y flúor en esmectitas magnésicas y, especialmente, sepiolitas han sido descritas por Santaren *et al.* (1990) y Torres-Ruiz *et al.* (1994). En minerales fibrosos, como la sepiolita, las concentraciones de litio suelen ser menores que en minerales laminares, ya que este elemento se fija preferentemente en posición interlamina para compensar el déficit de carga octaédrica (Tardy *et al.*, 1972). En las muestras estudiadas no se ha encontrado correlación entre el litio y el resto de elementos analizados. La falta de correlación positiva entre magnesio y litio se puede deber a la preferencia de este último elemento por situarse en posición interlamina, más que a ser geoquímicamente admitido en los minerales de magnesio.

Las mayores concentraciones de sílice, magnesio y flúor aparecen en las sepiolitas y las lutitas rosas. Este hecho, junto con el empobrecimiento de estos niveles en elementos asociados a la fracción detrítica, indican una génesis independiente de las arcillas magnésicas de las lutitas verdes por neoformación a partir de geles silico-magnésicos en condiciones de mayor salinidad-alcalinidad, reflejo de procesos de

somerización palustre con intensa evaporación (aridez) en un medio confinado rico en magnesio y sílice.

Los resultados geoquímicos confirman la interpretación sedimentológica de que las alternancias de lutitas verdes y lutitas rosas reflejan fluctuaciones del margen lacustre con predominio de la exposición en condiciones climáticas áridas o semiáridas.

La falta de correlación que presenta el calcio con el resto de los elementos se debe a los procesos de carbonatación que afectan a estos materiales, incrementándose en las zonas más carbonatadas los contenidos en estroncio y manganeso.

Si bien entre las cuatro capas de lutitas rosas de la zona de Esquivias no hay diferencias geoquímicas significativas, estas son claras al comparar entre sí las cuatro columnas. En el área de Pinto los materiales tienen un carácter más detrítico que en Esquivias y en esta última zona la columna ES 3 tiene también un mayor contenido en elementos asociados a detríticos. Estas diferencias geoquímicas entre columnas son más acusadas cuando se consideran exclusivamente los niveles de lutitas rosas. El motivo de estas diferencias puede deberse tanto a aspectos paleogeográficos (mayor proximidad de Pinto respecto del área madre y zona de llanura lutítica más externa) como a diverso grado de actuación de los procesos diagénéticos tempranos relacionados con la hidroquímica del medio.

Agradecimientos

Este trabajo forma parte del Proyecto de Investigación PB91-0023, financiado por la D.I.G.I.C.Y.T.

Referencias

Alberdi, M.T., Hoyos, M., Junco, F., López Martínez, N., Morales C. & Soria, D.:

(1984). Biostratigraphy and sedimentary evolution of continental Neogene in the Madrid área. *Paleobio. Continent*, 14, 47-68

Bauluz, B., Arenas, C., Fernández, C. & González, J.M. (1994): Mineralogy and geochemistry of miocene deposits at Alcubierre Sierra, Central Sector of the Ebro Basin, Spain. *Clay Minerals* 29, 391-400.

Bustillo, M. y Bustillo, M.A. (1994): Estudio geoquímico de perfiles de silcretas en sedimentos arcillosos miocenos de borde de lago (Vicálvaro, Madrid). *Rev. Soc. Geol. España* 7 (3-4), 261-272.

Calvo, J.P., Alonso, A.M. & García del Cura, M.A. (1989): Models of Miocene marginal lacustrine sedimentation in the Madrid basin (Central Spain). *Paleogeog., Paleoclim., Palaeoecol.* 70, 199-214.

Davis, J.C. (1986): Statistics and data analysis in geology. John Wiley and sons, 646 pp.

Deer, W.A., Howie, R.A. & Zussman, J. (1992): An introduction to the rock forming minerals. Longmans, 2nd Ed., 696 pp.

Eberl, D.D., Jones, B.F. & Khoury, H.N. (1982): Mixed-layer kerolite-stevensite from the Amargosa desert, Nevada. *Clays and clay minerals* 30, 321-326.

Gill, R. (1989): Chemical fundamentals of Geology. Ed. Unwin Hyman, 291 pp.

Hay, R., Pexton, R., Teague, T. & Kyser, T. (1986): Spring-related carbonate rocks, Mg clays, and associated minerals in Pliocene deposits of the Amargosa Desert, Nevada and California. *Geological Society of America Bulletin* 97, 1488-1503.

Koritnig, S. (1963): Zur Geochemie des Fluors in Sedimenten. *Fortschr. Geol. Rheinl. Westfalen*. 435, 1-6.

Martín de Vidales, J.L., Pozo, M., Alía, J.M., García Navarro, F. & Rull, F. (1991). Kerolite-stevensite mixed-layers from the Madrid Basin, Central Spain. *Clay Miner.*, 26, 329-342.

Mason, B. (1958): Principles of Geochemistry. Ed. J. Wiley and Sons, 328 pp.

- Mosser, Ch, Brillanceau, A. & Besnus Y. (1991): Relationship between sediments and their igneous source rocks using clay mineral multi-element chemistry: the Cenozoic lacustrine Anloua basin (Adamaoua, Cameroon). *Chemical Geology* 90, 319-342.
- Ordoñez, S., Calvo, J.P. & García del Cura, Alonso, A.M. y Hoyos, M. (1991): Sedimentology of sodium sulphate deposits and special clays in lacustrine sequences of the tertiary Madrid Basin (España). *I.A.S. Spec. Publ.* 13, 37-53.
- Pozo, M., Martín de Vidales, J.L., Vigil, R., Medina, J.A. y Leguey, S. (1986): Neoformación de esmectitas magnésicas relacionadas con procesos de paleover-tisolización en sedimentos fluvio-lacustres de la «Unidad intermedia del Mioceno» en la Cuenca de Madrid. *Acta Geol. Hispánica.* 21-22, 63-71.
- Pozo, M., Casas, J., Moreno, A. & Medina, J.A. (1992): Origin of sedimentary magnesium bentonites in marginal lacustrine deposits. (Madrid Basin, Spain). *Miner. Petrogr. Acta*, 35-A, 45-54
- Pozo, M., Moreno, A., Casas, J. & Martín Rubí, J.A. (1993): Mineralogy and geochemistry of sedimentary bentonites related to alluvial fan arkosic facies (Neogene Madrid Basin, Spain). *Chemical Geology*, 107, pp.457-461
- Pozo, M., Casas, J. & Moreno, A. (1994 a): Sedimentology and mineralogy of lacustrine facies with magnesium clays (kerolite-stevensite, stevensite, sepiolite) in the Madrid Basin Miocene (Spain). *Abstracts de la Reunión I.A.S. Ischia '94.* 335-336
- Pozo, M., Moreno, A., Casas, J., & Martín Rubí, J.A. (1994 b): Mineralogy and geochemistry of lacustrine facies with magnesium clays (kerolite-stevensite) in the Madrid basin miocene (Spain). *Abstracts 16th. General Meeting of the I.M.A. Pisa, Italia*, 335-336
- Pozo, M. y Casas, J. (1995): Distribución y caracterización de litofacias en el yacimiento de arcillas magnésicas de Esquivias (Neógeno de la Cuenca de Madrid). *Boletín Geol. y Min.* 106-3, 265-282.
- Robinson, C. (1994): Lago Grande di Monticchio, southern Italy: a long record of environmental change illustrated by sediment geochemistry. *Chemical Geology* 118, 235-254.
- Sanchez, A., Mosser, Ch., Roquin, C. & Sebastián E. (1994): Geochemical characterization of sedimentary basins by statistical analysis: The Mio-Pliocene sequence of the Vera Basin, SE Spain. *Chemical Geology* 116, 229-243.
- Santaren, J., Sanz, J. & Ruiz, E. (1990): Structural fluorine in sepiolite. *Clays and Clay Minerals* 38, 63-68.
- Tardy, Y., Krempp G. & Trauth N. (1972): Le lithium dans les minéraux argileux des sédiments et des sols. *Geoch. Cosmoch. Acta* 36, 397-412.
- Torres-Ruiz, J., López, A., Gonzalez, J.M. & Delgado A. (1994): Geochemistry of Spanish sepiolite-palygorskite deposits: Genetic considerations based on trace elements and isotopes. *Chemical Geology* 112, 221-245.
- Vlasov, K.A. Ed. (1964): Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their deposits. 1. 688 pp.

Recibido: Octubre 1995

Aceptado: Agosto 1996

Estudio mineralógico, textural y químico de restos de cerámica Halaf en el valle del río Balih (Norte de Siria)

Manuel POZO ⁽¹⁾, José CASAS ⁽¹⁾⁽²⁾, Angel MORENO ⁽¹⁾, Juan Antonio MARTIN RUBI ⁽²⁾ y José Antonio MEDINA ⁽¹⁾

(1) Depto Q.A., Geología y Geoquímica, U.A.M. Cantoblanco, 28049 Madrid; (2) Centro Ciencias Medioambientales, C.S.I.C. Serrano 115, 28006 Madrid; (3) Instituto Tecnológico Geominero de España. 28760-Tres Cantos.

Abstract: The mineralogical, petrographic and geochemical study of Halaf sherds (6.000-5000 b.C) from ten sampling points along Balih river basin (Syria) has been done. On the basis of colour red, brown and green ceramics have been differentiated. Petrography shows vacuolar texture and low temper content (<5%) in green samples but clastic texture and higher temper content (10-30%) in brown and red sherds.

From a mineralogical point of view three assemblages have been observed:

Assemblage 1. : Calcite > quartz - feldspar > (phyllosilicates - hematites - gehlenite - hornblende).
Assemblage 2. : Quartz - feldspar > augite - gehlenite - calcite > (phyllosilicates - hematites - dolomite).
Assemblage 3. : Quartz - feldspar > calcite - gehlenite > (augite - phyllosilicates - hematites - dolomite).

Samples with high gehlenite or calcite content let us to establish a firing range between 700-900 °C, being remarkable the relation between firing temperatures and sherd colour: red (R2) < red (R1 & R3) < brown (M) < green (V)).

A correlation between sherd composition (mineralogy and geochemistry) and sampling points have not been observed. Results suggest intensive pottery trading activity in the Balih basin during the Halaf Period.

Key words: Syria, Halaf pottery, Texture and mineralogy, Firing temperature, Gehlenite.

Resumen: Se ha realizado el estudio mineralógico, petrográfico y geoquímico de fragmentos de cerámicas de Halaf (6000-5000 a J.C.) en diez puntos de muestreo de la cuenca del río Balih (Siria). Sobre la base del color se han distinguido tres tipos de cerámicas: rojas, marrones y verdes. El estudio petrográfico indica que la textura es vacuolar y con bajo contenido en esqueleto (<5%) en las cerámicas verdes, mientras que en las marrones y rojas la textura es clástica y el contenido en esqueleto mayor (10-30%).

Desde el punto de vista mineralógico se han observado tres asociaciones:

Asociación 1.: Calcita > cuarzo - feldespatos > (filosilicatos - hematites - gehlenita - hornblenda).
Asociación 2.: Cuarzo - feldespatos > augita - gehlenita - calcita > (filosilicatos - hematites - dolomita).
Asociación 3.: Cuarzo - feldespatos > calcita - gehlenita > (augita - filosilicatos - hematites - dolomita).

El elevado contenido en gehlenita o calcita en las distintas muestras nos permite establecer un rango de temperaturas de cocción entre 700 y 900°C, siendo de destacar la relación entre estas

temperaturas y los colores en la forma siguiente: Rojas (R_2) < Rojas (R_1 y R_3) < Marrones (M) < Verdes (V). Por otra parte, no se ha observado relación alguna entre la composición química o mineralógica de las cerámicas y la disposición geográfica de los puntos de muestreo. Estos resultados sugieren una intensa actividad comercial de cerámicas durante el periodo Halaf.

Palabras clave: Siria, Cerámica Halaf, Textura y mineralogía, Temperaturas de cocción, Gehlenita.

Introducción

La cerámica Halaf toma su nombre de Tell Halaf, localidad de la actual Siria situada en la cuenca del río Khabur afluente del Éufrates, donde Oppenheim (1943) encontró cerámicas pintadas de estilo y textura peculiar, que constituyen la única mercancía conocida del denominado periodo temprano en Mesopotamia (finales del 6º milenio y parte del 5º (a.C)), denominándose Halaf a la cultura asociada que aparece y se distribuye, sin antecedentes conocidos, en la región mesopotámica septentrional (Oates y Oates, 1976). Una zona poco estudiada en esta región es la cuenca del río Balih (Siria), en la que prospecciones arqueológicas realizadas por el Dr. Joaquín Córdoba (Dpto. de Historia Antigua, Medieval y Paleografía de la U.A.M) han dado como resultado la obtención de muestras no estratificadas de cerámicas Halaf en diversos montículos (tells) a lo largo del citado río.

En este trabajo se estudian 26 muestras de fragmentos cerámicos repartidos en diez de estos "tells". Las técnicas empleadas son las habituales en mineralogía, petrografía y geoquímica, habiéndose seguido las recomendaciones que para el estudio analítico de restos cerámicos se recogen en Magalousis *et al.* (1980).

Los objetivos son determinar la composición mineralógica y química de estos materiales, así como sus rasgos texturales, con el fin de establecer, si existen, diferencias en el proceso de elaboración y en las materias primas empleadas, desde el curso alto del río, próximo a la frontera con Turquía al norte, hasta la confluencia con el río Éufrates al sur, en un recorrido de unos 70 Km. Se pretende, además, comparar los

resultados con los de otros investigadores que han trabajado en zonas más orientales (Davidson y Mckerrell, 1976; Magalousis *et al.*, 1980; Steinberg y Kamilli, 1990). La ausencia de estratificación en las muestras no permite establecer diferencias temporales en las cerámicas, por lo que el estudio se centra en la posible variabilidad espacial de las mismas.

Geología regional

El valle del río Balih se ubica al norte de Siria, con su curso alto en Turquía. Este río, que tiene un recorrido aproximado N-S, es afluente del Éufrates y constituye el único curso perenne de la región.

La geología de la zona (fig. 1a) ha sido estudiada por varios autores (Wolfart, 1963; Oufland, 1966; Ponomarev, 1966) y se caracteriza por el predominio de depósitos sedimentarios, con edades que comprenden registros desde el Mesozoico hasta el Cuaternario, predominando aquellos de edad terciaria. Estos últimos, junto a los sedimentos cuaternarios, son los más abundantes en las proximidades del río Balih. Existen también en la región afloramientos dispersos de rocas volcánicas predominantemente basálticas (Wolfart, 1963) que rodean el valle del Balih a distancias superiores a los 100 km.

Desde su nacimiento en Turquía, el río Balih atraviesa primero depósitos detríticos cuaternarios de origen fluvial, ya en Siria, margas calcáreas y calizas, y, aguas abajo hasta su confluencia con el Éufrates, depósitos salinos. Sobre estos materiales se originan diversos tipos de suelos de potencia variable, típicos de zonas áridas, que se asocian a las dos principa-

les unidades geomorfológicas de la zona: llanuras y valle actual (Boerma 1988).

Localización de las muestras y metodología analítica

Las 26 muestras objeto de este estudio están constituidas por fragmentos de cerámica recogidos en diversos asentamientos a lo largo

del río Balih (fig. 1b). Estas cerámicas presentan coloraciones que van del verde grisáceo al rojo ladrillo, con tonalidades marrones intermedias. Basándonos en el color de la cerámica, según las Munsell Soil Color Charts, se han diferenciado tres grupos: 1) Cerámicas verdes (5Y); 2) Cerámicas marrones (10YR) y 3) Cerámicas rojas (2,5Y).

El análisis mineralógico se llevó a cabo por difracción de rayos X empleando un

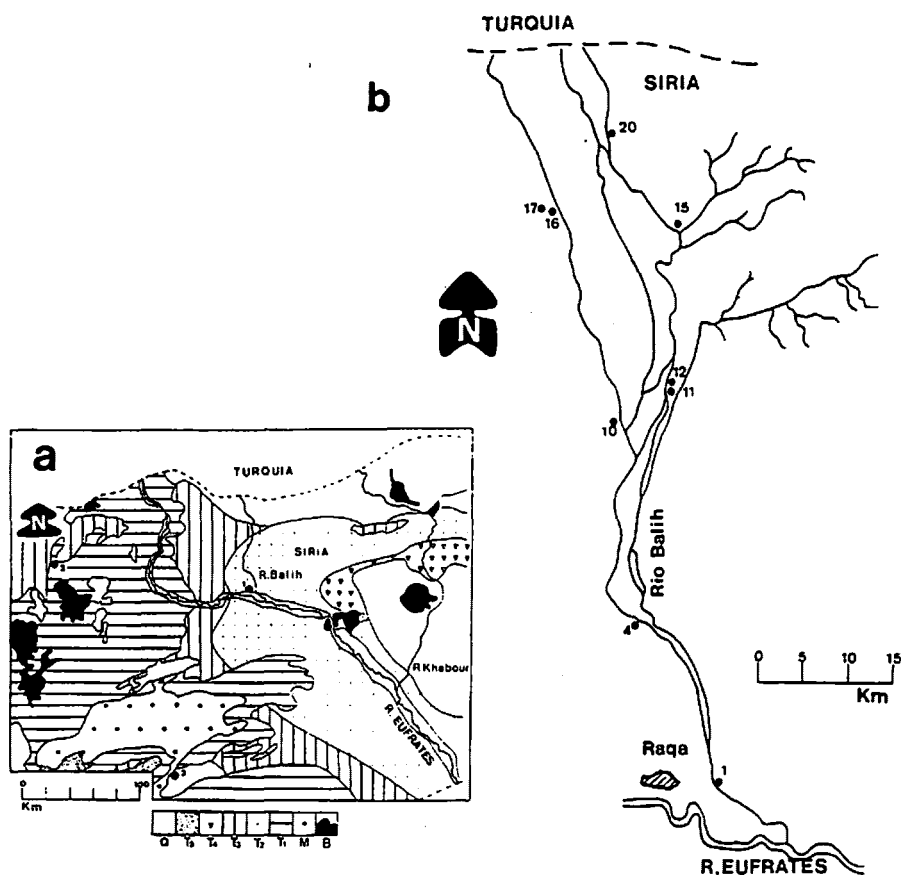


Figura 1. Localización de las cerámicas. 1a. Mapa geológico. Adaptado de Wolfart (1963). 1. Raqa; 2. Alepo; 3. Palmira; Mesozoico: B. Basaltos; M. Calizas y calizas margosas. Terciario: T1. Margas y calizas; T2. Sedimentos salinos; T3. Calizas y calizas margosas; T4 Conglomerados, arcillas y margas; T5 Conglomerados. Cuaternario: Q. Sedimentos fluviales. 1b. Localización de los «tells» muestreados en el valle del río Balih. 1 Tell Zeidan; 4 Tell Helu 2; 10 Tell Mefesh; 11 Tell Suan-Gasli; 12 Tell Numbataj; 14 Tell Hamman-Turman, 15 Tell Saboil Habiad; 16 Tell Babra 1; 17 Tell Babra 2; 20 Tell Suez-Isreaan

difractometro PHILIPS PW-1140 con radiación $K\alpha$ del cobre y un intervalo 2θ entre 2 y 64° . La semicuantificación de los minerales presentes se ha efectuado por medidas de áreas, corregidas con los poderes reflectantes recopilados por Schultz (1964), Barahona (1974) y Capel (1982).

El estudio petrográfico se realizó mediante microscopía óptica sobre láminas delgadas de $30\ \mu\text{m}$ de espesor, siguiéndose en las descripciones la metodología y terminología descrita por Flint (en Margalouis *et al* 1980, pna 174-176) para el estudio de las pastas, considerándose en estas el esqueleto, como las inclusiones no plásticas de tamaño superior a $80\ \mu\text{m}$.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis EDS se realizaron mediante un equipo Philips XL-30 con analizador EDAX PV 9900.

El análisis químico se llevó a cabo por fluorescencia de Rayos X para los elementos mayores: Si, Al, Fe, Ca, Ti, Mn, K, Mg y P, tras fusión con tetraborato de litio y obtención de una "perla", sobre la que se ha medido directamente. Se ha empleado un espectrómetro Philips PW-1404, de dispersión de longitudes de onda, con tubo de Sc/Mo y cristales analizadores de LiF 200, PE, Ge y PX1. Se ha calibrado con patrones internacionales NBS, IPT y BCS, utilizando el software X-40 de Philips. Para la determinación del sodio y los elementos traza (Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sc, V, W, Y, Zn) se ha utilizado la espectroscopía de emisión de plasma, empleando un espectrómetro de emisión plasma de acoplamiento inducido, Thermo Jarrel Ash ICAP-61, programado para analizar simultáneamente 30 elementos.

Resultados

Mineralogía

La composición mineralógica de las mues-

tras de cerámica se recoge en la tabla 1, donde sólo se incluyen los constituyentes cristalinos presentes, fundamentalmente del esqueleto y parte de la pasta no amorfizada, ya que la proporción de constituyentes geliformes de la pasta detectable por difracción de rayos X es, en general, baja y difícil de cuantificar por el método de Huertas *et al* (1991). Globalmente los minerales predominantes son cuarzo, feldespatos (Ca-Na > K) y calcita. Como subordinados se presentan filosilicatos (sobre todo micas), augita, dolomita, gehlenita, hornblenda y hematites (los dos últimos identificados petrográficamente). La proyección en diagrama triangular de los contenidos en los principales minerales máficos (augita), félsicos (cuarzo+feldespato), filosilicatos (mica) y carbonatos (calcita + dolomita), se muestran en la figura 2.

Basándonos en el contenido en carbonatos y en la proporción de minerales máficos (augita), se han diferenciado tres tipos con asociaciones mineralógicas características:

El tipo 1 está constituido por muestras ricas en carbonatos (calcita >45%), con proporciones importantes de cuarzo y feldespato y, como minerales subordinados, filosilicatos, gehlenita, hematites y hornblenda.

El tipo 2 presenta contenidos en augita superiores al 5%. Son muestras con predominio de feldespato y cuarzo pero además, con proporción importante de gehlenita y calcita. Subordinados presentan filosilicatos, hematites, dolomita y hornblenda.

El tipo 3 se caracteriza por presentar contenidos en cuarzo+feldespato superiores al 40%, con proporción variable de calcita y gehlenita, así como bajo contenido en augita, filosilicatos, hematites y dolomita.

Los diagramas de rayos X representativos de muestras de cada uno de los tipos diferenciados, se recogen en la figura 3. Destaca en muestras de cerámica verde del tipo 2, la presencia de constituyentes amorfos.

Esta mineralogía, obtenida mediante DRX, se ha corroborado con el microscopio

Tabla 1. Composición mineralógica.

Filo.: filosilicatos ; Q.: cuarzo, Fd.: Feldespatos; Ca.: calcita; Do.: dolomita; Au.: augita; Geh.: gehlenita. (id.: indicios)
 Los números de los tells corresponden a los indicados en el mapa de la figura 1 y dan idea de su situación en la Cuenca del Balih.

	COLOR	MUESTRA	TELL	Filo	Q.	Fd.	Ca.	Do.	Au.	Geh.
T	Rojo 1	TMU.11	12	9	24	16	48	-	2	1
	Rojo 2	TME.3	10	13	18	6	60	-	-	3
I	Rojo 2	TMU.2	12	10	22	5	63	-	-	-
	Rojo 2	TSG.51	11	id.	23	7	69	-	-	-
P	Rojo 2	TSI.6	20	6	30	12	52	-	-	id.
O	Rojo 3	TSA.11	15	8	19	14	55	-	id.	4
	Marrón	TSI.8	20	11	15	13	47	-	-	14
1	Marrón	TJ2.4	4	7	27	7	50	-	1	8
T	Rojo 1	TSG.29	11	6	29	26	19	-	12	8
	Rojo 1	TB2.1	17	9	38	25	15	-	6	7
	Rojo 1	TB1.1	16	8	30	28	19	id.	11	1
I	Rojo 3	TMU.13	12	17	20	25	24	-	6	8
	Rojo 3	TSG.33	11	6	33	20	13	-	11	17
P	Rojo 3	TZ.2	1	2	31	40	16	-	10	-
O	Marrón	TB2.7	17	13	25	31	12	-	10	9
	Marrón	TET.1	14	4	23	31	14	-	10	18
	Marrón	TMU.16	12	id.	32	20	17	-	13	18
2	Verde	TSA.7	15	9	23	27	22	4	7	8
	Verde	TSG.48	11	6	14	28	7	3	31	1
	Verde	TME.6	10	10	22	32	6	3	18	9
	Verde	TZ.9	1	10	18	34	30	-	6	2
T	Rojo 3	TJ2.5	4	7	20	47	18	3	-	5
	Marrón	TSI.7	20	7	23	19	31	-	2	18
I	Marrón	TJ2.1	4	7	26	29	16	-	4	18
O	Marrón	TME.5	10	3	20	20	38	-	4	15
3	Verde	TZ.4	1	9	35	32	17	-	2	5

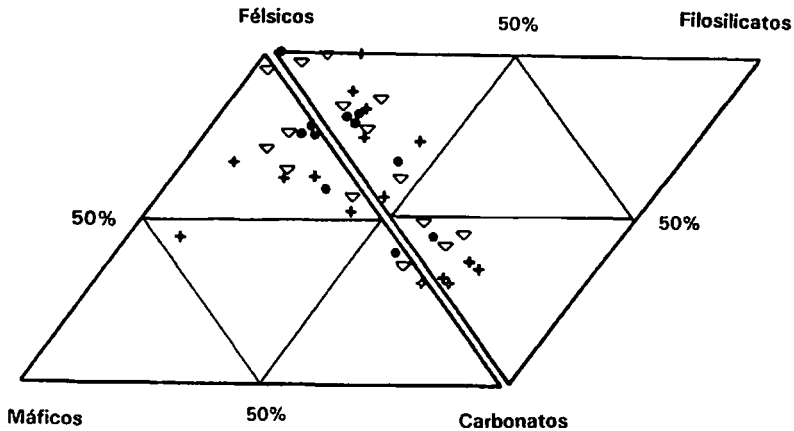


Figura 2. Diagramas triangulares incluyendo componentes máficos, félsicos, carbonatos y filosilicatos. Los símbolos hacen referencia a la posición de las muestras respecto del curso del río Balih. Curso bajo (círculo negro), curso medio (cruz), curso alto (triángulo).

petrográfico, observándose un predominio de minerales félsicos, ricos en sílice y alúmina (cuarzo, ortosa, microclina, plagioclasas y moscovita) sobre los máficos, ricos en hierro y magnesio (hornblenda, augita, hematites y opacos). Estos minerales se presentan tanto en granos como en fragmentos de rocas ígneas o metamórficas. Destaca además la abundancia de carbonatos (especialmente calcita), predominantemente como componente del esqueleto, pero también cementando ocasionalmente porosidades relacionadas con procesos posteriores al enterramiento de estas cerámicas. En

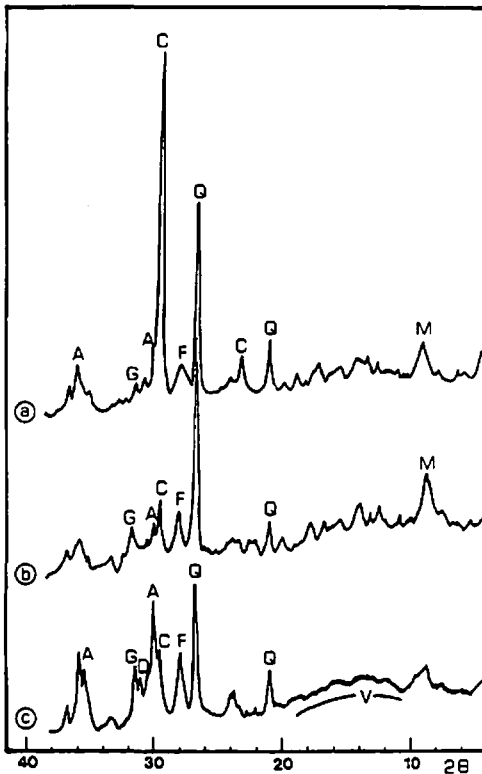


Figura 3. Difractogramas representativos de las asociaciones mineralógicas diferenciadas. (a) Tipo 1 (TSA.11). (b) Tipo 3 (TJ2.5). (c) Tipo 2 (TME.6). Componentes mineralógicos: M (micas), Q (cuarzo), C (calcita), F (feldespato), A (augita), G (gehlenita), D (dolomita) y V (vidrio).

diversas muestras se han identificado ópticamente cristales de gehlenita.

Estudio petrográfico

Cerámicas verdes (V)

(TZ.4, TZ.9, TME.6, TSG.48 y TSA.7.)

Se incluyen en este grupo fragmentos cerámicos con colores que oscilan entre 5Y 6/4 (pale olive) y 5Y 6/2 (light olive gray). Excepto en TZ.4 que muestra textura clástica, el resto la presenta vacuolar (fig. 4a), con predominio de los poros (20-40%) sobre los componentes del esqueleto (<5%), con mayor tamaño y proporción que en el resto de las cerámicas estudiadas. En alguna muestra se ha observado cierta fábrica fluidal de la pasta (TME.6 y TSA.7) con evidencias de vitrificación, así como rellenos siliciclásticos de pequeño tamaño en vacuolas.

En todas ellas (excepto TZ.4) destaca el bajísimo contenido en granos del esqueleto, que se reducen casi exclusivamente a minerales félsicos y agregados de carbonato, estando ausentes los ferromagnesianos.

La muestra TZ.4 es de textura clástica, con una pasta de aspecto homogéneo, en la que se distinguen abundantes granos del esqueleto (20-30%) y una porosidad del orden del 5-10%. El esqueleto está constituido por granos de tamaño inferior a 420 μm , diferenciándose tres componentes: a) Granos minerales, predominantemente félsicos (cuarzo mono y policristalino, feldespatos alcalinos y plagioclasas) y calcita. b) Agregados policristalinos de carácter carbonático-arcilloso. c) Fragmentos de roca, principalmente volcánica con textura traquítica.

Cerámicas marrones (M)

(TJ2.1, TME.5, TMV.16, THT.1, TB2.7, TSI.7 y TSI.8)

Presentan colores que varían entre 10YR 7/4 (very pale brown) y 10YR 6/6 (brownish yellow). Las texturas son clásticas, mostrando en algunos casos (TME.5 y THT.1) cierta fábrica

ca turbulenta. El esqueleto está constituido fundamentalmente por calcita, en algunos casos en forma de granos micríticos y esparíticos de caliza, en la mayoría como grumos de carbonato policristalino poco cementado (fig. 4b). También en proporciones importantes hay granos monominerales y policristalinos (fragmentos de rocas) en los que predominan en general los minerales félsicos (cuarzo, feldespatos) sobre los máficos (augita, hornblenda, hematites) que además poseen tamaños menores.

Los componentes del esqueleto (10-30%) muestran su mayor tamaño en TSI.8 (<1 mm) y los menores en TJ2.1 (<260 μm). La pasta se presenta con grados de vitrificación diversos, habiéndose observado que en los bordes ésta es mayor. La porosidad es móldica o de inclusiones con valores que oscilan entre 5-20%.

Cerámicas rojas (R)

Dentro de este grupo se han diferenciado tres tipos según su diferente tonalidad.

- Tipo R₁. (TSG.29, TSG.33, TMU.11, TB1.1 y TB2.1).

Muestra los tonos más fuertes (light red: 2,5 YR 6/6 a reddish brown: 2,5 YR 5/4). Se caracterizan por presentar texturas clásicas, con esqueleto constituido predominantemente por agregados policristalinos y terrígenos subordinados (en los que siempre predominan los minerales félsicos) incluidos en una pasta con abundante hierro geliforme que confiere coloración característica. En TB2.1 es destacable la abundancia de hematites, un mayor grado de vitrificación y la existencia de calcita secundaria como incipiente cemento en porosidades.

- Tipo R₂. (TME.3, TMU.2 y TSI.6).

Se trata de cerámicas con tonalidades más suaves (light reddish brown: 2,5 YR 6/4) pero con un núcleo negro grisáceo en su zona central. Estas cerámicas se caracterizan por presentar una textura clásica-móldica, con predominio

de carbonatos tanto en el esqueleto, con granos de gran tamaño (fragmentos de roca micrítica y esparítica ocasionalmente con fósiles), como diseminados en la pasta, originándose una seriación de tamaños. Como subordinados hay terrígenos, en los que predominan los minerales félsicos sobre los máficos. En la pasta no se detectan fenómenos de vitrificación. Destaca en estas muestras la existencia de una porosidad móldica de restos vegetales alargados (fibras) que le confieren un aspecto característico, estos moldes pueden en algún caso contener restos orgánicos y en otros rellenos o cementos posteriores (fig. 4c).

- Tipo R₃. (TZ.2, TJ2.5, TSG.33, TMU.13 y TSA.11).

Presentan tonalidades suaves (light reddish brown: 5YR 6/4, 5YR 6/3). Predominan las texturas clásicas, destacando el buen desarrollo de vacuolas en TSG.33 y el aspecto laminar en TMU.13. En el esqueleto predominan los minerales félsicos sobre los máficos, que además muestran tamaños menores, con proporciones variables de carbonatos y de agregados policristalinos, especialmente abundantes en TMU.13 y TSA.11, donde el contenido en terrígenos es menor. La proporción más baja de carbonatos se ha observado en TJ2.5, donde es reseñable la presencia de granos de chert. La pasta se presenta vitrificada en diverso grado, observándose su menor desarrollo en TZ.2, donde se detecta un mayor contenido, tamaño y variedad de los componentes del esqueleto, que además muestran buena selección.

Estudio químico

Pastas cerámicas

Los análisis químicos se han realizado en un total de quince muestras seleccionadas. Con objeto de que el estudio sea suficientemente representativo se han utilizado como criterios de selección tanto la textura y el color de las

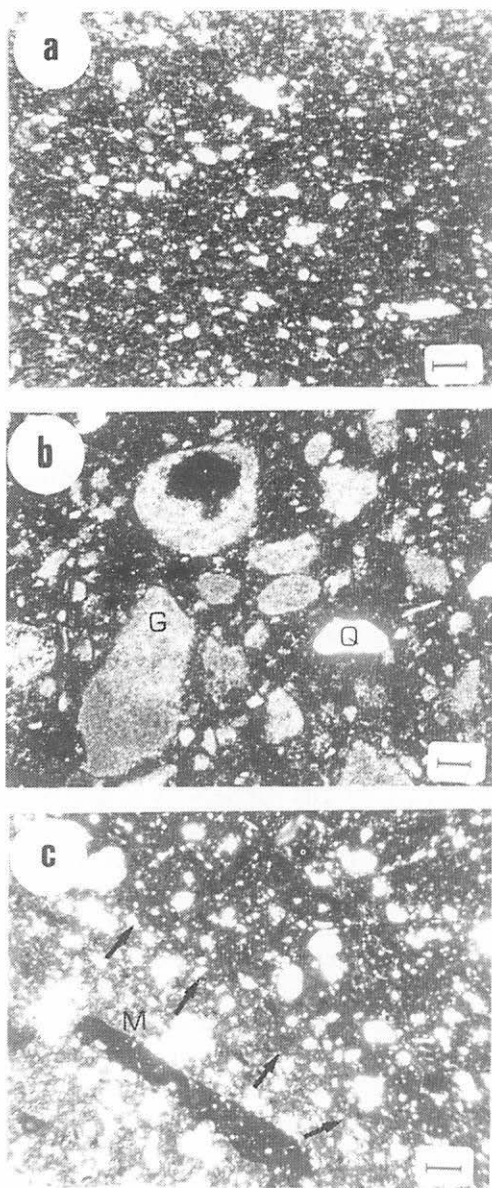


Figura 4. Texturas. 4a. Textura vacuolar en cerámicas verdes (Nícoles paralelos). 4b. Agregados policristalinos (G) y cuarzo (Q) en cerámicas marrones (Nícoles cruzados). 4c. Cerámica roja (R_2) mostrando el contacto con el núcleo oscuro interno (flechas) y moldes de fibras vegetales (M). (Nícoles cruzados). (barra 0,25 mm)

muestras como la ubicación geográfica de las mismas. Los resultados para los elementos mayores y menores expresados en porcentaje del óxido correspondiente se recogen en la tabla 2.

En la tabla 3 se muestran los análisis de los elementos traza, cuyos resultados se expresan en partes por millón de elemento (ppm), no incluyéndose aquellos elementos (Ag, As, Be, Cd, Mo, Sb y W) cuyos valores quedan por debajo del límite de detección de las técnicas empleadas. La variación del quimismo de elementos seleccionados en las muestras analizadas se ve en la figura 5 (no se han representado Mg, Fe ni K por no mostrar variaciones significativas) habiendo sido numeradas de forma correlativa desde la desembocadura del río hasta su cabecera. Se observa cierta coincidencia rítmica entre algunos elementos, como es el caso del Si y Al, mientras que el Ca tiene una variación totalmente opuesta. Variaciones similares entre sí presentan también Ti y Mn. En los elementos traza se observa un comportamiento afín entre Cu, Pb y Zn, por un lado, y Cr y Ni por otro. A nivel individual destaca la muestra TJ2.5 (roja) por presentar los contenidos más altos en Al, Na, Fe y Mg, mientras que las de cerámica roja con núcleo oscuro TME.3 y TMU.2 se caracterizan por el elevado contenido en Ca.

Geográficamente no se observan tendencias, registrándose las concentraciones mayores de Na en las muestras de la parte baja del río y de P en las de la parte alta.

Se ha efectuado un estudio de agrupamiento de individuos (dendograma) basándonos en elementos mayores y menores, cuyo resultado se muestra en la figura 6. Este dendograma se ha realizado mediante clasificación ascendente jerárquica, utilizando distancias euclidianas y empleando como criterio de agregación la media ponderada de las distancias. La disposición de las muestras en el gráfico permite diferenciar 5 grupos, cuyas características se relacionan a continuación.

Grupo 1 : Formado por muestras verdes

Tabla 2. Análisis químico de elementos mayores y menores.

N°	Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	ppc
1	TZ 4	50.93	12.64	6.35	12.36	0.88	0.11	3.17	4.01	0.15	1.35	8.05
2	TZ 9	46.41	13.26	6.18	17.43	0.82	0.12	1.81	4.21	0.14	1.62	8.00
3	TZ 2	48.52	12.11	5.79	13.80	0.68	0.10	2.57	4.13	0.17	1.40	10.73
4	TJ 2	49.20	13.70	7.64	11.57	0.79	0.13	2.18	5.83	0.09	1.93	6.94
5	TME 6	43.67	12.20	5.99	18.98	0.70	0.11	2.12	5.21	0.13	0.57	10.32
6	TME 3	38.69	9.77	4.94	22.19	0.69	0.11	2.01	2.93	0.10	0.47	18.10
7	TSG 48	44.38	12.58	6.11	19.11	0.76	0.10	1.31	4.69	0.21	1.17	9.58
8	TMU 13	44.66	11.63	5.86	14.46	0.75	0.11	2.67	5.02	0.13	0.59	14.12
9	TMU 2	39.56	9.87	5.85	21.20	0.84	0.10	1.83	3.37	0.09	0.31	16.98
10	THT 1	46.35	12.00	6.01	17.11	0.90	0.12	2.37	3.45	0.16	0.70	10.83
11	TSA 7	48.34	12.88	6.24	14.23	0.63	0.07	3.27	4.99	0.26	0.59	8.50
12	TB1 1	47.10	12.02	6.37	14.71	0.87	0.11	2.30	4.49	0.21	0.47	11.35
13	TB2 1	47.30	12.27	6.68	10.26	0.94	0.15	3.00	4.70	0.28	1.43	12.99
14	TB2 7	41.01	11.07	5.68	17.51	0.76	0.11	2.93	4.24	0.25	1.34	15.10
15	TSI 6	42.41	11.64	5.91	17.77	0.84	0.10	2.54	3.02	0.10	0.51	15.16
X		45.24	11.98	6.11	16.18	0.79	0.11	2.41	4.29	0.16	0.96	11.78
s		3.62	1.09	0.58	3.48	0.09	0.01	0.55	0.83	0.06	0.52	3.46
C.V. (%)		8.0	9.1	9.5	21.5	11.4	9.10	22.8	19.3	38.5	54.2	29.4

ppc: pérdida por calcinación.

(TZ.4, TSA.7) y rojas (TZ.2, TB1.1 y TS2.5) se caracterizan por presentar concentraciones altas en Si y Al y bajos contenidos en Ca.

Grupo 2 : Se incluye la muestra TB2.1 (roja) que se diferencia por presentar contenidos altos en Ti, Mn y P.

Grupo 3: Lo constituye muestras verdes (TZ.9, TME.6 y TSG.48) y marrones (THT.1) que presentan concentraciones bajas en K y altos en Al.

Grupo 4: Formado por muestras rojas (TMU.13 y TSI.6) y marrones (TB2.7), caracterizadas por presentar valores inferiores a la media de Si, Al y Fe.

Grupo 5: Constituido por las muestras rojas de núcleo oscuro (TME.3 y TMU.2), muy distintas del resto de las muestras analizadas. Esta diferencia se debe a su alto contenido en Ca y a presentar menores porcentajes en Na y P.

Pinturas

Aunque no era el objeto del presente trabajo, se ha considerado interesante realizar un análisis de las pinturas que decoran las cerámicas en muestras representativas. Con este fin se ha analizado mediante MEB con equipo EDS la superficie y pintura de las muestras TZ.9 y TMU.2. La primera es una cerámica verde con pintura marrón-violácea, la segunda rojiza suave con dibujos en tono rojo ladrillo.

Los resultados de estos análisis (tabla 4) indican contenidos importantes de óxidos de hierro y manganeso en la pintura de TZ.9 y contaminación de sulfatos (yeso) en su pasta y pintura. En TMU.2 destaca la similitud entre los análisis de la pasta y de la pintura, observándose

Tabla 3. Análisis químico de elementos traza.

N°	MUESTRA	Ba	Co	Cr	Cu	Nb	Ni	Pb	Sc	V	Y	Zn
1	TZ 4	291	21	132	25	15	119	17	11	106	16	84
2	TZ 9	277	23	136	20	17	131	10	10	103	20	78
3	TZ 2	407	20	128	23	13	118	16	12	131	16	80
4	TJ2 5	378	29	176	41	13	219	14	15	124	17	93
5	TME 6	344	22	131	28	16	132	14	11	101	17	86
6	TME 3	265	18	101	24	12	96	10	8	85	14	73
7	TSG 48	293	22	138	28	16	123	14	11	84	19	83
8	TMU 13	359	20	126	28	14	122	16	11	102	17	100
9	TMU 2	205	22	165	26	11	146	15	10	94	13	77
10	THT 1	304	22	139	26	17	106	17	11	93	17	73
11	TSA 7	720	20	190	31	11	184	10	13	123	14	88
12	TB1 1	626	23	134	34	15	134	20	11	92	18	101
13	TB2 1	392	25	136	27	16	131	21	11	106	18	104
14	TB2 7	365	21	130	21	14	117	14	10	103	17	90
15	TSI 6	411	22	129	29	16	106	17	11	103	18	88
X		376	22	139	27	14	132	15	11	103	17	87
s		135	3	22	5	2	32	3	2	14	2	10
C.V. (%)		36	12	16	19	14	24	22	14	13	11	11

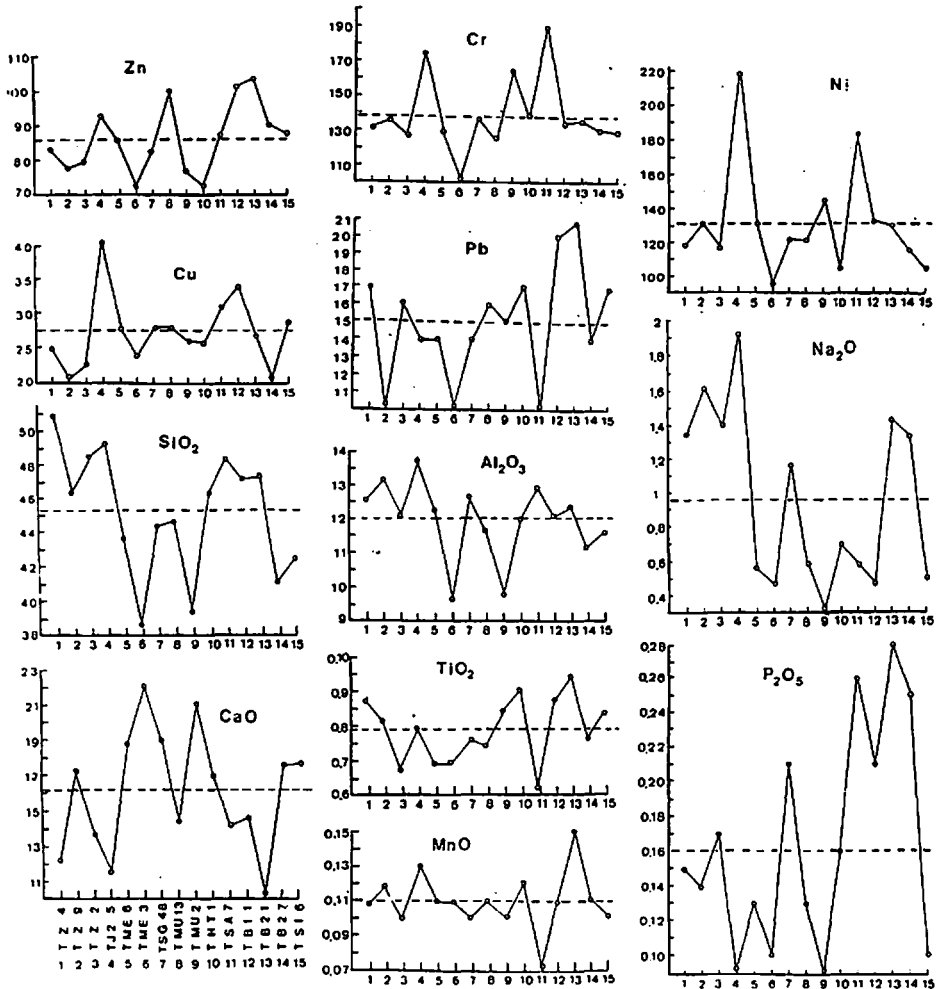


Figura 5. Variación de elementos químicos a lo largo del río Balih. Las unidades están en % (SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO , Na_2O y P_2O_5) y ppm (Zn, Cu, Cr, Pb y Ni). La línea de trazos corresponde a la media aritmética para cada elemento.

en esta última un bajo contenido en hierro y elevado en sílice y aluminio.

Discusión

Mineralogía y texturas

Desde el punto de vista mineralógico, los restos cerámicos analizados en este estudio

muestran esqueletos constituidos por cuarzo, feldespato potásico, plagioclasa y calcita como minerales dominantes. Subordinados, y en proporción variable se han identificado augita, anfíbol, mica, hematites y gehlenita.

De estos minerales se consideran como constituyentes originales del esqueleto: cuarzo, feldespatos, calcita, dolomita, augita, mica y anfíbol. Estos minerales se presentan tanto en granos individuales como en fragmentos de

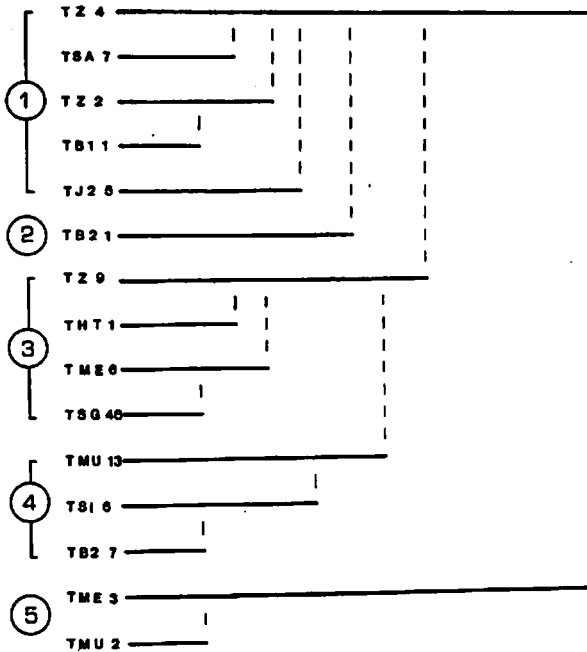


Figura 6. Dendrograma de elementos mayores y menores. De 1 a 5 se muestran los cinco grupos diferenciados.

roca, pudiendo, en su mayor parte, proceder de los depósitos fluviales de la cuenca del Balih y de los afloramientos calcáreos existentes. La procedencia de los fragmentos de roca volcánica y augita es más problemática, ya que los

afloramientos mas cercanos se encuentran a 100 Km, y sugieren la existencia de una activa red comercial.

Se consideran minerales neoformados durante la cocción de la cerámica, hematites, gehlenita y posiblemente parte del piroxeno (especialmente en las cerámicas verdes). La calcita se presenta en su mayor parte como fragmentos de roca o agregados dispersos en la pasta, aunque tambien como cemento secundario posterior. La presencia de sales (yeso) en alguna de las muestras, se interpreta como debida a contaminación secundaria durante el período de enterramiento de los restos cerámicos en una región con frecuentes depósitos salinos y condiciones climáticas áridas.

Tabla 4.- Análisis puntuales EDS en muestras representativas con pintura negra (TZ.) y rojiza (TMU.2).

(%)	Muestra TZ.2		Muestra TMU.2	
	Pasta	Pintura	Pasta	Pintura
SiO ₂	34,55	8,45	66,88	62,91
Al ₂ O ₃	2,45	1,46	21,33	19,77
MgO	1,90	1,63	4,56	7,42
CaO	21,11	8,11	3,69	5,64
K ₂ O	7,23	1,97	2,83	3,18
Fe ₂ O ₃	9,61	51,83	0,72	1,08
Na ₂ O	9,57	---	---	---
TiO ₂	1,06	0,69	---	---
MnO	0,23	22,31	---	---
SO ₂	9,57	3,55	---	---

Esta mineralogía global se presenta prácticamente en todas las muestras estudiadas pero con diferencias significativas en las proporció-

nes de los constituyentes, lo que ha permitido diferenciar tres tipos de asociaciones mineralógicas, cuya comparación con las obtenidas por Steimberg y Kamilli (1990) y Magalouis *et al* (1980) en la región, se muestra en la figura 7. De la misma se deduce que las asociaciones diferenciadas en la cuenca del río Balih se asemejan preferentemente a las de Tell Halaf y Terqa. Destaca la identificación del mineral gehlenita, no citado en los trabajos consultados sobre cerámica Halaf de esta región.

Las asociaciones mineralógicas diferenciadas no guardan ninguna relación con la posición geográfica de los yacimientos muestreados,

pero sí con algunos de los tipos de cerámica estudiados. Aunque la mayor parte de las cerámicas marrones (M) y algunas de las rojas (R_1 y R_2) se reparten indiscriminadamente en las asociaciones diferenciadas, es relevante la abundancia de cerámicas rojas (R_2) en la asociación de tipo 1 y de verdes (V) en las de tipo 2. La diferencia fundamental entre ambas no es sólo mineralógica sino también textural y representan dos tipos extremos dentro de las cerámicas estudiadas.

Las cerámicas verdes (V) se caracterizan por sus contenidos en augita y gehlenita, textura vacuolar y bajos porcentajes de esqueleto (2-5%). Las cerámicas rojas (R_2) se caracterizan

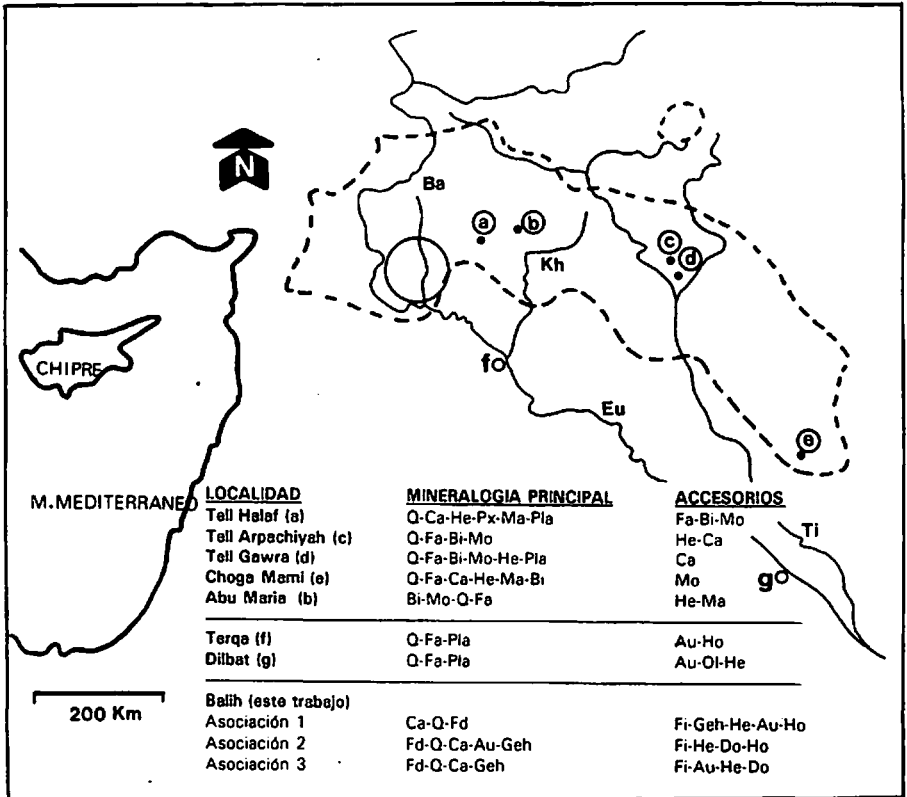


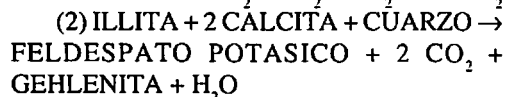
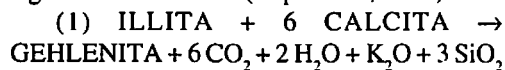
Figura 7. Comparación de asociaciones mineralógicas de cerámicas Halaf en la región mesopotámica. El círculo indica la posición de la zona estudiada en este trabajo. Ba. Balih. Kh. Khabur. Eu. Éufrates. Ti. Tigris. Asociaciones a-e (Steimberg y Kamilli, 1990). Asociaciones f-g (Magalouis *et al*, 1980).

por presentar porcentajes altos de carbonatos, texturas clásticas y alta proporción de esqueleto (10-30%). Estos resultados indican diferencias en la materia prima y en la elaboración de las cerámicas, especialmente en el tratamiento térmico de las mismas.

Esta interpretación se sustenta en el diferente comportamiento térmico de calcita y gehlenita. Así la presencia de abundante calcita no secundaria (granos, fragmentos de roca), permite inferir temperaturas de cocción por debajo de los 800°C, mientras que la existencia de proporciones importantes de gehlenita, indica temperaturas por encima de los 800°C (Barahona *et al.*, 1985).

La existencia en algunas muestras, especialmente en las cerámicas marrones (M) de porcentajes importantes de calcita y de gehlenita sugiere un origen secundario del carbonato, ligado a la existencia de agregados policristalinos calcínicos formados por carbonatación durante el enterramiento de la cerámica (Nuñez *et al.*, 1991)

La presencia de gehlenita ($\text{Ca}_2\text{SiAl}_2\text{O}_7$) implica la reacción entre illita-mica y calcita, con participación o no del cuarzo, según las siguientes reacciones (Capel *et al.*, 1985) :



En la reacción (2), la temperatura necesaria para la formación de gehlenita es del orden de 870°C, habiéndose observado experimentalmente el desarrollo preferente de un vidrio sobre el feldespato potásico (Barahona *et al.*, 1985).

En muestras de cerámica verde (V) con porcentajes de esqueleto muy bajo, la existencia en indicios de dolomita y los altos contenidos en augita, podrían indicar la neoformación en la pasta de parte del piroxeno por reacción entre el carbonato calcico-magnésico y cuarzo, lo que además justificaría en estas muestras el bajo contenido en gehlenita.

En cerámicas con proporción importante

de gehlenita se infieren temperaturas de cocción superiores a los 800°C, estando definida la temperatura límite superior por la cantidad y tipo de filosilicatos presentes, y, puesto que la única evidencia que tenemos de los mismos es la presencia de illita-mica, se pueden establecer temperaturas inferiores a los 900-950°C (en función del tamaño del filosilicato), valor coherente con la ausencia de wollastonita y el escaso desarrollo de vidrio en las muestras estudiadas. Estos valores coinciden con los 900°C propuestos por Peters y Iberg (1978) para la formación de silicatos cálcicos y calcico-magnésicos (gehlenita, akermanita).

Los resultados obtenidos indican que las cerámicas rojas con núcleo negro (R2) son las que han sufrido la temperatura de cocción más baja y las verdes la más alta. Esto se correlaciona con la clasificación cualitativa de Meijer *et al.* (1988) que diferencia cocción baja cuando el material tiene aspecto bandeado con un núcleo oscuro (naranja-negro-naranja) y cocción alta cuando presentan tonos grises o verdosos y ausencia de núcleo. La relación entre tonos rojizos y cocción a baja temperatura en atmósfera oxidante prolongada de cerámicas ricas en carbonatos ha sido registrada por Picon (1973).

Quimismo

En concordancia con los resultados mineralógicos, las agrupaciones de muestras en el dendograma no permiten hacer una separación clara de las mismas ni por el color ni por su posición geográfica a lo largo del río Balih.

Las mayores diferencias en el quimismo se dan en elementos como el Ca, Na y P, poco representativos por ser elementos que han jugado un papel importante en los procesos de alteración sufridos por las cerámicas tras su enterramiento (Picon, 1991). Los resultados de los análisis químicos permiten observar coincidencias entre silicio y aluminio y tendencia opuesta en el calcio. En el resto de los elementos, presentan comportamientos afines cobre, plomo y zinc por un lado y cromo y níquel por otro.

La ausencia de correlación entre puntos geográficos y quimismo de las pastas cerámicas puede interpretarse como mezcla en las muestras entre cerámicas locales y otras procedentes de centros exportadores de cerámica en la región. Estos centros responsables de un comercio de cerámica a gran escala durante el periodo Halaf han sido identificados mediante estudios geoquímicos (Davidson y Mckerrel 1976), siendo uno de los mismos Tell Halaf. El no disponer en este trabajo de muestras de arcillas de la región del río Balih nos ha impedido establecer con más precisión las características composicionales de las cerámicas autóctonas, sin embargo los rasgos geológicos de la zona estudiada, parecen implicar pastas con proporciones altas de calcita (asociación de tipo 2, especialmente).

La existencia de porcentajes elevados en sílice y aluminio y bajos en hierro en la pintura rojiza de la muestra TMU.2, similares a los de la pasta, no es un hecho anómalo y tiene relación con la forma de elaborar esta pintura, diluyendo una baja proporción de óxido de hierro en abundante arcilla, que queda de esta forma teñida (Stemberg y Kamilli, 1990). La muestra negra TZ.9 se distingue por la baja proporción en silicatos y elevado porcentaje de óxidos de hierro (hematites) y manganeso (pirolusita). Hay que destacar esta presencia de pirolusita, pues ha sido raramente empleada por la cultura Halaf en la elaboración de pinturas negras, en las que en cambio es frecuente la hematites especular como componente principal.

Conclusiones

El establecimiento de tres asociaciones mineralógicas en función de la proporción de carbonatos, augita o minerales félsicos indica el empleo de materias primas distintas y en proporciones diferentes, lo que corrobora la existencia de actividad comercial.

La presencia de abundante gehlenita (por primera vez citada en estas cerámicas) o calci-

ta, térmicamente antagónicos, junto a la ausencia de wollastonita, proporción y aspecto de los filosilicatos y la posible neoformación de piroxeno en algunos tipos de cerámica, permite inferir un rango de temperaturas de cocción entre 700-900°C.

Analizando la mineralogía, se ha observado una relación entre tipo de cerámica y temperatura de cocción, que de mayor a menor es la siguiente: Cerámicas verdes (V) > Cerámicas marrones (M) > Cerámicas rojas (R1 y R3) > Cerámicas rojas (R2).

La coexistencia en contenidos importantes de gehlenita y calcita en algunas cerámicas (especialmente marrones), se interpreta como resultado de una carbonatación posterior.

Las cerámicas Halaf estudiadas en este trabajo no presentan una correlación entre posición geográfica de los yacimientos muestreados y composición (mineralógica y/o química) o color de la cerámica. Esto se interpreta como coexistencia de cerámicas locales y otras procedentes de la región, lo que podría deberse a una comercialización a gran escala de estas cerámicas en toda la Mesopotamia septentrional durante el período Halaf, como han sugerido algunos autores.

La combinación del estudio mineralógico y petrográfico se ha demostrado especialmente efectiva en el estudio de materias primas y tratamiento térmico de las pastas cerámicas. La geoquímica, a causa de la mezcla de cerámicas con procedencias diversas y a la no disponibilidad de arcillas de la región, ha mostrado una utilidad limitada

Agradecimientos

Deseamos agradecer al Dr Joaquín Córdoba (Dpto. Historia Antigua, Medieval y Paleografía. U.A.M) el suministro de los materiales cerámicos estudiados en este trabajo. Asimismo agradecemos la colaboración del Dr. Santiago del Barrio del I.T.G.E. por los análisis de espectroscopía de emisión de plasma.

Referencias

- Barahona, E. (1974) Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas. Tesis Doctoral, Universidad de Granada.
- Barahona, E., Huertas, F., Pozzuoli, A., Linares, J. (1985): Firing Properties of Ceramic Clays from Granada Province, Spain. *Miner. Petrogr. Acta.* 29A, 577-590.
- Boerma J.A.K. (1988) Soils and environment of Tell Hammam et-Turkman. En Hammam et-Turkman I, Van Loon (ed.) *Nederlands Hitorisch Instituutte Istanbul.* Leiden 1-11.
- Capel, J. (1982) Estudio mineralógico y geoquímico de sedimentos y cerámicas arqueológicas de algunos yacimientos de La Mancha. Tesis Doctoral. Universidad de Granada. (inédita).
- Capel, J., Huertas, F., Linares, J. (1985) High temperature reactions and use of Bronze Age pottery from La Mancha, Central Spain. *Miner. Petrogr. Acta.* 29A, 563-575.
- Davidson, T. & Mac Kerrell H. (1976) Pottery analysis and Halaf period trade in the Khabur headwaters region. *Irak* 38, 45-56.
- Huertas, J., Huertas, F., Linares, J. (1991) Evaluación de las fases no cristalinas en cerámicas arqueológicas por DRX. *Bol. de la Soc. Esp. de Mineralogía*, 14, 71-78.
- Magalousis, N.M, Flint, A., Gritton, V., Miller, G.E. (1980) Sourcing techniques for ceramics and soils at Terqa and related sites. *Monographic Journals of the near East SMS* 3, 169-200
- Meijer, D.J.W., Akkermans, P.M.M.G., Curvers, H.H., Lázaro, A.I. (1988). Excavation and pottery procedures. En Hammam et-Turkman I, M.N Van Loon (ed.) *Nederlands Hitorisch Instituutte Istanbul.* Leiden 13-18
- Núñez, R., Capel, J., Reyes, E. (1991): Hidrólisis de materiales cerámicos. Estudio preliminar. *Bol. de la Soc. Esp. de Mineralogía*, 14, 89-94.
- Oates, D. & Oates, J. (1976) *The Rise of Civilization.* Elsevier, Amsterdam 325 p.
- Oppenheim, M. (1943) *Tell Halaf, v.I. Die Prahistorische Funde.* Bearbeitet von Hubert Schmidt. Walter de Gruyter and Co. Berlin. 297 p.
- Oufland, A.K. (1966) The geological map of Syria (1:200.000). Sheet J-37-III (Jerablus). Damascus.
- Peters, T.J. & Iberg, F. (1978) Mineralogical changes during firing of Ca-rich brickclays. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 57, 503-506
- Picon, M. (1973): Introduction a l'étude technique des ceramiques sigillés de Lezoux. Univ. Dijon. Centre de Recherches sue les techniques greco-romaines, 2.
- Picon, M. (1991) Quelques observations complementaires sur les alterations de composition des ceramiques au cours du temps: cas de quelques alcalins et alcalino-terreux. *Revue d'Archeométrie*, 15, 117-126.
- Ponomarev, B.Y. (1966) The geological map of Syria (1: 200.000). Sheet J-37-IV (Tuwal El Aba). Damascus.
- Schultz, L.G. (1964). Quantitative Interpretation of Mineralogical Composition from X-Ray and Chemical Data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper.*, 391C, 31 p.
- Steimberg, A. & Kamilli D.C. (1990) Paint and paste studies of selected Halaf sherds from Mesopotamia. En *Pots and Potters*, M.Rice (ed.). University of California, Los Angeles (6ª edición). 185 p.
- Wolfart, R. (1967). *Syrien und Libanon (Beitrage zur regionalen geologie der ende).* Gebrüder Borutraeger. Berlín-Nikalosee. 326 p.

Recibido: Octubre 1995

Aceptado: Septiembre 1996