

# Boletín de

la Sociedad Española de

# Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí

Volumen 23, 2000

(Enero-Junio)

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía con la colaboración del  
Ministerio de Educación y Cultura  
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)  
pfenoll@goliat.ugr.es

## Comité Editorial (2000)

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  
Tlfnº 91/ 4417138

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

---

Vol. 23

Periodicidad semestral

ISSN 0210-6558

---

**Volumen 23, 2000**  
(Enero-Junio)

**Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía (integrada en la  
"European Mineralogical Union") con la colaboración del Ministerio de  
Educación y Cultura.**

---

**Sociedad Española de Mineralogía**  
**[www.ehu.es/sem](http://www.ehu.es/sem)**  
**Alenza, 1 - 28003 Madrid**

# BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Volumen 23 (2000)

(Enero-Junio)

Pág

M. A. RODRÍGUEZ SASTRE , F. J. PALERO FERNÁNDEZ y A. MARTÍN IZARD. Caracteres Geoquímicos del filón "El Cobre" distrito de Linares-La Carolina (Jaén), España.....	1
T. MONTENEGRO y S. QUENARDELLE. Natrolita en amígdalas de las basanitas del Cerro La Madera, Provincia de Córdoba, Argentina.....	17
M. M. JORDAN VIDAL y T. SANFELIU MONTOLIO. Transformaciones mineralógicas inducidas durante la cocción de arcillas cerámicas. Aplicación al estudio de arcillas cretácicas de Castellón. ....	27
E. MAKOVICKY and P. FENOLL HACH-ALÍ. Structure of the domes of pavilions in the Patio de los Leones, the Alhambra: a distorted octacapped truncated octahedron .....	37
S. MORALES RUANO y E. LUENGO LÓPEZ. Estudio microtermométrico de inclusiones fluidas en fluorita de las mineralizaciones de F-Pb de Sierra de Baza: un ejemplo de fluidos hipersalinos de depósitos estratoligados en rocas carbonatadas .....	43
F. NIETO GARCÍA y M. RODRIGUEZ GALLEGO. Glosario de términos más empleados en microscopía electrónica .....	59
J. D. GRICE and G. FERRARIS. New minerals approved in 1999 by the commission on new minerals and mineral names International Mineralogical Association. ....	65
<i>Resumen de Tesis Doctoral (Nota corta)</i>	
R. GUTIÉRREZ NARBONA. Implicaciones metalogénicas (cromo y elementos del grupo del platino) de los magmas/fluidos residuales de un proceso de percolación a gran escala en los macizos ultramáficos de Ronda y Ojen (Béticas, sur de España) .....	73
A. YEBRA RODRÍGUEZ. Influencia de la mineralogía, quimismo y textura en las aplicaciones básicas industriales de la sepiolita. ....	77
Instrucciones a los autores .....	81
Ficha de Inscripción a la SEM .....	85

Los trabajos que se publican en éste volumen han sido supervisados por dos especialistas seleccionados de entre el grupo de revisores con que cuenta el Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía y de acuerdo con el Comité de Redacción.

Depósito Legal: GR-491-1990

I.S.S.N.: 0210-6558

Imprime: Gráficas Fernando, Políg. Juncaril, Parc. 114-K ALBOLOTE (Granada)



## Caracteres Geoquímicos del filón “El Cobre” distrito de Linares-La Carolina (Jaén), España

Maria A. RODRÍGUEZ SASTRE (1), Fernando J. PALERO FERNÁNDEZ(2) y Agustín MARTÍN IZARD (3).

(1) Area de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología Universidad de Oviedo, C/ Jesús Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo. E-mail: azucena.rodriguez@asturias.geol.uniovi.es.

(2) Minas de Almadén y Arrayanes S.A. Cerco de San Teodoro s/n, 13400 Almadén (Ciudad Real).

(3) Area de Cristalografía y Mineralogía, Departamento de Geología Universidad de Oviedo, C/Jesús Arias de Velasco s/n, 33005 Oviedo. E-mail: amizard@asturias.geol.uniovi.es.

**Abstract:** This work resumes the main geochemical features in the “El Cobre” Mine located in the Linares-La Carolina Mine District. New geochemical data are obtained from mineral studies in samples from El Cobre mine and another mines located within the district.

“El Cobre” Mine is mainly hosted in The Linares granite. Vein mineralization has three mineral associations. Each association developed through mineral precipitation from hot fluids with metals in tectonically opened spaces. Every stage is separated by tectonic movements which have produced brechification processes within mineralogy at the vein district.

Mineral geochemistry, fluid inclusion and isotopic data has been applied to investigate the origin of the mineralization. These results imply an igneous source mixed through interchange reactions with the sedimentary host rock of El Cobre mine and the other veins located in this district. In this work has been established the host rock influence for the vein district.

The proposed model implies convective flows which, in this area, were activated by the residual heat from the granite to the south east of Sierra Morena Mountains. Mineralized fluids flowed through the main fracture systems associated to the Variscan orogen, while the tectonic activity was active as worked of shear zones with fragile-ductile component developed in this region.

**Key words:** El Cobre Mine, Linares-La Carolina mine district, Pb-Zn ores, Jaén, España.

**Resumen:** Se resume en este trabajo las principales características geoquímicas del Filón El Cobre, situado en el distrito filoniano de Linares-La Carolina, Jaén (SE de España). Se aportan nuevos datos referentes a la composición química de las distintas fases minerales que cristalizan en este filón, y se realizan comparaciones con otros filones del distrito.

El filón El Cobre encaja principalmente en el granito de Linares. La paragénesis está integrada por tres etapas de mineralización. Cada una de estas etapas se han originado como consecuencia de la precipitación de fluidos en espacios abiertos y están separadas por reajuegos de la estructura que se manifiestan por procesos de brechificación.

Desde el punto de vista genético, tanto los análisis geoquímicos como los datos isotópicos y las inclusiones fluidas indican que, el filón El Cobre se ha originado a partir de fluidos de origen endógeno que han sido influenciados por el quimismo de las rocas sedimentarias de la zona. Este estudio revela la influencia del encajante metamórfico en la mineralización del distrito.

El modelo propuesto para la formación de este filón, y por extrapolación para el resto del campo filoniano, implica el establecimiento de corrientes convectivas activadas por el calor residual de los cuerpos intrusivos de la zona suroriental de Sierra Morena. Los fluidos mineralizantes discurrirían por la importante fracturación asociada a una intensa actividad tectónica durante el Varisco, como consecuencia del juego de grandes bandas de cizalla frágiles-dúctiles que afectan a la región.

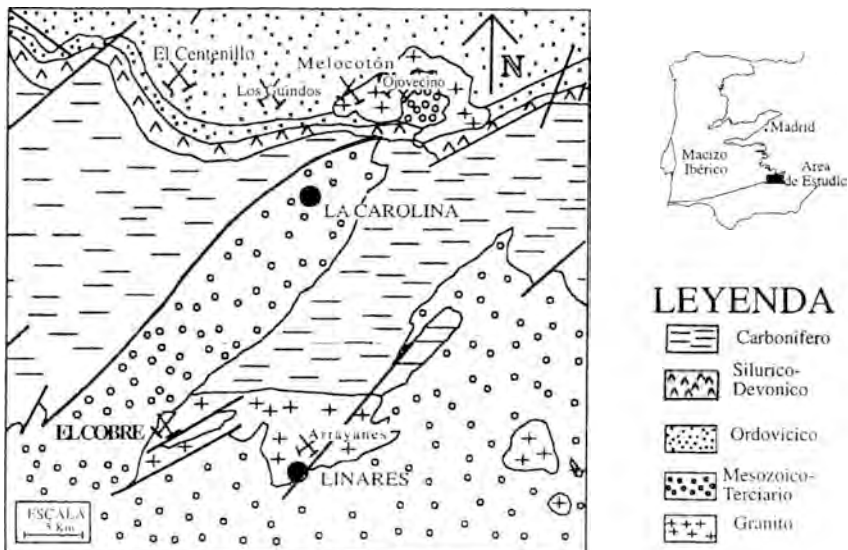
**Palabras clave:** filón El Cobre, distrito filoniano Linares-La Carolina, Mineralización Pb-Zn, Jaén, España.

## Introducción

En el borde meridional de la meseta castellana, dentro de la parte oriental de Sierra Morena, se encuentra uno de los que fueron grandes distritos mineros de Pb-Zn de la Península Ibérica, el de Linares-La Carolina. Esta región ha tenido una intensa actividad minera desde la época de los romanos y ha permanecido activa hasta tiempos recientes. Hoy día estas labores mineras se encuentran abandonadas desde que en 1992 cerró la mina de El Cobre. Actualmen-

te solo se trabaja en el tratamiento residual de algunas escombreras.

El presente trabajo se ha centrado en el estudio geoquímico del filón El Cobre, encajado principalmente dentro del Granito de Linares, aunque una parte de él lo hace en rocas de edad paleozoica. Para su comparación y un mejor conocimiento del distrito también se han estudiado muestras puntuales de otros filones del área como son: Ojovecino, Melocotón, Centenillo y Arrayanes (Fig.1).



*Figura 1.- Geología en el área de Linares-La Carolina y situación en el Macizo Hespérico (fuente: Mapa Xeolóxico do Macizo Hespérico, editado por el colexio Xeolóxico de Laxe). Situación de la mina Filón El Cobre en el distrito filoniano de Linares-La Carolina (Jaén) así como la distribución filoniana en este distrito estudiado.*

## Encuadre geológico

El distrito minero de Linares-La Carolina está ubicado en el borde oriental de la Zona Centro-Ibérica, (Jullivert et al., 1972). Desde el punto de vista regional, el distrito se localiza en el flanco sur del gran Anticlinal de Alcuía, donde afloran rocas metasedimentarias de edades que abarcan desde el Precámbrico al Carbonífero inferior (Fig.1).

La serie estratigráfica en la zona está formada por dos conjuntos litoestratigráficos bien diferenciados, uno Ordovícico-Devónico (cuarcitas y pizarras) y otro Carbonífero inferior (areniscas y pizarras). Sobre ellos aparece en discordancia una cobertera Mesozoico-Cuaternaria.

La principal deformación que han sufrido estos materiales se ha debido a la orogenia Varisca. Se manifiesta mediante dos etapas de deformación que afectan al conjunto paleozoico. La primera fase generó los pliegues que se observan en el área, mientras que la segunda es una deformación heterogénea puesta de manifiesto en bandas de cizalla. La orogenia Alpina se manifestó en la zona por fracturación, que afecta tanto al Paleozoico como a la cobertera Mesozoico-cuaternaria.

El zócalo Varisco se encuentra afectado por un metamorfismo regional de grado muy bajo (casi inexistente), que desarrolla únicamente fenómenos de recristalización por presión.

Los cuerpos intrusivos de la región se encuentran emplazados en el zócalo Varisco. Son principalmente granodioritas y diques de pórfidos. Estos intrusivos presentan en los afloramientos bandas de cizalla dúctil-frágiles que estarían originadas por el acortamiento de la segunda etapa de deformación Varisca. La edad de estas intrusiones se sitúan entre las dos etapas de la deformación Variscas (Lillo, 1996a), lo cual es compatible con lo reconocido en otras zonas del entorno (Donaire et al, 1994; Palero, 1991).

Estos cuerpos desarrollan en las rocas encajantes un metamorfismo térmico de contacto que origina una aureola hectométrica de pizarras con andalucita, y localmente corneanas con andalucita, cordierita y biotita (Azcarate, 1977).

## Marco metalogénico

Los filones del distrito de Linares-La Carolina se caracterizan por sus grandes dimensiones, importantes tonelajes de mineral extraído, y corridas de más de un kilómetro. Los trabajos han alcanzado y superado en muchas ocasiones los 500 m de profundidad. Presentan potencias variables, adoptando formas arrosariadas con frecuentes ensanchamientos y estrechamientos. No obstante, se pueden establecer como espesores normales los comprendidos entre 1 y 4 m.

En La Carolina-Sta Elena los filones tienen una dirección dominante E-O y encajan tanto en granitos como en las rocas paleozoicas. En Linares las direcciones son NNE-SSO y encajan preferentemente en los granitos. En todos los filones los minerales cristalizan en espacios abiertos.

La secuencia paragenética de la mina "El Cobre" consiste en tres etapas de cristalización (Fig.2). La primera se inicia con una cristalización precoz de cuarzo, calcopirita y pirita a la que sigue galena y ankerita. Esta es la etapa principal y supone la mayor parte del volumen de la mineralización. Los tres primeros minerales aparecen muy esporádicamente, normalmente incluidos en la galena. La segunda etapa de cristalización se produce después de una brechificación de la estructura mineralizada. En esta etapa se forma cuarzo hialino y calcopirita como minerales principales, acompañados de algo de pirita y trazas de esfalerita. La tercera etapa de mineralización se produce después de nuevas rebrechificaciones del filón, e incorpora mi-

Mineral	1ª ETAPA		2ª ETAPA	3ª ETAPA	
	Estadio Precoz	Estadio Principal		Estadio Precoz	Estadio Principal
Cuarzo	—		—		
Galena		—			
Sulfosales		—			
Ankerita		—			
Calcopirita	—		—		
Pirita	—		—		—
Esfalerita				—	
Barita				—	
Calcita					—
Clorita					—
Caolinita					—

Figura 2.- Diagrama Paragenético de la mineralización de la mina El Cobre.

nerales de las dos etapas precedentes. Esta etapa está integrada principalmente por barita, pirita y calcita, encontrándose más esporádicamente filosilicatos como clorita y caolinita. Esta mineralización lleva asociada una alteración de las rocas encajantes consistente en silicificación, cloritización y seritización.

La secuencia mineral descrita es equivalente a la establecida por Palero (1991) para los yacimientos de plomo del tipo IV en el Valle de Alcudia, en lo que sería la prolongación hacia el Oeste de la banda metalogénica de filones de plomo que llega hasta Extremadura.

## Geoquímica

### *Distribución de las muestras analizadas*

Sobre el filón El Cobre se llevó a cabo una toma de 17 muestras en las labores mineras accesibles entre los niveles 100 y 450m de profundidad y en una distancia horizontal aproximada de 2.500m (Fig. 3). La toma de muestras se ha realizado tanto en la horizontal como en la vertical. Para complementar el muestreo se han tomado también

muestras en otros filones del distrito, con la finalidad de realizar comparaciones.

## Geoquímica mineral

### *Galenas*

En la tabla 1 se muestran los resultados analíticos de las galenas correspondientes a la fase principal de la mineralización del filón El Cobre. Para establecer la distribución y variabilidad de los contenidos en estos elementos se ha realizado un estudio estadístico (tabla 1).

Los elementos mayores (Pb y S) se caracterizan por presentar una desviación típica baja. El valor modal del azufre es del 14.2%, es decir superior al valor estequiométrico de la galena que es de 13.4%. En el caso del Pb la moda es de 82.9% en peso, en este caso por debajo del valor estequiométrico que es del orden de 86.6% en peso. Estas variaciones podrían sugerir que parte del azufre está formando fases minerales diferentes en la galena, seguramente sulfosales.

En el caso de los elementos menores, los mayores rangos de dispersión respecto a



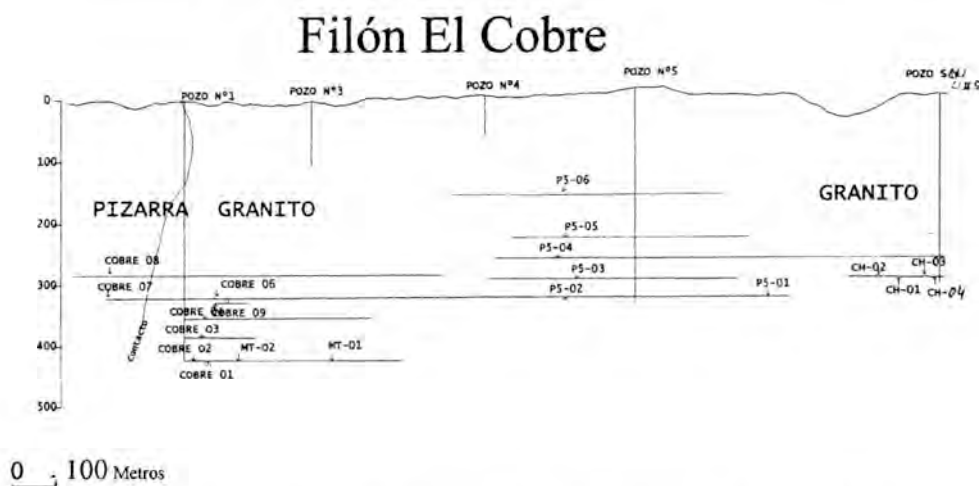


Figura 3.- Esquema de la mina El Cobre y localización de los desmuestrs.

Tabla 1.- Resultados de los análisis en elementos mayores (%) y trazas (ppm) en galenas del filón El Cobre.

MUESTRA	Encajante	Cu	Zn	Ag	Ni	Mn	Sr	Cd	Bi	V	S(%)	Pb(%)
MT-01	Granito	12	47	139	2	20	2	4.8	38	2	14.2	82.9
MT-02	Granito	11	24	100	2	17	2	4.9	30	2	14.4	84.8
P5-01	Granito	18	33	216	5	25	13	3.7	13	2	14.0	83.6
P5-02	Granito	32	29	200	2	27	3	3.7	33	3	14.5	84.1
P5-03	Granito	29	42	252	2	25	2	5	13	3	14.5	85.3
P5-04	Granito	25	43	316	6	32	3	8.2	29	2	14.2	85.9
P5-05	Granito	2	38	167	2	42	13	4	35	2	14.1	85.1
P5-06	Granito	13	26	140	2	23	54	2.1	35	2	13.5	83.2
C-00	Granito	11	24	260	2	5	41	3.3	18	2	14.0	84.9
C-01	Granito	20	13	223	7	98	2	4.1	39	2	14.1	85.6
C-03	Granito	24	13	168	2	5	3	3.9	26	2	14.0	85.6
C-04	Granito	12	23	194	7	5	2	4.4	26	2	14.9	78.9
C-05	Granito	8	17	157	11	156	2	2.4	14	2	14.2	82.9
C-07	Pizarra	9	37	208	12	34	2	7.7	11	2	14.4	84.0
C-08	Pizarra	30	182	327	13	97	3	4.5	13	4	14.7	84.1
CH-02	Granito	12	18	146	9	5	2	3.2	22	2	13.9	84.7
CH-04	Granito	34	23	302	2	16	2	9	<5	2	14.5	85.1
Media		17.8	37.2	207	5.2	37.2	8.8	4.6	24.7	2.24	14.2	84.2
Desviación		9.6	38.7	66	3.9	41.3	15.1	1.9	9.9	0.5	0.3	1.6
Máx.		34	182	327	13	156	54	7.7	39	4	14.9	85.9
Mín.		2	13	100	2	5	2	2.1	<5	2	13.9	78.9

la media se presentan para la Ag (66.3), siguiendo en orden decreciente los del Bi (9.9) y Cu (9.6). Por contra los de menor rango de dispersión son el Cd (1.9) y Ni(3.9). La representación de la distribución espacial de los elementos con las mayores desviaciones típicas queda reflejado en la Fig.4, donde se presentan a lo largo del filón, mediante superficies definidas por contornos de isocontenido bidimensional, la proporción de Cu y Zn.

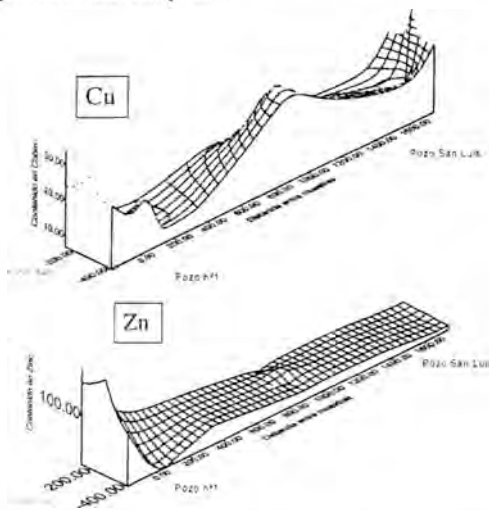


Figura 4.- Distribución espacial del contenido en Cu, Zn en las galenas del Filón El Cobre.

Otros elementos como son el Sr, Bi y Ag tienen el mismo comportamiento que el Cu, mientras que el Mn lo hacen como el Zn. La observación de estos diagramas permite reconocer que el comportamiento geoquímico de las galenas varía a lo largo del filón, claramente influenciado por las rocas encajantes.

A partir de la matriz de correlación de los elementos analizados en las galenas se observó la falta de correlación de estos elementos con los elementos mayores (S y Pb) lo que sugiere la idea de que estos elementos se hallan formando fases minerales como inclusiones o impurezas atrapadas en el interior de la galena (tabla 2).

#### Esfaleritas

La esfalerita es un mineral muy poco abundante, formado durante la segunda etapa (posterior al depósito de galena). Los análisis por microsonda electrónica señalan que la esfalerita presenta S en proporción relativamente constante (entre el 33.2 y 33.9% en peso) y el Zn variable entre el 63.4 y 67.8%. Por otro lado, el contenido en Fe está comprendido entre el 0.01 y 1.6% en peso. Los contenidos en elementos traza son variables: Cu entre 1330 y

Tabla 2.- Matriz de correlación para los elementos analizados en las galenas del filón El Cobre.

	Ag	Bi	Cd	Cu	Mn	Ni	Pb	S	Sr	V	Zn
Ag	1										
Bi	-0,389	1									
Cd	,542*	-0,113	1								
Cu	,649**	-0,101	0,380	1							
Mn	0,114	-0,173	-0,207	-0,049	1						
Ni	0,221	-,533*	0,050	-0,113	,590*	1					
Pb	0,265	0,048	0,256	0,314	0,007	-0,223	1				
S	0,384	-0,308	0,441	0,341	0,107	0,290	-0,370	1			
Sr	-0,103	0,111	-0,434	-0,279	-0,204	-0,335	-0,038	-,614**	1		
V	0,466	-0,311	-0,049	,578*	0,261	0,259	0,065	0,481	-0,178	1	
Zn	0,499*	-0,308	0,085	0,314	0,299	0,442	-0,002	0,391	-0,108	0,821**	1

\*\* - correlaciones mayores entre elementos.

\* - correlaciones de segundo orden.

4350 ppm, Ag entre 570 y 2670 ppm, y Cd entre 1790 y 10300 ppm. Se observa que el Fe y el Cd presentan una distribución afín entre ellos e inversa al Zn, lo que indica que se hallan reemplazándolo en la red de la esfalerita.

Contrastando estos resultados con las esfaleritas de los yacimientos filonianos de Valle de Alcudía tipo IV (Palero, 1991), se observa que las esfaleritas de Linares son mucho más puras que las de Alcudía (S entre 31.1 y 32.8%, el Zn el 52.9 y 64.2% y el Fe entre 8.2 y 1.3%).

#### Carbonatos

Los carbonatos presentes en la mineralización son ankerita y calcita. La ankerita es el más abundante y la calcita tiene una distribución irregular.

La análisis de las ankeritas indican valores para el CaO comprendidos entre el 29.8 y 30.5% en peso; para el FeO entre 6.8 y 7.1%; y para el MgO entre el 14.4 y 16.9% en peso (Fig.5). Se trata pues de ankeritas s.str. Por otro lado, la composición de las calcitas es muy próxima a la estequiométrica aunque el MnO oscila entre 2.9 y 0.6%, el FeO entre 1.1 y 0.2% y el MgO entre 0.2 y 0.01%.

#### Filosilicatos

En la tercera etapa de depósito aparecen agregados de filosilicatos de color verdoso, cuya composición se ha determinado mediante difractogramas de RX (agregados orientados). Estos ensayos han puesto de manifiesto la presencia de caolinita, clorita e illita. Como complemento se han realizado también análisis con microsonda electrónica para determinar la composición química de las cloritas (tabla 3).

Las cloritas analizadas se caracterizan por tener una composición chamosítica, (Deer et al., 1992). A partir de las proporciones catiónicas de la clorita se han aplicado cálculos geotermométricos (Cathelineau, 1988), para una fórmula estructural calculada en base a 14 oxígenos. Los resultados obtenidos indican temperaturas de formación en un intervalo entre 186 y 221°C.

#### Inclusiones fluidas

Las inclusiones fluidas se han estudiado en cuarzo y ankerita de la primera etapa y barita y calcita pertenecientes a la tercera etapa de la mineralización

Las inclusiones útiles para su estudio

Tabla 3.- Valores obtenidos a partir del análisis por Microsonda de las cloritas características de la última etapa de mineralización del Filón El Cobre.

Elemento	1	2	3	4
MgO	3.17	4.18	2.59	2.72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.70	12.10	10.01	10.16
SiO <sub>2</sub>	23.70	26.52	25.73	24.30
FeO	42.04	42.13	45.84	44.00
MnO	0.19	0.15	0.19	0.19
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.00	0.08	0.00
K <sub>2</sub> O	0.16	0.23	0.32	0.25
CaO	0.37	0.44	0.43	0.32
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.01	0.01	0.03
NiO	0.72	0.53	0.32	0.71
Total	79.63	84.94	84.19	81.19

Temperatura calculada según Cathelineau (1988): 186-221 °C



Figura 5.- Representación en el diagrama triangular CaO-FeO-MgO de calcitas (cuadrícula) y ankeritas (mosaico) del Filón El Cobre ( triángulo tomado de Gil, 1991).

(n=96) han sido agrupadas en cinco tipos, de acuerdo con sus características morfológicas y composicionales. En la tabla 4 se resumen las principales características de cada uno de ellos.

#### Inclusiones tipo I

Son inclusiones acuoso-carbónicas complejas ( $H_2O$ - $NaCl$ - $CO_2$  y otros volátiles). Se han encontrado en cuarzos de la etapa precoz (Ia) y en baritas (Ib). Estas inclusiones se encuentran distribuidas en grupos o aisladas. A temperatura ambiente contienen tres fases:  $H_2O_L$ ,  $CO_{2V}$  y  $CO_{2L}$ . Ambos subtipos se pueden considerar como inclusiones primarias o pseudosecundarias (Roedder, 1984). Presentan morfologías con tendencia alargada y tamaños comprendidos entre 10 y 25  $\mu m$ . Las temperaturas de fusión  $CO_2$  en ambos tipos (tabla 4) indica la presencia de otros componentes disueltos en el  $CO_2$ . La primera

fusión del hielo (tabla 4) indica un sistema salino complejo con salinidades comprendidas entre el 4.5 y el 6% de eq.  $ClNa$ .

#### Inclusiones tipo II

Se trata de inclusiones acuoso-salinas complejas con precipitados. Están presentes en el cuarzo precoz (IIa) y en la barita (IIb). Muestran tres fases ( $H_2O_L$ +  $H_2O_V$ +sales) a temperatura ambiente y una morfología poligonal alargada que varía de 10 a 20  $\mu m$ . La proporción de vapor en IIa (30 a 60%) es menor que en IIb (60-90%). En ambos tipos las temperaturas de primera fusión del hielo (tabla 4) indican salinidades complejas, alrededor del 10% eq.  $ClNa$ .

#### Inclusiones tipo III

Se incluyen en este tipo las abundantes inclusiones acuoso-salinas ( $H_2O$ - $ClNa$  y otras sales), con dos fases ( $H_2O_L$ + $H_2O_V$ ) y



Tabla 4.- Resultados microtermométricos de las inclusiones fluidas del Filón El Cobre.

MUESTRA	MINERAL	CARÁCTER	Nº	TIPO	Te	Tm <sub>ice</sub>	Tm <sub>co<sub>2</sub></sub>	Th(°C)
Co-06	Cuarzo	Primarias	40	Ia	-42 a -50	-3.4 a -3.8	-60 a -67	435-370
				IIa	-51 a -55	-6 a -8		330-325
		Secundarias		IIIa	-38 a -50	-3 a -0.5		300-246
Co-08	Ankerita	Primarias	6	IV		-8 a -10		208-190
		Secundarias		IIIb	-36 a -50	-7 a -10	120-85	
MT-01	Barita	Primarias	42	Ib	-52 a -50	-3 a -5	-55.6 a -61	
				IIb	-51	-9.5 a -16		
		Secundarias		IIIc	-38 a -50	-19 a -23		
Sph	Calcita	Primarias	6	IIIc	-38 a -50	-3.6 a -0.1		180

que se han clasificado como secundarias cuando están asociadas a planos de fracturas (cuarzo precoz, ankeritas y baritas), y primarias si se presentan aisladas (calcitas).

La temperatura de inicio de fusión del hielo indica que se tratan de fluidos complejos (tabla 4). La temperatura final de fusión del hielo equivale a salinidades inferiores a 5.7% de eq. en peso de ClNa en cuarzos y calcitas, a 10.4 y 14% de eq. en peso de ClNa en ankeritas y valores de elevada salinidad entre 15 y 25% de eq. en peso de ClNa en baritas.

#### Inclusiones tipo IV

Este tipo de inclusiones bifásicas de carácter primario sólo se encuentran en ankeritas. Las relaciones volumétricas de la fase gaseosa son altas y están comprendidas entre el 70 y el 90%. Se encuentran agrupadas en la parte central de los cristales de ankerita por lo que se consideran primarias. Presentan formas subredondeadas y con tamaños comprendidos entre las 8 y 12mm. Las bajas temperaturas de inicio de fusión del hielo señalan la presencia de cationes como el Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, y las de final de fusión

(tabla 4) indican salinidades del orden del 12% de equiv. en peso de ClNa.

#### Inclusiones tipo V

Son inclusiones monofásicas con morfologías poligonales alargadas. Están presentes en todas las muestras de los minerales estudiados. Tienen carácter secundario, se disponen según planos de fractura y sus tamaños son inferiores a 10µm.

#### Evolución de los fluidos

Con objeto de definir las características de los fluidos hidrotermales para cada una de las etapas de mineralización se han correlacionado la temperatura de homogeneización y la temperatura de fusión final del hielo para todos los tipos de inclusiones

En un gráfico de temperatura de homogeneización total (Th) versus temperatura de fusión del hielo (Tm<sub>ice</sub>), las inclusiones fluidas se pueden agrupar de la siguiente forma ( Fig.6):

1.- Primera etapa, estadio precoz (Cuarzo) con temperaturas altas comprendidas entre 450 y 246°C y salinidades bajas.

2.- Primera etapa, estadio principal (ankeritas) con temperaturas medias variando entre 200 y 100°C y salinidades medias.

3.- Tercera etapa, estadio principal (Baritas) con temperaturas comprendidas entre 180 y 200°C, extrapoladas de las calcitas por pares isotópicos y geotermometría en cloritas, y salinidades muy variadas comprendidas entre 25 y 5%eq.CINa. Lillo (1992a) obtuvo temperaturas de homogeneización situadas entre 186-195°C, coherentes con las aquí expuestas.

4.- Tercera etapa, estadio tardío (Calcitas) con temperaturas de homogeneización de 180°C y salinidades bajas.

Las temperaturas de formación de la segunda etapa están sin caracterizar, ya que únicamente se encontraron inclusiones muy

pequeñas en los cuarzos de tipo hialino. Por otro lado, la escasez de esfalerita tampoco ha contribuido a completar este estudio.

El primer pulso hidrotermal estuvo caracterizado por la circulación y atrapamiento de fluidos acuosos con volátiles representados por las inclusiones tipo I (inclusiones acuosas complejas con  $\text{CO}_2$ ).

Las inclusiones del tipo IV, primarias en ankeritas, caracterizan el fluido de un pulso que tuvo lugar al final de la primera etapa de la mineralización del distrito.

Los siguientes pulsos estuvieron caracterizados por la circulación de fluidos acuosos complejos de distintas salinidades representados por las inclusiones tipo III en todos sus subtipos (tabla 4).

Las inclusiones secundarias tipo V en

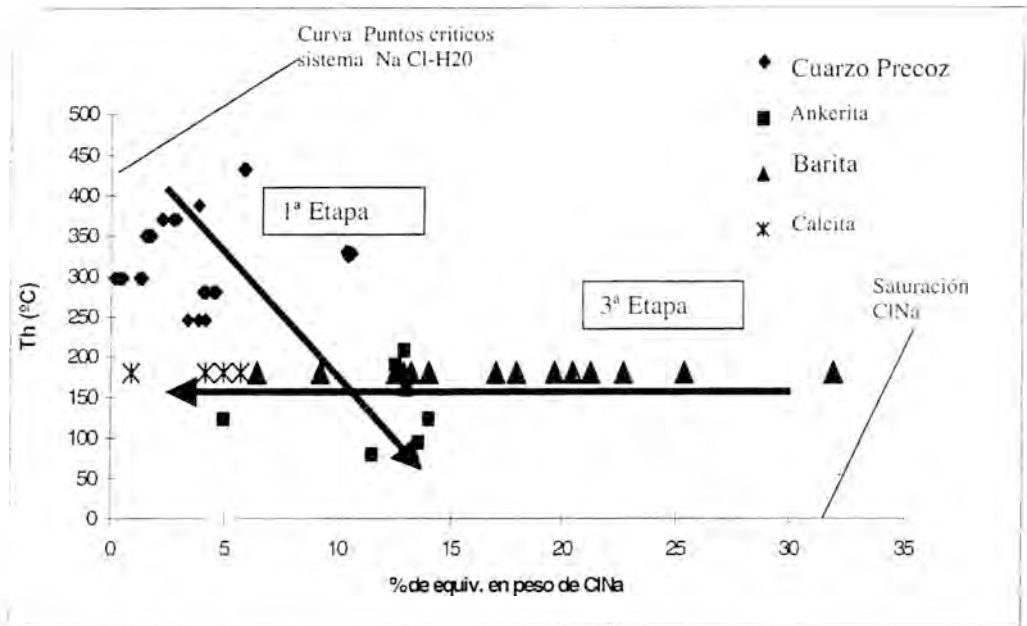


Figura 6.- Diagrama Th-T<sub>m<sub>ice</sub></sub> de las inclusiones fluidas medidas en cada una de las distintas fases minerales del Filón El Cobre, extrapolando la temperatura de 180°C como temperatura de homogeneización para los datos T<sub>m<sub>ice</sub></sub> en baritas. Las flechas indican la evolución de los fluidos para la 1ª y 3ª etapa de la mineralización.

ankeritas, cuarzos precoces, baritas y calcitas caracterizan los fluidos asociados a pulsos hidrotermales tardíos.

El episodio que originó la tercera etapa de la mineralización tiene dos tipos de inclusiones fluidas primarias presentes en la barita, uno de baja salinidad rico en  $\text{CO}_2$  y otro sin  $\text{CO}_2$  y salino, que se podrían interpretar como producidos por procesos de ebullición o desmezcla de fluidos, que de acuerdo con Taylor (1987) tendrían contenidos iniciales del 5 % de eq. en peso de  $\text{ClNa}$ . Como resultado, tendríamos la aparición de poblaciones bimodales de inclusiones en cuanto a su salinidad, encontrándose las ricas en  $\text{CO}_2$  asociadas a las inclusiones de baja salinidad. Eso se produce como consecuencia de procesos de desmezcla entre el  $\text{CO}_2$  y la sal, constituyendo este proceso un caso límite de inmiscibilidad entre fluidos de características físico-químicas diferentes (Sherperd et al., 1985).

Las diferentes características físico-químicas encontradas entre los distintos episodios se deben probablemente a la circulación y mezcla de fluidos de naturaleza diferente, hecho confirmado por los datos obtenidos en el estudio isotópico.

Así mismo, las altas salinidades presentes en las inclusiones fluidas de las baritas indican un fluido de características muy distintas a los anteriores y, según Barnes (1979), la barita aumenta su solubilidad en agua hasta los  $100^\circ\text{C}$ , aumentando también su solubilidad con el aumento de la concentración de  $\text{ClNa}$  en el fluido, y produciéndose su precipitación por el simple enfriamiento de las soluciones hidrotermales. Es posible que el fluido salino de la barita evolucione a baja salinidad en la calcita (Fig.6).

### Isotopos estables

Se ha analizado la composición isotópica (S, C y O) en galenas y ankeritas de la prime-

ra etapa, calcopirita y esfalerita de la segunda etapa y calcitas y piritas de la tercera etapa. También se analizaron minerales de otros filones del distrito minero (Arrayanes, Ojovecino, Melocotón y Centenillo) para comparación, puesto que tienen paragénesis semejantes a la del filón estudiado.

#### Azufre

En la Tabla 5 se exponen los valores de  $d^{34}\text{S}$  de las muestras analizadas.

La distribución espacial de las muestras analizadas a lo largo del filón El Cobre refleja un aumento del valor  $d^{34}\text{S}$  desde la parte más interna ( $-4.9\%$ ), encajada en las rocas graníticas, a su zona más externa ( $-2.1\%$ ), próxima al contacto con los materiales carboníferos. Por el contrario, cuando los filones encajan en el granito de Santa Elena o en rocas Ordovícicas se obtienen valores de  $d^{34}\text{S}$  ligeramente positivos (Fig. 7), pero se evidencia igualmente una distribución zonal en función de la distancia al granitoide de Santa Elena.

Para el par barita-pirita de la tercera etapa de la mineralización (filón Ojovecino) y aplicando las ecuaciones de Ohmoto y Rye (1979) de fraccionación isotópica, se obtienen temperaturas de precipitación comprendidas entre  $177-198^\circ\text{C}$ , concordantes con los datos encontrados en las inclusiones fluidas.

Para las dos primeras etapas los cálculos del  $d^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$  indican (Kerrick, 1987), que el fluido se encontraba en un estado de reducción-oxidación para el que la fase predominante es el  $\text{H}_2\text{S}$  y que la fuente isotópica fue uniforme. Los valores negativos podrían indicar que el fluido en el lugar de la deposición sufrió una oxidación importante como consecuencia de las reacciones de intercambio con las rocas por las que atraviesan.

El cálculo del  $d^{34}\text{S}$  en el fluido original para las primeras etapas de mineralización, (Ohmoto y Rye, 1979), indica un origen del azufre derivado directamente de los magmas,

Tabla 5.- Proporciones isotópicas del azufre en galenas (ga), calcopiritas (cp), piritas (py), baritas (ba) y esfalerita(sl), para distintas muestras del filón El Cobre y otros filones del distrito Linares-La Carolina.

MUESTRA		$\delta^{34}\text{S}_{\text{ga}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{cp}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{ba}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{sl}}$
EL COBRE	CH-01	-4.9	-1.2	20.6		
	CH-04	-4.7	-2.5			
	PS-05	-2.5				
	MT-01	-2.1	-1.4		10.9	
	Cobre02			-2.0		
	Sph					-0.3
LILLO	-1.8 a -2.1			14.1 a 6.2	11.5 a -4.1	
ARRAYANES	Arrayanes	-2.3				
OJOVECINO	Ov	1.4	3.2	-10.3	11.0	
	LILLO	2.5 a -4.8				
MELOCOTÓN	Melocotón	2.0		2.3	15.9	
CENTENILLO	Centenillo	2.1	3.3			

o indirectamente de la disolución o desulfuración de los sulfuros primarios formados a partir de fuentes magmáticas, con alguna influencia por mezcla con fluidos de origen sedimentario.

Para la tercera etapa, los valores isotópicos  $\delta^{34}\text{S}$  medidos en baritas (+10 a +15‰) indican un origen claramente distinto con respecto a las anteriores y el azufre se correspondería con el extraído a partir del sulfato de rocas sedimentarias.

Los trabajos de Lillo (1992b, 1996 a y b) recogen los datos isotópicos analizados

en los filones del distrito obteniendo contenidos en  $\delta^{34}\text{S}$  para las baritas comprendidos entre +14 y +6‰. También recoge los valores del  $\delta^{34}\text{S}$  analizado en galenas del filón Ojovecino (+2 a -4‰), filón Pelanguindas (+5 a +1‰) y filón El Cobre (-1 a -2‰). Los contenidos  $\delta^{34}\text{S}$  en piritas del sedimentario Ordovícico varían dentro del rango de +45 y +8‰ y para las Pizarras Chavera el  $\delta^{34}\text{S}$  es del orden de -13‰. Estos resultados abarcan un mayor rango de valores en cuanto al contenido isotópico que los obtenidos en este estudio. Para la galena representan un margen más estrecho en su contenido isotópico y similar a los datos aquí presentados.

En los yacimientos tipo IV, del valle de Alcudia (Palero, 1991), las galenas analizadas se caracterizan por valores  $\delta^{34}\text{S}$  comprendidos entre -2.70 y -9.80‰, y las esfaleritas por valores  $\delta^{34}\text{S}$  comprendidos entre -4 y -5‰. Estos contenidos isotópicos son más negativos que los obtenidos para el distrito de Linares-La Carolina.

#### Carbono y oxígeno

Los valores de los isótopos de carbono y oxígeno en carbonatos se muestran en la Tabla 6.

Se ha calculado los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  en el fluido original (Ohmoto, 1972, 1986), obteniéndose para las ankeritas del orden de -6 ‰, lo que da idea de un origen ígneo (Kyser, 1987). Para la calcita los valores obtenidos (-9 y -11‰) diagnostican un origen ígneo, pero con clara influencia de carbono extraído de las rocas metasedimentarias por las que circularon los fluidos.

Igualmente se ha calculado el  $\delta^{18}\text{O}$  original para ankeritas, siguiendo en este caso las ecuaciones propuestas por Northop y Clayton (1966). Los valores obtenidos son del orden de +5 y +7‰, indicando una procedencia de estos fluidos claramente ígnea. Para el caso de la calcita se aplicaron las ecuaciones propuestas por O'Neil et al. (1969), obteniéndose valores de +7 y +14‰



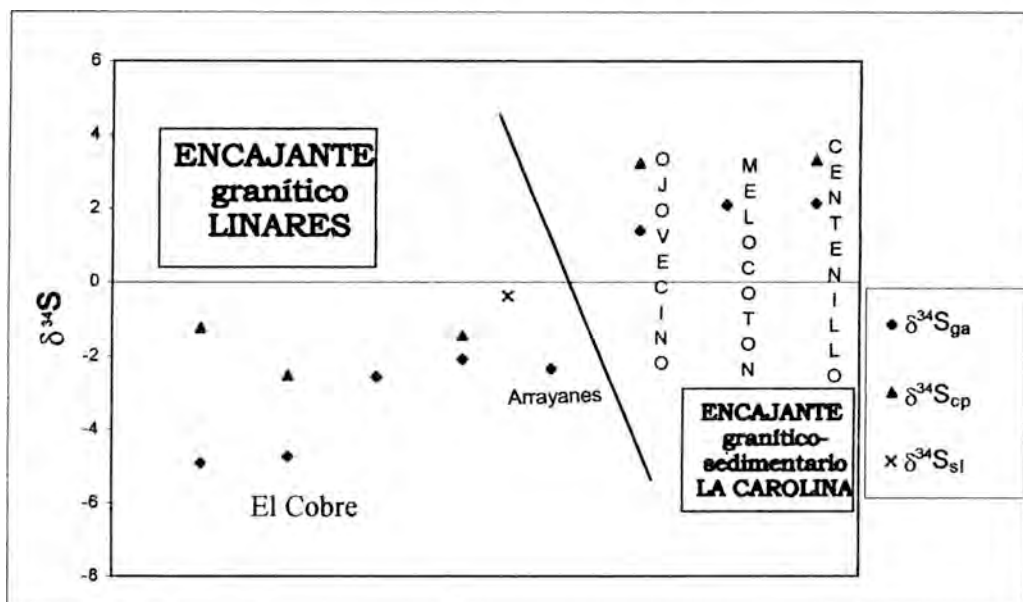


Figura 7.- Representación del contenido isotópico en azufre en las muestras de Galena (ga) de la primera etapa, Calcopirita (cp) y Esfalerita (sl) de la segunda etapa del distrito filoniano Linares-La Carolina. En los puntos que no se indica nada todos ellos pertenecen al Filón El Cobre.

Tabla 6.- Contenido isotópico del Carbono y Oxígeno en las muestras de Calcita (Ca), Ankerita (ank) y valores referidos al estándar SMOW del oxígeno.

MUESTRA		$\delta^{13}\text{C}_{\text{cal}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{ank}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{cal}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{ank}}$		
EL COBRE	CH-01	-9.9	-10.4	18.0	15.5		
	CH-03	-9.8	-9.5	24.6	23.2		
	Cobre08	-9.1	-9.1	21.1	19.6		
	MT-02		-9.1		19.3		
	Cobre02		-9.1		19.3		
OJOVECINO	Ov	-11.1	-11.3	-8.5	20.3	18.7	20.1

que indican procedencia ígnea del oxígeno pero con clara influencia del encajante.

### Modelo genético

Los filones del distrito de Linares-La Carolina responden a un modelo de formación a partir de la precipitación de fluidos en espacios abiertos asociados a zonas de fracturas desarrolladas durante la segunda fase de deformación Varisca. El filón El Cobre presenta un rumbo NE-SO, está encajado principalmente en el granito de Linares, y en su prolongación al SO encaja en las rocas del Culm Carbonífero. Las galenas analizadas geoquímicamente se formaron a partir de un único proceso y el contenido en Mn y Zn aumenta hacia el contacto del granito con las pizarras carboníferas. El Cu aumenta con la profundidad y el Bi se sitúa en la parte central del granito disminuyendo hacia el borde. De estos datos se deduce una fuerte influencia del encajante en la mineralización. Las temperaturas de formación deducidas para el estadio precoz de la primera etapa de cristalización se sitúan entre los 325 y 450°C produciéndose una disminución de la temperatura en los filones cuanto más alejados se encuentran del granito de Linares.

Los valores isotópicos obtenidos a partir del  $d^{34}\text{S}$  medido en galenas indican que el azufre ha derivado directamente de los magmas o indirectamente de la disolución o desulfuración de los sulfuros primarios formados a partir de fuentes magmáticas con influencia de mezcla con fluidos de origen sedimentario, que es mayor cuando el filón encaja en rocas metasedimentarias.

La temperatura de formación para la tercera etapa está comprendida entre 180 y 221°C según el geotermómetro utilizado. Los valores isotópicos del  $d^{34}\text{S}$  medido en baritas indican que el origen del azufre es extraído a partir de las rocas sedimentarias por las que atraviesa el fluido.

En base a los datos isotópicos del área estudiada y teniendo en cuenta las temperaturas de formación medidas a partir de inclusiones fluidas en las distintas fases minerales, hemos seguido el modelo de Taylor (1987) para explicar el origen de los fluidos magmáticos y la evolución del distrito, que pudo ser de la siguiente manera:

1- Fluidos procedentes de granitos profundos.

2- Equilibrio químico e isotópico de aguas meteóricas con las aguas generadas durante las etapas anteriores que se encuentran en los plutones que comienzan a enfriar.

3- Circulación de fluidos de forma extensa en torno a intrusiones en enfriamiento, que podrían corresponder a un modelo convectivo, en los cuales el plutón que se está enfriando aporta el calor necesario para la circulación y extracción de metales de las rocas.

La química mineral, las temperaturas de formación, junto con los valores  $d^{34}\text{S}$  obtenidos para cada una de las fases minerales individuales son una evidencia de la historia polifásica de este distrito filoniano de Linares-La Carolina, en la que se superponen al menos tres etapas separadas por episodios tectónicos, con una brechificación intensa de los filones entre ellas. Las dos primeras etapas, y más importantes, tendrían una clara conexión con el enfriamiento de las rocas ígneas del distrito, mientras que la tercera, la de barita-calcita, sería un pulso hidrotermal distinto con una mayor influencia del encajante metamórfico.

### Agradecimientos

Los autores agradecen a todas las personas que han contribuido y han hecho posible la elaboración de este trabajo, especialmente al laboratorio de Isótopos estables de Salamanca y al Departamento de Metalogenia de La Escuela de Minas de Oviedo, así como a Andrés Paniagua y Enrique R. Estrada por su ayuda en los cálculos.

los geotermométricos e interpretación de RX respectivamente. A Fernando Tornos por sus comentarios y aportaciones. También queremos agradecer a los revisores de la revista que con sus comentarios han contribuido a mejorar la calidad del trabajo. Este estudio ha sido financiado con el proyecto de la Universidad de Oviedo DF/9321543.

## Referencias

- Azcárate, J.E. (1977).- Hoja Geológica nº 905 Linares, ITGE.
- Barnes H. L. (1979).- "Geochemistry of hydrothermal ore deposits", Ed. John Wiley & Sons Inc, 2ª Edition, p. 798.
- Cathelineau M. (1988).- "Cation site occupancy in Chlorites and Illites as a function of temperature". Clay Minerals vol.23 p.471-485.
- Deer W.A., Howie R.A. y Zussman J., (1992).- "An Introduction to the rock forming Minerals" 2nd Edition, Ed. Logman, p.681.
- Donaire T., Pascual E. (1994).- "Relaciones petrogenéticas entre los dos principales grupos de granitoides del batolito de Los Pedroches". Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía, 17-1 p.83-84.
- Gil P.P. (1991).- "Las mineralizaciones de hierro en el anticlinal de Bilbao: Mineralogía, Geoquímica y metalogenia". Tesis doctoral. Universidad País Vasco, p.341.
- Jullivert M., Fontbote J.M., Ribeiro A., y Nabais L.E. (1972).- "Mapa tectónico de la Península Ibérica y Baleares." Inst. Geol. Minero.
- Kerrick R. (1987).- "Stable isotopes geochemistry of Au-Ag deposits in metamorphic rocks". Short Course in Stable Isotope Geochemistry of low Temperature Fluids. Ed. T.K. Kyser. Mineralogical Association of Canada. vol 13 p.287-326.
- Kyser T.K. (1987).- "Equilibrium fractionation factor for stable isotopes". Short Course in Stable Isotope Geochemistry of low Temperature Fluids. Ed. T. K. Kyser. Mineralogical Association of Canada. vol 13 p.1-76.
- Lillo J, (1992a).- "Geology and geochemistry of Linares-La Carolina Pb-ore Field (Southeastern border of the hesperian Massif)." PhD Thesis, Department of Earth Sciences. The University of Leeds, 377p.
- (1992b).- "Vein-type base-metal ores in Linares-La Carolina (Spain): sulphur isotopic systematics." II Congreso Geológico de España y VII Congreso Latinoamericano de Geología, Salamanca. Actas t. 3, p. 383-388.
- (1996a).- "El origen del azufre en mineralizaciones filonianas en el centro de la Península Ibérica" Geogaceta. Sociedad Geológica de España, nº 19 p. 59-62.
- (1996b).- "La actividad metalogénica durante el tardihercínico en el centro de España: una visión desde cinco localidades tipo." Geogaceta. Sociedad Geológica de España, nº 19 p. 55-58.
- Northorp, D.A. y Clyton, R.N. (1966).- "Oxygen isotope fractionations in systems containing dolomite", Jour. Geol. 74, p.174-196.
- Ohomoto H. (1972).- "Systematics of Sulfur and Carbon Isotopes in Hydrothermal Ore Deposits". Economic Geology, Vol.67, nº5 p.551-578.
- Ohomoto H. y Rye R. D. (1979).- "Isotopes of Sulfur and Carbon". In Barnes, H.L. (ed): Geochemistry of hydrothermal ore deposits., 2ª ed. John Wiley and sons, p.509-567.
- O'Neil, J. R., Clayton, R. N. y Mayeda, T. K. (1969).- "Oxygen isotope fractionations in divalent metal carbonates." Jour. Chem. Phys. 51, p. 554-557.

- Palero, F.J. (1991).- "Evolución Geotectónica y Yacimientos Minerales de la Región del Valle de Alcadía (Sector Meridional de la Zona Centroibérica)" Tesis doctoral -Universidad de Salamanca- Facultad de Ciencias (Departamento de Geología) p. 690.
- Roedder, E. (1984).- Fluid inclusions. Rev. Mineral. Vol.12, p.646.
- Sherperd T., Rankin A.H., y Alderton D.H.M.(1985).- " A practical guide to Fluid Inclusions Studies". Ed.Blackie, p.239
- Taylor B. E. (1987).- "Stable isotope geochemistry of ore-forming fluids" Ed. T. K. Kysser. Mineralogical Association of Canada. vol 13 p.337-418.

Recibido: Abril 1999

Aceptado: Diciembre 1999



## Natrolita en amígdalas de las basanitas del Cerro La Madera, Provincia de Córdoba, Argentina

Teresita MONTENEGRO<sup>(1,2)</sup> y Sonia QUENARDELLE<sup>(1,2)</sup>

<sup>(1)</sup> CONICET

<sup>(2)</sup> Departamento de Ciencias Geológicas, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Pabellón II, Ciudad Universitaria  
CP 1428 Buenos Aires. Argentina

**Abstract:** Cretaceous volcanic alkaline rocks at Cerro La Madera, Chaján, province of Córdoba, Argentina, contain amygdules with mineralogical zonation. The host rock is a porphyritic basanite with olivine, clinopyroxene and scarce nepheline phenocrystals and an aphanitic groundmass with prismatic clinopyroxene, interstitial nepheline, olivine, and others. Amygdules zonation consists of three discontinuous zones from the border to the core characterized by: 1- a decrease in clinopyroxene and olivine phenocrystals, and appearance a mosaic of analcime; 2- analcime partially replaced by natrolite and olivine altered to serpentine and 3- natrolite with glass interstitial in the inner zone of the amygdule. Natrolite was studied by physical and chemical properties, optical microscopy, electron microprobe, XRD, thermal analysis and infrared spectroscopy. Natrolite is white or colorless, translucent, with vitreous luster and prismatic to fibrous habit. Cleavage is poor and show parting. Electron microprobe reveal 10 to 12% of Na<sub>2</sub>O. Natrolite was formed at the expense of analcime and this was crystallized by replacement of nepheline in basanite. Amygdules was result of an increase of the vapor pressure during cooling.

**Key Words:** Natrolite – Zeolites – Basanites – Amydules - Zonation

**Resumen:** Las rocas volcánicas alcalinas de edad cretácica del Cerro La Madera, en Chaján, Córdoba, Argentina, contienen amígdalas con zonación mineralógica. La roca encajante es una basanita porfídica con fenocristales de olivino, clinopiroxeno y escasa nefelina. La matriz es afánítica, con prismas de clinopiroxeno, nefelina intersticial, olivino, y otros. La zonación de las amígdalas consiste en tres zonas concéntricas que, hacia el núcleo muestra: 1- disminución de los fenocristales de clinopiroxeno y olivino y aparición de un mosaico de analcima; 2- analcima parcialmente reemplazada por natrolita y olivino; y 3- cristales fibrosos de natrolita, con vidrio intersticial. Las propiedades de la natrolita se determinaron a través de microscopía óptica, espectrómetro de energía dispersada, difracción de RX, análisis térmicos y espectroscopía de absorción infrarrojo. Es blanca o incolora, translúcida, con brillo vítreo y hábito fibroso. La exfoliación es pobre y tiene partición. Tiene 10 a 12% de Na<sub>2</sub>O. Se forma a expensas analcima y ésta, por reemplazo de nefelina. Las amígdalas se originan por un incremento de la presión de vapor durante el enfriamiento.

**Palabras Clave:** Natrolita – Zeolitas – Basanitas – Amígdalas – Zonación

### Introducción

En el marco del estudio del vulcanismo alcalino de edad cretácica de las provincias

de Córdoba y San Luis, se ha citado, en varias oportunidades, la presencia de zeolitas ya sea en amígdalas o como constituyente de la matriz (entre otros, Cortelezzi *et al.*,

1981; López y Solá, 1981; Viramonte *et al.*, 1994; Lagorio y Montenegro, 1996). En particular, en el Cerro La Madera, Galliski *et al.* (1996) estudiaron la phillipsita, natrolita y analcima de las pegmatitas ijolíticas y citaron la presencia de phillipsita en vesículas de la roca encajante.

El Cerro La Madera está modelado sobre una basanita, de edad cretácica, que aloja amígdalas con zonación mineralógica. En el presente trabajo, se estudian dichas amígdalas, con particular detalle de la zeolita, especie natrolita (Coombs *et al.*, 1988), que constituye la zona más interna de las amígdalas.

### Ubicación y marco regional

El Cerro La Madera es uno de los afloramientos de basanitas que se encuentran en la zona de Chaján, en el sector occidental y extraserrano de la provincia de Córdoba. Otros cerros son La Piedra, La Leoncita y Garrapata (figura 1). Constituyen elevaciones de escasa altitud, aisladas, que se desta-

can dentro del área de la llanura (material reciente). Algunos han sido explotados como canteras de áridos y pueden reconocerse restos de morfologías volcánicas. Dataciones realizadas por López y Solá (1981) por el método K/Ar sobre roca total indican edades entre 75 y  $66 \pm 5$  Ma (Cretácico). El proceso efusivo es de tipo piroclástico según Viramonte *et al.* (1994) y habría estado asociado a un ambiente de extensión cortical con bajo volumen de magmatismo. El vulcanismo de esta zona ha sido estudiado por diversos autores además de los mencionados (ver por ejemplo Galliski *et al.*, 1992 y 1996, Allen *et al.*, 1994)

### Roca encajante

La roca encajante de las amígdalas es una volcanita de color negro a negro verdoso, ligeramente porfídica con matriz afanítica. Tiene fenocristales de olivino y de clinopiroxeno y sólo ocasionalmente de nefelina. Con lupa son claramente visibles



Figura 1. Mapa de ubicación y referencia

los escasos fenocristales de nefelina de 2-3 mm, alterados a esmectitas según un patrón más o menos subparalelo y perpendicular al alargamiento del cristal. Están corroídos. Además se identifican cristales de olivino de hasta 2 mm de longitud, muy transparentes, hialinos e incoloros. Se alteran según planos (fractura o partición) perpendiculares al alargamiento transformándose en serpentina de color celeste verdoso. Puede estar intercrecido con fenocristales de piroxeno. En total, hay un 10% de fenocristales.

Con una distribución irregular, escasos por sectores y más abundantes en otros, hay amígdalas de hasta 10 cm de diámetro, rellenas por zeolitas que son el objetivo de este estudio.

Microscópicamente está compuesta por fenocristales de olivino, clinopiroxeno y nefelina, y en ocasiones, microcristales de magnetita y apatito. El olivino es sub a euhédrico y está fracturado. Está reemplazado por serpentina a lo largo de fracturas. El clinopiroxeno es escaso (más abundante en la matriz), es incoloro y forma prismas con ligera zonalidad. La nefelina constituye cristales corroídos. La matriz es holocristalina. Está constituida por clinopiroxeno incoloro, en cristales prismáticos de menor tamaño. Además hay nefelina intersticial formando un mosaico; melilita en cristales pequeños, prismáticos, estriados; perovskita de color castaño oscuro, en cristales pequeños de morfología irregular; minerales opacos, probablemente magnetita, muy abundantes; olivino totalmente reemplazado por bowlingita; flogopita, tardía, anaranjada y, aunque escasa, muy concentrada en sectores; y analcima.

Químicamente, las rocas son nefelinitas y basanitas (entre otros Viramonte *et al.*, 1994; Galliski *et al.*, 1996; Quenardelle y Montenegro, 1998).

Localmente afloran venas de pegmatita ijolítica estudiada en detalle por Galliski *et al.* (1992 y 1996). Estas venas están compuestas por piroxeno (diópsido a egrina-

augita), nefelina, analcima, vidrio desvitrificado, titanomagnetita, phillipsita, katoforita, eckermanita, biotita, calcita y clorita, perovskita y natrolita.

Se ha descrito la presencia de xenolitos derivados de rocas metamórficas, de rocas graníticas (Viramonte *et al.*, 1994) y de peridotitas de origen mantélico.

### Estructura de las amígdalas

Las amígdalas presentan una zonación más o menos constante constituida por tres zonas, concéntricas y discontinuas (figura 2).

En la zona de contacto con la basanita se produce una disminución de la proporción de fenocristales de piroxeno y de olivino, y hay un mosaico de color gris con cristales de analcima (z). Microscópicamente se ve el paso progresivo de la basanita a una zona con zeolitas, prismas de piroxeno y olivino alterado a serpentina. La zeolita es analcima alterada a arcillas, euhédrica a anhédrica, en este último caso con disposición intersticial. Los piroxenos tienen las mismas características y tamaño que los de la matriz de la roca. El filosilicato es ligeramente pleocroico y también puede presentarse intersticialmente

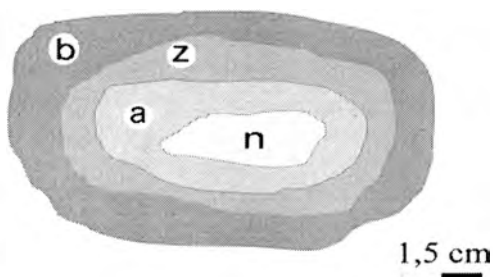


Figura 2. Esquema de la estructura de una amígdala. b: basanita, z: zona de transición, a: analcima parcialmente reemplazada por natrolita, n: natrolita.

en el resto de la roca, a veces muy asociado con esmectitas.

Hacia el interior de la amígdala se pasa a otra zona de desarrollo discontinuo, de color gris verdoso, muy friable, constituida por zeolitas y olivino de color verde botella, translúcido y con brillo vítreo. Por sectores, el olivino está muy alterado. Microscópicamente se observa un mosaico de analcima euhédrica reemplazada parcialmente por natrolita. (a, figura 2) (figura 3). Las zeolitas están inmersas en vidrio en proceso de desvitrificación y con textura fluidal. Los cristales de analcima tienen como máximo 2 mm de diámetro.

Finalmente, en el núcleo de la amígdala, se desarrollan los cristales de natrolita fibrosa, de color blanco, en forma perpendicular a la zonación (n).

La natrolita forma, además, venas que atraviesan el mosaico de analcima y que llegan hasta la zona de natrolita pura en el interior de las amígdulas.

### Natrolita

#### *Propiedades físicas y ópticas*

Los cristales de natrolita son incoloros o blancos, translúcidos. Tienen desarrollo preferente del prisma rómbico {110} y menos dominantes son el prisma {100} y la bipirámide {111}. Los cristales son elongados según el eje c (figura 4). Los individuos están intercrecidos a veces dispuestos en un agregado radial. No se observan maclas. El brillo es vítreo y la dureza, elevada (superior a 5). La longitud de los cristales es de 3-4 mm en promedio. Crecen en la zona interior de las amígdalas, perpendicularmente a la zonación de las mismas.

Ópticamente constituye una masa de cristales fibrosos a prismáticos alargados, con baja birrefringencia ( $\gamma - \alpha' = 0,015$ ), incoloros con incipiente alteración a arcillas. Hay maclas polisintéticas y entrecruzadas, limitadas al interior de cristales. La extinción es recta y la elongación es positiva. La figura de

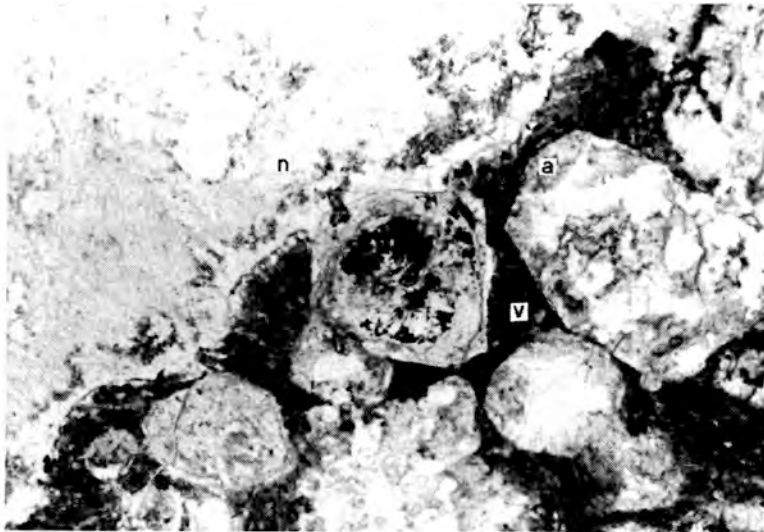


Figura 3. Fotomicrografía que muestra el mosaico de analcima (a) reemplazada parcialmente por natrolita. La zona interna de la amígdala está constituida por natrolita (n). Vidrio (v) intersticial. Lodo horizontal de la foto; 3mm.

interferencia es biáxica con ángulo  $2V$  grande o bien uniáxica. El signo óptico es positivo. Tiene exfoliación paralela, al eje  $c$ , poco marcada y partición perpendicular a la anterior dirección (paralela a  $010$ ). Intersticialmente hay vidrio desvitrificado. Es fluorescente de color violeta o lila claro con luz ultravioleta larga.

#### *Difracción de Rayos X*

Los difractogramas de rayos X fueron obtenidos con un equipo Philips PW 1010, con goniómetro vertical, anticátodo de Cu, trabajando con 28 Kv y 18 mA, explorando desde  $2\theta = 5^\circ$  hasta  $60,5^\circ$ , en el Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires.

El diagrama de difracción de rayos X (figura 5) básicamente coincide con los

datos presentados por Gottardi y Galli (1985), los de Anthony et al. (1995) y la ficha 45-1413 JCPDS-ICDD (Tabla 1), aunque algunas reflexiones se podrían explicar con la posible presencia de mesolita (24-1064 JCPDS-ICDD).

Para la celda elemental se obtuvieron los siguientes valores:  $a_0 = 18,22\text{\AA}$ ;  $b_0 = 18,67\text{\AA}$  y  $c_0 = 6,53\text{\AA}$ . El cálculo se realizó con el método de indexación de las reflexiones (Appleman y Evans, 1973; Benoit, 1987). Los planos de cada reflexión y los valores estimados de la celda se obtuvieron de Gottardi y Galli (1985).

#### *Ensayos termogravimétricos*

La zeolita fue analizada en un calorímetro diferencial de barrido Dupont hasta  $600^\circ\text{C}$  a  $20^\circ/\text{minuto}$ . Se obtuvieron los diagramas DSC (calorimetría diferencial de barrido) y TGA (análisis termogravimétricos) (figura 6), con una muestra de peso inicial de 8,13 gr.

En el DSC hay un pico endotérmico muy marcado y brusco a los  $375^\circ\text{C}$  que corresponde a pérdida de agua de la natrolita.

El diagrama TGA evidencia una pérdida de peso (agua) por calentamiento total de 8,48% y tiene lugar en cinco etapas aproximadamente. La primera y la quinta son apenas perceptibles y tienen lugar entre  $50$  y  $212^\circ\text{C}$  y entre  $337$  y  $587^\circ\text{C}$ . Las restantes pérdidas se producen entre los  $212$  y  $225^\circ\text{C}$ , algo brusca; entre  $225$  y  $275^\circ\text{C}$  la pérdida es imperceptible y, finalmente entre  $275$  y  $337^\circ\text{C}$  que es el mayor porcentaje de pérdida de peso (alrededor del 5%) que coincide con los datos presentados en Gottardi y Galli (1985).

#### *Espectroscopía de absorción infrarrojo*

El espectro de absorción se obtuvo con un equipo Nicolet Instrument 510 P utilizando pastilla con KBr en un intervalo entre  $4000$  y  $250\text{ cm}^{-1}$  (figura 7). El mineral muestra las bandas de absorción características



Figura 4. Cristales de natrolita. Fotografía tomada con microscopio electrónico de barrido. Cada segmento de la escala representa 0,1 mm.



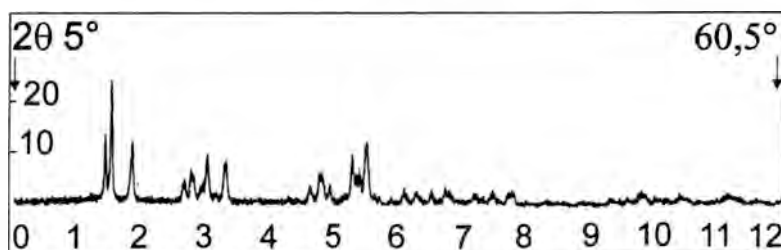


Figura 5. Diagrama de difracción de rayos X.

Tabla 1. Datos experimentales DRX.

d(Å)	I/I <sub>0</sub>	hkl
6,676*		
6,493	100	220
5,823	60	011
4,716*		
4,606	25	400
4,370	35	131
4,101	30	420
3,240*		
3,156	25	511
3,076	7	022-202
2,921	50	222-260
2,873	25	351
2,833	60	531
2,443	7	171
2,396	7	711
2,333	7	080
2,273	7	371-800
2,265	7	062
2,106*		
2,058	7	840
2,045*		
1,746	7	842
1,718	7	10 4 0
1,646	7	004
1,560	7	11 3 1
1,410	7	991

\* probable mesolita

del "agua zeolítica" a  $3541,76 \text{ cm}^{-1}$  y a  $3300 \text{ cm}^{-1}$  con un hombro en  $3250 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, que son producidas por la vibración por alargamiento de los OH. En  $1634 \text{ cm}^{-1}$  hay una banda de absorción que corresponde también al agua zeolítica. La banda débil de  $1680 \text{ cm}^{-1}$  citada por Oinuma y Hayashi (1967) no se registró en este estudio. La banda de vibración del enlace Si-O tiene lugar en  $1037,83 \text{ cm}^{-1}$  aunque Oinuma y Hayashi (1967) la ubican en  $977 \text{ cm}^{-1}$ . Las absorciones debidas a los enlaces Si-O y Al-O están en  $601,87$ ,  $571$  y  $418,61 \text{ cm}^{-1}$ . Hay hombros en  $675$ ,  $620$ ,  $530$ ,  $510$ ,  $480$  y  $440 \text{ cm}^{-1}$ . Todas estas bandas coinciden con las presentadas por estos autores.

Se registraron dos bandas de absorción en  $1469,94$  y  $1415,93 \text{ cm}^{-1}$  que, por el momento no tienen coincidencia con ninguna de la natrolita ni de ningún otro probable mineral asociado. Oinuma y Hayashi (1967) encuentran una banda en  $1425 \text{ cm}^{-1}$  que adjudican a calcita mezclada con natrolita. Sin embargo, no hay reflexiones correspondientes al carbonato en el difractograma. Sólo la apofilita presenta bandas en  $1460$  y  $1410 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Caracteres químicos

El producto de la molienda de las zeolitas gelatiniza en frío con HCl en escasa cantidad dando un gel de color verde por la presencia de analcima y de natrolita. Los análisis se realizaron con un espectrómetro

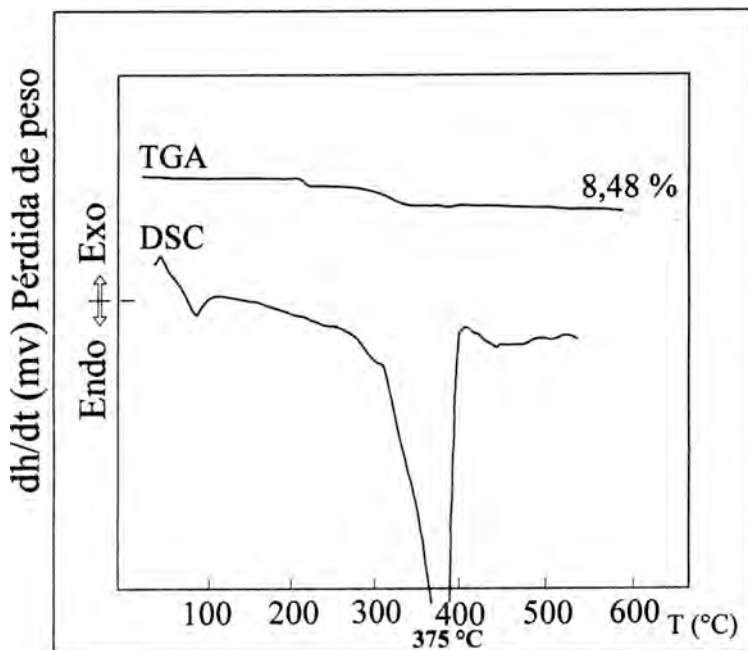


Figura 6. Diagramas de análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

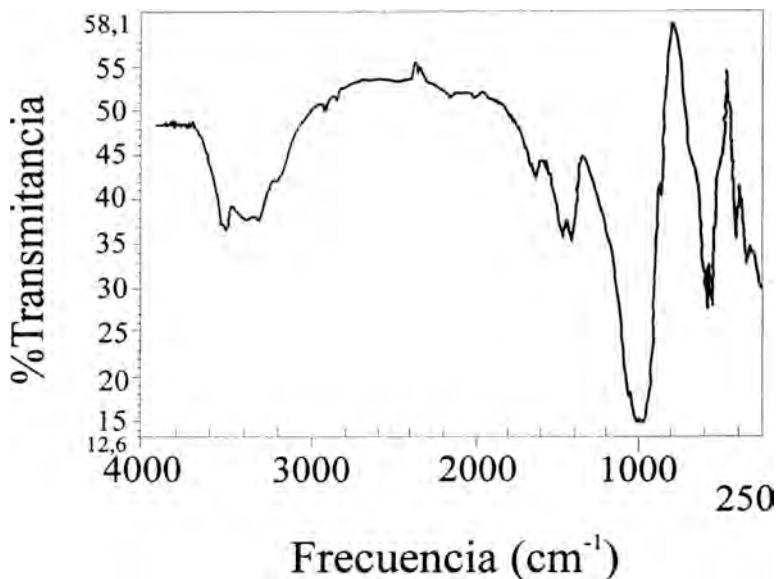


Figura 7. Diagrama de espectroscopía de absorción infrarrojo.

de energía dispersada EDAX, adosado a un microscopio electrónico Philips 9100. Los patrones utilizados son elementos metálicos. Las condiciones operativas son 20 KV, con corrección convencional ZAF y TKOFF = 25°. Los resultados se recalcularon de acuerdo con el porcentaje de H<sub>2</sub>O obtenido por termogravimetría (tabla 2). La fórmula cristaloquímica de dos de las muestras tipo sería: 1- Na<sub>11,3</sub> Ca<sub>0,2</sub> Mg<sub>0,6</sub> Al<sub>14,1</sub> Si<sub>25,9</sub> O<sub>80</sub> · 13,8 H<sub>2</sub>O, Si/Al= 1,84; 2- Na<sub>9,9</sub> Ca<sub>0,8</sub> Mg<sub>3,0</sub> Al<sub>13,3</sub> Si<sub>24,8</sub> O<sub>80</sub> · 13,8 H<sub>2</sub>O, Si/Al= 1,86.

Los contenidos en óxidos son cercanos, en líneas generales, a los valores presentados en Gottardi y Galli (1985). La relación Si/Si+Al es 0,65, muy cercano a 0,6 valor que corresponde a la fórmula estequiométrica.

Las ligeras diferencias en los contenidos de los óxidos con respecto a los valores presentados por Gottardi y Galli (1985) se

pueden explicar teniendo en cuenta el estado de alteración de los minerales de la roca encajante y la probable presencia de otras variedades de zeolitas del grupo de la natrolita. El exceso de Mg puede provenir de la alteración a serpentina del olivino de la basanita ya que, en proporción, tiene más MgO el olivino que el filosilicato que la altera (Deer *et al.*, 1992). Con respecto al Ca y K, los valores encontrados, más elevados que los valores de referencia para la natrolita, pueden corresponder a tetranatrolita o mesolita (Gottardi y Galli, 1985). Los contenidos más bajos de Na pueden responder al reemplazamiento de Na por Ca. Estas ligeras diferencias, se explican por la capacidad de intercambio de Na, K, Ca y H<sub>2</sub>O de las zeolitas en general. Si bien el P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no está indicado en los valores de referencia, su presencia puede ser causada por la alteración de apatito de la roca portadora.

Tabla 2. Composición química y fórmula sobre base de 80 oxígenos.

Muestra	1	2
SiO <sub>2</sub>	53,39	50,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,61	23,17
MgO	0,87	4,16
CaO	0,42	1,55
Na <sub>2</sub> O	11,97	10,5
K <sub>2</sub> O	0,52	0,46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,33	1,45
H <sub>2</sub> O	8,5	8,5
Total	100,61	100,64
Si	26,00	25,08
Al	14,13	13,47
Mg	0,63	3,06
Ca	0,22	0,82
Na	11,30	10,04
K	0,32	0,29
P	0,05	0,24
H <sub>2</sub> O	13,82	13,99

### Mecanismo de formación

La formación de la natrolita en estas amígdalas es producto del reemplazamiento de la analcima de acuerdo con las relaciones texturales y la presencia de relictos de maclas en el interior de los cristales de natrolita. Por otra parte, la aparición de analcima tiene lugar en la zona de transición entre la basanita y la amígdala y se produciría a expensas de la nefelina, ya que, si bien tanto el olivino (alterado) como los clinopiroxenos coexisten con analcima, la nefelina está ausente.

Finalmente tiene lugar la solidificación del vidrio de composición básica que se ubica intersticialmente.

Según Gottardi y Galli (1985) la formación de analcima puede tener lugar por hidratación de albita y/o nefelina como producto de un incremento retrógrado de la presión de vapor durante el enfriamiento de la roca. La formación de zeolitas por reem-

plazamiento de nefelina también ha sido citada, en el área, por Galliski *et al.* (1996), en las venas de pegmatitas ijolíticas. Estos autores encuentran concentración de vesículas y de venas ijolíticas en zonas de saturación en agua.

Con respecto al proceso que habría generado estas amígdalas, la natrolita es citada como producto de alteración hidrotermal en basaltos alcalinos (por ejemplo Gottardi y Galli, 1985) con escasa interacción entre el fluido y la roca de caja. En las amígdalas descritas se encuentra una zona de transición entre la basanita y las amígdalas propiamente dichas.

Por otra parte, en complejos alcalinos de Rusia (Povarennykh, 1954, in Gottardi y Galli, 1985) se ha descrito una fase de depósito de analcima-natrolita a expensas de nefelina que se ha denominado autohidrolítica y se considera como una "cola de magmatismo" o depósito magmático tardío.

Galliski *et al.* (1996) adjudican un origen por inmiscibilidad tanto a las venas de pegmatitas ijolíticas como a las vesículas asociadas.

## Conclusiones

Independientemente de que la formación de las amígdalas se produzca durante una etapa magmática tardía o hidrotermal, la cristalización de analcima por reemplazo de nefelina, tiene lugar por el aumento progresivo de la presión de vapor de agua. Al descender la temperatura por debajo de los 250°C se forma natrolita según Gottardi y Galli (1985). La solidificación del vidrio intersticial indicaría la etapa final de la formación de las amígdalas a baja temperatura. Se puede concluir, que la formación de las amígdalas en las basanitas responde a concentraciones locales de fluidos saturados en agua. La existencia de una indudable zona de transición entre la roca encajante, basanita,

y las amígdalas permite ubicar el origen de éstas en una etapa magmática tardía.

## Agradecimientos

Las autoras expresan su agradecimiento a la Dra. María Elena Vattuone de Ponti y a la Lic. Silvia Lagorio por la lectura crítica del manuscrito y sus valiosas sugerencias así como por el aporte de bibliografía especializada. Este trabajo ha sido financiado a través de los subsidios EX012/J de la Universidad de Buenos Aires y PIA 6499/97 de CONICET.

Se agradecen las oportunas y enriquecedoras sugerencias y correcciones de los dos árbitros anónimos.

## Referencias

- Allen, M., Escayola, M.P. y Villar, M.L. (1994): New data on the alkalic volcanic centers of the Chaján region, provinces of Córdoba y San Luis, Argentina. *Actas 7° Congreso Geológico Chileno*, Concepción, II: 954-956.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Blach, K.W. y Nichols, M.C. (1995): *Handbook of Mineralogy*, vol II: Silica, silicates, Part 1, Part 2. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, 904 pp.
- Appleman, D.E. y Evans, H.T. Jr. (1973): Job 9214. Indexing and least-squares refinement of powder-diffraction data. U.S. Geological Survey Computer Contribution 20, U.S. Nat. Techn. Inf. Serv., Doc. PB2-16188.
- Benoit, P.H. (1987): Adaptation to microcomputer of the Appleman-Evans program for indexing and least-squares refinement of powder diffraction data for unit-cell dimensions. *Amer. Mineral*, 72: 1018-1019.
- Cortelezzi, C. R., Traversa, L. y Pavlicevic,

- R.R. (1981): Estudio petrológico y ensayos físicos de las rocas alcalinas del sur de las provincias de Córdoba y San Luis. *Actas 8° Congreso Geológico Argentino, San Luis, IV*: 885-901.
- Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Lieban, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E. y Vezzalini, G. (1988): Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Eur. J. Mineral.*, 1037-1081.
- Deer, W.A., R.A. Howie y J. Zussman. (1992): *An Introduction to the Rock-forming Minerals*, 2<sup>nd</sup> ed. Longman, London. 696 pp.
- Galliskí, M.A., Lira, R., y Oyarzábal, J.C. (1992): Los pegmatoides foidíferos del Cerro La Madera, provincia de Córdoba: Mineralogía y paragénesis. En: Brodtkorb M.K. y Schalamuk, B. (Ed.). *Actas 1° Reunión de Mineralogía y Metalogénesis*, La Plata, 2:393-404.
- Galliskí, M.A., Dorais, M. y Lira, R. (1996): Las pegmatitas ijolíticas de La Madera, provincia de Córdoba: Quimismo de sus minerales y modelo genético. *Actas 13° Congreso Geológico Argentino y 3° Congreso de Exploración de Hidrocarburos*, Buenos Aires, III: 207-225.
- Gottardi, G. y Galli, E. (1985): *Natural Zeolites. Minerals and Rocks*. Springer-Verlag, Berlín, 18, 409 pág.
- JCPDS. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (= ICDD: International Center for Diffraction Data).
- Lagorio, S.L. y Montenegro, T.F. (1996): Ceolita de la serie analcima-wairakita en el Cerro Libertad, Sierra de Los Córdobes, Córdoba. *Actas 3° Reunión de Mineralogía y Metalogénesis*. La Plata, Instituto de Recursos Minerales. Univ. Nacional de La Plata, N°5: 139-146, 1996.
- López, M.G. y Solá, P. (1981): Manifestaciones volcánicas alcalinas de los alrededores de Las Chacras y de la región de Villa Mercedes - Chaján, provincias de San Luis y Córdoba. *Actas 8° Congreso Geológico Argentino, San Luis, IV*: 967-978.
- Oinuma, K. y Hayashi, H. (1967): Infrared absorption spectra of some zeolites from Japan. *Journal Tokyo Univ., General Education (Natural Science)* 8: 1-12
- Povarennykh, A.S. (1954): On the question of zeolitization of alkalic rocks (in Russian). *Dokl Akad Nauk SSSR* 94: 761-764.
- Quenardelle, S. y Montenegro, T. (1998): Las rocas foidicas de Córdoba (Chaján) y San Luis (Las Chacras), Argentina. *Petrología y Geoquímica. Actas 10° Congreso Latinoamericano de Geología y 6° Congreso Nacional de Geología Económica*, Buenos Aires, II: 300-305.
- Viramonte, J., Deruelle, B., Moorbath, S., Mazzuoli, R. y Omarini, R. (1994): El volcanismo alcalino de Chaján-Las Chacras, Córdoba, San Luis. Argentina. *Actas 7° Congreso Geológico Chileno, Concepción, II*: 1273-1277.

Recibido: Septiembre 1999

Aceptado: Junio 2000



## Transformaciones mineralógicas inducidas durante la cocción de arcillas cerámicas. Aplicación al estudio de arcillas cretácicas de Castellón.

Manuel M. JORDAN VIDAL<sup>1</sup> y Teófilo SANFELIU MONTOLIO<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente. División de Mineralogía. Universidad Miguel Hernández. Avda. El Ferrocarril s/n. 03202 Elche (Alicante).

<sup>2</sup>Departamento de Ciencias Experimentales. Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental Universitat Jaume I. Campus de Riu Sec s/n. 12080 Castellón.

**Abstract:** Mineralogical transformations caused by firing of five cretaceous clays used in the formulation of ceramic pastes have been studied. Test samples have been prepared by extrusion and fired in the range of 900-1150°C. Analysis of the fired samples was carried out by X-ray diffraction and optical microscopy (TOM). Enstatite, gehlenite, hercynite and mullite were neoformed minerals with abundant vitreous phase. A fluid texture was present in all the samples and phenocrysts occurred in the partially microcrystalline matrix. In this way, the ceramic ware was analogous to porphyritic type rocks.

**Key Words:** clays, mineralogy, ceramic test sample, monofiring, transformations, X-ray diffraction, textural analysis.

**Resumen:** Se han estudiado las transformaciones mineralógicas que tienen lugar durante el proceso de cocción de cinco composiciones de arcillas cretácicas utilizadas en la formulación de pastas cerámicas. Se han preparado probetas vía extrusión y se han sometido a procesos de cocción con un gradiente de temperaturas que oscila entre 900 y 1150 °C. Las probetas cocidas fueron analizadas mediante difracción de rayos X y análisis petrográfico por microscopía óptica (MOT). Pudo determinarse la presencia de Enstatita, Gehlenita, Hercinita y Mullita como minerales de neoformación así como abundante fase vítrea. Es patente en todas las preparaciones la presencia de una textura fluidal, en la que los minerales se orientan como en un flujo y en las que también se aprecian fenocristales incluidos en pasta parcialmente microcristalina, lo que asemejaría la cerámica a una roca de tipo porfídico.

**Palabras clave:** arcillas, mineralogía, probetas cerámicas, monococción, transformaciones, difracción de rayos X, análisis textural.

### Introducción

Los minerales presentan campos de estabilidad fuertemente ligados a la temperatura. La temperatura de cocción de las arcillas cerámicas conduce a sobrepasar el um-

bral energético de estabilidad de la materia mineral original, produciéndose una serie de reacciones y transformaciones que conducen a la aparición de nuevas fases minerales y la desaparición de otras, siendo según la temperatura alcanzada, muy pocos

los minerales preexistentes que permanecen como tales en la nueva matriz cerámica formada (Pena & Aza, 1980).

Para la determinación de la calidad de las arcillas utilizadas en la formulación de pastas cerámicas es conveniente, el seguimiento y conocimiento de las transformaciones mineralógicas que tienen lugar durante el proceso de cocción, puesto que las propiedades físicas, químicas y mecánicas que presentan las cerámicas conformadas con estas arcillas estarán condicionadas por la presencia de los minerales que las integran tras el aporte energético sufrido.

Durante el proceso de cocción de los filosilicatos y minerales acompañantes (cuarzo, feldspatos, calcita, dolomita, hematites, etc), se producen una serie de transformaciones que serán determinantes en las propiedades finales de los productos cerámicos (Real, 1977). A lo largo del proceso cerámico, las estructuras cristalinas, conforme se sobrepasan los límites de estabilidad, se destruyen parcialmente a la vez que se reconstruyen otras, en sucesivas etapas o fases del proceso, pero no se produce una destrucción instantánea de las estructuras preexistentes (De la Fuente et al., 1980). Estas estructuras condicionan en gran parte la formación de las nuevas.

Además de los estudios realizados sobre transformaciones térmicas de un mineral de la arcilla determinado, existen trabajos relativos a arcillas de uso industrial, que obviamente poseen una composición mineralógica compleja. En este sentido se puede citar el trabajo de Bohor (1962), sobre el comportamiento a la cocción de arcillas illíticas con caolinita, clorita, interestratificados y trazas de esmectitas, el de Peters y Jenny (1973) sobre las arcillas calcáreas o margas y el de Pollifrone y Ravaglioli (1973) sobre la elaboración de productos cerámicos italianos de composiciones formuladas a base de arcillas más o menos calcáreas. Capel et al. (1985) estudió

la formación de gehlenita y plagioclasas cálcicas en arcillas calcáreas y González-García et al. (1990) comprobaron la presencia de las fases gehlenita y anortita al cocer arcillas del valle del Guadalquivir, formadas por illita, caolinita, cuarzo y calcita.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la mineralogía y comportamiento térmico de cinco afloramientos de arcillas cretácicas de la provincia de Castellón.

### **Materiales y métodos**

#### *Muestreo y análisis de la materia prima por difracción de rayos X.*

Se han estudiado cinco afloramientos de arcillas cretácicas de la provincia de Castellón descritas por Jordán et al. (1993, 1994 y 1995), utilizadas en la formulación de pastas cerámicas: afloramiento de Zucaina-Castillo de Villamalefa (ZC), afloramiento de Lucena-Argelita (LA), afloramiento de Forcall-Morella (FM), afloramiento de Calig-Cervera (CE) y afloramiento de la La Jana-Traiguera (JT). Los afloramientos ZC y LA corresponden a la facies Wealdiense, cuyas características mineralógicas y genéticas se describen en Galán et al. (1975). Se realizó un muestreo adecuado, 10 muestras seleccionadas por afloramiento, según un criterio estadístico preestablecido (Sanfeliu et al., 1987), coincidiendo el mayor número de muestras con la dirección de máxima progresión en las tierras en explotación.

El procedimiento empleado en el análisis mineralógico es el método de fraccionamiento descrito por Jackson et al. (1949) y Hathaway (1956) modificado según los criterios expresados en Sanfeliu et al. (1987). Se han practicado los métodos habituales en el estudio de las arcillas efectuándose preparaciones de agregados orientados (normal, calentada a 550 °C durante 2 horas y tratamiento con etilenglicol durante dos horas previamente al registro difractométrico), a

fin de minimizar los errores en la interpretación y cuantificación. Se realizó el registro de los diagramas de rayos X utilizando el difractómetro de polvo Siemens D-5000. Los difractogramas se tomaron con radiación de  $\text{Cu K}_\alpha$  (1,54052) a 40 KV y 20 mA. Se llevó a cabo el análisis semicuantitativo según Chung (1974) y Plançon et al. (1994) utilizando los programas EVA y EDQ que se incluyen en el paquete informático DIFFRACT-AT ofertado por SIEMENS.

También se realizó un análisis químico de mayoritarios por FRX de cada una de las muestras objeto de estudio, cuyos valores promedio se expresan en la tabla 1.

#### *Elaboración de probetas cerámicas.*

Se ha preparado una barbotina con la proporción 65 % de sólido y 35 % de agua y 1 % de defloculante (pirofosfato sódico). Se han fabricado probetas cilíndricas de aproximadamente 10 cm de largo y 10 mm de diámetro. Una vez obtenidas las probetas se eliminó su contenido de humedad, por secado con infrarrojos a 65 °C, durante 3 días y se procedió a su cocción a 900, 950, 1000, 1050, 1100 y 1150 °C. Se utilizó un horno de gradiente lineal y permanente de temperatura desde el fondo del horno hasta el exterior, de modo que todas las probetas se cocieron en el mismo ciclo. Las temperaturas elegidas, lo fueron, siguiendo criterios puramente orientativos y se refieren a las que tienen lugar en la cocción de piezas cerámicas industriales. Se adjunta curva característica de un ciclo industrial de cocción (Fig. 1).

#### *Análisis mineralógico de las probetas cocidas.*

Se realizó un análisis mineralógico por difracción de rayos X de las probetas cocidas. Como técnica complementaria a la difracción de rayos X se han estudiado las probetas cerámicas por microscopía óptica de luz transmitida (MOT) en lámina delgada (Sanfeliu et. al., 1991).

### **Resultados y discusión.**

#### *Análisis mineralógico de la materia prima.*

El análisis semicuantitativo de la fracción total ha puesto de manifiesto una gran similitud en la composición mineralógica de las series LA y ZC, que pueden definirse como arcillas illíticas con elevado contenido en fracción arena fina (tabla 2). Ambas poseen un marcado carácter illítico (40-60 %), un contenido en cuarzo en torno al 30 % y un porcentaje medio en Caolinita en torno al 5 %. El contenido medio en Hematites se halla alrededor del 5 %.

Las muestras pertenecientes a la serie CE poseen un elevado contenido en minerales de la arcilla. El contenido en Cuarzo no supera en ningún caso el 22 %. Los porcentajes de Illita y Caolinita se sitúan en torno al 35 % y 20 % respectivamente. En la mayoría de las muestras no se detecta la presencia de Hematites, Dolomita ni Plagioclasas. El contenido en Calcita es superior al de las series LA y ZC, superando el

Tabla 1.- Análisis químico promedio (%) para cada una de las series estudiadas.

%	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
LA	65.96	14.68	4.37	4.24	2.18	1.28	0.76	0.04	0.11	4.49
CE	56.05	17.34	4.52	3.87	7.03	2.64	0.71	0.05	0.19	3.23
ZC	61.25	18.09	4.86	4.84	1.64	1.18	0.83	0.02	0.11	3.38
FM	59.72	18.37	6.68	3.44	1.35	1.65	0.86	0.07	0.12	3.25
JT	55.00	15.20	8.00	2.95	8.05	2.32	0.66	0.08	0.12	3.60

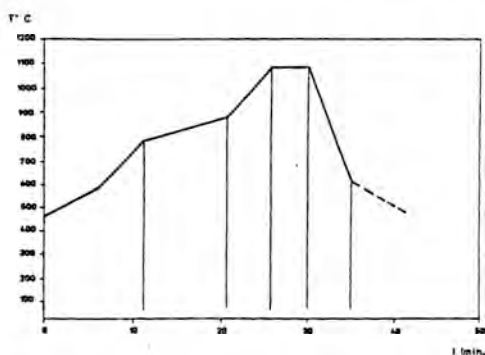


Figura 1.- Curva de cocción característica de un ciclo industrial.

5 % y alcanzando en algunas muestras el 16 %. Estas muestras pueden clasificarse como arcillas illítico-caoliníticas con contenido moderado en carbonatos.

La serie JT se caracteriza por una gran variación porcentual en cuanto a la Illita situada entre el 11-43 %. El contenido en Cuarzo es variable, oscilando entre el 19% y el 45 %. Esta serie es la que posee mayor contenido en Calcita y Dolomita alcanzando un 18 % para la Calcita y un 3 % para la Dolomita. Otra característica de esta serie es el predominio de las plagioclasas frente a los feldespatos potásicos.

La serie FM es bastante similar a las series LA y ZC, cuyos resultados han sido discutidos previamente. Sin embargo, destaca la presencia de feldespatos potásicos como integrantes importantes de la fracción arena.

Respecto al análisis de la fracción arcilla, en los agregados orientados tratados térmicamente a 550 °C de muestras de las series JT, FM y CE se aprecia la desaparición de las reflexiones correspondientes a 7,080 Å y a 3,570 Å, hecho que se ha interpretado como destrucción de la estructura de la Caolinita. La permanencia de la reflexión de 14,25 Å, interpretado como Clorita ha puesto de manifiesto la coexistencia de Clorita y Caolinita en muestras de

las series JT, FM y CE. Asimismo, ambas fases se hallan presentes junto con la Illita en las series consideradas. El análisis mineralógico de la fracción arcilla correspondiente a muestras de las series ZC y LA puso de manifiesto la presencia de Illita como componente mayoritario así como indicios de Caolinita. Se trata pues de arcillas Illíticas muy ricas en Cuarzo.

#### *Transformaciones mineralógicas durante el proceso cerámico.*

En cuanto a Illitas-Moscovitas, se observa la persistencia de su estructura hasta al menos los 900 °C en las muestras de las series ZC, CE y JT, permaneciendo hasta los 950 °C en las muestras de las series FM y LA. A partir de la destrucción de la red de la Illita se origina una fase tipo espinela (figura 2) intermedia entre la especie Espinela ( $MgAl_2O_4$ ) y la Hercinita ( $FeAl_2O_4$ ); el proceso de formación ha sido detectada en próbetas cocidas a distintas temperaturas dependiendo de la serie considerada. Las series ZC y LA son las que poseen mayor contenido en Illita-Moscovita, siendo pobres en Cloritas. Las Illitas de las series LA y ZC forman la espinela férrica (Hercinita). La formación de espinela en el resto de las muestras (series CE, JT y FM), ricas en Cloritas, parece que no depende de la destrucción de la estructura de la Illita, sino también la destrucción de la Clorita.

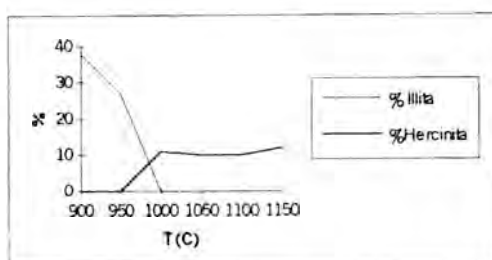


Figura 2.- Descomposición de la estructura de la illita y neoformación de Hercinita

Tabla 2.- Análisis mineralógico semicuantitativo (%). Se expresan los rangos (valor mínimo-valor máximo) de concentración de cada especie mineral para cada serie.

%	Q	Cc	Do	M+I	C	K	Hm	Fdk	Plg
LA	22-39	1-4	1-2	40-60	1-3	1-10	1-10	1-5	1-13
CE	15-22	5-16	-	30-40	1-10	20-23	1-3	2-5	<1
ZC	30-37	1-3	-	41-51	1-5	7-10	2-7	1-4	1-3
FM	16-33	1-2	-	25-48	1-10	15-20	1-7	4-12	<1
JT	19-45	6-18	1-3	11-43	1-10	20-30	1-3	<1	1-5

Leyenda: Q=Cuarzo; Cc=Calcita; Do=Dolomita; M+I=Moscovita-Illita; C= Clorita; K=Caolinita; Hm=Hematites; Fdk= Feldespatos potásico; Plg=Plagioclasa.

Además, en las series ricas en Cloritas en la fracción arcilla (CE, JT y FM) se observa la formación de Enstatita ( $MgSiO_3$ ) entre los 1050 y 1100 °C. La Enstatita se forma a 1000 °C en muestras de la serie FM, rica en Cloritas y pobre en carbonatos, permaneciendo en esta serie hasta los 1150 °C. La Enstatita se forma predominantemente en aquellas muestras que ofrecen mayor contenido en Cloritas.

En muestras de la serie CE y JT hallamos formación de Gehlenita a partir de los 950 °C. Esta fase permanece hasta los 1050 °C, no detectándose su presencia a temperaturas superiores (Figura 3). En muestras pertenecientes a la serie JT, la Gehlenita que inicia su formación a partir de los 950 °C permanece hasta los 1100 °C. En algunas muestras de esta serie coexiste la Gehlenita con la Anortita a 1100 °C, temperatura a la cual la formación de Anortita que comienza a 1050 °C alcanza un máximo.

A temperaturas más elevadas, en probetas cocidas a 1150 °C, se producen otras fases como: Mullita y Corindón, además de fase amorfa. La Mullita es como se sabe, el único compuesto de alúmina y sílice estable a temperaturas elevadas.

a) Fases minerales presentes tras tratamiento térmico a 900 °C.

Si analizamos las probetas cocidas a

900 °C las fases encontradas son: Illita/Moscovita, Cuarzo, Hematites, Feldespatos potásicos y Plagioclasas. A esta temperatura ha quedado afectada las estructuras de las Cloritas y Caolinitas manteniéndose la estructura de la Illita y desapareciendo casi todos los carbonatos. En ningún caso se ha detectado la presencia de minerales de neoformación, observándose un ligero incremento en los porcentajes relativos correspondientes a Hematites y Feldespatos respecto a la composición de la materia prima en crudo.

b) Fases minerales presentes tras tratamiento térmico a 950 °C.

En las probetas cerámicas cocidas a 950°C se ha puesto de manifiesto la destrucción de

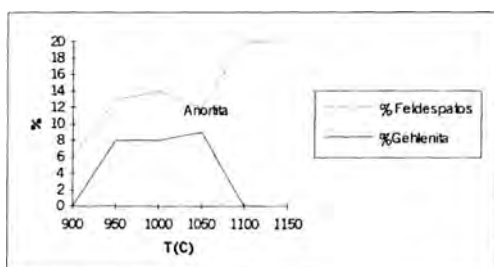


Figura 3.- Evolución de Gehlenita y Anortita en muestras carbonatadas.



la estructura de la Illita en los testigos correspondientes a las series ZC, JT y CE, permaneciendo en las series LA y FM.

La Calcita se halla parcialmente destruida en las muestras de las series ZC, JT y FM, no detectándose su presencia en las series LA y CE, donde los carbonatos han finalizado su reacción química de descomposición para dar núcleos de CaO.

Las pruebas de cocción han permitido reconocer las siguientes fases: Cuarzo, Hematites, Feldespatos potásicos y Plagioclasas en todas las muestras de forma mayoritaria. Además, se ha podido comprobar la presencia de Gehlenita como fase minoritaria en muestras de las series CE y JT.

*c) Fases minerales presentes tras tratamiento térmico a 1000 °C.*

Las fases mayoritarias que se encuentran al someter a las probetas a un proceso de cocción a 1000 °C son Cuarzo, Hematites, Feldespatos potásicos y Plagioclasas.

Muestras correspondientes a las series CE y JT poseen Gehlenita como fase minoritaria de neoformación. Muestras correspondientes a las series ZC y LA coinciden en la presencia de fases tipo Espinela, habiéndose detectado la presencia de Hercinita ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ).

*d) Fases minerales presentes tras tratamiento térmico a 1050 °C.*

Las fases minerales mayoritarias en las series FM, JT, CE y ZC son: Cuarzo, Hematites, Feldespato potásico y Plagioclasas, pudiendo concretar la presencia de Enstatita y Anortita en muestras de la serie CE. En muestras de la serie LA no se detectan reflexiones correspondientes a Enstatita, apareciendo por el contrario la Hercinita como fase mayoritaria junto con Cuarzo, Hematites y Plagioclasas. La Hercinita se ha detectado también en muestras de la serie ZC. Destaca la presencia de Gehlenita en muestras de las series JT y CE, ausente en el

resto de series. Como fases minoritarias hay que citar la presencia de reflexiones correspondientes a Mullita en muestras de las series FM, JT y CE.

*e) Fases minerales presentes tras tratamiento térmico a 1100 °C.*

Las diferencias más significativas entre las series analizadas son la ausencia de Mullita en ZC y la presencia de Gehlenita en muestras de las series JT. Las fases mayoritarias correspondientes a muestras de la serie LA son: Cuarzo, Hematites, Plagioclasas y Hercinita. Las fases principales halladas en probetas cocidas de la serie FM son: Cuarzo, Hematites, Feldespatos, Hercinita y Enstatita. También se observa la presencia de Mullita. Cuando se estudian las fases mayoritarias de muestras correspondientes a la composición JT se observa la existencia de Cuarzo, Hematites, Anortita, Hercinita y Gehlenita. También existe Cristobalita e indicios de Mullita. El Cuarzo como mayoritario, así como Hematites y Anortita son las fases principales que se presentan en los diagramas de difracción correspondientes a muestras de la serie CE. Las muestras de la serie ZC poseen una composición mineralógica formada por Cuarzo, Hematites y Feldespatos.

*f) Fases minerales presentes tras tratamiento térmico a 1150 °C.*

Las probetas de la serie LA poseen como componentes mayoritarios Cuarzo, Hematites, Hercinita y Corindón. También se ha podido confirmar la presencia de Mullita. Las muestras de la serie FM poseen como fases principales Cuarzo, Hematites, Hercinita, Enstatita y Corindón. Además se confirma la presencia de Mullita. La serie JT posee como mayoritarias las siguientes fases: Cuarzo, Hematites, Anortita, y Hercinita. También se ha detectado la presencia de Cristobalita y Mullita. Las probetas de la composición de la serie CE posee como

minerales mayoritarios Cuarzo, Hematites, Anortita y Hercinita. Además se obtiene Cristobalita y Mullita. Las muestras de la serie ZC, a diferencia de las anteriores, poseen una composición mineralógica muy simple. Todas las muestras estudiadas están formadas exclusivamente por Cuarzo, Hematites e indicios de Mullita.

*Análisis textural. Microscopía óptica.*

El análisis microscópico de las preparaciones de las probetas cocidas a 900, 950, 1000, 1050, 1100 y 1150 °C corrobora la presencia de minerales detectados ya por DRX, pero además añade a esta identificación mineralógica unos datos que permiten hacer el seguimiento y reconstruir los efectos que la tecnología de producción aplicada en la fabricación de estas probetas tienen sobre la materia prima utilizada en la fabricación del cuerpo cerámico.

En las preparaciones microscópicas en lámina delgada (figuras 4 y 5) se observan granos de Cuarzo y feldespatos (Ortoclasa y Plagioclasa) e igualmente es común en todas las preparaciones la presencia de Hematites. Asimismo, se observan en las preparaciones zonas rellenas por materiales amorfos vítreos, básicamente constituidos por óxidos y sesquióxidos de hierro de coloraciones rojizas. Llama la atención la presencia de cristales fracturados de Cuarzo típico de las rocas piroclásticas. Estas fracturas pueden ser debidas al proceso de extrusión produciéndose efecto cizalla tras la cocción y enfriamiento brusco.

En probetas cocidas a 900 y 950 °C persisten minerales micáceos de tonalidades verdosas. Pueden observarse cristales grandes (50  $\mu\text{m}$ ) de Moscovita, que pasan a tener tonos pardos al observar con luz paralela y nícoles cruzados.

Es patente en todas las preparaciones la presencia de una textura fluidal (figura 4), en la que los minerales están orientados como en un flujo. También se aprecian

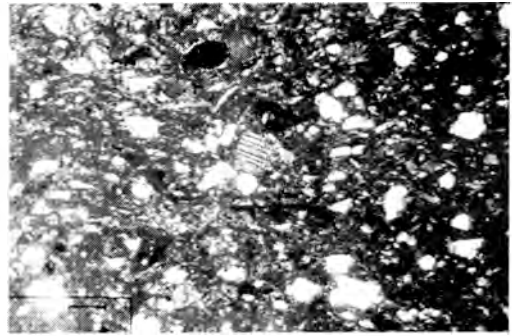


Figura 4.- Lámina delgada de la serie FM cocida a 1050 °C (x100). Nícoles cruzados. Escala 0,1 mm.

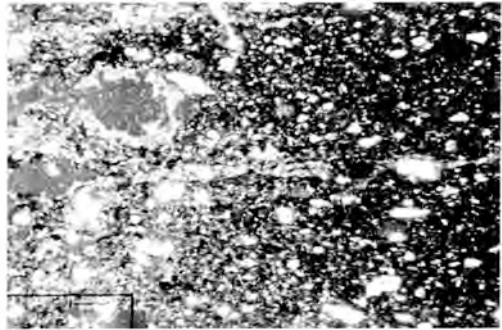


Figura 5.- Lámina delgada serie JT cocida a 1150 °C (x50). Nícoles cruzados. Escala 0,2 mm.

fenocristales incluidos en una pasta parcialmente microcristalina, lo que asemejaría la pieza cerámica a una roca de tipo porfídico. Pueden observarse fenocristales de Cuarzo con típica extinción ondulante, así como opacos (Hematites) y estructuras cristaloblásticas de Cuarzo sobre granos de Ortoclasa. La Hematites se presentan en forma granular bastante homogéneamente, aunque en ocasiones forman agregados que contienen cristales pequeños de Cuarzo. Su textura habitual se caracteriza por poseer porosidad interna.

La mayoría de las láminas presentan una textura que asemeja mucho la de una roca volcánica de naturaleza piroclástica (*pyroclastic flow*). Se observa la existencia

de "rims" de crecimiento microcristalino (posiblemente a expensas de vidrio) en el borde interno de las citadas vesículas. Se trata de formaciones de vidrio trasvasado a partir de una masa microcristalina que actúa como filtro hacia una zona de poro (vesículas) que tiende a rellenarse de vidrio. En ocasiones, sobre esta masa de vidrio se producen crecimientos epitáxicos de microcristales.

### Conclusiones

El estudio de la dinámica mineral ha puesto de manifiesto la influencia de la temperatura y composición en las transformaciones mineralógicas resultantes del tratamiento térmico. En las series con mayor porcentaje de CaO se forma Gehlenita a temperaturas superiores a 950°C, formándose Anortita a partir de los 1050°C. La destrucción de la red de los filosilicatos ha dado lugar a feses tipo espinela, predominando la Hercinita. A temperaturas superiores a 1000 °C aparecen los piroxenos, concretamente la Enstatita. Se ha detectado la formación de Mullita a partir de los 1050 °C en muestras de las series FM, JT y CE y a partir de 1100 °C en el resto de las series.

Los análisis petrográficos muestran una textura fluidal de partículas gruesas con predominio de Cuarzo y Hematites, cementados por una matriz vítrea. La textura de las preparaciones de lámina delgada recuerda la de una roca volcánica de naturaleza piroclástica presentando composición riolítica-riodacítica.

### Referencias

- Bohor, B. (1962): High temperature phase development in illitic clays. XII Nat. Conf. Clays and Clay Minerals, 233-247.
- Chung, F.H. (1974a): Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J. Appl. Cryst.*, **7**, 519-525.
- Chung, F.H. (1974b): Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *J. Appl. Cryst.*, **7**, 526-531.
- De la Fuente, C. (1980): Aspectos de la investigación geológica de arcillas de aplicación en la industria cerámica. Jornadas Científicas sobre Cerámica y Vidrio. EUNIBAR. Soc. Esp. Ceram. Vid. Barcelona.
- De la Fuente, C., Sanfeliu, T., Queralt, J. (1989): Estudio mediante DRX de la dinámica mineral en los procesos cerámico. II Seminario del Grupo Especializado de Cristalografía.
- Galan, E., Martín Vivaldi, J.L., Lopez Aguayo, F. (1975): Mineralogy and genesis of the Wealdian sediments in the Southern Cordillera Ibérica (Spain). *Clays Clay Miner.*, **23**, 323-330.
- González-García, F., Romero-Acosta, V.; García-Ramos, G., González Rodríguez, M. (1990): Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. *Applied Clay Science*, **5**, 361-375.
- Jackson, W.W., Whitting, L.D., Pennington, R.P. (1949): Segregation procedure for mineralogical analysis of soils. *Pro. Soil. Sci. Soc. Amer.*, **14**, 77-81.
- Jordán, M.M.; Sanfeliu, T.; De La Fuente, C.; Ballbe, E., (1993): Ceramic Interest Weald Clays from Castellon. Third Euro-Ceramics 2, 947-952. Faenza Editrice.
- Jordán, M.M.; Boix, A.; De la Fuente, C.; Ballbe, E.; Queralt, I.; Sanfeliu, T. (1994): Mineralogía y propiedades cerámicas de arcillas cretácicas wealdienses de Castellón. *Bol. Soc. Esp. Miner.*, **17**, 135-143.

- Jordán, M.M.; Boix, A.; Sanfeliu, T.; De La Fuente, C. (1995): The mineralogy of cretaceous clays in Castellon and their application in the ceramic industry. *Intern. Ceram.*, **6**, 25- 29. Faenza Editrice.
- Jordán, M.M.; Boix, A.; Sanfeliu, T.; De la Fuente, C.(1999): Firing transformations of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles. *Applied Clay Science*, **14**, 225-234.
- Pena, P. & Aza, S. (1980): Metodología para el estudio de diagramas de equilibrio cuaternarios. Jornadas Científicas de Cerámica y Vidrio. Ed. Eunibar. Soc. Esp. Ceram. Vid. Barcelona.
- Peters, T.J. & Jenny, J.P. (1973): Mineralogical study of the firing characteristics of brick clays. *Beitr. Geol. Schweiz Geotechn.*, **50**, 50-5.
- Plançon, A. & Drits, V.A. (1994): Expert system for structural characterization of phyllosilicates: I. Description of the expert system. *Clay Miner*, **29**, 33-38.
- Pollifrone G.G. & Ravaglioli, A. (1973): Le argille: Compendio genetico, mineralogico e chimico fisico. *Ceram. Inform.* **7** (20), 565-581.
- Real, C. (1977): Análisis por difracción de rayos X de fases de alta temperatura resultantes de materias primas de interés industrial. Tesis de Grado. Fac. de Ciencias. Universidad de Sevilla.
- Sanfeliu, T., De la Fuente, C., Martínez, S., Queralt, J. (1987): Materias primas y recursos naturales de Castellón I. Yacimientos de arcillas de interés cerámico. Veliuny Ricerche Montanar Editore. pp. 49. Castellón.
- Sanfeliu, T.; De La Fuente, C.; Jovani-Sales, M.; Alonso-Pascual, J.J. (1991): Aplicación de técnicas petrográficas en la caracterización de fabricados cerámicos. Anals do XXXV Congresso Brasileiro do Cerâmica e III Iberoamericano de Cerámica, Vidrio e Refractario. Sao Paulo (Brazil).

Recibido: Noviembre 1999

Aceptado: Junio 2000





## Structure of the domes of pavilions in the Patio de los Leones, the Alhambra: a distorted octacapped truncated octahedron

### Estructura de las cúpulas de los pabellones del Patio de los Leones, La Alhambra: una versión deformada del octaedro truncado coronado

Emil MAKOVICKY (1) and Purificación FENOLL HACH-ALÍ (2)

(1) Department of Mineralogy, Geological Institute, University of Copenhagen

(2) Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada

**Abstract:** The 'artesonado' domes in the square pavilions of the Patio de los Leones were constructed by folding together a triangular  $\overline{p6mm}$  pattern studded with twelve-fold rosettes. Folding is obtained by  $30^\circ$  overlaps on each rosette, producing 11-fold rosettes and a 3D pattern composed of equilateral and isosceles triangles and squares. This pattern is similar to the octacapped truncated octahedron in which only isosceles triangles are present.

**Key words:** Patio de los Leones, artesonado domes, folded  $\overline{p6mm}$  pattern, octacapped truncated octahedron.

**Resumen:** Las cúpulas de artesonado de los pabellones del Patio de los Leones se construyeron mediante el plegamiento de un diseño triangular  $\overline{p6mm}$  tachonado con rosetas de simetría dodecagonal. El plegamiento se obtiene mediante superposiciones de  $30^\circ$  en cada roseta, produciéndose rosetas del orden once y un diseño 3-dimensional, compuesto por triángulos isósceles y equiláteros y cuadrados. El resultado es similar al octaedro truncado por un cubo, con cada cara coronada de seis triángulos isósceles.

**Palabras clave:** Patio de los Leones, cúpulas de artesonado, diseño  $\overline{p6mm}$  plegado, octaedro truncado.

## Introduction

El Patio de los Leones in the Alhambra, built by Muhammad V after his reinstatement in 1354, contains several important applications of symmetry to ornamental art (Makovicky 1986, Makovicky & Fenoll 1996, Makovický et al. 1998). The present study concerns two elegant square-shaped pavilions, situated in the middle of the short sides of the Patio de los Leones. The roofs of these light structures, placed on slender

columns and sculpted arches, have been subjected repeatedly to the whims of the restorers but their wooden hemispherical domes, a subject of the present contribution, are originals.

## Anatomy of the dome

The 'artesonado' domes covered by interlaced ornament rest on low frieze drums and pendentives covered by stalactites. Their

geometry, recently investigated by Schneider (1999), is an ingenious combination of a square at the dome crest, four lateral half-squares, 20 equilateral triangles and four lateral isosceles triangles (Fig. 1).

All large, eye-attracting rosettes are 11-fold, a rare case in the Islamic art (Schneider 1999). Neither Bourgoïn (1973) nor Abas and Salman (1995) reproduce patterns with 11-fold rosettes/stars. Six Anatolian, Syrian and Azerbaijani examples are quoted by Schneider (1999) without giving details on the patterns themselves. Pavón Maldonado

(1989) makes no mention of them.

Prieto Vives (1977) mentions the 11-fold stars in the Patio de los Leones and he describes the 'artesonado' domes briefly from the point of view of spherical trigonometry, without going into ornamental details. Both Prieto Vives and Schneider stress that the pattern has a number of approximations which become substantial around its perimeter and it reaches beyond the equator of the spherical dome (Fig. 2).

### Planar affinities and derivation

Close inspection of the pattern reveals that the groups of equilateral triangles which compose most of it are copies, onto a sphere, of portions of a triangular planar pattern. In

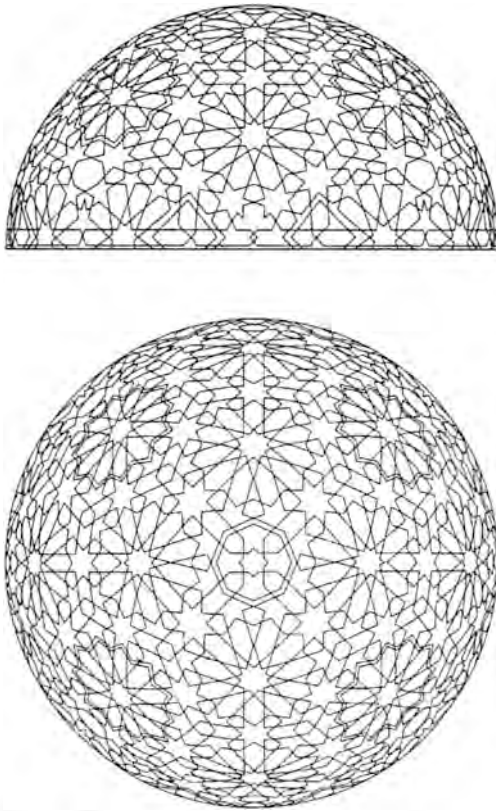


Fig. 1. The 'artesonado' dome of the Patio de Leones pavilions in the side and top view. Redrawn from Schneider (1999).

Fig.1. Proyección lateral y vertical de la cúpula de artesonado de los pabellones del Patio de los Leones. Redibujado de Schneider (1999)

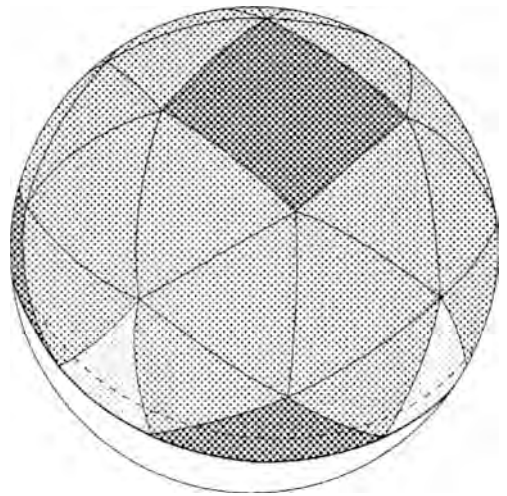


Fig. 2. Principal elements of the 'artesonado' dome: (half) square fields (dark), equilateral triangles (grey) and isosceles triangles (light). Dashed line: sphere equator. Based on the interpretation of Prieto Vives (1977).

Fig.2. Elementos principales de la cúpula de artesonado: sectores (medio) cuadrados (en oscuro), triángulos equiláteros (gris) e isósceles (en claro). Línea rayada: ecuador de la esfera. Tomado de la interpretación de Prieto Vives (1977).

the triangle vertices,  $6^1$  operators are recognizable, triangle centres contain 3-fold rotation axes and the eight-fold stars positioned half-way on triangle edges contain 2-fold axes. If the pattern interlacing is ignored, both types of mirror planes expected in the plane group  $\overline{6mm}$  are present on a triangle-patch level as well.

The deduced parent planar  $\overline{6mm}$  pattern (Fig. 3) contains 12-fold rosettes. The observed spherical pattern was obtained by folding of the original pattern in order to achieve an overlap by  $30^\circ$  in each rosette centre. Each 12-fold rosette was reduced to a conical 11-fold rosette, maintaining  $30^\circ$  between two adjacent rays when measured

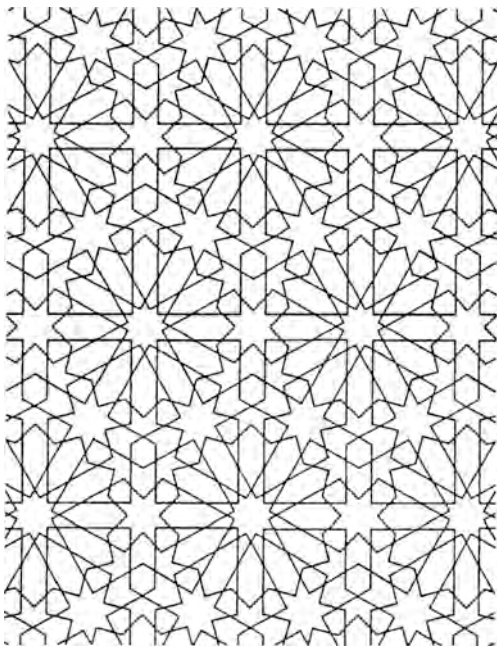


Fig. 3. The parent plane pattern for the 'artesonado' dome in the Patio de los Leones. 12-fold stars take place of 11-fold stars in the dome. Plane group  $\overline{6mm}$ .

Fig. 3. El diseño plano base para la cúpula del artesonado en el Patio de los Leones. Rosetas del orden 12 juegan el mismo papel que las del orden 11 en la cúpula. Grupo plano de simetría  $\overline{6mm}$ .

in the folded plane. The incomplete polyhedron obtained in this way (Fig. 4) has then been projected onto the hemispherical dome; rays of the projected rosettes will ideally comprise an angle of  $32.73^\circ$  on the sphere (Fig. 2).

Overlap by  $30^\circ$  in each rosette will lead to a half-overlap of the first and sixth equilateral triangle around the rosette. This overlap has been faithfully copied by the pattern in the crest portion of the dome (Fig. 1) and results in the formation of a square, centred on its zenith. Below the zig-zag strip of triangles, four squares of this kind are created around the dome perimeter, alternating with isosceles triangles, also produced by the  $30^\circ$  overlap (Fig. 1). Projected onto the sphere, the squares have an angle of  $98.18^\circ$  and the isosceles triangles of  $32.73^\circ$  at the vertex. Exceeding the upper hemisphere (Prieto Vives 1977), this pattern cannot be reflected onto the other hemisphere (Fig. 2). These pattern portions

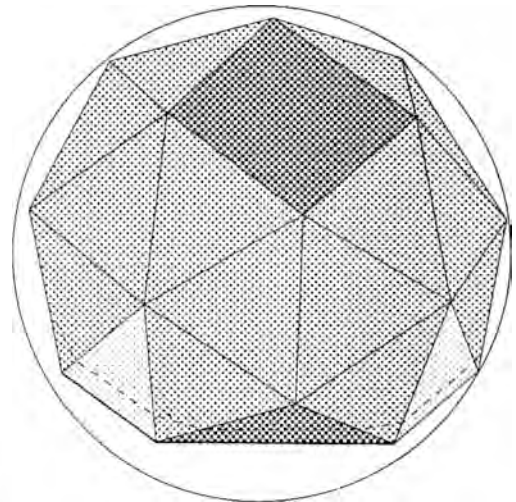


Fig. 4 A polyhedral model of the 'artesonado' dome derived from the spherical representation in Fig. 2; the same colour code applies.

Fig. 4. Un modelo poliédrico de la cúpula del artesonado, derivado de la presentación esférica en Fig. 2., con el mismo esquema de coloración.

have been heavily modified against the above described simple scheme (Schneider 1999). The interpretation of the near-perimeter and of the excess portions differs between Prieto Vives (1977) and Schneider (priv. comm.), perhaps awaiting exact measurements of the shape of the dome close to its base. A hexagonal pattern close to the inferred parent planar pattern was copied by Prieto Vives (1977) from the bronze doors of the Cherratin Mosque at Fez.

### Polyhedral affinities

Distribution of 11-fold rosettes, which form vertices of the folded cut-out of a planar pattern, suggests an alternative way of derivation for the domes in the Patio de los Leones. A rather close analogy to the observed pattern is obtained when the hexagon-shaped octahedral faces of a truncated Archimedean octahedron ( $4.6^2$ ; a cube is the truncating form) are capped by 6 triangular faces, constructing an octacapped truncated octahedron (O'Keefe & Hyde 1996) shown in Fig. 5. It has 32 vertices ( $8 \times 3^6$  and  $24 \times 3^4$ ). The entire polyhedron has 6 square and 48 triangular faces; the latter are all isosceles and equal.

When attempting to reproduce the same topology with equilateral triangles, all the Alhambra- type distortions are produced, especially the reduction of the lateral triangles which ideally obtain an isosceles shape with a halved apical angle. The original  $4/m\bar{3}2/m$  symmetry of the octacapped truncated octahedron (without pattern interlacing) is reduced to  $4mm$ , the missing hemisphere not being equivalent to the extant one (Fig. 4).

### Conclusions

The present study shows that the ingenious interlaced pattern in the domes of

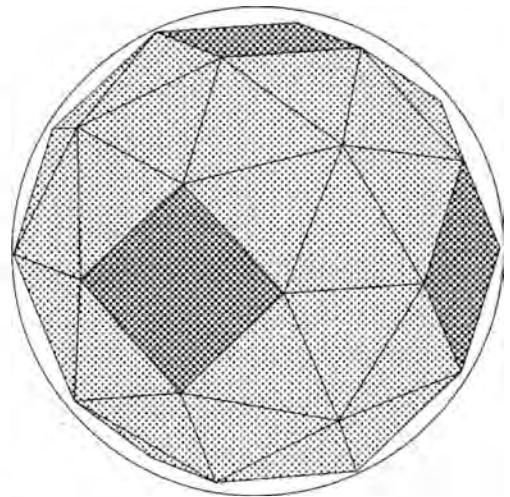


Fig. 5. The octacapped truncated octahedron, an ideal analogue to the 'artesonado' ceiling in the pavilions of the Patio de los Leones. Redrawn from O'Keefe and Hyde (1996).

Fig.5. El octaedro truncado por un cubo, con cada cara coronada de seis triángulos isósceles - un análogo ideal del techo del artesonado de los pabellones del Patio de los Leones. Redibujado de O'Keefe y Hyde (1996).

pavilions in the Patio de los Leones was obtained by folding an appropriate patch from a planar hexagonal pattern in such a way as to reduce the 12-fold rosettes positioned on six-fold rotation axes to 11-fold rosettes (an overlap of  $30^\circ$  on the folded surface). This is equivalent to enveloping one half of an octacapped truncated octahedron, distorted by means of replacing the isosceles triangles by equilateral ones, by the said hexagonal pattern. This process is analogous to the enveloping of polyhedra by periodic planar patterns, developed by Pawley (1962). In both approaches, the resulting polyhedron has been projected onto the circumscribed hemisphere of the actual dome and the perimetral portions were adjusted to fit the dome basis.

### Acknowledgements

Friendly discussion with Dr.h.c. G. Schneider (Karlsruhe) helped us to appreciate the minute complexities of the dome design. Professional help of Mrs Camilla Sarantaris, Mrs Britta Munch and Dr. José A.R. Orellana is gratefully acknowledged. Emil Makovicky's studies in Granada were supported by Ministerio de Educación y Ciencia. We acknowledge the kind assistance of the Patronato de la Alhambra and the support of Grupo de Investigación de la Junta de Andalucía RNM 0131 (GIMPY). Publication of this series is generously supported by C.L. Davids Fond og Samling (Copenhagen).

### References

- Abas, S.J. and Salman, A.S. (1995): Symmetries of Islamic Geometrical Patterns. World Scientific, Singapore.
- Bourgoin, J. (1973): Arabic Geometrical Pattern and Design. Dover Publications, Inc. New York.
- O'Keeffe, M. and Hyde, B.G. (1996): Crystal Structures I. Patterns and symmetry. Mineralog. Soc. America Monographs.
- Makovicky, E. (1986): Symmetry of art: Coloured and generalized symmetries. Computers and Mathematics with Applications, 12B, 949-980.
- Makovicky, E. & Fenoll Hach-Alí, P. (1996): Mirador de Lindaraja: Islamic ornamental patterns based on quasi-periodic octagonal lattices in Alhambra, Granada, and Alcazar, Sevilla, Spain. Bol.Soc.Española de Mineralogía, **19**, 1-26.
- Makovicky, E., Rull Pérez, F. & Fenoll Hach-Alí, P. (1998): Decagonal patterns in the Islamic ornamental art of Spain and Morocco. Bol.Soc.Española de Mineralogía, **21**, 107- 127.
- Pavón Maldonado, B. (1989): El Arte Hispano-Musulmán en su Decoración Geométrica. Inst. de Cooperación con el Mundo Árabe, Madrid.
- Pawley, G.S. (1962): Plane groups on polyhedra. Acta Crystallogr. **15**, 49-53.
- Prieto Vives, A. (1977): El Arte de la Lacería. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid.
- Schneider, G. (1999): Zu Zwei geometrischen Kuppelornamenten der Alhambra in Granada. Madrider Mitteilungen, Deutsch. Archäolog. Inst. Madrid, **40**, 337-354 + Table 62 and 63.

Recibido: Noviembre 1999

Aceptado: Abril 2000





## Estudio microtermométrico de inclusiones fluidas en fluorita de las mineralizaciones de F-Pb de Sierra de Baza: un ejemplo de fluidos hipersalinos de depósitos estratoligados en rocas carbonatadas.

Salvador MORALES RUANO y Emma LUENGO LÓPEZ

Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada. Avenida Fuentenueva, s/n. Granada 18002 España

E-mail: smorales@ugr.es

**Abstract:** Fluid inclusions of fluorite from different mineralised levels of the stratabound F-Pb deposits of Sierra de Baza (Alpujarride Complex, Betic Cordillera) shown multicationic polysaline H<sub>2</sub>S-bearing aqueous fluids and variable homogenization temperatures. The systematic decrease of homogenization temperature and salinity observed for different types of fluid inclusions suggest a mixing of aqueous fluids with dilution as genetic mechanism. We propose a model that comprises an evaporated marine brine (beyond the saturation point for some salts), seeped in trough the sedimentary basin and finally mixing with dilute and low temperature aqueous fluids.

**Key Words:** Fluorite, fluid inclusions, high salinity aqueous fluids, stratabound deposit, Sierra de Baza, Betic Cordillera

**Resumen:** En este trabajo se ha abordado la caracterización microtermométrica de las inclusiones fluidas contenidas en la fluorita de los diferentes niveles mineralizados del yacimiento de F-Pb estratoligado de Sierra de Baza (Complejo Alpujárride, Cordilleras Béticas), lo cual ha permitido poner de manifiesto la presencia de fluidos acuosos polisalinos multicatiónicos ricos en H<sub>2</sub>S con temperaturas de homogeneización variables. El sistemático descenso de temperatura de homogeneización y salinidad observado en los diferentes tipos de inclusiones fluidas estudiadas en este trabajo requiere un mecanismo genético basado en modelos de mezcla de fluidos con dilución. El modelo que aquí se propone parte de la existencia de una salmuera marina que se evapora (pasando incluso el punto de precipitación de algunas sales), posteriormente se infiltra en la cuenca sedimentaria y finalmente puede mezclarse con fluidos acuosos diluidos de baja temperatura.

**Palabras Claves:** Fluorita, inclusiones fluidas, fluidos acuosos hipersalinos, depósito estratoligado, Sierra de Baza, Cordilleras Béticas.

### Introducción y Contexto Geológico

El depósito de Sierra de Baza es uno de los numerosos yacimientos de F-Pb-Zn-(Ba) de tipo estratoligado que encajan en rocas carbonatadas Triásicas del Complejo

Alpujárride de las Cordilleras Béticas, y que han sido explotados de forma intermitente desde final del siglo pasado. En este depósito se han realizado varios estudios sobre diferentes aspectos de la mineralogía y de los materiales encajantes (Fontboté, 1981;

Martín et al., 1984 y 1987; Torres Ruiz et al., 1985; Fenoll Hach-Alí, 1987). Sin embargo, no se dispone de información sobre las características microtermométricas de los fluidos mineralizadores, a pesar de que ello podría haber sido de gran utilidad para conocer los mecanismos genéticos que pudieron intervenir durante la génesis de este depósito. Por ello, este trabajo se ha centrado en la caracterización microtermométrica de las inclusiones fluidas contenidas en la fluorita de los diferentes niveles mineralizados de Sierra de Baza, lo cual ha permitido poner de manifiesto la presencia de fluidos acuosos hipersalinos de una temperatura relativamente alta, así como la importancia que pueden tener los procesos de evaporación y mezcla de fluidos en la génesis y evolución de los fluidos mineralizadores.

De acuerdo con los autores anteriormente citados, la mineralogía del depósito de Sierra de Baza es relativamente simple. El mineral más abundante es la fluorita, que frecuentemente lleva asociada cantidades importantes de galena y de otros sulfuros (pirita, esfalerita y calcopirita), aunque estos últimos sólo se encuentran como fases minoritarias. Las mineralizaciones aparecen con texturas bandeadas (dominantes) y en menor medida como fluorita masiva (en filones, brechas o rellenos de cavidades cársticas). Las masas mineralizadas aparecen mayoritariamente como afloramientos estratoligados y, en menor medida, como filonianos dentro de los materiales carbonatados de edad Ladiniense del Complejo Alpujárride (Delgado, 1978). De acuerdo con el contexto geológico descrito por los autores anteriormente citados, las mineralizaciones se sitúan en un dominio de plataforma epicontinental de aguas muy someras, encajando en facies carbonatadas de medios costeros restringidos (tales como lagunas costeras y subambientes relacionados de islas barrera y llanuras de mareas). Estas facies se relacionan con periodos

sedimentarios cíclicos de carácter transgresivo-regresivo, de manera que se han identificado hasta cuatro subciclos sedimentarios transgresivos-regresivos, a los cuales se asocian las mineralizaciones aquí estudiadas, y que denominaremos en este trabajo, de techo a muro, como *niveles I a IV*.

## Inclusiones Fluidas

### *Metodología*

El estudio microtermométrico se ha realizado utilizando un equipo microtermétrico LINKAM™ (compuesto por platina calentadora/refrigeradora THMSG 600, controladora de temperatura TMS93, sistema de enfriamiento LNP2 y sistema de imágenes -magnetoscopio y videoimpresora- para registro de cambios de fase) y un equipo CHAIXMECA™ (compuesto por platina calentadora/refrigeradora y controladora de temperatura). Ambas platinas están montadas sobre microscopios equipados con un objetivo 80X de Olympus™, que facilita la observación de los cambios de fase en inclusiones de pequeño tamaño. Para constatar la fiabilidad de las determinaciones, ambos equipos han sido previamente calibrados en el intervalo comprendido entre -56.6 y +400°C, utilizando tanto patrones sintéticos de la casa Merck™ como muestras naturales. Los datos obtenidos son reproducibles en  $\pm 0.5^\circ\text{C}$  en los ciclos de enfriamiento y  $\pm 5^\circ\text{C}$  en los ciclos de calentamiento.

Para asegurar la estanqueidad de las cavidades y la representatividad de las determinaciones, todas las muestras estudiadas han sido sometidas a sucesivos ciclos de enfriamiento rápido (velocidad de enfriamiento:  $100^\circ\text{C}/\text{minuto}$ ) hasta  $-180^\circ\text{C}$ , seguido de un lento calentamiento (velocidad de calentamiento:  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ , que se disminuyó hasta al menos  $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$  en las proximidades de las transiciones de fase) hasta alcanzar la correspondiente temperatura de homogeneización de cada inclusión.

Las salinidades han sido calculadas a partir de la temperatura de fusión del último cristal de hielo en el caso de las inclusiones bifásicas (Potter et al., 1978) y de la temperatura de disolución del último cristal de halita en el caso de las inclusiones trifásicas (Sternner et al., 1988). No obstante, las salinidades calculadas han de ser consideradas en todos los casos como salinidades aproximadas (y no como salinidades reales), puesto que se trata de fluidos multicatiónicos.

#### *Petrografía de las Inclusiones Fluidas*

Para el estudio de las inclusiones fluidas se han tomado muestras procedentes de los cuatro niveles mineralizados anteriormente citados, pero debido al carácter más opaco de las muestras del nivel IV, en este nivel no se ha podido realizar ninguna caracterización de las inclusiones.

Las inclusiones fluidas estudiadas aparecen tanto en la fluorita bandeada como en la fluorita masiva y son siempre bastante abundantes. En función del número de fases presentes a temperatura ambiente, se han identificado inclusiones monofásicas (muy poco abundantes), bifásicas y trifásicas. Estos tipos de inclusiones pueden aparecer a su vez asociadas en poblaciones de inclusiones fluidas primarias o secundarias (Fig. 1a y b respectivamente).

#### *Inclusiones fluidas primarias:*

Estas aparecen según los siguientes tipos:

(A) Inclusiones monofásicas. Son de tamaño inferior a 5 micras y suelen aparecer asociadas a las inclusiones fluidas bifásicas primarias.

(B) Inclusiones bifásicas (V+L), constituidas por una fase vapor más una fase líquida, con proporciones típicas de V=5-10% y L=90-95%. Suelen ser de tamaños inferiores a 20 micras.

(C) Inclusiones trifásicas (V+L+S1(±S2)), en general de mayor tamaño que las bifásicas

(en torno a 30 micras) y constituidas por una fase vapor, una fase líquida y un (ocasionalmente, varios) sólido "hijo". Las proporciones típicas son V=5-10%, L=80-90% y S1(±S2)=1-10%. Los sólidos son de tonalidades claras y, aunque a temperatura ambiente presenten mayoritariamente morfologías de cubos, subredondeadas o rectangulares (Fig. 2a y b), durante los ciclos de enfriamiento/calentamiento es frecuente que se fragmenten o se vuelvan a unir indistintamente. Por su aspecto y su comportamiento microtermométrico, se deduce que estos sólidos son de naturaleza salina, probablemente halita y/o silvita (morfología cúbica) y, en menor medida, carnalita u otro tipo de haluro o de sulfato (morfología prismática).

Las inclusiones fluidas primarias aparecen como inclusiones aisladas que se distribuyen aleatoriamente en el interior de la fluorita. Dentro de un mismo cristal, es frecuente observar tanto agrupaciones de inclusiones fluidas bifásicas y trifásicas, como la presencia de ambos tipos asociados a inclusiones fluidas secundarias. En unos pocos cristales se ha podido constatar como las inclusiones primarias aparecen paralelas a bordes de grano o incluso orientadas según la zonación de algunos cristales. Algunas inclusiones primarias aparecen agrupadas en zonas del cristal congruentes con el crecimiento de la fluorita. Una circunstancia reseñable es la presencia de algunos cristales de fluorita, con una distribución zonada de las inclusiones (Fig. 3a), trifásicas primarias en el centro (Fig. 3b), con forma irregular y distribuidas aleatoriamente, y bifásicas primarias hacia los bordes del cristal (Fig 3c), con forma rectangular u ovalada y alineadas según las caras del cristal. Asociadas a estas últimas aparecen algunas inclusiones monofásicas. Esta disposición de las inclusiones indicaría una secuencia de formación en la que las inclusiones trifásicas se formaron antes que las inclusiones bifásicas y monofásicas.

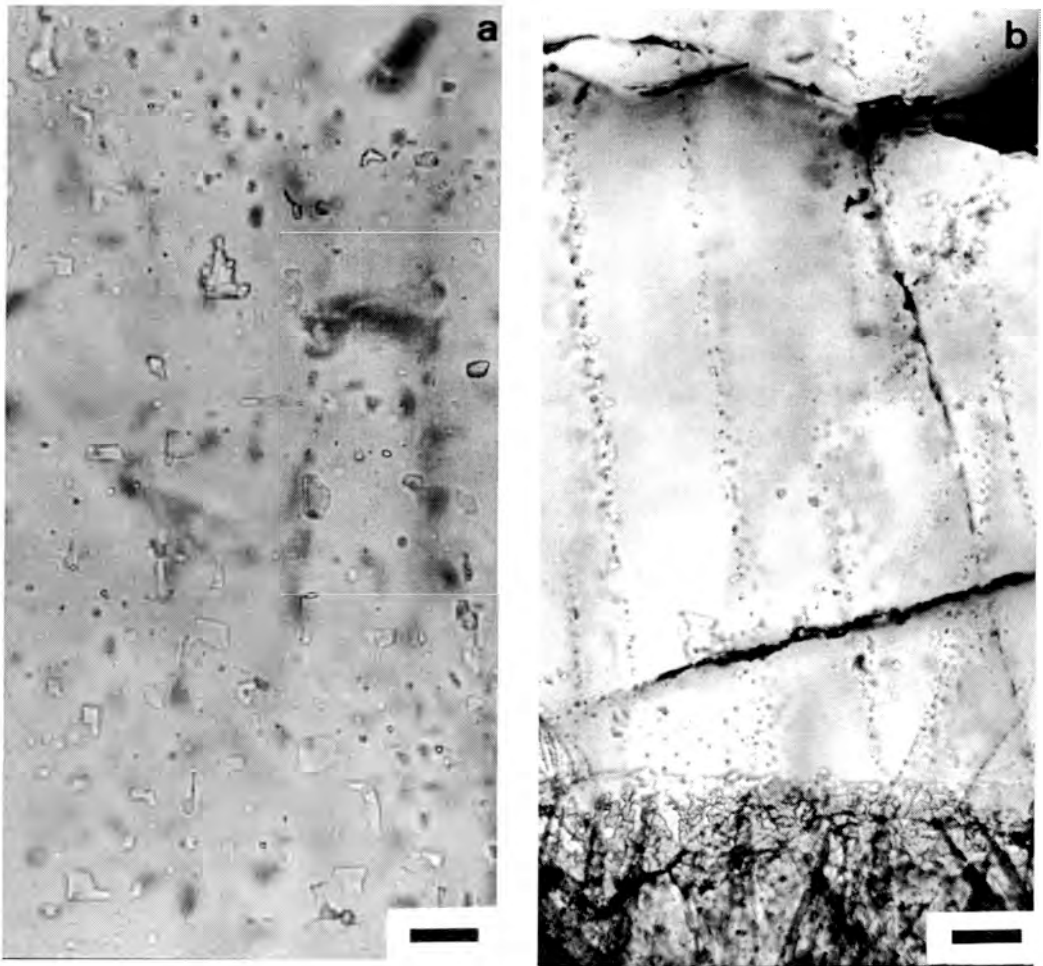


Figura 1. (a) Distribución de las inclusiones fluidas primarias, siguiendo una disposición reticular correspondiente al crecimiento del cristal de fluorita (barra de escala = 16  $\mu$  . (b) Alineaciones de inclusiones fluidas secundarias, según hileras de varios milímetros de longitud (barra de escala = 40  $\mu$  .

#### *Inclusiones fluidas secundarias:*

Además de las inclusiones fluidas primarias anteriormente descritas, en todas las muestras aparecen hileras de inclusiones fluidas secundarias, que frecuentemente atraviesan más de un cristal de fluorita. Estas pueden ser monofásicas, bifásicas o trifásicas y, en general, son de tamaño ligeramente inferior al de las inclusiones fluidas primarias.

Las inclusiones secundarias presentan un grado de relleno semejante al de las inclusiones primarias, tanto para las bifásicas (V=5-10% y L=90-95%) como para las trifásicas (V=5-10% L=85-90% y S=5%). Dentro de una misma alineación de inclusiones secundarias siempre aparecen asociadas las inclusiones fluidas bifásicas y trifásicas, aunque es frecuente que predomine una de ellas.

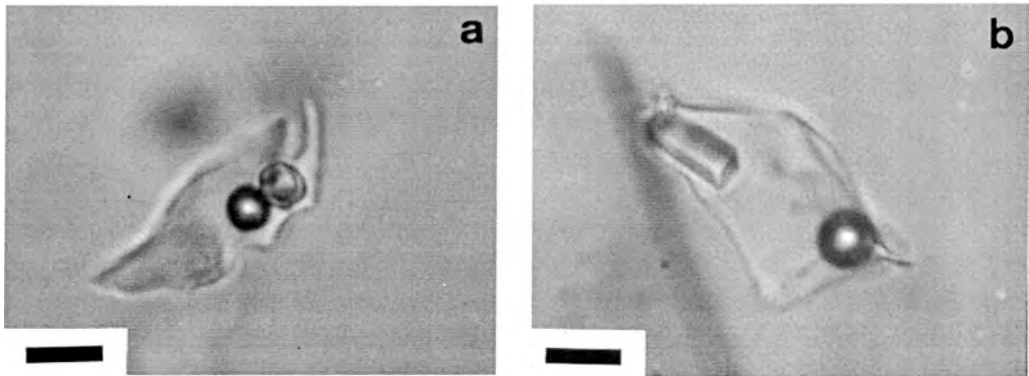


Figura 2. (a) Inclusión fluida trifásica, compuesta por una burbuja de gas, fase líquida y una fase sólida cúbica (halita). (b) Otro ejemplo de inclusión trifásica en el que se observa la morfología elongada de la fase sólida. (Barras de escala = 8  $\mu$ )

#### Caracterización Microtermométrica

El estudio microtermométrico se ha realizado en un total de 256 inclusiones fluidas (84 del nivel I, 98 del nivel II y 74 del nivel III).

Todas las inclusiones fluidas han sido sometidas a un rápido enfriamiento hasta temperaturas de  $-180^{\circ}\text{C}$ , observándose que tanto la fase líquida como algunos componentes de la fase vapor aparecen solidificados a dicha temperatura. Durante el ciclo de calentamiento, se han observado diferentes transiciones de fase (Tabla 1), según se describe a continuación. En primer lugar, los sólidos formados a partir del gas funden bruscamente en un intervalo de temperatura casi puntual (*fusión de sólidos en la fase vapor*). A continuación, los sólidos formados a partir de la fase líquida se fracturan y empieza a aparecer una fase líquida entre los sólidos (*fusión eutéctica*). Posteriormente, la proporción de fase líquida va aumentando, a la vez que va disminuyendo la cantidad de sólido presente en la cavidad. La desaparición de los sólidos se produce en dos episodios: el primero es algo más difícil de observar y se caracteriza por una desaparición rápida de los cristales con mayor brillo y relieve (*fusión de hidrohalita*), mientras que el segundo episodio se caracteriza por la desaparición progresiva de los cristales que aún permanecen sin fundir (*fusión del último cristal de hielo*). Con posterioridad a la fusión de sólidos formados a partir de la fase líquida, en algunas ocasiones se pueden observar otras dos transiciones de fase antes de alcanzar la temperatura ambiente: la fusión de un pequeño sólido formado en la interfase entre el gas y el líquido (*fusión de hidratos*), observándose a veces un movimiento brusco de la burbuja de gas (*otro tipo de hidrato?*). Por último, al calentar las inclusiones por encima de la temperatura ambiente, se produce la *homogeneización de la cavidad*. Esta última, en el caso de las inclusiones bifásicas se produce siempre por desaparición de la fase vapor mientras que en las inclusiones trifásicas se manifiesta indistintamente mediante la desaparición de la burbuja de gas o mediante la fusión del sólido, aunque en la mayoría de los casos sucede esto último.

En lo referente a la *fusión de sólidos en la fase vapor*, no se observa (Fig. 4) apenas diferencia en los valores obtenidos de las inclusiones bifásicas (entre  $-94$  y  $-80^{\circ}\text{C}$ , con un máximo de frecuencia entre  $-89$  y  $-84^{\circ}\text{C}$ ) y los obtenidos de las inclusiones trifásicas (entre -



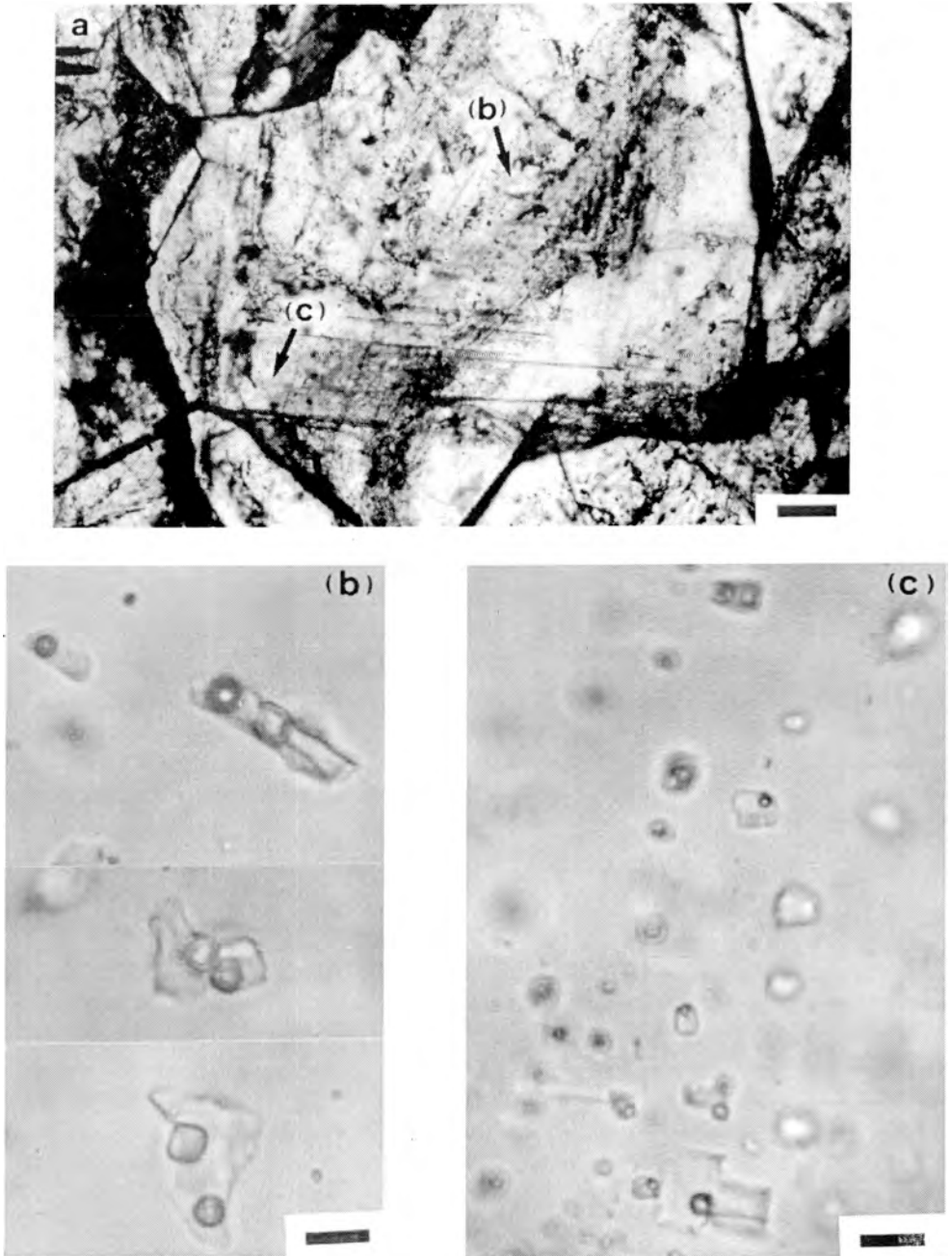


Figura 3. (a) Cristal de fluorita mostrando la distribución zonada de las inclusiones según las bandas de crecimiento del cristal (barra de escala = 80  $\mu$ ). (b) Detalle (composición de tres planos de enfoque distintos) de la parte central del cristal en donde se localizan las inclusiones trifásicas (barra de escala = 8  $\mu$ ). (c) Detalle de las inclusiones bifásicas que se localizan preferentemente en las zonas marginales del cristal (barra de escala = 8  $\mu$ .)



Tabla 1. Resultados del estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas atrapadas en fluorita de Sierra de Baza.

	Tipo	Tm H <sub>2</sub> S	Te	Tm ice	Tm Hid	Tdb	Tds	Th	Sal
Nivel 1 n=84	BP	-87 a -80 -84	-88 a -70 -85 a -80	-32 a -17 -28 a -24	-5 a 24			89 a 164 110 a 144	20,4 a 30,5 25,4 a 27,9
	BS	-92 a -82 -89	-86 a -72 -84 a -74	-29 a -20 -29 a -24	-5 a 17			94 a 149 109 a 149	22,7 a 28,5 25,4 a 28,5
	TP	-100 a -83 -88 a -84	-88 a -78 -87 a -82	-30 a -23 -30 a -27	8 a 24 16 a 18	79 a 165 140 a 157	146 a 198 165 a 185	146 a 198 165 a 175	29,5 a 31,8 30,3 a 30,7
	TS	-88 a -84	-88 a -81	-31 a -27 -28	4 a 20 16 a 18	100 a 171 150 a 165	100 a 196 160 a 196	144 a 196 158 a 196	28,0 a 31,7 30,1 a 31,7
Nivel 2 n=98	BP	-89 a -84	-88 a -79 -85 a -80	-30 a -3 -23 a -4	-4 a 18 14 a 18			73 a 196 90 a 162	4,9 a 29,2 6,4 a 24,7
	BS	-87	-86 a -80 -86 a -84	-23 a -4				87 a 155	6,4 a 24,7
	TP	-92 a -82 -89 a -83	-89 a -78 -86 a -80	-30 a -7 -30 a -26	4 a 23 14 a 18	58 a 172 87 a 146	50 a 260 152 a 176	96 a 260 139 a 176	28,4 a 35,3 29,7 a 30,7
	TS	-92 a -87	-86 a -80	-29 a -5	10 a 27	85 a 200	153 a 177	85 a 177	29,8 a 30,8
Nivel 3 n=74	BP	-94 a -86	-85 a -60	-29 a -17 -27 a -24	11 a 15 14			102 a 143 113 a 143	20,4 a 28,5 25,4 a 27,3
	BS	-94 a -85 -89 a -85	-88 a -70 -88 a -82	-30 a -25 -29 a -27	4 a 20 10 a 15			111 a 166 140 a 150	26,0 a 29,2 27,3 a 28,5
	TP	-88 a -81 -86 a -83	-84 a -61 -84 a -80	-29 a -26 -28 a -27	9 a 32 10 a 17	137 a 155 143 a 152	100 a 220 160 a 173	137 a 220 160 a 173	29,8 a 32,9 30,1 a 30,6
	TS	-88 a -84 -88 a -85	-87 a -73 -84 a -82	-29 a -26 -29 a -27	9 a 16 13 a 15	103 a 164 119 a 134	139 a 172	126 a 172 150 a 170	29,2 a 30,6

Tm H<sub>2</sub>S: temperatura de fusión del H<sub>2</sub>S; Te: temperatura eutéctica; Tmice: temperatura de fusión del último cristal de hielo; Tm Hid.: temperatura de fusión de hidratos; Tdb: temperatura desaparición de la burbuja de gas; Tds: temperatura desaparición del último sólido; Th: temperatura de homogenización total; Sal: salinidad; BP: inclusiones bifásicas primarias; BS: inclusiones bifásicas secundarias; TP: inclusiones trifásicas primarias; TS: inclusiones trifásicas secundarias.

En cada tipo, la fila superior indica los valores mínimos y máximos para cada transición de fase, mientras que en la segunda fila se recoge el intervalo de valores más frecuentes (en aquellos casos en los que los histogramas de frecuencias presentan máximos definidos). Las temperaturas están expresadas en °C y la salinidad en % en peso equivalente de NaCl.

100 y -81°C, con un máximo de frecuencia entre -89 y -83°C). Tampoco se han observado diferencias significativas entre las inclusiones fluidas primarias y secundarias, ni entre inclusiones fluidas de muestras procedentes de los distintos niveles mineralizados.

En cuanto a la *fusión eutéctica* del sistema, se observa que tiene lugar en un intervalo de valores similar para las inclusiones fluidas bifásicas (entre -88 y -60°C) y trifásicas (entre -89 y -61°C). Los intervalos

de máxima frecuencia de valores se sitúan en rangos parecidos para los tres niveles estudiados (entre -88 y -74°C aproximadamente), observándose además en el nivel III un ligero aumento de la frecuencia de valores entre -65 y -60°C.

Los valores obtenidos de la *fusión de la hidrohalita* se sitúan en un intervalo de temperaturas muy amplio (entre -75 y -44°C). Estos valores no se han considerado representativos, ya que en la mayoría de los ca-

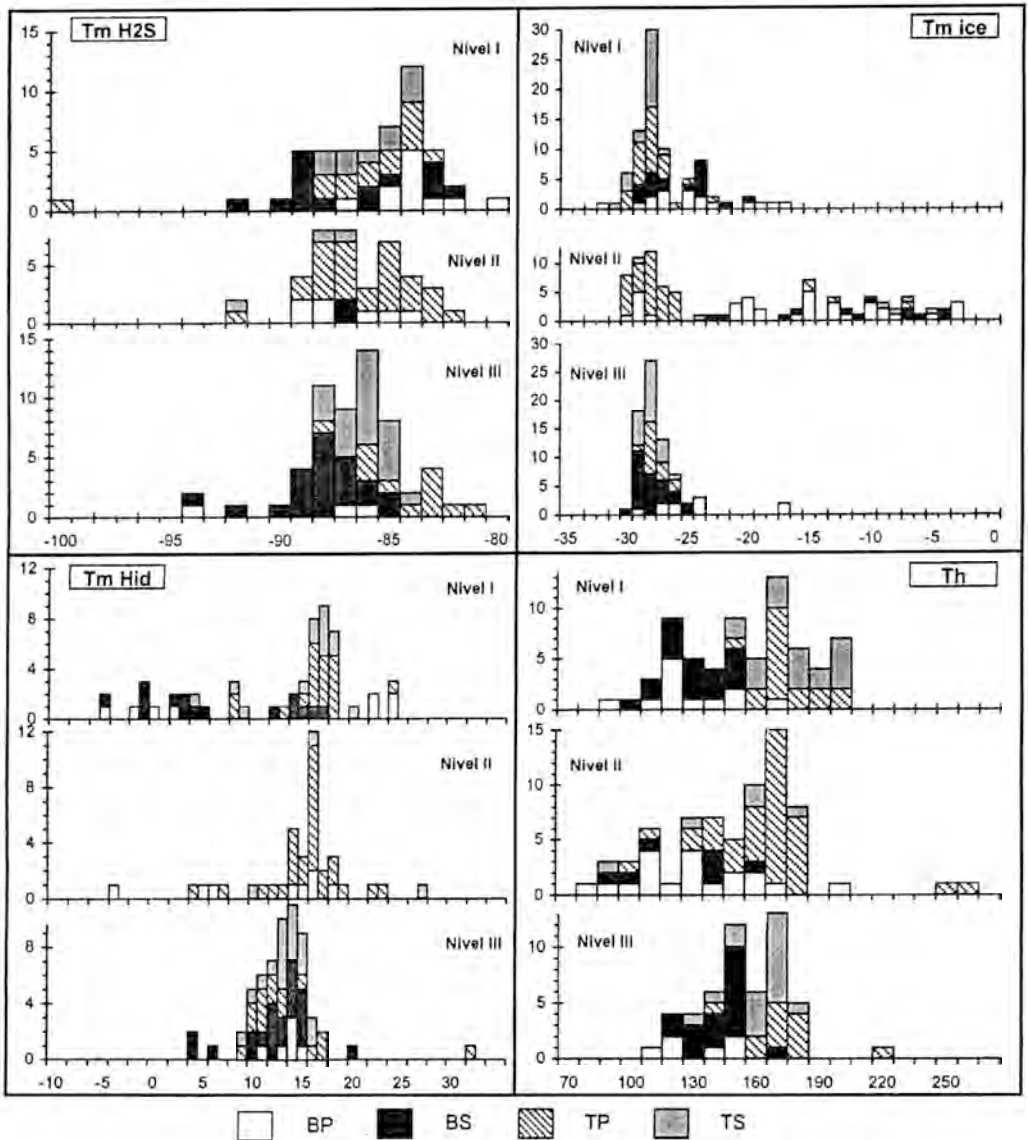


Figura 4. Histograma de frecuencias en el que se representan los valores obtenidos (en °C) para las temperaturas de fusión de la fase vapor ( $T_{mH_2S}$ ), de fusión del último cristal de hielo ( $T_{mice}$ ), de fusión de hidratos ( $T_{mHid}$ ) y de homogeneización total ( $Th$ ) para cada uno de los diferentes tipos de inclusiones fluidas. BP= inclusiones bifásicas primarias; BS= inclusiones bifásicas secundarias; TP= inclusiones trifásicas primarias; TS= inclusiones trifásicas secundarias.

sos, la determinación no se ha podido efectuar adecuadamente. Ello es debido al pequeño tamaño de la mayoría de las inclusiones, y a que la fusión de la hidrohilita está distorsionada por el carácter metaestable de la fusión eutéctica del sistema. En consecuencia, los valores obtenidos son ambiguos y, al no ser representativos, no están recogidos en la Tabla 1.

La *fusión del último cristal de hielo* en las inclusiones bifásicas se produce en un amplio rango de temperaturas (Fig. 4) que varía desde  $-32$  hasta  $-3^{\circ}\text{C}$ . En el caso de los niveles I y III, los valores obtenidos varían dentro del rango de temperaturas entre  $-32$  y  $-17^{\circ}\text{C}$ , con un máximo de frecuencias entre  $-29$  y  $-24^{\circ}\text{C}$ . No se observan diferencias significativas entre las inclusiones fluidas bifásicas primarias y las bifásicas secundarias. Para el nivel II, los valores obtenidos se distribuyen en un intervalo más amplio de temperaturas sin que se observen máximos de frecuencias claramente definidos. Este intervalo varía entre  $-30$  y  $-3^{\circ}\text{C}$  para las inclusiones primarias y desde  $-23^{\circ}$  hasta  $-4^{\circ}\text{C}$  para las inclusiones secundarias.

El comportamiento de la fusión del último cristal de hielo para las inclusiones trifásicas es muy parecido a lo que se ha observado en las inclusiones fluidas bifásicas, de forma que los valores se reparten en un amplio intervalo de temperaturas (entre  $-31$  y  $-5^{\circ}\text{C}$ ). Para el caso de los niveles I y III, los datos obtenidos (tanto para las inclusiones fluidas primarias como para las secundarias) se encuentran en un mismo intervalo de temperaturas (entre  $-31$  y  $-23^{\circ}\text{C}$ , con un máximo de valores en torno a  $-28^{\circ}\text{C}$ ). Sin embargo, en el nivel II, tanto las inclusiones fluidas primarias como las secundarias, se distribuyen en un intervalo más amplio de temperatura, que varía desde  $-30^{\circ}$  hasta  $-5^{\circ}\text{C}$ , aunque apenas aparecen valores fuera del intervalo  $-30$  y  $-26^{\circ}\text{C}$ .

El siguiente cambio de fase que se observa es la *fusión de hidratos* generados du-

rante el enfriamiento. La mayoría de las inclusiones fluidas presentan una gran cantidad de hidratos, que funden (Fig. 4) en un intervalo entre  $-5$  y  $+24^{\circ}\text{C}$  en el caso de las inclusiones fluidas bifásicas y entre  $4$  y  $32^{\circ}\text{C}$  en las trifásicas, observándose en ambos casos un máximo de frecuencias en el intervalo entre  $5$  y  $23^{\circ}\text{C}$ . No se aprecian diferencias significativas entre los valores obtenidos en inclusiones primarias y secundarias, ni entre las inclusiones fluidas de los diferentes niveles estudiados, con excepción quizás de que los valores de temperatura de fusión de hidratos inferiores a  $5^{\circ}\text{C}$  corresponden casi exclusivamente al nivel I.

En cuanto a la posible fusión de *algún otro tipo de hidrato*, deducido a partir de los movimientos de la burbuja de gas observados antes de alcanzar la temperatura ambiente (generalmente entre  $+10$  y  $+20^{\circ}\text{C}$ ), esta transición de fase se ha observado en pocas ocasiones y no se debe considerar por tanto representativa.

A continuación, se calentaron las inclusiones por encima de la temperatura ambiente hasta la temperatura de la homogeneización de las cavidades (Fig. 4). En el caso de las inclusiones bifásicas, estas homogeneizan en todos los casos en líquido mediante una reducción de la burbuja de gas hasta su total desaparición. Esta se produce en un intervalo de temperatura (*temperatura de homogeneización total*) entre  $73$  y  $196^{\circ}\text{C}$  (con un máximo de frecuencias entre  $110$  y  $150^{\circ}\text{C}$ ), sin que se aprecien diferencias significativas entre los valores medidos en inclusiones fluidas primarias y secundarias. En lo referente a las inclusiones trifásicas, *la temperatura de desaparición de la burbuja de gas* se ha observado en un amplio intervalo de temperaturas, que va desde  $58^{\circ}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , aunque los máximos de frecuencias se concentran entre  $140$  y  $165^{\circ}\text{C}$ . El siguiente cambio de fase que se observa es la desaparición de la fase sólida (*temperatura de desaparición de sólido*),

Esta desaparición se produce en un intervalo de temperatura bastante amplio (entre 50 y 260°C), aunque la mayoría de los valores se concentran entre 160 y 196°C. Por último, señalar que en las inclusiones trifásicas, la homogeneización (*temperatura de homogeneización total*) se produce entre 85 y 260°C, aunque la mayoría homogeneizan entre 139 y 196°C. Esta homogeneización viene marcada en la mayoría de los casos por la desaparición de la fase sólida.

#### *Interpretación Microtermométrica*

De la caracterización microtermométrica anterior se pueden obtener las siguientes conclusiones.

Los valores de *temperatura de fusión de la fase vapor* que se han obtenido están situados en su totalidad en las proximidades del punto triple del H<sub>2</sub>S (-85.5°C, según Shepherd et al., 1985) y difieren notablemente de los puntos triples del CO<sub>2</sub> y del CH<sub>4</sub> (-56.6°C y -185.5°C respectivamente, según Shepherd et al., 1985). Ello hace pensar que la composición de la fase volátil corresponda en su mayoría con H<sub>2</sub>S. No obstante, la ligera dispersión que presentan sistemáticamente los valores, podría indicar la presencia de cantidades menores de otras fases volátiles diferentes al H<sub>2</sub>S.

Los bajos valores obtenidos para la *temperatura de fusión eutéctica* podrían corresponder en todos los casos estudiados con fluidos polisalinos multicatiónicos del sistema H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>. La presencia de temperaturas eutécticas inferiores al valor teórico correspondiente del eutéctico de dicho sistema (-52°C) puede explicarse (Davis et al., 1990) por la precipitación de hidratos metaestables. En las inclusiones fluidas con valores de temperatura de primera fusión inferiores al eutéctico teórico de -52°C puede haber precipitado un hidrato metaestable de calcio (quizás CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, de acuerdo con Davis et al., 1990) y producir fusiones eutécticas metaestables por debajo de la temperatura que teóricamente corresponde al

eutéctico estable del sistema.

Muchas inclusiones presentan *hidratos*, que se forman a bajas temperaturas y funden posteriormente entre -5 y 24°C. En fluidos con las características anteriormente citadas (fluidos polisalinos multicatiónicos y ricos en H<sub>2</sub>S), estos hidratos podrían ser de tres tipos diferentes (Lide, 1991): hidratos de calcio, hidratos de sodio o hidratos de azufre. Dicho autor señala que los hidratos de calcio funden a temperaturas entre 128° y >250°C, valores muy superiores a los obtenidos para la fusión de hidratos de las muestras estudiadas en este trabajo. De acuerdo con los datos de este mismo autor, el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O funde a 32.38°C, el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O a 24.4°C y el NaHS·3H<sub>2</sub>O a 22°C, mientras que el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> funde entre 10.36°C (100%) y 3.0°C (98%), y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O a 8.62°C. Estos datos aportados por Lide (1991) para hidratos de sodio y para hidratos de sulfúrico están de acuerdo con las temperaturas de fusión de hidratos obtenidas durante el estudio microtermométrico de las inclusiones fluidas de las fluoritas de Sierra de Baza.

A partir de los datos microtermométricos obtenidos, se ha calculado una *salinidad* aproximada en % en peso equivalente de NaCl para los diferentes tipos de inclusiones estudiados (Tabla 1). La salinidad para las inclusiones bifásicas de los niveles I y III es muy parecida (entre 25 y 29 % en peso equivalente de NaCl), mientras que en el nivel II los valores de la salinidad varían en un intervalo mucho más amplio (entre 5 y 29 % en peso equivalente de NaCl). En el caso de las inclusiones trifásicas, la salinidad varía entre 29 y 35 % en peso equivalente de NaCl, aunque la mayoría de los valores se localizan entre 30 y 32 % en peso equivalente de NaCl.

Los fuertes contrastes observados en las *temperaturas de fusión del último cristal de hielo* y en las *temperaturas de disolución de sólidos* se traducen obviamente, en fuertes contrastes en las salinidades calculadas a

partir de dichos parámetros. Asimismo, la *temperatura de homogeneización total* de la cavidad también presenta una amplia dispersión. Las variaciones de ambos parámetros se hacen más evidentes al proyectar en diagramas de *temperatura de homogeneización vs. salinidad* (Fig. 5) los datos obtenidos para las inclusiones fluidas

de los distintos niveles.

En el caso de los niveles I y III se observa una distribución de valores muy parecida, de forma que por encima de 150°C se sitúan solamente las inclusiones trifásicas (en un estrecho intervalo de salinidad situado entre 30 y 32 % en peso equivalente de NaCl), mientras que por debajo de 150°C aparecen casi exclusivamente inclusiones bifásicas, que se distribuyen también en un intervalo de salinidad relativamente estrecho (en torno a 25-30 % en peso equivalente de NaCl). Sin embargo, el comportamiento de las inclusiones fluidas del nivel II se diferencia de los anteriores por: (1) la amplia dispersión de salinidad que presentan las inclusiones fluidas bifásicas (entre 5 y 29 % en peso equivalente de NaCl) y (2) porque el límite entre ambas alrededor de 150°C no es tan nítido como en el caso de los niveles I y III.

En cuanto al comportamiento de la inclusiones primarias y secundarias en los diagramas *temperatura de homogeneización vs. salinidad*, conviene señalar que, en líneas generales, apenas se observan diferencias entre ambos tipos en ninguno de los tres niveles estudiados.

En cuanto a la proyección en diagramas de variación de *temperatura de desaparición de la burbuja de gas y temperatura de desaparición del último sólido* de las inclusiones fluidas trifásicas, se observa un comportamiento similar en los tres niveles estudiados. La mayoría de las inclusiones se sitúan por debajo de la línea 1:1 (Fig. 6), debido a que, de forma prácticamente generalizada, las burbujas de gas desaparecen antes de que fundan las fases sólidas presentes en la cavidad.

### Consideraciones Genéticas

La proyección de los datos microtermométricos en diagramas temperatura de

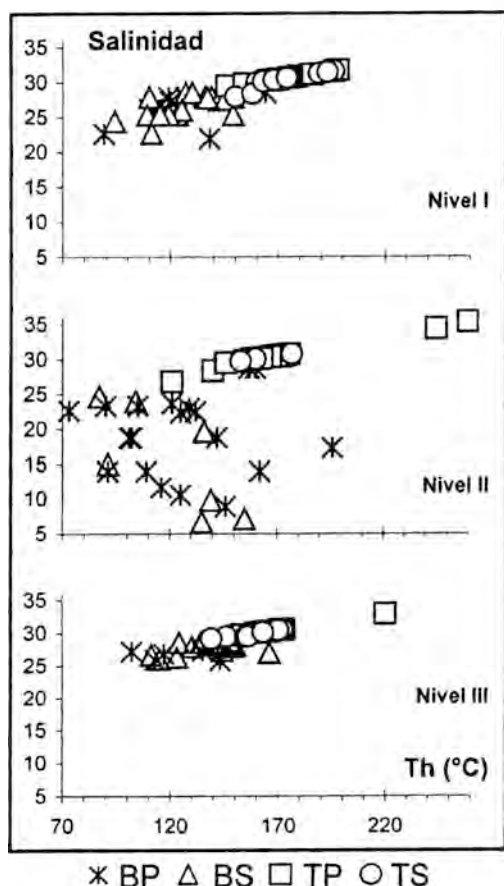


Figura 5. Temperatura de homogeneización total (en °C) vs. salinidad (en % en peso equivalente de NaCl) para cada uno de los diferentes tipos de inclusiones fluidas. BP= inclusiones bifásicas primarias; BS= inclusiones bifásicas secundarias; TP= inclusiones trifásicas primarias; TS= inclusiones trifásicas secundarias.



homogeneización vs. salinidad (Fig. 5) pone de manifiesto que las inclusiones fluidas marcan sistemáticamente una tendencia de variación. Esta tendencia evoluciona desde inclusiones fluidas de alta temperatura de homogeneización (que puede llegar hasta unos 250°C) y alta salinidad (hasta 35 % en peso equivalente de NaCl), las cuales definirían un fluido que denominaremos "A", hasta inclusiones fluidas de baja temperatura de homogeneización (tan baja como 75°C) y baja salinidad (hasta 5 % en peso equivalente de

NaCl), que definirían otro fluido que denominaremos "B". Esta variación se puede interpretar como reflejo de una mezcla y dilución entre estos dos fluidos "A" y "B" de características opuestas.

En ausencia de rocas ígneas en las proximidades de la mineralización, los altos valores de salinidad registrados en el fluido "A" se pueden explicar mediante la evaporación de agua marina que favorece la alta concentración de sales identificadas durante el estudio microtermométrico. Esta situación es fácilmente imaginable en un contexto de laguna costera dentro del dominio de la plataforma continental de aguas someras en la que se suceden los ciclos transgresivos y regresivos durante el Ladinense/Carniense, contexto análogo al que se recopila en Fenoll (1987) para la zona de Sierra de Baza. La existencia de niveles de yesos en la serie, así como la presencia coetánea con el intervalo mineralizado de moldes de evaporitas y de estructuras de desecación en los carbonatos (véase recopilación en Fenoll, 1987), pone de manifiesto la importancia que han podido tener los procesos evaporíticos en la historia de los fluidos mineralizadores. Este agua marina evaporada pudo circular en la cuenca a través de los sedimentos, de forma que los valores más altos de temperatura de homogeneización identificados pueden ser explicados por el gradiente geotérmico. Esta circulación pudo estar favorecida puntualmente por los episodios de inestabilidad tectónica descritos dentro de la plataforma epicontinental (por ejemplo, Martín y Torres Ruiz, 1982). Con posterioridad, este fluido salino y caliente pudo mezclarse durante su ascenso con fluidos procedentes de superficie (marinos y/o meteóricos) más fríos y diluidos, explicando este proceso de mezcla los bajos valores de salinidad y temperatura de homogeneización que caracterizan el fluido "B".

La importancia del proceso de mezcla y dilución puede variar entre los diferentes

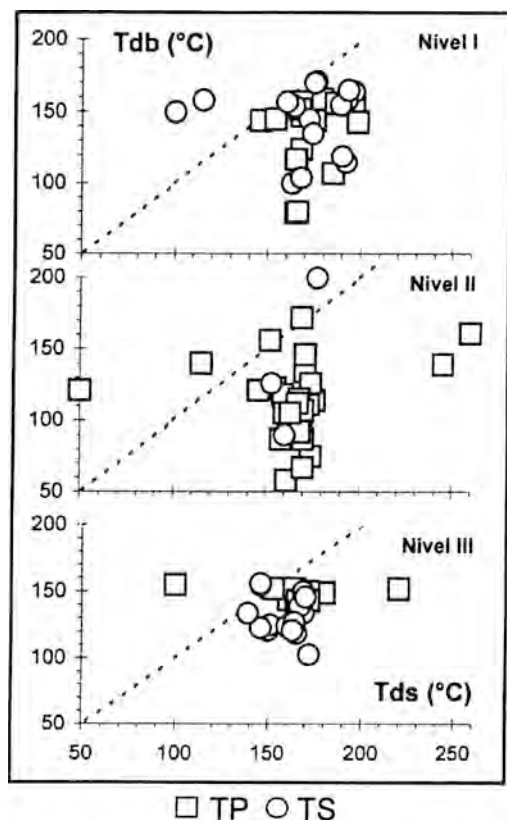


Figura 6. Temperatura de desaparición de la fase sólida (en °C) vs. temperatura de desaparición de la burbuja (en °C) obtenido de las inclusiones fluidas trifásicas. Los trazos discontinuos representan la línea 1:1. TP= inclusiones trifásicas primarias; TS= inclusiones trifásicas secundarias.



niveles estudiados en Sierra de Baza. Esto se refleja en que la proyección de los valores de temperatura de homogeneización vs. salinidad (Fig. 5) correspondientes a los niveles I y III se limita sólo a la zona de salinidad más alta (por encima de aproximadamente 25 % en peso equivalente de NaCl) mientras que los valores correspondientes al nivel II presentan una amplia dispersión de datos entre 5 y 35 % en peso equivalente de NaCl. Se deduce por tanto un amplio rango de mezcla de fluidos, así como diferentes grados de mezcla. Este grado variable de mezcla podría estar condicionado por variaciones en la cantidad (y/o en la salinidad) del fluido que se infiltran en cada momento, lo que a su vez daría lugar a variaciones en la proporción y composición de cada uno de los fluidos que intervienen en el proceso de mezcla.

En cuanto a la fuente posible del azufre, se pueden apuntar varias posibilidades de acuerdo con el contexto geotectónico: (1) Lixiviación de capas ricas en materia orgánica presentes en el depósito (Fenoll, 1987), producida por la circulación de los fluidos a través de la cuenca, y que daría lugar a la formación del  $H_2S$  contenido en las inclusiones fluidas. (2) Reducción parcial de sulfatos del agua marina, que podría ser la responsable de la formación de las menas sulfuradas. Estas mismas fuentes han sido propuestas por otros autores en depósitos MVT de características similares a las de Sierra de Baza (por ejemplo, Grandía y Cardellach, 1999). (3) Lixiviación de azufre de otras litologías Alpujarrides.

El proceso mineralizador debió ser relativamente rápido en todos los niveles estudiados, como lo evidencia el hecho de que sistemáticamente los fluidos estudiados en las cavidades con rasgos de inclusiones fluidas primarias presentan características microtermométricas análogas a las de los fluidos contenidos en las cavidades con rasgos de inclusiones fluidas secundarias. Es

decir, que el tiempo transcurrido entre el relleno de ambos tipos de cavidades debió ser suficientemente corto como para que no pudieran variar las características del fluido presente en el medio.

Los datos obtenidos en el estudio microtermométrico de Sierra de Baza son coincidentes con los valores característicos de yacimientos tipo *Mississippi Valley*. Así, por ejemplo, Roedder (1976) o Evans (1980) proponen valores de temperaturas de homogeneización inferiores a 200°C y salinidades comprendidas entre 20 y 25 % en peso equivalente de NaCl. No obstante, en el caso de Sierra de Baza son frecuentes los intervalos de salinidad cuyo límite superior rebasa los valores propuestos por dichos autores, así como la presencia de cantidades significativas de volátiles (principalmente  $H_2S$ ).

A diferencia de lo observado en otros depósitos estratoligados de metales base ubicados dentro del Complejo Alpujarride, en el depósito de Sierra de Baza no se han identificado fluidos de alta temperatura y ricos en  $CO_2-N_2$  (asociados a recristalizaciones metamórficas según Morales et al., 1996), ni fluidos de alta temperatura, ricos en volátiles ( $H_2S-CO_2-CH_4...$ ) y con presencia de líquidos orgánicos (que según Morales et al. (1997) reflejarían la evolución de la cuenca).

## Conclusiones

La naturaleza de los fluidos (fluidos polisalinos multicationicos ricos en  $H_2S$ ) así como las características microtermométricas de los fluidos estudiados en este trabajo (temperaturas de homogeneización comprendidas en su mayoría entre 75 y 200°C y salinidades variables entre 5 y 35% en peso equivalente de NaCl) están de acuerdo con lo propuesto en la literatura para fluidos asociados a depósitos estratoligados de tipo *Mississippi Valley*. Las conclusiones previas de los diferentes

autores que han estudiado este depósito (véase recopilación en Fenoll, 1987) en lo referente al contexto geológico (depósitos carbonatados de medios costeros restringidos), la mineralogía (fluorita dominante con cantidades menores de sulfuros de metales base) y la morfología del depósito, están también a favor de que se pueda catalogar el yacimiento de F-Pb de Sierra de Baza como de tipo "Mississippi Valley".

El sistemático descenso de temperatura de homogeneización y salinidad observado en los diferentes tipos de inclusiones fluidas requiere un mecanismo genético basado en modelos de mezcla de fluidos con dilución. El modelo que aquí se propone parte de la existencia de una salmuera marina que se evapora (pasando incluso el punto de precipitación de algunas sales), que posteriormente se infiltra en la cuenca y finalmente se mezcla con fluidos acuosos diluidos de baja temperatura.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por el proyecto PB97-1211 del Ministerio de Educación y Cultura así como por el Grupo de Investigación RNM-131 de la Junta de Andalucía. E. Luengo disfrutó de una beca de colaboración de la Universidad de Granada durante la realización del mismo. Los autores agradecen los comentarios y sugerencias que los revisores, (Dr. Mangas Viñuela, Univ. de las Palmas de Gran Canaria y Dr. Velasco Roldán, Univ. País Vasco) hicieron a este trabajo.

### Referencias Bibliográficas

- Davis, D. W., Lowenstein, T.K. y Spencer, R. J. (1990): Melting behaviour of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems  $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , and  $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 591-601.
- Delgado, F. (1978): Los Alpujarrides en Sierra de Baza. Cordillera Bética (España). Tesis Doctoral de la Universidad de Granada. 483 p.
- Evans, A. M. (1980): An introduction to ore geology. Elsevier, New York, 321 p.
- Fenoll Hach-Alf, P. (1987): Los yacimientos de fluorita, plomo, zinc y bario del Sector Central de la Cordillera Bética. Universidad de Granada, 127 p.
- Fontboté, L. (1981): Strata-bound Zn-Pb-F-Ba deposits in carbonate rocks: New aspects of paleogeographic locations, facies factors and diagenetic evolution (with a comparison of occurrences from the Triassic of Southern Spain, the Triassic/Liassic of Central Peru and other localities). Thesis University of Heidelberg, 192 p.
- Grandá, F. y Cardellach, E. (1999): Fluid mixing evidence in MVT Zn-Pb deposits related to rift stage carbonates of the Maestrat Basin, Eastern Spain. In: "Mineral deposits: processis to processing". Standley, C.J. et al. (eds.), vol. 2., 861-864.
- Lide, D.R. (1991): CRC Handbook of Chemistry and Physics. Chemical Rubber Publishing Company, U.S.A.
- Martín, J.M., Torres-Ruiz, J., Velilla, N. y Fenoll Hach-Alf, P. (1984): Paleokarstic Lead-Zinc-Fluorite deposits in shallowing upward sequence in the Triassic of the Alpujarrides (Betic Cordillera, Southern Spain). In: "Singenesis and epigenesis in the formation of mineral deposits". A Wauschkuhn, C. Kluth and R. A. Zimmermann, (eds.) Springer-Verlag, Berlin. 438-447.
- Martín, J.M., Torres-Ruiz, J., y Fontboté, L. (1987): Facies control of strata-bound ore deposits in carbonate rocks: the F-(Pb-Zn) deposits in the Alpine Triassic

- of the Alpujarrides, Southern Spain. *Mineralium Deposita*, **22**, 216-226.
- Martín, J.M. y Torres-Ruiz, J. (1982): Algunas consideraciones sobre la convergencia de medios de depósito de las mineralizaciones de hierro y plomo-zinc-fluorita de origen sedimentario, encajadas en rocas triásicas de los Complejos Nevado-Filábride y Alpujarride del sector central de la Cordillera Bética. *Boletín Geológico y Minero*, **93**, 314-329.
- Morales, S., Touray, J.C., Barbanson, L. y Fenoll Hach-Alí, P. (1996): Primary cavities with incompatible fluid filling in Ge-bearing sphalerite from Cerro del Toro, Alpujarride (Spain). *Economic Geology*, **91**, 460-465.
- Morales, S., Fenoll Hach-Alí, P., Touray, J.C. y Barbanson, L. (1997): Complex H<sub>2</sub>S-bearing fluid inclusions in stratabound fluorite ore-deposits from Turon (Southern Spain) as indications of a thermal culmination in the Alpujarrides. In: "Mineral deposits: research and exploration. Where do they meet?." Papunen (ed.), Balkema, 551-554.
- Potter, R.W., Clayne, M.A. y Brown, D.L. (1978): Freezing point depression of aqueous sodium chloride solutions. *Economic Geology*, **73**, 284-285.
- Roedder, E. (1976): Fluid inclusions evidence on the genesis of ore in sedimentary and volcanics rock. In: "Handbook of stratabound and stratiform ore deposits. Principles and general studies. Geochemical studies". Wolf, (ed.), **2**, 67-105.
- Shepherd, T., Rankin, A. H. y Alderton, D. H. M. (1985): A practical guide to fluid inclusions studies. Chapman Hall, New York, 239 p.
- Sterner, S.M., Hall, D.L. y Bodnar, R.J. (1988): Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O under vapor-saturated conditions. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **48**, 2659-2668.
- Torres-Ruiz, J., Velilla, N., Martín, J.M., Delgado, F. y Fenoll Hach-Alí, P. (1985): The F-(Ba-Pb-Zn) deposits of the "Sierra de Baza" (Betic Cordillera, South-East Spain). *Bull. Mineral.*, **108**, 87-102.

Recibido: Enero 2000

Aceptado: Junio 2000



## **Glosario de términos más empleados en microscopía electrónica**

Fernando NIETO GARCÍA y Manuel RODRIGUEZ GALLEGO  
I.A.C.T. y Dpto. de Mineralogía y Petrología. Univ. Granada-CSIC.  
Avda. Fuentenueva s/n. 18002-Granada.

El espectacular desarrollo de las diferentes técnicas de observación y análisis de la materia, mediante un haz de electrones, ha adquirido una extensión y diversidad en estos años que se ha materializado en la proliferación de términos y siglas específicas y casi exclusivamente de origen anglófono.

Como consecuencia nuestro castellano (o español) se ha llenado de barbarismos, en muchos casos superfluos o de traducciones a veces no muy afortunadas.

Parecería pues conveniente unificar criterios y sistematizar este caos, por los que se precirculó un listado de términos, con una propuesta de traducción, entre los miembros de la SEM y se contactó con la Sociedad Española de Microscopía Electrónica, al objeto de recoger el mayor número de sugerencias, en aras de alcanzar el más amplio consenso posible.

Con motivo de la pasada XIX Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía celebrada en Octubre de 1999 en Madrid, se tuvo una sesión con el exclusivo objeto de revisar el trabajo realizado y en su caso aprobarlo, como así fue.

Los acuerdos adoptados fueron:

a) Mantener las siglas en inglés.

b) En las traducciones no sacrificar siempre a la literalidad, el rigor en la precisión: así p.e. "Microanálisis en transmisión" en vez de "Microscopía electrónica analítica" que en inglés original ofrece ya cierta ambigüedad.

c) En el mismo sentido del aptdo. b aceptar como válidos aquellos términos que ya tienen un uso relativamente generalizado en nuestra lengua.

Confiamos que la labor realizada se aprecie en su justo valor y propósito, que es el de aportar a nuestra lengua castellana (española) tan rica y flexible, un conjunto de términos técnicos que la enriquezcan y faciliten su uso como vehículo del Conocimiento Científico.

<b>Término en Inglés</b>	<b>Sigla</b>	<b>Traducción propuesta</b>
absorption edge		canto de absorción
amplitude contrast		contraste de amplitud
analog to digital converter	ADC	convertidor analógico-digital
analytical electron microscopy	AEM	microanálisis en transmisión
analytical electron spectroscopy	AES	espectroscopía electrónica analítica
annular dark field	ADF	campo oscuro anular
antiphase domain	APD	dominio de antifase
astigmatism		astigmatismo
atomic force microscopy	AFM	microscopía de fuerza atómica
Auger electrons		electrones Auger
Auger yield		rendimiento de emisión Auger
back-focal plane		plano retrofocal
backscattered electrons	BSE	electrones retrodispersados
backscattered factor		factor de retrodispersión
beam current		corriente del haz
beam purity		pureza del haz
beam skirt		contorno del haz
beam tilt		inclinación del haz
bremstrahlung		radiación continua
bend contour		franjas de Bragg
bright field	BF	campo claro
camera factor		factor de la cámara de difracción
camera length		longitud de la cámara de difracción
carbon coated		recubierto con carbono
cathodoluminescence	CL	catodoluminiscencia
centred dark field	CDF	campo oscuro centrado
channelling		canalización
chromatic aberration coefficient	Cc	coeficiente de aberración cromática
coma free correction		corrección de "coma" libre
contact mode		modo contacto
contrast transfer function	CTF	función de transferencia de contraste
conventional electron microscopy	CTEM	microscopía electrónica convencional
convergent-beam electron diffraction	CBED	difracción de haz convergente
convergent-beam image	CBIM	imagen de haz convergente
cooling stage		platina enfriadora
count rate		velocidad de recuento
coupled charged device	CCD	dispositivo de cargas acopladas
cross fringes		franjas cruzadas
crossover		punto de cruce
damping envelop/function		función de amortiguación



<b>Término en Inglés</b>	<b>Sigla</b>	<b>Traducción propuesta</b>
dark field	DF	campo oscuro
deadtime		tiempo muerto
depth of field		profundidad de campo
detection efficiency		efectividad de detección
dimple grinder		adelgazador mecánico
dynamical diffraction/scattering		difracción/dispersión dinámica
electron back-scattered diffraction	EBS	difracción de electrones retrodispersados
electron channelling		canalización de electrones
electron diffraction contrast		contraste de difracción electrónica
electron diffraction pattern		diagrama de difracción de electrones
electron energy-loss spectroscopy	EELS	espectroscopía de pérdida de energía
electron microprobe	EMPA, EMP	microsonda electrónica
electron spectroscopy image	ESI	imagen inelástica
energy dispersive spectroscopy	EDX, EDS	espectroscopía por dispersión de energía
energy filtered imaging		imagen por filtrado de energía
energy-loss near-edge fine structure	ELNES	estructura fina de pérdida de energía cercana al canto
environmental electron microscopy	EEM	microscopía electrónica ambiental
environmental scanning electron microscopy	ESEM	microscopía electrónica ambiental de barrido
Everhart-Thornley detector	ET	Detector Everhart-Thornley
exit function		función de salida
extended energy loss fine structure	EXELFS	estructura fina de pérdida de energía extensa
Faraday cage		jaula de Faraday
field effect transistor	FET	transistor de efecto de campo
field-emission gun	FEG	cañón de emisión de campo
first-order Laue zone	FOLZ	zona de Laue de primer orden
Fresnel fringes		bandas de Fresnel
full width at half maximum	FWHM	anchura a media altura
full width at tenth maximum	FWTM	anchura a un décimo de altura
fully focusing spectrometer		espectrómetro de localización total
gain		ganancia
gas filled proportional counter		contador proporcional sellado
gas flow proportional counter		contador proporcional de flujo de gas
gaussian focus		foco gaussiano
gun tilt		inclinación del cañón
heating stage		platina calentadora
high vacuum	HV	alto vacío
high-order Laue zone	HOLZ	zona de Laue de alto orden superior
high-resolution dark field	HRDF	Campo oscuro de alta resolución
high-resolution transmission electron microscopy	HRTEM	microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
holey-carbon films		película de carbón perforada

<b>Término en Inglés</b>	<b>Sigla</b>	<b>Traducción propuesta</b>
image plate		placa de imagen
image resolution		resolución de la imagen
image simulation		simulación de imagen
ion etching		ataque iónico
ion milling		adelgazador iónico
kikuchi pattern		diagrama de kikuchi
kinematical diffraction/scattering		difracción/dispersión cinemática
large angle convergent beam electron diffraction	LACBED	difracción de electrones de haz convergente a alto ángulo
lattice fringes	LF	franjas reticulares
lattice image		imagen reticular
lifetime		vida media
limiting aperture		apertura limitante
liquid nitrogen cooling holder		portamuestras refrigerado por nitrógeno líquido
low energy electron diffraction	LEED	difracción de electrones de baja energía
low energy electron microscopy	LEEM	microscopía electrónica de baja energía
low-magnification image	LM	imagen de baja ampliación
low vacuum	LV	bajo vacío
low-vacuum scanning electron microscopy	LV-SEM	microscopía electrónica de barrido de bajo vacío
mapping		mapa
Moiré fringes		franjas moaré
Monte Carlo technique		procedimiento de Monte Carlo
multichannel analyser	MCA	analizador multicanal
multiple diffraction/scattering		difracción/dispersión múltiple
multislice method		método multisección
objective aperture	OA	apertura de objetivo
overfocus		por encima del foco
parallel electron energy-loss spectroscopy	PEELS	espectroscopía de pérdida de energía en paralelo
pattern		diagrama
phase contrast		contraste de fase
pile up rejection		rechazo de apilamiento
pivot coils		bobinas deflectoras
plasmon energy loss		pérdida de energía del plasmón
point spread function		función de dispersión del punto
polepiece		pieza polar
preamplifier		preamplificador
precision ion beam sectioning	PIBS	corte de precisión por haz iónico
precision ion polishing system	PIPS	adelgazador iónico de precisión
pressure limiting aperture	PLA	apertura diferencial de vacío
probe		sonda
probe current		corriente de sonda

<b>Término en Inglés</b>	<b>Sigla</b>	<b>Traducción propuesta</b>
projected charge-density	PCD	imagen de densidad de carga
projected potential images		imágenes de potencial proyectado
pulse		pulso
pulse height analysis	PHA	análisis de altura de pulsos
recorder		registrador
resolving power		poder de resolución
rocking beam		haz oscilante
rotation centre		centro de rotación
Rowland circle		círculo de Rowland
scan coils		bobinas deflectoras
scanning electron microscopy	SEM	microscopía electrónica de barrido
scanning magnetic microscopy	SMM	microscopía de barrido de campo magnético
scanning probe microscopy	SPM	microscopía de sonda de barrido
scanning transmission electron microscopy	STEM	microscopía electrónica de transmisión por barrido
scanning tunnelling microscopy	STM	microscopía de barrido de efecto túnel
Scherzer focus		foco de Scherzer
second-order Laue zone	SOLZ	zona de Laue de segundo orden
secondary electrons	SE	electrones secundarios
secondary electron detector		detector de electrones secundarios
selected-area electron diffraction	SAED	difracción de área seleccionada
serial electron energy-loss spectroscopy	SEELS	espectroscopia de pérdida de energía en serie
side-entry stage		portamuestras de entrada lateral
solid state detector		detector de estado sólido
spatial resolution		resolución espacial
specimen holder		portamuestras
specimen stage		platina
spherical aberration coefficient	Cs	coeficiente de aberración esférica
spot size		tamaño del haz
spread of focus		dispersión del foco
stigmator		corrector de astigmatismo
structure image		imagen estructural
symmetrical zone-axis diffraction pattern	ZAP	diagrama de difracción de eje de zona simétrico
take off angle		ángulo de salida
tapping mode		modo intermitente
thickness fringes		bandas de espesor
through-focus series		serie focal
time constant		constante de tiempo
top-entry stage		portamuestras de entrada superior
transmission electron microscopy	TEM	microscopía electrónica de transmisión
ultra high vacuum	UHV	ultra alto vacío

<b>Término en Inglés</b>	<b>Sigla</b>	<b>Traducción propuesta</b>
underfocus		por debajo del foco
voltage centring		ajuste del voltaje
wavelength dispersive spectroscopy	WDX, WDS	espectroscopía por dispersión de longitud de onda
weak beam dark field image	WBDF	imagen de campo oscuro de haz débil
weak phase-object approximation	WPOA	aproximación de objeto de fase débil
Wehnelt cylinder		cilindro Wehnelt
whole pattern	WP	diagrama de difracción completo
Z-absorption-fluorescence (correction)	ZAF	(corrección por) efecto matriz
zero-order Laue zone	ZOLZ	zona de Laue de orden cero

### Agradecimientos

En las diversas fases de elaboración del glosario la aportación de amigos y compañeros ha sido tan importante como la de los propios autores, en particular: Fernando Cámara, M. Mar Abad Ortega, Carlos Rodríguez Navarro, Blanca Bauluz, Alberto Lopez Galindo, Cristina de Santiago Buey, Diego Morata Céspedes, Javier Cua-

dros, Giovanna Giorgetti, Cecilia Viti, Margarita do Campo, Juan Carlos Fernandez Cagliani, Paloma Adeva, el Servicio de Microscopía Electrónica de la Univ. Complutense, el Centro de Instrumentación Científica de la Univ. de Granada. Además el listado se ha enriquecido con las sugerencias de los diversos miembros de la SEM, que han respondido a las propuestas precirculadas por correo electrónico.

**NEW MINERALS APPROVED IN 1999 BY THE  
COMMISSION ON NEW MINERALS AND MINERAL NAMES  
INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION**

Joel D. GRICE\* (Chairman, CNMMN) and Giovanni FERRARIS\*\* (Vice-Chairman, CNMMN)

\*Canadian Museum of Nature, P. O. Box 3443A, Station 'D', Ottawa, Ontario, Canada K1P 6P4 –*e-mail address* :jgrice@mus-nature.ca

\*\*Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche, Università di Torino, Via Valperga Caluso 35, I-10125 Torino, Italy – *e-mail address*: ferraris@dsmp.unito.it

The information given here is provided by the Commission on New Minerals and Mineral Names, I. M. A. for comparative purposes and as a service to mineralogists working on new species.

Each mineral is described in the following format:

IMA No  
Chemical Formula (any relationship to other minerals; structure analysis)  
Crystal system, space group  
unit cell parameters  
Colour; lustre; diaphaneity  
Optical properties  
Strongest lines in the X-ray powder diffraction pattern

The names of these approved species are considered confidential information until the authors have published their descriptions or released information themselves.

NO OTHER INFORMATION WILL BE RELEASED BY THE COMMISSION

**1999 PROPOSALS**

**IMA No 99-002**

$(\text{Mg, Mn}^{2+})_2(\text{Sb}_{0.5}\text{Mn}^{3+}_{0.5})\text{O}_4$       Related to  
the spinel group

Trigonal:  $R\bar{3}$  or  $R3$

$a$  16.196,  $c$  14.948 Å

Dark red; sub-adamantine; translucent

In reflected light: grey, internal reflections orange-red, anisotropy weak. R: 10.4% (470 nm), 10.0% (546 nm), 9.9% (589 nm), 9.8% (650 nm) 4.24(28), 3.052(33), 2.608(100), 2.162(28), 1.665(30), 1.527(39)

**IMA No 99-003**

$\text{Hg}^{1+}_3(\text{CO}_3)(\text{OH})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$       Polymorph of  
peterbaylissite; new  
structure-type

Monoclinic:  $P2_1/c$

$a$  6.760,  $b$  9.580,  $c$  10.931 Å,  $\beta$  105.53°

Pale greenish-yellow; vitreous; transparent (before irradiation by X-rays)

7.09(70), 5.40(30), 5.32(40), 4.62(90), 2.831(100), 2.767(100), 2.391(40)

**IMA No 99-005**

$\text{Na}_2\text{Mg}_5(\text{PO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  Probably Na-analogue of rimkorolgitite; structure

Monoclinic:  $P2_1/c$   
 $a$  8.324,  $b$  12.926,  $c$  17.519 Å,  $\beta$  102.03(1)°  
 Colourless, yellowish, greenish; vitreous; transparent  
 Biaxial (+),  $\alpha$  1.538,  $\beta$  1.540,  $\gamma$  1.543,  
 2V(meas) 70°, 2V(calc) 78.6°  
 10.31(33), 8.56(100), 3.496(23), 3.314(23),  
 3.020(28), 2.849(33), 2.675(25)

**IMA No 99-006**

$\text{Na}_3(\text{La,Ce,Ca})_3(\text{CO}_3)_3$  La-analogue of remondite-(Ce)

Monoclinic:  $P2_1$   
 $a$  10.49,  $b$  6.417,  $c$  10.50(1) Å,  $\beta$  119.8(1)°  
 Bright orange-yellow; vitreous; translucent  
 Biaxial (-),  $\alpha$  1.615,  $\beta$  1.619,  $\gamma$  1.622, 2V(meas) 80°, 2V(calc) 82°  
 5.28(5), 3.70(7), 3.036(9), 2.623(10), 2.143(8),  
 2.041(6), 1.939(6)

**IMA No 99-007**

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_2$  New structure-type for minerals

Triclinic:  $P\bar{1}$   
 $a$  8.5485,  $b$  7.6973,  $c$  5.7198 Å,  $\alpha$  92.59,  $\beta$  109.87,  $\gamma$  109.92°  
 White or colourless; vitreous; translucent  
 Biaxial,  $\alpha$  1.602,  $\gamma$  1.658  
 3.974(72), 3.700(60), 3.558(100), 3.101(82),  
 3.041(62), 2.666(52), 2.173(48)

**IMA No 99-008**

$\text{Ca}(\text{Ni,Fe,Co})_2(\text{AsO}_4)_2(\text{OH,H}_2\text{O})_2$  Isotypy with tsumcorite; structure

Monoclinic:  $C2/m$   
 $a$  9.005,  $b$  6.205,  $c$  7.411 Å,  $\beta$  115.31°  
 Brown to yellow; vitreous; small fragments are transparent  
 Biaxial (+),  $\alpha$  1.80(calc),  $\beta$  1.81,  $\gamma$  1.87,  
 2V(meas) 40°, strong pleochroism  
 4.938(34), 3.393(83), 3.182(87), 2.962(100),  
 2.703(72), 2.538(78), 1.697(57)

**IMA No 99-009**

$\text{BaFe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3$   $\text{Fe}^{2+}$ -analogue of perloffite; structure

Monoclinic:  $P2_1/m$   
 $a$  9.199,  $b$  12.359,  $c$  5.004 Å,  $\beta$  100.19°  
 Greenish-black; vitreous; opaque  
 Biaxial (-),  $\alpha$  1.817,  $\beta$  1.829,  $\gamma$  1.837,  
 2V(meas) ~80-85°, 2V(calc) 78.0°, pleochroism  
 9.1(3), 5.11(2), 4.573(4), 3.159(10), 3.091(4),  
 2.983(5), 2.749(5)

**IMA No 99-010**

$\text{Cu}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3$  Dimorph of gerhardtite; new structure-type

Monoclinic:  $P2_1$   
 $a$  5.596,  $b$  6.079,  $c$  6.925,  $\beta$  94.67°  
 Dark emerald green; vitreous; transparent  
 Biaxial (+),  $\alpha$  1.700,  $\beta$  1.715,  $\gamma$  1.738,  
 2V(meas) 81°, 2V(calc) 79°, pleochroism  
 6.91(100), 3.457(90), 2.669(80), 2.462(80),  
 2.250(50), 2.154(40), 2.078(50)

**IMA No 99-011**

$(\text{Ca,K,Ba,Na})_{3-4}\text{Mn}_{23}(\text{Si,Al})_{40}(\text{O,OH})_{112} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$   
 Ganophyllite group

Monoclinic:  $P2_1/a$   
 $a$  16.64,  $b$  27.11,  $c$  25.35 Å,  $\beta$  98.74°  
 Colourless to pale yellowish brown; vitreous to pearly  
 Biaxial (-),  $\beta$  1.61, 2V(meas) < 15°  
 12.6(vvs), 3.46(m), 3.13(s), 2.84(s), 2.69(vs),  
 2.60(s), 2.46(s)

**IMA No 99-012**

$\text{Ba}_4(\text{Mn,Fe,Al})_4\text{O}_7(\text{OH})_3(\text{Si}_4\text{O}_{12})[\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4]\text{Cl}$   
 New structure-type

Tetragonal:  $I4/mmm$   
 $a$  14.215,  $c$  6.126 Å  
 Deep green; vitreous; transparent  
 Uniaxial (+),  $\tilde{a}$  1.765,  $\tilde{u}$  1.745, pleochroic  
 10.15(m), 5.63(m), 4.417(m), 3.319(s),  
 3.011(vs), 2.619(s), 2.577(m)

**IMA No 99-013**

$\text{FeTiP}$  Anti-PbCl<sub>2</sub> structure

Orthorhombic:  $Pnma$   
 $a$  6.007,  $b$  3.602,  $c$  6.897 Å  
 Cream white; metallic; opaque



2.307(47), 2.301(100), 2.188(88), 2.147(31),  
1.938(45), 1.923(34), 1.801(45) calculated pattern

**IMA No 99-014**

(Cs,K)Al<sub>4</sub>Be<sub>4</sub>(B,Be)<sub>12</sub>O<sub>28</sub> Cs-analogue of  
rhodizite

Cubic:  $\bar{P}43m$

*a* 7.3205 Å

Colourless to white to yellow; vitreous;  
transparent

Isotropic,  $\eta$  1.693

3.28(35), 2.990(100), 2.441(50), 2.208(30),  
2.113(70), 1.957(35), 1.776(40)

**IMA No 99-015**

BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•4H<sub>2</sub>O Double-chain  
silicate; structure

Orthorhombic:  $Pnma$

*a* 5.0453, *b* 9.044, *c* 18.366 Å

Colourless to white; vitreous to pearly;  
transparent

Biaxial (+),  $\hat{\alpha}$  1.537,  $\hat{\alpha}$  1.538,  $\hat{\alpha}$  1.541,

2V(meas) 59.2°, 2V(calc) 60.1°

9.19(30), 5.068(100), 4.054(85), 2.974(45),  
2.706(60), 2.327(40), 2.257(75)

**IMA No 99-016**

Ba(Ti<sub>7</sub>Fe<sup>2+</sup>)O<sub>16</sub> Hollandite group; structure

Tetragonal:  $I4/m$

*a* 10.219, *c* 2.963 Å

Black; adamantine; opaque

In reflected light: grey. R: 16% (470 nm),

15% (546 nm), 16% (589 nm), 16% (650 nm)

3.231(41), 3.231(100), 2.486(55), 2.235(57),

1.901(38), 1.598(39), 1.405(34) calculated pattern

**IMA No 99-017**

Na<sub>2</sub>(.Na,Mn)Zr[Si<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(OH,O)] Lovozerite  
group; structure

Monoclinic:  $Cm$

*a* 10.589, *b* 10.217, *c* 7.355 Å,  $\beta$  92.91°

Dark cherry-red to dark reddish brown;  
vitreous; transparent

Biaxial (-),  $\alpha$  1.546,  $\beta$  1.574,  $\gamma$  1.575,

2V(meas): < 10°, 2V(calc)= 21°

7.37(44), 5.29(100), 3.674(32), 3.329(74),  
3.238(100), 2.981(39), 2.553(37)

**IMA No 99-018**

Ca<sub>0.2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CrS<sub>2</sub>

Close to  
schöllhornite

Trigonal:  $R\bar{3}m$ ,  $R3m$  or  $R32$

*a* 3.326, *c* 33.29 Å

Coal-black; submetallic; opaque

In reflected light: grey. R<sub>max</sub> and R<sub>min</sub>: 15.8 -  
14.5% (460 nm), 17.6 - 15.7% (540 nm), 18.2 -  
17.2% (580 nm), 18.6 - 16.6% (640 nm)

11.1(100) 5.56(10) 3.700(4) 2.719(5) 2.464(4)  
2.180(49)

**IMA No 99-019**

(Sb,As)<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>

New structure-type

Monoclinic:  $C2/c$

*a* 18.076, *b* 5.920, *c* 5.083 Å,  $\beta$  96.97°

White; vitreous and silky; translucent

Biaxial,  $\eta$ (calc) 2.15

5.622(65), 3.376(39), 3.104(61), 2.990(100),  
2.960(100), 2.104(42), 1.962(32)

**IMA No 99-020**

NaY(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O

New structure-type

Triclinic:  $P\bar{1}$

*a* 6.2592, *b* 13.0838, *c* 13.2271 Å,  $\alpha$  91.13,  $\beta$   
103.55,  $\gamma$  90.19°

Colourless to white; vitreous, sometimes  
pearly; translucent to transparent

Biaxial (+),  $\alpha$  1.480,  $\beta$  1.498,  $\gamma$  1.571,

2V(meas) 53°, 2V(calc) 55°

12.81(100), 6.45(70), 4.456(60), 4.291(60),  
3.267(25), 2.869(30), 2.571(60)

**IMA No 99-021**

Bi<sup>3+</sup><sub>24</sub>Cr<sup>6+</sup><sub>8</sub>O<sub>57</sub>(OH)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>

New  
structure-type

Hexagonal:  $P31c$

*a* 15.067, *c* 15.293 Å

Yellow to dirty yellow-brown; resinous;  
transparent

In reflected light: grey; internal reflections,  
yellow. R<sub>min</sub> and R<sub>max</sub>: 17.9 - 18.6% (470 nm),  
16.45 - 17.0% (546 nm), 16.0 - 16.5% (589  
nm), 15.7 - 16.2% (650 nm)

7.65(50), 3.812(40), 3.382(100), 2.681(70),  
2.175(40), 2.106(40), 1.701(50)

**IMA No 99-022**

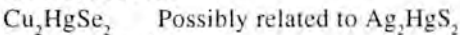
Chemically related to mixite

Tetragonal:  $P4_2/nnm$  $a$  9.961,  $c$  29.19 Å

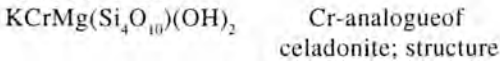
Olive green to grass green; resinous to dull; translucent

Uniaxial (-),  $\omega$  1.785,  $\epsilon$  1.705, pleochroism

14.6(100), 7.04(50), 6.34(70), 5.07(50), 3.518(40), 3.494(40), 3.146(60), 2.535(50)

**IMA No 99-023**Monoclinic:  $P2_1/n$  $a$  7.492,  $b$  4.177,  $c$  7.239 Å,  $\beta$  114.20(5)°

Dark grey; metallic; opaque

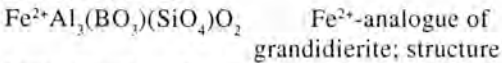
In reflected light: white.  $R_{\min}$  and  $R_{\max}$ : 15.15 - 22.0% (470 nm), 13.3 - 20.15% (546 nm), 12.7 - 19.8% (589 nm), 12.3 - 19.25% (650 nm) 3.991(70), 3.576(50), 3.534(50), 3.414(50), 2.730(100), 2.223(70), 2.072(50)**IMA No 99-024**Monoclinic:  $C2$  $a$  5.267,  $b$  9.101,  $c$  10.162,  $\beta$  100.67°

Emerald-green to dark-green; vitreous to dull silky; transparent

Biaxial (-),  $\alpha$  1.605,  $\beta$  1.648,  $\gamma$  1.654,

2V(meas) 12°, 2V(calc) 40°, pleochroism

4.54(93), 4.36(40), 3.638(64), 3.097(51), 2.588(100), 2.583(36), 2.409(87)

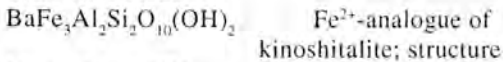
**IMA No 99-025**Orthorhombic:  $Pbnm$  $a$  10.363,  $b$  11.129,  $c$  5.769 Å

Blue; vitreous; transparent

Biaxial (-),  $\alpha$  1.631,  $\beta$  1.654,  $\gamma$  1.656,

2V(meas) 31.5°, 2V(calc) 32.5°

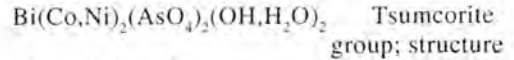
5.57(m), 5.21(vs), 5.05(vvs), 3.73(m), 3.51(m), 2.97(s), 2.90(m), 2.79(s), 2.18(s)

**IMA No 99-026**Monoclinic:  $C2/m$  $a$  5.389,  $b$  9.337,  $c$  10.054 Å,  $\beta$  100.53°

Dark green; vitreous; translucent

Biaxial (-),  $\beta$  1.680, 2V(meas) 20°

2.662(100), 2.640(100), 2.181(40), 2.170(40), 1.659(25), 1.554(30), 1.547(30), 1.529(25)

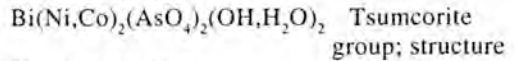
**IMA No 99-027**Monoclinic:  $C2/m$  $a$  9.005,  $b$  6.211,  $c$  7.440 Å,  $\beta$  115.19°

Brown; subadamantine; transparent

Biaxial (+),  $\alpha$  1.93(calc),  $\beta$  1.95,  $\gamma$  1.98,

2V(meas) 75°

4.589(61), 4.418(33), 3.193(100), 2.971(92), 2.820(61), 2.702(57), 2.528(42), 2.498(62), 1.869(37)

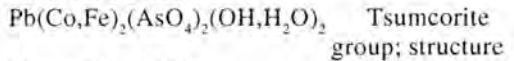
**IMA No 99-028**Monoclinic:  $C2/m$  $a$  8.995,  $b$  6.207,  $c$  7.462 Å,  $\beta$  115.00°

Olive-green to brown; subadamantine; translucent

Biaxial (-),  $\alpha$  1.94(calc),  $\beta$  1.95,  $\gamma$  1.97,

2V(meas) 77°

4.586(40), 3.196(100), 2.980(72), 2.821(44), 2.507(47), 1.702(57)

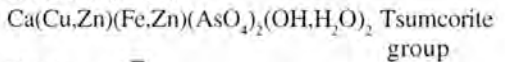
**IMA No 99-029**Monoclinic:  $C2/m$  $a$  9.097,  $b$  6.313,  $c$  7.555 Å,  $\beta$  115.08°

Brown to red-brown; subadamantine; transparent

Biaxial (+),  $\alpha$  1.92(calc),  $\beta$  1.94,  $\gamma$  1.98,

2V(meas) 77°

4.656(87), 4.462(96), 3.243(100), 3.010(58), 2.868(50), 2.733(47), 2.550(40)

**IMA No 99-030**Triclinic:  $P\bar{1}$  $a$  5.457,  $b$  5.539,  $c$  7.399 Å,  $\hat{a}$  68.43,  $\hat{b}$  68.90,  $\hat{c}$  69.44°

Yellow; vitreous to subadamantine; transparent

Biaxial (+),  $\alpha$  1.83,  $\beta$  1.834(calc),  $\gamma$  1.89,

2V(meas) 30°

4.953(22), 3.416(100), 3.186(40), 2.927(64),  
2.832(26), 2.700(30), 2.533(30), 2.468(25)

**IMA No 99-031**

$\text{Na}_6(\text{Mn,Fe}^{2+})_+ \text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{26}$  Mn-analogue  
of naujakasite;  
structure

Monoclinic:  $C2/m$

$a$  15.033,  $b$  8.001,  $c$  10.478 Å,  $\beta$  113.51°

Blue; vitreous; transparent

Biaxial (-),  $\alpha$  1.539,  $\beta$  1.551,  $\gamma$  1.554,  $2V(\text{meas})$  54°,  
 $2V(\text{calc})$  53°

3.995(65), 3.623(92), 3.552(56), 3.485(58),  
3.450(31), 3.362(33), 3.120(30), 3.068(100),  
2.797(30), 2.613(39)

**IMA No 99-032**

$\text{K}_2\text{NaMn}_7(\text{Nb,Zr})_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{OH})_5$  Astrophyllite  
group;  
structure

Triclinic:  $P\bar{1}$

$a$  5.4303,  $b$  11.924,  $c$  11.747 Å,  $\alpha$  112.927,  $\beta$   
94.750,  $\gamma$  103.175

Beige to brown; vitreous; transparent

Biaxial (+),  $\alpha$  1.718,  $\beta$  1.733,  $\gamma$  1.750 (calc),  
 $2V(\text{meas})$  87°

10.71(100), 4.405(20), 3.536(50), 3.294(20),  
2.783(40), 2.677(30), 2.587(40), 2.503(20)

**IMA No 99-034**

$\text{PbCr}^{3+}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Cr-analogue of  
dundasite

Orthorhombic:  $Pbmm$ ,  $Pbmm$  or  $Pbn2_1$

$a$  9.079,  $b$  16.321,  $c$  5.786 Å

Pale grey to pinkish violet; earthy to pearly;  
translucent

Biaxial (-),  $\alpha$  1.704,  $\beta$  1.802,  $\gamma$  1.842,  $2V(\text{calc})$  62°  
7.94(10), 4.686(5b), 4.373(3), 3.633(7), 3.279(4),  
2.690(4), 2.405(3), 2.101(3b), 1.781(3)

**IMA No 99-035**

$\text{SiO}_2$  Polymorphic relation  
with quartz; structure

Monoclinic:  $I2/a$

$a$  8.758,  $b$  4.876,  $c$  10.715 Å,  $\beta$  90.08°

Grey; dull; transparent

$\eta(\text{mean})$  1.526

4.43(9), 3.391(58), 3.335(100), 3.117(13),  
1.830(11), 1.370(10)

**IMA No 99-036**

$\text{Na}(\text{Mn}^{3+},\text{Fe}^{3+})(\text{PO}_4)(\text{OH}) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$

Monoclinic:  $P2_1/n$

$a$  5.3757,  $b$  19.955,  $c$  5.3750 Å,  $\beta$  108.915°

Dark brown to black; vitreous; translucent

9.43(10), 4.977(6), 4.102(3), 3.344(7), 2.663(8),  
2.537(4)

**IMA No 99-039**

$(\text{K,Na,Ca})(\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}) \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  K-analogue of  
gmelinite;  
structure

Hexagonal:  $P6_3/mmc$

$a$  13.696,  $c$  10.203 Å

Colourless; vitreous; transparent

Uniaxial (-),  $\epsilon$  1.472,  $\omega$  1.477

11.9(80), 7.8(50), 5.16(70), 4.11(100), 3.27(70),  
2.971(80), 2.852(80), 2.709(100),  
2.085(50), 1.817(80)

**IMA No 99-040**

$\text{Sr}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Sr-analogue of  
chabazite

Trigonal:  $R\bar{3}m$

$a$  13.715,  $c$  15.09 Å

Colourless; vitreous; transparent

Uniaxial (+),  $\epsilon$  1.503,  $\omega$  1.507

9.38(8), 5.55(6), 4.34(7), 2.92(10), 2.50(5),  
1.697(7)

**IMA No 99-041**

$\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_4\text{O}_{11}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Zr-analogue of  
penkviksite-1M;  
structure

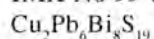
Monoclinic:  $P2_1/c$

$a$  9.144,  $b$  8.818,  $c$  7.537 Å,  $\beta$  113.22°

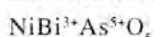
Colourless; vitreous; translucent to transparent

Biaxial (-),  $\alpha$  1.570,  $\beta$  1.588,  $\gamma$  1.594,  $2V(\text{meas})$  60°,  
 $2V(\text{calc})$  60°

8.40(10), 5.38(9), 4.00(8), 3.401(9), 2.902(9),  
2.772(7), 2.691(9), 2.190(7)

**IMA No 99-042**Structure related to  
junoiteMonoclinic:  $C2/m$  $a$  27.6367,  $b$  4.0499,  $c$  20.7409 Å,  $\beta$  131.258°

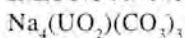
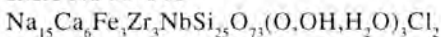
Grey; metallic; opaque

In reflected light: white.  $R_{\min}$  and  $R_{\max}$ : 41.7 – 43.7% (470 nm), 40.4 – 41.9% (546 nm), 39.7 – 41.1% (589 nm), 39.2 – 40.3% (650 nm)3.777(s), 3.507(s), 3.382(s), 2.918(s), 2.096(s),  
2.062(s), 2.031(s), 1.744(s)**IMA No 99-043**

New structure

Triclinic:  $P\bar{1}$  $a$  6.7127,  $b$  6.8293,  $c$  5.2345,  $\alpha$  107.625,  $\beta$  95.409,  
 $\gamma$  111.158°

Orange- to gold-brown; adamantine; transparent

In reflected light: grey.  $R_{\min}$  and  $R_{\max}$ : 12.8 – 13.1% (470 nm), 12.4 – 12.6% (546 nm), 12.2 – 12.5% (589 nm), 12.0 – 12.4% (650 nm)5.94(100), 3.233(100), 3.067(60), 3.047(50),  
2.116(50), 2.095(40), 1.659(40)**IMA No 99-045**Triclinic:  $P1$  or  $P\bar{1}$  $a$  9.280,  $b$  9.295,  $c$  12.864 Å,  $\alpha$  90.293,  $\beta$  91.124,  
 $\gamma$  119.548°Pale yellow to beige; diaphaneity not given;  
opaque $\eta$ (calc) 1.5838.022(84), 5.080(58), 5.024(61), 4.967(65),  
4.639(100), 4.019(45), 3.221(55), 2.618(60)**IMA No 99-046**Fe-analogue of kentbrooksit;  
structureTrigonal:  $R3m$  $a$  14.2099,  $c$  30.067 Å

Reddish brown to red; vitreous; transparent

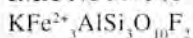
Uniaxial (-),  $\epsilon$  1.622,  $\omega$  1.6197.104(38), 5.694(50), 4.300(43), 3.955(31),  
3.391(51), 3.207(31), 3.155(31), 2.968(100),  
2.847(98)**IMA No 99-047**

A polymorph of As

Orthorhombic:

 $Pmn2_1$  or  $P2_1nm$  $a$  = 3.633,  $b$  = 10.196,  $c$  = 10.314 Å

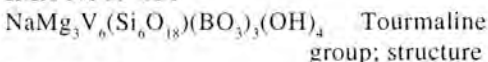
Lead grey; metallic; opaque

In reflected light: white with greenish blue tint,  
anisotropic dark brown to dark greenish grey.  $R_{\min}$   
and  $R_{\max}$ : 45.7 – 50.8% (470 nm), 44.0 – 49.6%  
(546 nm), 42.7 – 48.5% (589 nm), 41.9 – 46.8%  
(650 nm)5.17(100), 4.60(24), 3.259(58), 2.840(27),  
2.580(22), 2.299(23), 1.794(26)**IMA No 99-048**F-analogue of annite;  
structureMonoclinic:  $C2/m$  $a$  5.370,  $b$  9.289,  $c$  10.154 Å,  $\beta$  100.49°

Iron black; submetallic; translucent

Biaxial (-),  $\alpha$  1.596,  $\beta$  1.648,  $\gamma$  1.648,  $2V$ (meas)  $\sim 0^\circ$ ,  
 $2V$ (calc)  $0^\circ$ 10.09(100), 5.02(13), 3.336(56), 3.160(10),  
2.933(10), 2.649(10), 2.507(10), 2.004(10),  
1.671(10)**IMA No 99-049**Polymorph of miargyrite  
and cuboargyrite; structureTriclinic:  $P\bar{1}$  $a$  7.766,  $b$  8.322,  $c$  8.814 Å,  $\alpha$  100.62,  $\beta$  104.03,  
 $\gamma$  90.22(2)°

Iron black to greyish black; metallic; opaque

In reflected light: white with red internal  
reflections, anisotropic white through dark blue  
to brown.  $R_{\min}$  and  $R_{\max}$ : 31.3 – 39.6% (470 nm),  
29.2 – 37.3% (546 nm), 27.8 – 36.1% (589 nm),  
26.2–33.0% (650 nm)**IMA No 99-050**Trigonal:  $R3m$  $a$  16.12,  $c$  7.39 Å

Dark green to black; pitch like; translucent to opaque

Uniaxial (-),  $\omega$  1.786,  $\epsilon$  1.7296.54(9), 4.04(8), 3.57(7), 3.04(9), 2.62(10),  
2.07(9)

**IMA No 99-051**NbBO<sub>4</sub>Nb-analogue of  
behierite; structureTetragonal: *I4/amd**a* 6.206(5), *c* 5.487 Å

Greyish pink; vitreous; transparent

Uniaxial (+),  $\eta$  2.304.115(100), 3.110(84), 2.481(36), 2.328(49),  
1.939(29), 1.598(42) calculated pattern

Brown; adamantine; translucent to transparent

Biaxial (-),  $\alpha$  2.02,  $\beta$  (calc) 2.08,  $\gamma$  2.12,

2V(meas) 65°

8.864(35), 3.772(90), 3.539(100), 3.495(73),

2.913(73), 2.797(51), 2.674(43)

**IMA No 98-016**Bi<sub>2</sub>Fe<sup>3+</sup>(Fe<sup>3+</sup>,Co)<sub>2</sub>(O,OH)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Triclinic: *P1**a* 4.551, *b* 6.146, *c* 9.002 Å,  $\alpha$  95.41,  $\beta$  99.28,  
 $\gamma$  92.89°**IMA No 98-063**Nd(CO<sub>3</sub>)(OH) Ancylite group; structureOrthorhombic: *Pmcn**a* 4.981, *b* 8.524, *c* 7.259 Å

Pale pinkish purple to white; vitreous; transparent

Biaxial,  $\alpha$  1.698,  $\gamma$  1.780

5.52(70), 4.30(72), 4.26(84), 3.68(84),

3.34(100), 2.93(89), 2.65(72), 2.34(88),

1.892(78)





## **Implicaciones metalogénicas (cromo y elementos del grupo del platino) de los magmas/fluidos residuales de un proceso de percolación a gran escala en los macizos ultramáficos de Ronda y Ojen (Béticas, sur de España)**

Rosario GUTIÉRREZ NARBONA

Dpto. de Mineralogía y Petrología e Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Universidad de Granada-C.S.I.C.), 18002 Granada.

Los macizos lherzolíticos de Ronda y Ojén se localizan en la Serranía de Ronda (Málaga), en el sector más occidental del Complejo Alpujárride (Zonas Internas de las Béticas). Estos macizos muestran características petrológicas similares y una zonación caracterizada por la presencia de un frente de recristalización (F.R.) asociado a un proceso de percolación magmática intergranular a gran escala sobre un protolito de 1.3 millones de años (Reisberg y Lorand, 1995). Van der Wal y Bodinier (1996) diferencian un dominio de tectonitas con espinela, por encima del F.R., que representaría el protolito original sin modificar; un dominio de peridotitas granulares, por debajo del F.R. y un dominio de tectonitas con espinela, sobreimpuesto al anterior. En el dominio de peridotitas granulares, estos autores diferencian, desde el F.R. hacia abajo: 1.- peridotitas granulares de grano grueso, recristalizadas como resultado de la acumulación de fundido, 2.- peridotitas granulares de grano fino, caracterizadas por la formación de clinopiroxeno tardío (cpxII) y 3.- peridotitas granulares bandeadas donde el flujo magmático poroso se canaliza a lo lar-

go de peridotitas refractarias generadas mediante reacciones fundido-peridotita con disolución de piroxenos y formación de olivino. Las diferentes reacciones fundido-roca en el dominio granular dieron lugar a la liberación de pequeñas fracciones de fundido ricas en volátiles y altamente móviles que escaparon hasta el dominio de tectonitas con espinela. En estos macizos, existen tres tipos principales de mineralizaciones distribuidas de acuerdo con la zonación de los cuerpos peridotíticos: 1) mineralizaciones de cromita-arseniuros de níquel (tipo Cr-Ni), 2) mineralizaciones de sulfuros de Fe-Ni-Cu con grafito (tipo S-G) y 3) mineralizaciones de cromita (tipo Cr) (Gervilla y Leblanc, 1990). El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es conocer el comportamiento de los elementos calcófilos y de los metales nobles durante el proceso de percolación, la naturaleza de los fluidos/magmas mineralizantes y su conexión con los líquidos resultantes de los últimos estadios de evolución magmática.

Para conocer el efecto de percolación de magmas mediante flujo poroso sobre los elementos calcófilos/siderófilos se han ana-

lizado los elementos del grupo del platino (EGP), Au, S y As en un total de 32 muestras de lherzolitas, harzburgitas, dunitas y piroxenitas, seleccionadas de los diferentes dominios del macizo de Ronda. Los resultados obtenidos revelan una gran complejidad debida a la superposición de varios procesos magmáticos en esta porción del manto litosférico subcontinental, donde la serpentinización jugó un papel secundario. Las reacciones fundido-roca durante el proceso de percolación no afectaron a la distribución del S (150-250 ppm), Cu (20-30 ppm), Au y EGP (0.004-1.2 x condritos) en las lherzolitas, pero sí que afectaron a la distribución de estos elementos cuando el volumen de líquido fue importante, es decir, en las peridotitas refractarias. La distribución de los metales nobles estuvo ligada a la presencia de sulfuros (arseniuros, telururos...). Así, las dunitas con espinela ricas en Cr están fuertemente empobrecidas en metales preciosos excepto el Ru ( $Ir = 0.001$  x condritos;  $S < 15$  ppm;  $Cu < 5$  ppm), ya que las reacciones de producción de olivino generaron las condiciones adecuadas para la eliminación de los sulfuros de metales base. El comportamiento compatible del Ru puede explicarse por la facilidad que tiene este elemento para formar pequeños sulfuros refractarios ( $RuS_2$ ) en condiciones de baja  $fS_2$  y alta temperatura. Las reacciones de formación de cpxII en las peridotitas refractarias provocaron la precipitación de EGP pesados (Pt y Pd), en primer lugar como sulfuros de metales base ricos en Cu y Pd y, después, como fases con EGP pesados, una vez que el fundido percolante se subsatura en S. Los resultados obtenidos muestran que los fundidos percolantes se subsaturan progresivamente en S y se enriquecen en EGP conforme progresa la interacción fundido-peridotita. Esto es corroborado por el estudio de las piroxenitas donde las websteritas ricas en Ti de tipo C (generadas por fundidos alcalinos astenosféricos primitivos mez-

clados con otros procedentes de reacciones fundido-roca; Garrido y Bodinier, 1999a) son ricas en S (700 ppm) y pobres en EGP ( $Cu_N/Pd_N > 1$ ;  $S_N/Pd_N > 1$ ; N=valores normalizados al protolito) y las clinopiroxenitas ricas en Cr de tipo D, (generadas a partir de fundidos de afinidad boninítica residuales de las reacciones fundido-peridotita al final del proceso de percolación; Garrido y Bodinier, 1999a) son más ricas en EGP (>55 ppb) y mucho más pobres en S y Cu ( $Cu_N/Pd_N < 0.2$ ;  $S_N/Pd_N < 0.04$ ), reflejando su cristalización a partir de fundidos subsaturados en S. El enriquecimiento en Au (6 veces superior a los valores del protolito) no correlacionado con los otros metales nobles, ha sido observado a ambos lados del F.R. Esta abundancia de Au podría deberse a la circulación de fluidos (oxidantes) tardomagmáticos en este sector del macizo de Ronda durante los últimos estadios del proceso de percolación. En el dominio de tectonitas con espinela se ha observado un peculiar enriquecimiento en Au, Pd y As con el aumento de la distancia al F.R. que se debe a la migración de las pequeñas fracciones de fundido ricas en volátiles que escaparon del dominio granular por encima del F.R. Las concentraciones locales de estos pequeños volúmenes de fundido pudieron ser las responsables de las mineralizaciones de Cr-Ni-(As) ricas en EGP típicas de los macizos bético-rifeños (Gervilla y Leblanc, 1990). Las piroxenitas de tipo D pudieron ser las precursoras de estas mineralizaciones.

Con objeto de obtener nuevos datos sobre el origen de los fluidos/magmas parentales de las mineralizaciones de cromita, se han estudiado 8 indicios (CDA, CAB, MB, L, PIS, ARC, ACA, CD) del Macizo de Ojén que aparecen como pequeños cuerpos de cromitita asociadas a dunitas, clinopiroxenitas y ortopiroxenitas, dentro de las tectonitas con plagioclasa. La composición química de estas cromitas cubre un campo composicional similar al del conjun-

to de las cromitas podiformes descritas en la literatura, desde una composición rica en Ti y Al (#Cr=0.40-0.55 y  $TiO_2=0.51-0.89$ ) hasta una composición pobre en Ti ( $TiO_2=0.20-0.32$ ) y rica en Cr (#Cr= 0.67-0.89). La variación composicional de estas cromitas reflejan los cambios químicos del fundido parental, el cual varía desde composiciones propias de fundidos toleíticos hasta composiciones características de magmas boniníticos. La cristalización de la cromita en cada indicio debió tener lugar cuando la  $fO_2$  del fundido parental alcanzó el campo liquidus de la cromita en el espacio P-T- $fO_2$  (Hill y Roeder, 1974). Los cristales de cromita se caracterizan por presentar abundantes inclusiones sólidas polifásicas, compuestas por olivino, ortopiroxeno ó clinopiroxeno parcial o totalmente reemplazados por pargasita y/o flogopita ricas en Cl y F, además son frecuentes las inclusiones de sulfuros de metales base, arseniuros de Ni y minerales de EGP. Las relaciones de campo y texturales indican que la cromita se formó a expensas de los silicatos preexistentes por la percolación de fundidos ricos en álcalis y volátiles, como evidencia la composición de las inclusiones sólidas de las cromitas y diferentes de aquellos en equilibrio con los silicatos. Esos fundidos ricos en volátiles se generaron como fundidos residuales durante reacciones fundido-peridotita a volumen decreciente de fundido, en condiciones de descenso de temperatura, durante los últimos estadios de percolación magmática en las peridotitas de Ronda. El estudio geoquímico de los separados de clinopiroxeno, ortopiroxeno, olivino y cromita aportan también información sobre la composición de los fundidos parentelas de las mineralizaciones de cromita. Los olivinos están muy enriquecidos en REE (entre 0,01 y 0,1 x condritos) y muestran espectros casi planos, parcialmente solapados (en los MREE y LREE) con los de los ortopiroxenos. Los contenidos en MREE y HREE en las cromitas se encuentran, nor-

malmente, por debajo del límite de detección del ICP/MS, sin embargo, presentan altos contenidos en LILE y LREE y, al igual que los clinopiroxenos, los ortopiroxenos y el olivino, muestran relaciones U/Th superiores a las del manto primitivo. La distribución de elementos traza en el clinopiroxeno, y de los MREE y HREE en el ortopiroxeno está controlada cristalográficamente y, por lo tanto, se puede obtener información acerca del contenido en elementos traza de los fundidos en equilibrio con los clinopiroxenos una vez conocido el  $K_D^{cpx/fundido}$ . Por el contrario, la distribución de LILE y LREE en los ortopiroxenos y de la mayoría de los elementos traza en el olivino y en la cromita parece estar controlada por la presencia de inclusiones sólidas y fluidas en estos minerales y, por tanto, proporcionan información sobre la naturaleza geoquímica de los fluidos y/o inclusiones atrapadas. Así mismo, la presencia de una fraccionación de U respecto a Th en la cromita y el olivino sugieren que los fluidos atrapados fueron acuosos ricos en Cl y/o  $CO_2$ , ya que, según Keppler y Wyllie (1990) el  $K_D^{fluido/fundido}$  del U se incrementa con el incremento en Cl y  $CO_2$  en el fluido, mientras que el del Th permanece constante. Esto está de acuerdo con la abundancia de inclusiones de flogopita y pargasita en la cromita, las cuales son ricas en Cl y F, con relaciones Cl/F superiores a la unidad.

Los fluidos/fundidos responsables de la distribución y movilización de metales nobles fueron los responsables de los diferentes tipos de mineralizaciones que aparecen en estos macizos. Las mineralizaciones de cromita se formaron a partir de los fluidos/fundidos ricos en volátiles, resultantes de los últimos estadios de la percolación.

### Referencias:

- Garrido, C.J. y Bodinier, J.L. (1999a). *J. Petrol.*, 40, 729-754.

- Gervilla F. y Leblanc M., (1990). *Econ. Geol.*, 85, 112-132.
- Hill, R. y Roeder, P., (1974). *J. Geol.*, 82, 709-729.
- Keppler, H. y Wyllie, P., (1990). *Nature* 348, 531-533.
- Reisberg, L. y Lorand, J.P., (1995). *Nature*, 376 (13), 159-162.
- Van der Wal, D. y Bodinier, J.L., (1996). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 122, 387-405.

**Directores:** Dr. Purificación Fenoll Hach Alf (Universidad de Granada)

Dr. Fernando Gervilla Linares (Universidad de Granada)

**Tribunal:** Dr. Francisco Velasco Roldán (Universidad del País Vasco)

Dr. Jean Pierre Lorand (Muséum National d'Histoire Naturelle, París, Francia)

Dr. Jean Louis Bodinier (Université de Montpellier 2, Francia)

Dr. Rosario Lunar Hernández (Universidad Complutense de Madrid)

Dr. José Torres Ruiz (Universidad de Granada)

**Fecha y lugar de lectura:** 3 de Diciembre de 1999. Facultad de Ciencias-Universidad de Granada.

## Influencia de la mineralogía, quimismo y textura en las aplicaciones básicas industriales de la sepiolita.

Africa YEBRA RODRÍGUEZ

Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Universidad de Granada)  
Campus Fuentenueva, 18071 Granada

La sepiolita ha tenido desde antiguo un amplio rango de usos industriales derivados fundamentalmente de sus excelentes propiedades sorbitivas. De acuerdo con esto, en el potencial uso industrial de las arcillas fibrosas entra en juego no sólo la composición química de la misma sino, sobre todo, la estructura cristalina y textura; es decir, los parámetros que definen el área específica, tamaño de partícula y la macro y microporosidad de esta especie mineral. Esta Memoria de Tesis Doctoral recoge el estudio de 22 muestras de sepiolita seleccionadas entre los niveles más ricos en esta arcilla procedentes de distintas cuencas terciarias españolas, generalmente de edad Neógena, y de origen lacustre o perimarino: cuenca de Calatayud-Teruel, subcuenca de Madrid y Cabo de Gata. Las muestras fueron, en algunos casos, proporcionadas por las empresas Tolsa SA, Benesa y Myta SA. Para su estudio han sido empleadas distintas técnicas analíticas: difracción de rayos X, análisis químicos específicos, análisis granulométrico (donde se incluye la puesta a punto de la técnica de análisis de imágenes para el estudio textural de partículas con morfología fibrosa), colorimetría, porosimetría, microscopía electrónica de transmisión y de barrido, tratamiento ácido sobre la estructura cristalina de la sepiolita, y adsorción de parantrofenol.

Desde el punto de vista de su posible empleo en alimentación animal y/o productos farmacéuticos, sólo las muestras denominadas Calatayud 2, Myta 1, Cerro Batallones 4 y Parla 1 contienen un porcentaje de cuarzo más ópalo superior al 10%, por lo que debe evitarse su uso como excipientes farmacéuticos, principios activos o alimentación animal.

De los resultados de longitudes de fibras obtenidos mediante las dos técnicas aplicadas (granulometría láser y análisis digital de imágenes) se ha puesto de manifiesto que este último es la herramienta más eficaz cuando se trata de medir partículas anisótropas en cuanto a su forma, dado que el analizador láser mide indiscriminadamente todas las fases minerales y tiende a homogeneizar el tamaño de las mismas. Además, con el análisis de imágenes es posible diferenciar poblaciones de partículas dentro de la misma muestra. Es una técnica versátil que permite realizar distintas medidas tales como tamaños de partícula, porosidad primaria y compactación. En todos los casos, los valores medios de longitud de fibra se sitúan por debajo de 3 µm. Sólo la muestra Cerro Batallones 7 presenta un pequeño porcentaje de fibras cuya longitud es igual o superior a 5 µm, por lo que deben ser controladas en los usos para ingestión o inhalación.

Las coordenadas de cromaticidad obte-



nidas para las muestras las sitúan en todos los casos en la zona de los blancos del lugar espectral, con alguna tendencia al amarillo. Las muestras, por tanto, no necesitan enmascarar el color en las aplicaciones industriales que requieran productos blancos. El contenido, tanto en  $K^+$  como en metales de transición, presentan una cierta correlación negativa con los tres índices de blancura calculados ( $Z\%$ ,  $WI$  y  $WIC$ ). Existe, igualmente, cierta relación directa entre estos índices y la longitud de las fibras de sepiolita.

Las técnicas combinadas de adsorción de nitrógeno, intrusión de mercurio y estereología sobre microfotografías digitalizadas permiten evaluar la porosidad de las muestras de arcilla en un rango de radio de poros muy amplio. Si la retención de mercurio en el seno de la sepiolita es comparable a la retención de agua, los valores obtenidos ( $20\text{-}25\text{ cm}^3/100\text{g}$ ) permiten concluir que este material sería un buen agente disgregante de comprimidos farmacéuticos. Los valores de superficie específica de las muestras de sepiolita estudiadas son en general muy altos, y se sitúan entre un mínimo de  $127,81\text{ m}^2/\text{g}$  y un máximo de  $349,44\text{ m}^2/\text{g}$ . Los bajos valores del parámetro  $Q_v$  (capacidad de cambio catiónico por unidad de volumen de poro), así como la relación existente entre capacidad de cambio catiónico y porcentaje de fase no arcillosa, indican que el cambio no es una sustitución real del magnesio de la capa octaédrica, sino una captura de iones en los canales zeolíticos.

El tratamiento ácido sobre la sepiolita, ampliamente utilizado para aumentar las propiedades sorbitivas de la misma, provoca la disolución parcial de la estructura, que comienza rompiendo las cadenas no en los extremos sino en el centro, en sentido longitudinal, creando discontinuidades entre las capas de dimensiones  $5,204\text{ \AA} \times 6,791\text{ \AA}$  a lo largo del eje  $c$ . Los esqueletos T-O-T mantiene la simetría de grupo espacial original. Sin embargo las partículas presentes

en los canales zeolíticos se desordenan, originando un eje  $c$  dos o tres veces mayor. La mayor actividad química de la sepiolita, así como el aumento de la capacidad de cambio que se recoge en la literatura para sepiolitas activadas bajo tratamiento ácido, se debe a los iones  $Mg^{2+}$  procedentes de la degradación parcial de la capa octaédrica, que permanecen débilmente unidos a los oxígenos libres de los tetraedros.

Los ensayos de retención de p-nitrofenol en el seno de la sepiolita fueron realizados en dos muestras distintas: una sepiolita pura y una mezcla arcillosa. La afinidad del adsorbato por la sepiolita (capacidad de retención  $n_0^+$ ) es inferior a la que presenta por otras fases arcillosas, a pesar de que en ambos casos las isotermas se clasifican como de tipo  $L$ . El proceso de adsorción no depende de la temperatura en el rango de  $15$  a  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , de manera que los valores del parámetro  $n_0^+$  se mantienen con la misma. La adsorción en muestras de sepiolita pura se realiza a partir de un potencial químico umbral del adsorbente. La retención de p-nitrofenol por la superficie de una mezcla arcillosa con sepiolita como fase dominante transcurre en régimen exotérmico y endoentrópico, en tanto que en el caso de una sepiolita pura parece hacerlo en régimen endotérmico y endoentrópico. La superficie de sepiolita accesible a las moléculas de paranitrofenol es considerablemente menor que la superficie específica obtenida mediante adsorción de nitrógeno. La diferencia en la accesibilidad para ambas moléculas (paranitrofenol y nitrógeno) no es tanto el tamaño de las mismas sino el hecho de que los canales zeolíticos puedan estar saturados con otras especies químicas más afines (por ejemplo, agua). La ausencia de variaciones apreciables en la estructura cristalina de la sepiolita indica que en presencia de agua la sepiolita presenta mayor afinidad por esta molécula y que, por tanto, las propiedades sorbitivas de la misma pueden ser aprovechadas sólo en seco.



**Director:** Dr. D. Alberto López Galindo (Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-UGR, Granada)

**Tribunal:** Prof. Dr. D. Manuel Rodríguez Gallego (Universidad de Granada)  
Prof. Dr. D. Emilio Galán Huertos (Universidad de Sevilla)  
Dr. D. Francisco Huertas García (Estación Experimental del Zaidín, CSIC, Granada)  
Dr. D. Massimo Setti (Università di Pavia, Italia)  
Dr. D. J. Daniel Martín Ramos (Universidad de Granada)

**Fecha y lugar de lectura:** 14 de Enero de 2000, Universidad de Granada



**SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA**  
**Instrucciones a los Autores para la publicación de manuscritos**

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía publica trabajos originales, revisión de artículos y notas cortas relacionadas con mineralogía, petrología, geoquímica, cristalografía, yacimientos minerales y mineralogía aplicada.

Los manuscritos deberán estar escritos en español o en inglés.

De cada manuscrito (texto y figuras) se enviarán **Tres Copias** a la Dirección del Comité de Redacción. Dos copias serán revisadas por especialistas elegidos por el Comité Editorial, y sólo se publicaran los manuscritos que hayan sido informados favorablemente.

**Cada manuscrito deberá estar preparado según las siguientes normas. Si no se cumplen le será devuelto a los autores.**

**I- Trabajos originales y revisión de artículos**

- 1./ Planificación
- 2./ Título
- 3./ Título abreviado
- 4./ Nombre(s) de autor(es) y nombre(s) y dirección(es) de la(s) institución(es)
- 5./ Resumen - Abstract
- 6./ Palabras Clave - Key Words
- 7./ Texto
- 8./ Referencias
- 9./ Tablas
- 10./ Figuras
- 11./ Leyenda de Tablas y Leyenda de Figuras

Si el manuscrito no está escrito en español, el título y las leyendas de tablas y figuras deberán estar también traducidas al español.

**1./ Planificación**

El plan indica el orden de los diferentes apartados del manuscrito. No será publicado.

**2./ Título**

Deberá ser conciso, preciso y con palabras que reflejen el contenido del trabajo

**3./ Título abreviado**

No contendrá más de 60 caracteres, con objeto de poderlo imprimir en la parte superior de cada página impar del Boletín.

**4./ Nombre(s) de autor(es)**

Deberá incluirse el primer nombre **completo** y la inicial del segundo (si es compuesto) y los apellidos de cada autor, así como la dirección(es) **completa(s)** del Centro de trabajo de cada uno. Cualquier correspondencia se dirigirá al primer autor si no existen indicaciones en contra.

**5./ Resumen - Abstract**

Ambos deberán presentar los resultados principales del trabajo, con datos cuantitativos. Extensión máxima de 150-200 palabras.

**6./ Palabras clave - Key Words**

A continuación del Resumen y del Abstract se añadirán ocho palabras, como máximo, que caractericen el contenido, las técnicas y los resultados. Siempre que sea posible se elegirán de las contenidas en el Index publicado en cooperación con las Sociedades Mineralógicas Europeas o en el "Multilingual Thesaurus of Geosciences", Ed. Pergamon.

### 7./ Texto

Deberá ser claro y conciso, con una extensión total que no exceda de las 15 páginas mecanografiadas a doble espacio en tamaño DIN A4, incluyendo referencias, tablas y figuras, con objeto de que el total de páginas impresas no exceda de 15.

Las referencias en el texto deberán aparecer como sigue:

(Arribas, 1978; Fontboté y Amstutz, 1981)

o

según Arribas (1978) y Fontboté y Amstutz (1981)

o, si son más de dos autores:

(Velasco *et al.*, 1988)

Si en la lista de referencias hay varias para un mismo autor con el mismo año de publicación, deberán distinguirse entre sí añadiéndole una letra tal como se indica:

(Puga 1987a, Brindley y Robinson, 1947a y b)

Los nombres de los autores de las referencias se escriban siempre con minúsculas.

Las figuras (independientemente de que sean gráficos o fotos) y las tablas se numerarán separadamente, usando números arábigos, así:

(Fig. 3) (Tabla 2)

- Para obtener palabras impresas :
  - . en *itálica*, deberán ir así: *itálica*
  - . en **negrita**, deberán ir así: **negrita**.

Para facilitar los trabajos de impresión se aconseja que los autores envíen una copia del texto (una vez aprobado por el Comité de Redacción) registrada en disquete, en lenguaje Wordperfect 5.1 para compatibles PC.

### 8./ Referencias

Las referencias deberán presentarse en un listado final ordenado alfabéticamente tal como sigue:

- Bliss, N.W. y MacLean, W.H. (1975): The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 973-990.
- Frenzel, G., Ottemann, J., Kurtze, W. (1973): Über Cu-haltigen Bleiglanz und Pb-haltigen Covellin von Boarezzo (Varese) und ihre Sulfidparagenese. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **53**, 217-229.
- Guinier, A. (1956): Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod ed., Paris, 736 p.
- McLaren, A.C. (1974): Transmission electron microscopy of the feldspars. in "The Feldspars", W.S. MacKenzie and J. Zussman, eds. Manchester University Press, 379-423.
- Spry, P.G. (1978): The geochemistry of garnet-rich lithologies associated with the Broken Hill Orebody, N.S.W., Australia. M.S. Thesis, Univ. Adelaide, Adelaide, Australia.
- \_\_\_\_ y Scott, S.D. (1986a): The stability of zincian spinels in sulfide systems and their

potencial as exploration guides for metamorphosed massive sulfide deposits. *Econ. Geol.* **81**, 1446-1463.

\_\_\_\_ y \_\_\_\_ (1986b): Zincian spinel and staurolite as guides to ore in the Appalachians and Scandinavian Caledonides. *Can. Mineral.* **24**, 147-163

### 9./Tablas

Todas las tablas se reproducirán tal cual (o reducidas) y por tanto deberán estar escritas con especial cuidado y nitidez.

Se sugiere tamaño de números de 8p, un espaciado interlinea de uno y un número limitado de líneas horizontales o verticales. Si hay demasiados espacios desaprovechados se devolverán a los autores para su reimpresión.

La anchura máxima de las tablas será de 13,5 cm (para reproducir a doble columna) o de 6,5 cm (para reproducir a una columna). La altura máxima de ambos tipos de tablas será de 19 cm (incluida cabecera de la tabla, y pie de tabla si lo hubiera)

### 10./ Figuras

El tamaño máximo de los originales será de 21 x 29,7 cm. En ellos deberá figurar, escrito a lápiz en la parte posterior, el nombre del autor y el número de orden.

Dibujos y gráficos: han de ser originales, preferiblemente delineados sobre papel blanco o vegetal, con grosor de líneas y tamaño de letras adecuados para ser legibles una vez reducidos; así, en una figura de 13,5 cm de ancho (para reducir a una columna) las letras deberán ser de 5 mm.

Fotografías: **4 máximo**. Deberán tener un buen contraste y la escala irá incluida en cada una de ellas. Si las fotos están agrupadas en una lámina, se enviarán también un duplicado de las fotos separadas.

### 11./ Leyendas

Todas las figuras y tablas llevarán una leyenda suficientemente explicativa. Dichas leyendas se escribirán en una hoja aparte.

## II - Notas cortas

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía podrá publicar también los resultados más importantes de un trabajo en forma condensada; la totalidad de los resultados podrán ser presentados posteriormente en un trabajo más extenso.

Dichas notas deberán presentarse como los artículos pero serán más cortas: con un pequeño abstract, un texto de 1000 a 1500 palabras y no más de dos tablas o figuras.

La decisión para su publicación la dará la dirección del Boletín o un miembro de la Comisión Editorial.

-----

Los manuscritos originales y las ilustraciones se destruirán dos meses después de su publicación.

**NOTA IMPORTANTE:** Los gastos de edición del exceso de fotos y paginas impresas, así como las fotografías en color se cargaran a los autores una vez evaluado su coste.







**SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA**  
C/ Alenza, 1 (D-201), 28003-MADRID. Tfno.: (91) 441.71.38 (L, MI, de 18h a 21h)

**Ficha de Inscripción**

Nombre .....Apellidos.....

Domicilio, Código Postal .....

Fecha y Lugar de Nacimiento .....

Teléfono part.:.....Teléfono trabajo: ..... Profesión.....

Fax:..... Correo Electrónico .....

Dirección del Centro de Trabajo, Código Postal .....

Tipo de socio (marcar con una X): ordinario ; estudiante ; colectivo ; protector ; vitalicio ;  
Interesado en los siguientes temas: Cristalografía ; Mineralogía ; Petrología ; Geoquímica ; Yacimientos ;  
Inclusiones Fluidas ; Coleccionismo ; Otros

Firmas de 2 socios avalistas

Cuotas vigentes para el año 2000		
Socio ordinario	6.000 Ptas.	Socio estudiante 3.000 Ptas. (adjuntar documento acreditativo)
Socio Protector	25.000 Ptas.	Socio Colectivo 12.000 Ptas. (Empresas, Bibliotecas, etc.)
Socio Vitalicio	80.000 Ptas.	Honorario: Exento

Fdo.: .....

Fdo.: .....

La cuota del año de ingreso debe abonarse en metálico, mediante cheque a nombre de la Sociedad Española de Mineralogía o autorización de cargo a tarjeta de crédito VISA. Las cuotas de años sucesivos se efectuarán por domiciliación bancaria, con cargo a tarjeta Visa o cuenta bancaria, cumplimentando estos datos:

✕ .....

Sr. Tesorero de la Sociedad Española de Mineralogía  
Alenza 1, Despacho 201, 28003 MADRID

Muy Sr. mío:

Le ruego el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la

TARJETA VISA Nº: (16 dígitos).....Fecha de Caducidad.....

o a la cuenta que poseo en la siguiente entidad:

BANCO/CAJA DE AHORROS .....Código.....

Sucursal/Agencia..... Código..... Población.....

Número de cuenta (20 dígitos) .....

Domicilio entidad .....

Atentamente, Firma

Nombre y Domicilio .....

✕ .....

Sr. Director del Banco/Caja de Ahorros .....

Sucursal y dirección .....

Muy Sr. mío:

Le ruego atienda el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la Tarjeta VISA o cuenta que poseo en esa entidad.

Atentamente, Firma

Firmado: Sr. D. ....

Domicilio: .....

Nº Tarjeta VISA (16 dígitos).....Nº Cuenta completo (20 dígitos).....



# Sociedad Española de Mineralogía

## Junta Directiva de la SEM 1998-2002

(elegida en la Asamblea General de Socios celebrada en Bilbao el 6 de octubre de 1998)

<b>Presidente:</b>	Cesar Casquet Martin	(Universidad Complutense, Madrid) casquet@eucmax.sim.ucm.es
<b>Vicepresidente :</b>	Esteve Cardellach Lopez	(Universidad Autonoma de Barcelona) igmn1@cc.uab.es
<b>Secretaria:</b>	Magdalena Rodas Gonzalez	(Universidad Complutense, Madrid) rodas@eucmax.sim.ucm.es
<b>Vicesecretario:</b>	Jose Fernández Barrenechea	Universidad Complutense, Madrid) barrene@eucmax.sim.ucm.es
<b>Tesorero:</b>	Carlos Sánchez Jiménez	(Universidad de Castilla –La Mancha) csanchez@qifi-cr.uclm.es

### Vocales

Constanza Fernandez-Nieto Fernandez	(Universidad de Zaragoza) constanza@posta.unizar.es
Emilio Galan Huertos	(Universidad de Sevilla) egalan@cica.es
Fernando Gervilla Linares	(Universidad de Granada) gervilla@goliat.ugr.es
Pablo Higuera Higuera	(Universidad de Castilla La Mancha) phiguera@igem-al.uclm.es
Joan Carles Melgarejo	(Universidad de Barcelona) joanc@natura.geo.ub.es
Diego Morata Céspedes	(Universidad de Chile) dmorata@cec.uchile.cl
Manuel Prieto Rubio	(Universidad de Oviedo) mprieto@asturias.geol.uniovi.es
Fernando Rull Perez	(Universidad de Valladolid) rull@siq.iq.cie.uva.es
Gabriel Ruiz de Almodovar Sel	(Universidad de Huelva) almodovar@uhu.es
Fernando Tornos Arroyo	(I.T.G.E.) ftaitge@iponet.es
Francisco Velasco Roldan	(Universidad del Pais Vasco, Leioa)) nppverof@lg.ehu.es
Angel Garcia Cortes	(Fundacion Gomez Pardo, Madrid)

\*\*\*\*\*



# Boletín de

ISSN 0210-6558

la Sociedad Española de

# Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Alí



Volumen 23, 2000

(Julio-Diciembre)

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía con la colaboración del  
Ministerio de Educación y Cultura  
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)  
pfenoll@goliat.ugr.es

## Comité Editorial (2000)

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  
Tlfno 91/ 4417138



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

---

Vol. 23

Periodicidad semestral

ISSN 0210-6558

---

**Volumen 23, 2000**  
(Julio-Diciembre)

**Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía (integrada en la  
"European Mineralogical Union") con la colaboración del Ministerio de  
Educación y Cultura.**

---

**Sociedad Española de Mineralogía**  
[www.ehu.es/sem](http://www.ehu.es/sem)  
Alenza, 1 - 28003 Madrid

# BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Volumen 23 (2000)

(Julio-Diciembre)

## ÍNDICE

	Pág
M. P. MATA, y F. LÓPEZ-AGUAYO. Estudio geoquímico de elementos mayoritarios, trazas y REE en las Facies Weald de la Cuenca de Cameros .....	89
P. L. HIGUERAS; F. GERVILLA y D. MORATA. Las espinelas cromíferas como indicadores petrogénéticos en las rocas magmáticas del sinclinal de Almadén ....	107
F. BEA; L. G. CORRETGÉ y G. B. FERSHTATER. A systematic typology of granitoid rocks from major element composition. I: the upper silica range. ....	121
R. GONZÁLEZ LAGUNA; R. P. LOZANO FERNÁNDEZ y C. CASQUET MARTÍN. Efectos de la alteración hidrotermal en los minerales accesorios del granito de la Cabrera (Sistema Central Español). Estudio al microscopio electrónico de barrido (SEM + EDS). ....	135
Instrucciones a los autores .....	149
Ficha de inscripción a la SEM .....	153
Índice completo Volumen 23 .....	155

Los trabajos que se publican en éste volumen han sido supervisados por dos especialistas seleccionados de entre el grupo de revisores con que cuenta el Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía y de acuerdo con el Comité de Redacción.

Depósito Legal: GR-491-1990

I.S.S.N.: 0210-6558

## Estudio geoquímico de elementos mayoritarios, trazas y REE en las Facies Weald de la Cuenca de Cameros

M. Pilar MATA y Francisco LÓPEZ-AGUAYO.

Dpto. Geología, Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Cádiz. Pol. Rfo San Pedro. 11510 Puerto Real. Cádiz

**Abstract:** The Cameros massif (northern Spain) contains more than 8000 m of Late Jurassic-Early Cretaceous elastic sediments. A geochemical characterization of the source area has been carried out, on the basis of major, trace and REE ratios. A close similarity to passive continental margins have been found when compared with standard materials. The material source should be acid igneous or any rock derived from them. Autigenic REE-rich minerals, monazite, allanite and bastnasite, have been detected as accessory minerals by BSE microscopy and EDS microanalysis. REE spectra of some samples show, when normalized to PAAS, a visible enrichment on MREE and higher Eu/Eu\* values than PAAS. The genesis of these minerals can be related to mobilization of REE under anoxic environments. When REE patterns are used in order to evaluate provenance studies a detailed petrographic analysis should be undertaken to evaluate the possibility of diagenetic REE fractionation and redistribution.

**Key Words:** Source area, trace element, REE, diagenesis, anoxic environments, monazite, allanite, Cameros Basin.

**Resumen:** La cuenca de Cameros es un afloramiento mesozoico del Noreste español donde se acumulan más de 8000 m de sedimentos detríticos, de edad Jurásico superior-Cretácico inferior. La aplicación de razones entre óxidos, elementos traza y REE indican que estas rocas pertenecen a márgenes continentales pasivos, con fuertes contribuciones de rocas ácidas. Minerales autigénicos de tierras raras, monacita, alanita y bastnasita, han sido identificados como minerales accesorios por microscopía electrónica de barrido y microanálisis EDS. Los espectros de tierras raras de las rocas normalizados a las PAAS, muestran un ligero enriquecimiento en MREE y valores ligeramente más altos de Eu/Eu\*. La génesis de estos minerales de tierras raras parecen estar relacionadas con la movilización de los REE en ambientes altamente reductores. En aquellos casos que se utilicen los elementos de tierras raras en estudios de procedencia de sedimentos, es necesario un estudio petrográfico detallado con el fin de detectar estos minerales y el fraccionamiento y redistribución a los que puedan dar lugar.

**Palabras clave:** Áreas fuentes, elementos traza, REE, diagénesis, ambientes reductores, monacita, Cuenca de Cameros.

### Introducción

Las aproximaciones geoquímicas para conocer la procedencia de las rocas sedimentarias, complementan las inferidas de la petrografía, mineralogía y sedimentología

y presentan ventajas como la aplicabilidad simultánea a areniscas y pizarras (Taylor & McLennan, 1985; McLennan et al., 1993). De hecho, las características de procedencia de las rocas sedimentarias pueden determinarse a partir de la composición isotópica del

Nd, indicativa de la edad media de procedencia, las anomalías de Eu, relacionadas con procesos ígneos intracorticales, el enriquecimiento en elementos litófilos de gran radio iónico, conectado con la composición de procedencia, las variaciones en elementos alcalinos y alcalinotérreos, relativas a procesos de alteración, los incrementos en Zr y Hf, relacionados con el enriquecimiento en minerales pesados, y la abundancia en Cr, indicadora de fuentes ultrabásicas.

Bhatia (1983), Taylor y McLennan (1985), Bhatia y Crook (1986) y Roser y Korsch (1986) proponen algunas relaciones entre óxidos y elementos trazas, escasamente afectadas en los procesos de erosión, transporte, sedimentación y diagénesis-metamorfismo para la determinación del contexto geológico en el cual se originaron las rocas. Por otra parte, los elementos incluidos dentro del grupo de las tierras raras (REE) tienen un comportamiento coherente y homogéneo en los procesos de la corteza terrestre, considerándose que su distribución, junto con la de algunos trazas como Y, Th, Zr y Sc, entre los principales, arroja luz sobre los procesos de diferenciación química sufridos por las rocas en los sucesivos ciclos sedimentarios.

Sin embargo, recientemente se ha observado que en sedimentos actuales, en la diagénesis temprana y, en menor grado, durante el metamorfismo, existe una ligera movilidad de estos elementos considerados tradicionalmente inmóviles. Estos cambios consisten en variaciones en las distribuciones y repartos de las tierras raras, así como ligeros enriquecimientos en Eu en la roca total. Todas estas ligeras anomalías están claramente relacionadas con condiciones extremas de meteorización o con ambientes altamente reductores (Nesbitt, 1979; Duddy, 1980; Goldstein & Jacobsen, 1988; Sholkovitz, 1988; Nesbitt et al. 1990; MacRae et al., 1992, y Ohr et al., 1994)

La Cuenca de Cameros constituye un

afloramiento de materiales continentales con mas de 8000 m de potencia. De acuerdo con Tischer (1966) y Mata (1997) un gran porcentaje de aportes de la Cuenca de Cameros es de tipo siliciclástico continental. Estudios geoquímicos preliminares en estas rocas (Mata et al, 1996a; Mata 1997) ponen de manifiesto que existe una homogeneidad geoquímica paralela a la monotonía ya observada desde el punto de vista litológico. Una característica de estos materiales consiste en la presencia sistemática de sulfuros (pirita) en forma de cristales milimétricos y dispersos en las rocas o en concentraciones de mayor tamaño constituyendo importantes yacimientos (Alonso-Azcárate et al. 1999) y otra es que en las partes más profundas de la Cuenca los materiales están afectados por un metamorfismo de bajo grado. Con respecto a este último punto, parece que durante el metamorfismo no se produjeron cambios sustanciales en la composición geoquímica global de la roca (Mata et al. 1996a).

El objetivo de este trabajo es la aproximación al estudio de procedencia de los sedimentos, a partir de relaciones composicionales de elementos mayoritarios, algunos elementos traza y REE. Complementariamente, y a partir principalmente del estudio de los REE, trazas y de las características mineralógicas de estos materiales, se profundizará en algunos cambios ocurridos durante los procesos postsedimentarios.

### Contexto geológico

La cuenca de Cameros se desarrolló en la parte NO de la cordillera Ibérica (Fig.1). Es una cuenca extensional de edad Jurásico superior-Cretácico inferior rellena con más de 8 Km de sedimentos fluvio-lacustres. Estos materiales se han estructurado en 5 grupos litoestratigráficos (Tischer, 1966) que de base a techo son: Tera, Óncala, Urbión,

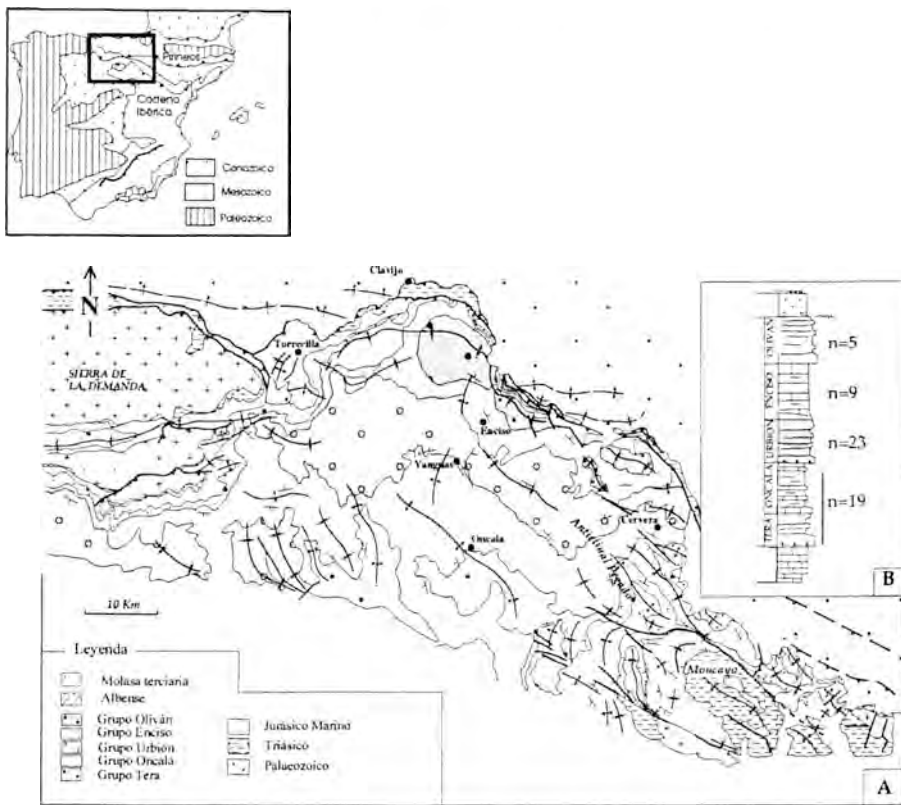


Figura 1. A) Situación geológica del área estudiada. B) Columna esquemática de la serie y número de muestras estudiadas en este trabajo (modificado de Casas y Gil-Imaz, 1998).

Enciso y Oliván. Mas *et al.* (1993) diferencian 6 secuencias de depósito, limitadas por discontinuidades de carácter regional (S.D. 1 a S.D. 6). La naturaleza de estos materiales es eminentemente siliclástica, con predominio de pelitas sobre areniscas y conglomerados en las secuencias detríticas (Tera, Urbión y Oliván) y con una influencia terrígena importante en las secuencias de carácter carbonatado (Oncala y Enciso).

La gran potencia de esta cuenca responde a una etapa de extensión y elevada subsidencia durante el Kimmeridgense - Albense medio. Dentro del contexto regional, la Cuenca de Cameros plantea un interesante ejemplo de evolución tectonotérmica durante el Mesozoico y el Terciario. Des-

pués de la etapa de extensión y depósito se produce subsidencia térmica con el desarrollo de paragénesis metamórficas de bajo grado cuyo clímax está datado entre los 100-108 m. a. por los métodos de  $^{39}\text{Ar}$ - $^{40}\text{Ar}$ , K-Ar en ilitas (Golberg *et al.*, 1988; Casquet *et al.*, 1992). La asociación metamórfica de más alto grado se caracteriza por la presencia de cloritoide + clorita + moscovita + paragonita + cuarzo (Guiraud, 1983, Mata *et al.*, 1990 y Mata *et al.*, 2001). En algunas zonas de la cuenca hay importantes mineralizaciones de pirita (Alonso-Azcárate *et al.*, 1999) y asociaciones mineralógicas claramente relacionadas con la mineralización como la cookeita (Mata *et al.*, 1991). La explicación del aumento re-

gional de T no está aún del todo clara. Guiraud (1983) relaciona el aumento de T con el proceso de adelgazamiento cortical ligado a la formación de la cuenca en un régimen de "pull-apart" y Casquet et al. (1992) proponen una fuerte influencia de fluidos hidrotermales en los cambios mineralógicos. Mata (1997), Mata et al. (1996b, 2001) Casas y Gil-Imaz (1998) consideran que la extensión y el adelgazamiento cortical son los responsables del aumento de T que se produce en la parte central de la Cuenca de Cameros. Durante el Cretácico y posteriormente a la etapa extensiva, se produce una etapa compresiva que da lugar a la formación de pliegues laxos con esquistosidad de plano axial asociada (Casas y Gil-Imaz, 1998). Una segunda etapa compresiva, de edad Oligoceno - Mioceno, provoca la inversión total de la cuenca mediante un cabalgamiento de zócalo con un desplazamiento horizontal de 25 Km (Casas Sainz, 1993).

### Materiales y métodos

Se han analizado 56 muestras en los laboratorios XRAL de Canadá, con una combinación de técnicas de fluorescencia de rayos X, ICP, y AN. Todas las muestras fueron estudiadas por difracción de rayos X (Mata, 1997) y parte de ellas por microscopía óptica y electrónica. El microscopio electrónico de barrido utilizado ha sido el modelo Hitachi S-3200N SEM, equipado con analizador de energía dispersiva, de la Universidad de Michigan (USA). Las muestras incluyen 10 areniscas, 31 pelitas y 15 rocas de carácter margoso. Con respecto a las unidades litoestratigráficas descritas para esta cuenca por Tischer (1966), 19 de las muestras corresponden a los grupos más antiguos de Tera y Oncala, 23 al grupo de Urbión, 9 al grupo de Enciso y 5 al grupo de Oliván. La situación de las muestras estudiadas se puede observar en la figura 1b.

Las asociaciones mineralógicas determinadas por difracción de rayos X en las rocas de carácter detrítico están descritas en Mata et al. (1990), Fernández-Barrenechea et al. (1995), Alonso-Azcárate et al. (1995) y Mata (1997) y corresponden, de menor a mayor grado metamórfico, a:

1. ilita ± clorita ± ilita /esmectita + cuarzo
2. ilita ± clorita ± corrensita ± albita ± pirofilita + cuarzo ± calcita ± dolomita
3. ilita ± clorita ± paragonita ± cloritoide + cuarzo ± calcita

Tanto las cloritas como los cloritoides corresponden a términos ferrosos (Mata et al. 1990, Mata et al. 2001). La composición de las ilitas permite, en la mayoría de los casos, considerarlas como moscovitas (Fernández-Barrenechea 1995; Alonso-Azcárate et al. 1995; Mata 1997). Otros minerales presentes en las asociaciones 2 y 3 son pirita, cookeita, rectorita, caolinita, así como interestratificados de filosilicatos y esmectitas, supuestamente relacionados con la mineralización de pirita (Mata et al., 1991; Alonso-Azcárate et al., 1999). Las muestras de este trabajo corresponden a las tres asociaciones mineralógicas.

### Resultados

El estudio combinado con microscopía óptica y electrónica sobre lámina delgada ha permitido la identificación de los constituyentes del esqueleto detrítico de las areniscas y limolitas y de la mayor parte de los minerales accesorios. Los granos del esqueleto corresponden a: cuarzo plutónico y metamórfico, feldespatos alcalinos y plagioclasas, fragmentos de roca (plutónicos y metamórficos), mica blanca y biotita parcialmente alterada e interrecimientos de varios filosilicatos (Mata et al. 1998; Mata y López-Aguayo, 2000). Como minerales accesorios se han identificado: abundante



circón, turmalina, apatito, óxidos de Fe y Ti, entre los principales, lo que permite clasificar a estas rocas como areniscas, arcosas y subarcosas, sublitarenitas y una sucesión gradada entre éstas y pelitas (Tischer, 1966, Mata, 1997, Mata et al., 2000).

Junto a los principales minerales característicos del metamorfismo de bajo grado como el cloritoide, clorita, moscovita, paragonita y pirofilita, no objeto de estudio en este trabajo, la microscopía electrónica de barrido, en modo de electrones

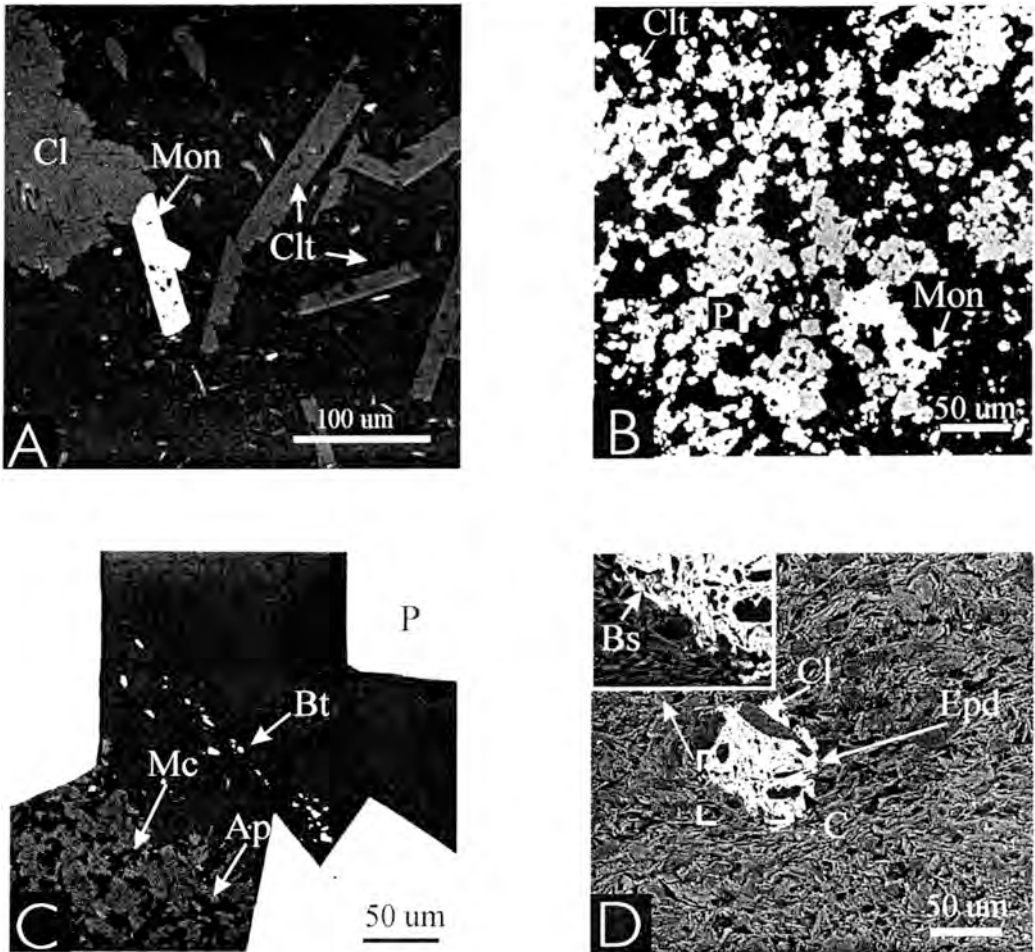


Figura 2. Fotografías de microscopía electrónica de barrido (BSE) a) Cristal prismático de monacita autigénica (Mon), cloritoide (Clt) y clorita (Cl) en una matriz de moscovita, paragonita, clorita y cuarzo de la asociación mineralógica 3. b) Pirita (P) con monacita (Mon), y pequeños cristales de cloritoide (Clt) (muestra con la asociación mineralógica 3). C) Nódulo incluido en una limolita (asociación 2) en el que se pueden observar cristales de pirita framboidal (P), apatito (Ap), moscovita (Mc) y barita (Bt). D) Cristal subeuhedral de epidota (Epd) de tierras raras, probable alanita, con inclusiones de clorita (Cl) y cuarzo (C). En la ampliación de la esquina superior izda, se pueden observar que los bordes de los cristales de epidota son de basnasita (Bs).

retrodispersados (BSE), ha permitido reconocer la presencia sistemática de minerales accesorios de tierras raras no descritos hasta el momento en la cuenca de Cameros, tales como fosfatos, carbonatos y epidotas. En la figura 2 a,b,c y d se pueden observar microfotografías de estas fases. La monacita se presenta tanto en cristales euhédricos de hábitos prismáticos de hasta 0.1 mm (fig. 2a), y en masas irregulares de hasta 0.1 mm junto con pirita (fig. 2b). Todas estas muestras presentan la asociación mineralógica 3. Aunque el análisis por EDS indica que se trata de un fosfato rico en elementos de tierras raras ligeras, la morfología de alguno de los cristales no es la típica de la monacita, por lo que podría ser el resultado de algún fenómeno de reemplazamiento. De todos modos, la relación textural de estos cristales con otros minerales metamórficos como el cloritoide, así como la morfología, sugiere que no se trata de una fase detrítica. También se han detectado cristales de monacita asociados a apatito, micas, barita y pequeños cristales de pirita framboidal en nódulos de origen diagenético contenidos en pelitas con la asociación mineralógica 2 (fig. 2c).

Por último, otros minerales ricos en tierras raras encontrados son epidotas y carbonatos. En muestras margosas del grupo Oncala (parte SW de la Cuenca) se ha observado la presencia de cristales de epidotas ricas en elementos de tierras raras, posiblemente alanitas, junto con carbonatos de tierras raras del tipo bastnasita (fig. 2d). Las epidotas se presentan como cristales subeuhédricos de hasta 0.1 mm con bordes compuestos por carbonatos de tierras raras (fig. 2d, esquina superior izda) y con numerosas inclusiones de clorita, cuarzo y en ocasiones cristales de monacita < 1  $\mu$ m,

Los valores medios de elementos mayoritarios se recogen en la tabla 1. De igual forma, en la tabla 2 se resumen los datos correspondientes a los principales elementos traza utilizados en este trabajo y a los

elementos de tierras raras para las areniscas y las pelitas. En la figura 3 se han representado todas las muestras detríticas en los diagramas triangulares con los valores de  $Al_2O_3$  (Ce) -  $TiO_2$  - Zr, propuestos por García et al., (1991), como indicadores de diferenciación química resultado de la selección granulométrica. En esta figura se puede observar que todas las muestras de diferente tamaño de grano quedan proyectadas en una recta de igual pendiente, lo que implica una idéntica tendencia química. Las relaciones La-Th para las rocas detríticas y el histograma de valores para la relación Th/U para todas las rocas, quedan recogidos en las figuras 4 a y b respectivamente. Como se puede observar, las areniscas analizadas tienen valores de La/Th en torno a 4, mientras que las pelitas tienen valores entre 4-2. Así mismo, los valores Th/U de las rocas analizadas en este trabajo son sensiblemente inferiores a los esperados para rocas de probable procedencia ácida, que se situaría en torno a 3 (McLennan y Taylor, 1980).

Los valores de REE de todas las rocas, normalizados al condrito de Boynton, se pueden observar en la figura 5a. Las figuras 5 b c y d muestra los espectros normalizados para cada una de las litologías seleccionadas. La forma del espectro normalizado a condrito de las areniscas analizadas (fig. 5b) presenta ligeras diferencias entre ellas mientras que las rocas pelíticas (fig. 5c) presentan menos variaciones. Los de las margas (fig. 5d) son a grandes rasgos similares a los encontrados para las rocas detríticas.

El fraccionamiento total de REE en las areniscas oscila entre 10.3-17.4 con un valor promedio de 12.6. Si el fraccionamiento de los elementos de tierras raras ligeras es homogéneo, implica que existen grandes diferencias en los fraccionamientos de tierras raras de los elementos pesados o valor de la razón Gd/Yb (fig. 6). El cálculo indirecto del fraccionamiento de (Gd/Yb) se ha reali-

	A		P		M		TOT.	
	(n=10)	$\sigma$	(n=31)	$\sigma$	(n=15)	$\sigma$	(n=56)	$\sigma$
SiO <sub>2</sub>	87.45	4.71	64.66	9.72	47.22	14.90	64.18	17.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.78	3.18	19.88	5.57	13.43	6.45	15.82	7.58
TiO <sub>2</sub>	0.48	0.22	0.93	0.15	0.53	0.25	0.74	0.29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.47	0.85	6.61	3.66	5.06	2.74	5.16	3.75
MnO	0.02	0.03	0.05	0.06	0.19	0.12	0.07	0.09
MgO	0.39	0.21	1.19	0.66	2.92	3.24	1.55	1.86
CaO	1.28	2.27	1.38	1.97	26.89	17.17	8.14	14.24
Na <sub>2</sub> O	1.11	0.87	1.20	0.52	0.84	0.43	1.09	0.58
K <sub>2</sub> O	0.91	0.63	3.47	1.41	2.52	1.51	2.78	1.68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.02	0.15	0.22	0.13	0.05	0.12	0.17
S	0.05	0.09	0.48	2.03	0.28	0.78	0.34	1.55

Tabla 1. Datos medios de elementos mayoritarios recalculados a L.O.I. =0, agrupados según principales tipos litológicos, A. Areniscas, P. Pelitas, M. Margas. Tot: total de muestras.  $\sigma$  = desviación standard, (n)= n° de muestras.

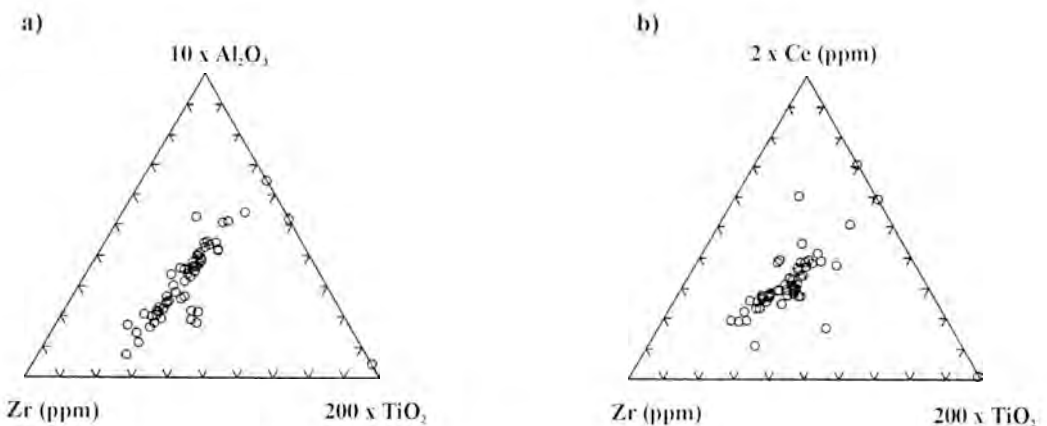


Figura 3. Diagramas triangulares basados en las relaciones propuestas por García et al. (1991). En la figura a se observa un buen ajuste a una línea de pendiente característica para las rocas de esta cuenca. (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> en % y Zr y Ce en ppm)

Tabla 2. Principales elementos traza y razones entre ellos del conjunto de las rocas detríticas: areniscas y pelitas, así como de las rocas usadas como referencia (PAAS).

	A rango	P rango	PAAS
Ba	300,27 (144-548)	759,12(389-1180)	650
Rb	75,8 (17-145)	222,56 (88-372)	160
Sr	60,33 (17-138)	159,56 (31-769)	200
Th	9,07 (3-19)	16,6 (13-23)	14,6
U	2,72 (0,9-6,9)	4,2 (2,4-9,6)	3,1
Zr	232,07 (53-530)	260,68 (132-453)	210
Hf	6,2 (1-13)	6,68 (4-11)	5
Nb	26,53 (0-92)	31,72 (17-58)	19
La	28,88 (9,60-52,60)	52,94 (40-107)	38
Sc	5,12 (1,70-9,80)	16,4 (11-22)	16
V	43,4 (0-96,0)	134,92 (82-180)	150
Rb/Sr	1,64	1,86	0,8
Th/U	3,41	4,19	4,7
Zr/Hf	39,65	38,8	42
Zr/Th	25,91	15,73	14,4
La/Th	3,54	3,19	2,6
La/Sc	5,99	3,33	2,4
Th/Sc	1,79	1,04	0,9
Σ REE	87,6	195	183
(La <sub>n</sub> /Yb <sub>n</sub> )	12,6	10,5	9,2
(La <sub>n</sub> /Sm <sub>n</sub> )	4	4	
(Eu/Eu*)	0,53	0,56	0,66

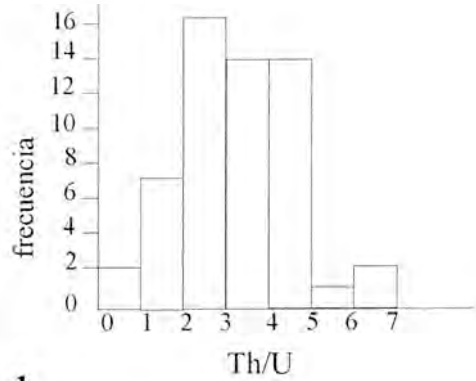
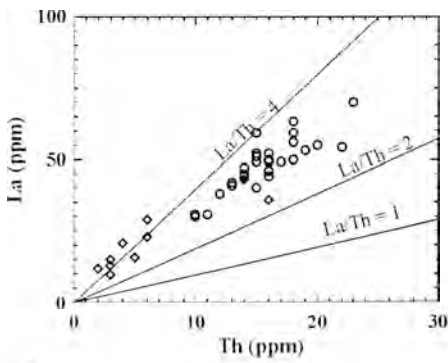
zado con el método propuesto por Taylor y McLennan (1985). Estas razones así como las relaciones con el Zr están representadas en la figura 7. En las pelitas el fraccionamiento ( $La_n/Yb_n$ ) es mucho más constante, con valores promedio de 10,5 ( $\sigma = 1,22$ ) y rangos entre 10,5 y 14,5. En este caso el fraccionamiento de los elementos ligeros ( $La_n/Sm_n$ ) es aun más uniforme y está comprendido entre 3,1 y 4,9, con una media de 4,0 ( $\sigma = 0,51$ ). Por último, las rocas margosas muestran fraccionamientos totales promedio de  $La_n/Yb_n$  de 10,3 ( $\sigma = 5,53$ ). Algunos de estos valores son ligeramente superiores a los encontrados en las rocas detríticas. Como en los casos anteriores, el fracciona-

miento de los ligeros es más homogéneo que el de los pesados.

Como complemento se recogen los espectros de tierras raras de la matriz de dos nódulos diagenéticos (figura 8) y de una pizarra negra, seleccionada dentro del conjunto anterior de las pelitas. Con el fin de observar las variaciones que pudieran existir con respecto al conjunto anterior se han normalizado también con respecto a las PAAS (fig. 8). Los fraccionamientos ( $La_n/Yb_n$ ) son altos: (14,5) para la pizarra negra del grupo Urbión, y 11,09 y 4,68 para los dos nódulos. Como se puede observar en la figura 8, los espectros de las tres muestras normalizados a las PAAS, son similares y muestran un diagrama campaniforme con enriquecimiento en elementos de tierras raras medios, y a su vez, están relativamente empobrecidos en LREE y HREE.

La representación de los valores de los fraccionamientos ( $Gd_n/Yb_n$ ) y ( $La_n/Yb_n$ ) frente al valor de la anomalía de Eu (Fig.6) y el contenido en Zr (Fig.7) pone de manifiesto que la mayor parte de la nube de puntos se encuentra situada dentro de los rangos establecidos para las rocas detríticas de la corteza superior y que las pequeñas diferencias con las rocas de referencia corresponden a fraccionamientos de pesados o al valor de la anomalía de Eu.

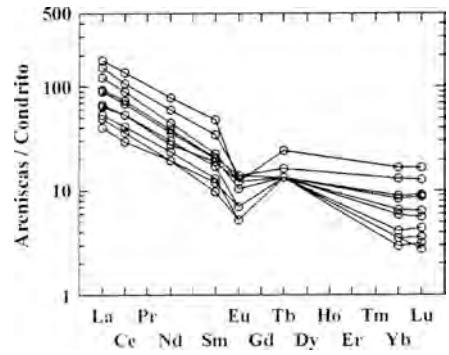
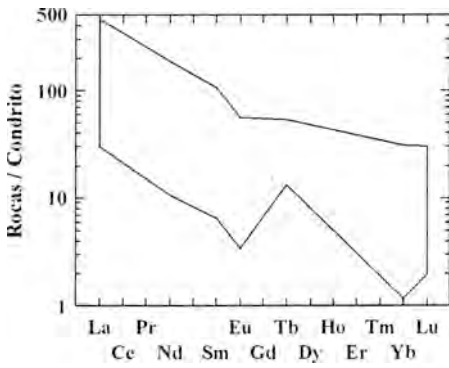
El valor de Eu/Eu\* en las areniscas presenta ligera dispersión, siendo la media de 0,5 ( $\sigma = 0,14$ ), y rangos entre 0,31 y 0,76. Comparando con rocas de referencia, la mayoría de estas areniscas presentan valores inferiores a los de las PAAS, o a los de la media de la Corteza Continental Superior, que se sitúan en torno a 0,65. Para las pelitas el valor de Eu/Eu\* presenta un valor medio de 0,56 ( $\sigma = 0,14$ ) y rangos entre 0,24 y 0,87. En el caso de las rocas margosas, el valor medio es de 0,66 con máximos de 1,01, que suponen el único valor con anomalía positiva respecto a la normalización a condrito. La figura 9a es un histograma de frecuencias de



a

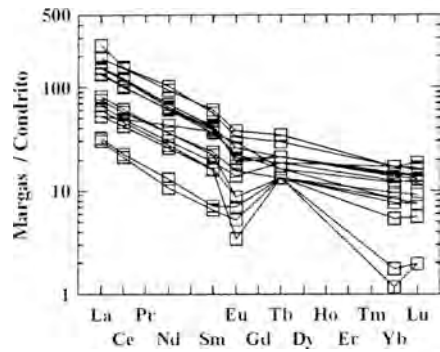
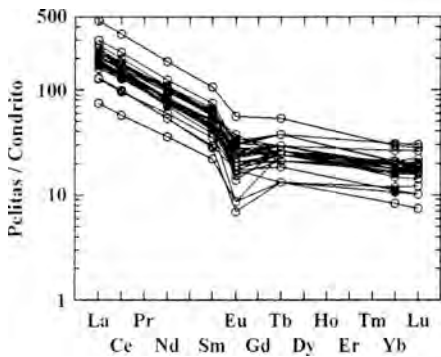
b

Figura 4. Relación La/Th de las rocas detríticas. Rombos = areniscas, círculos = pelitas. b) Histograma de valores Th/U de areniscas, pelitas y margas.



a

b



c

d

Fig. 5. Espectros de REE normalizados a condrito a) todas las muestras, b) areniscas, c) pelitas y d) margas.

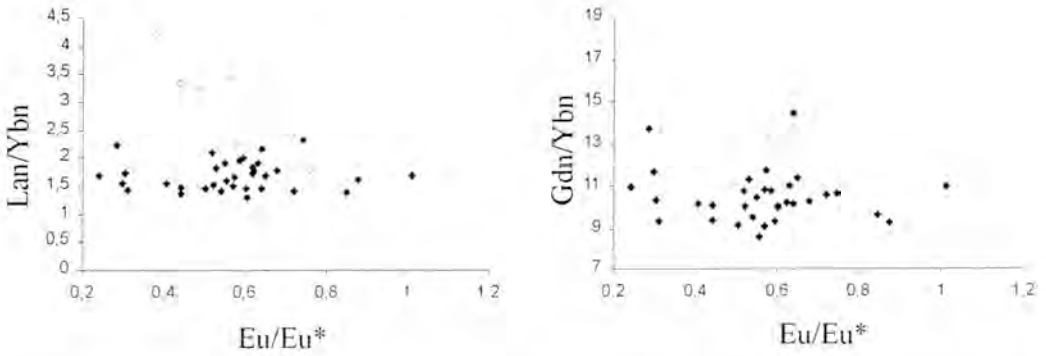


Figura 6. Valores de los fraccionamientos (Lan/Ybn) y (Gdn/Ybn) frente al valor de la anomalía de Eu. Símbolos cerrados: pelitas, abiertos: areniscas.

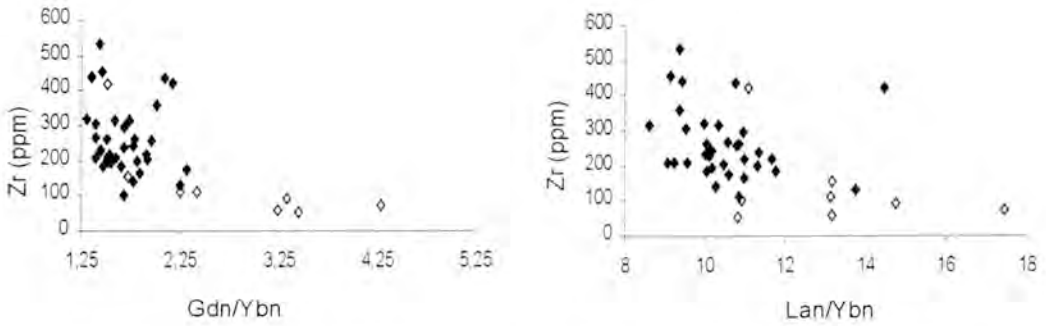


Figura 7. Relaciones Zr - (Gdn/Ybn) y Zr - (Lan/Ybn). Leyenda igual que en la figura 6.

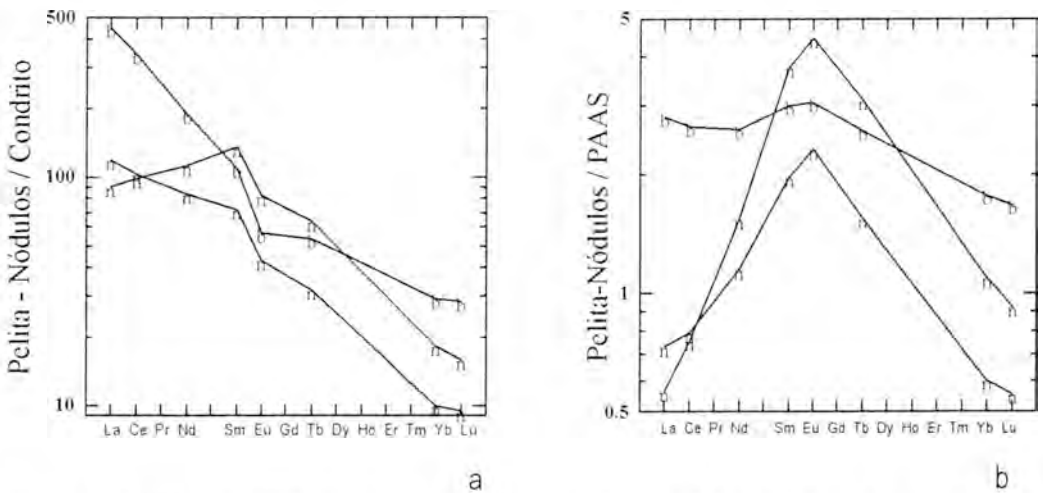


Figura 8. Espectro de REE de una pizarra negra del Grupo del Urbión (b) y dos nódulos (n) normalizados a: a) condrito, b) PAAS y c) media de las pelitas de este trabajo.



los valores de la anomalía de Eu para las muestras analizadas, en el que se han separado las muestras por litologías. El rango de valores encontrados es de 0.2-1.2, teniendo la mayor parte de las muestras valores entre 0.5 y 0.8. La figura 9b representa los diagramas de tierras raras normalizados a las PAAS de aquellas muestras que presentan un valor de  $Eu/Eu^*$  mayor que 0.8.

## Discusión

### *Elementos de tierras raras, trazas y mayoritarios y su relación con el área fuente*

Con los datos de este trabajo y de otros anteriores (Mata, 1997 y Mata et al., 2000), a grandes rasgos se deduce que las características geoquímicas de estas rocas son similares entre sí y similares a aquellas tomadas de referencia, como las PAAS y la media de la corteza continental superior. Mata et al. (2000) utilizando los datos geoquímicos correspondientes al estudio de las relaciones entre óxidos mayoritarios y trazas y aplicando los índices CIA y CIW (Nesbitt & Young, 1982, Harnois, 1988) y algunos diagramas discriminantes entre elementos mayores (Bathia, 1983) y trazas (Taylor &

MacLennan, 1985), indicaron que se trata de series de procedencia granítica o félsica, típicas de márgenes continentales pasivos. En este trabajo se observa que las principales diferencias encontradas entre algunos óxidos y trazas ( $Al_2O_3 - TiO_2 - Zr - Ce - Y$ ), se refieren a la variación del tamaño de grano (Fig.3). Como se puede observar en ésta figura, las muestras de Cameros quedan proyectadas en este diagrama en una misma línea por lo que se puede decir que parten de un área fuente cuya composición no ha variado a lo largo del tiempo de forma notable. Esta línea mostraría la tendencia entre estos tres componentes para cualquier roca de esta cuenca. Por su parte, las relaciones La-Th (fig. 4) o la de estos con el Sc (Mata et al., 2000) indican que el área fuente debió estar constituida por bloques en situación de intraplaca con escasas contribuciones de carácter básico (McLennan et al. 1980, 1993).

Del estudio de los espectros y diagramas de REE se deducen composiciones homogéneas y similares a las de rocas consideradas de procedencia (PAAS). El  $\Sigma REE$  aumenta a medida que disminuye el tamaño de grano:  $\Sigma REE$  pelitas >  $\Sigma REE$  areniscas, estando las margas entre estos dos valores. La

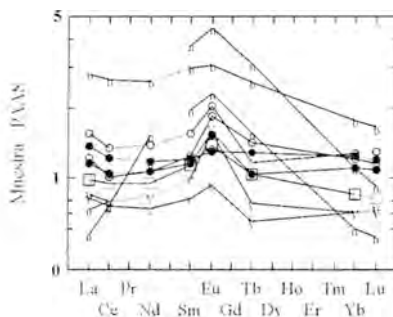
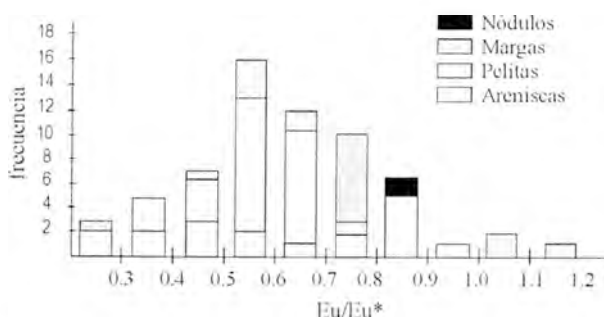


Figura 9. a) Histograma de los valores de la anomalía de Eu para las rocas de Cameros. b) Espectro de REE para muestras con valores de  $Eu/Eu^*$  superior a 0.8. n: nódulos; b: pizarra negra y círculos: pelitas. Resto: rocas margosas.

correlación encontrada entre el  $Al_2O_3$  (Ba, Cs, Rb) y el conjunto de REE (Mata, 1997) implica que estos elementos, salvo casos concretos, están ligados a la fracción alumino-silicatada, especialmente a los filosilicatos. El contenido medio en  $\Sigma REE$  de las rocas de Cameros para el total de muestras se sitúa en 170 ppm, valor ligeramente superior al de las PAAS (160.7 ppm), que se suponen representativas del contenido medio de la Corteza Continental Superior. Estos valores indican grados de reciclado iguales o mayores que los de éstas rocas e importantes contenidos en minerales detríticos portadores de estos elementos (Taylor & McLennan, 1985). Aunque no existen demasiados datos referentes a materiales más antiguos similares que pudieran haber servido de área fuente en el contexto de la Cadena Ibérica, Bauluz et al. (1994 y 1995) estudiaron las rocas permotriásicas y devónicas de la Rama Castellana de la Cordillera Ibérica, encontrando contenidos para las rocas de grano más fino (argilitas) de 185.4 ppm y 302.06 ppm respectivamente. Las rocas de este trabajo presentan contenidos intermedios entre estos dos valores e igualmente superiores a las rocas de referencia. En conclusión, el contenido en REE de estas rocas está directamente relacionado con el contenido en  $Al_2O_3$  y los tipos litológicos encontrados, rocas alumino-silicatadas de grano fino con gran cantidad de filosilicatos. Los contenidos en REE más elevados de todos los analizados, están en relación con niveles lutíticos negros (black shales) o nódulos de probable origen diagenético (Alonso-Azcárate et al. 1996).

Los fraccionamientos observados en las rocas de Cameros muestran ligeras diferencias, que son tanto más marcadas cuanto mayor es el tamaño de grano o cuanto menor contenido en tierras raras hay en la roca. El efecto que los minerales pesados ejercen en las areniscas ricas en cuarzo es evidente en estos diagramas. Este hecho también se

ha comprobado normalizando las rocas a las PAAS, en los casos en los que el contenido de la roca/PAAS es  $<1$  (mayoría de areniscas y algunas limolitas) existen fuertes variaciones en los fraccionamientos para las rocas de grano grueso. El efecto de mezcla de la fracción fina se demuestra en estas rocas minimizando el producido por los minerales pesados de la fracción gruesa. Por último, la abundancia de circón, detectado previamente por microscopía óptica, puede dar lugar a un enriquecimiento en lantánidos pesados. Cuando las rocas presentan más de 400 ppm de Zr y relaciones Zr/Hf cercanas a 40 (características del circón) debe aumentar considerablemente el contenido de Yb en la roca total y producir un descenso en el valor  $(La_n/Yb_n)$  (Murali et al., 1983). Si se examinan las relaciones Zr -  $(La_n/Yb_n)$  y Zr -  $(Gd_n/Yb_n)$  (fig. 7) se observa que, tanto en areniscas como en pelitas, a medida que aumenta el contenido en Zr desciende el valor de ambas. De estos diagramas también se deduce que las cantidades mayores de Zr se encuentran en las rocas de grano más fino, lo que parece implicar que gran parte del circón se ha reciclado hacia tamaños de grano fino, posiblemente tamaño limo. Sin embargo, no todas las diferencias encontradas en los fraccionamientos se pueden atribuir al contenido en Yb del circón, ya que existen algunas muestras con relaciones  $La_n/Yb_n$  mayores que las consideradas normales para rocas de la corteza, o dicho de otro modo, tienen ligero empobrecimiento en pesados. Una de las causas puede ser la contribución de minerales tales como filosilicatos y feldespatos, con altos grados de fraccionamiento (Alderton et al., 1980 y Taylor & McLennan, 1985).

Con respecto a la anomalía de Eu en cada uno de los tipos litológicos el valor  $Eu/Eu^*$  es ligeramente diferente. La mayoría de los valores  $<0.5$  corresponden a las areniscas y los valores  $>0.7$  a las margas, estando la mayor parte de las pelitas, situadas entre

0.5 y 0.7 (Fig. 9a). En el caso de las areniscas, es posible que la influencia de filosilicatos ricos en K (biotita parcialmente alterada, moscovita) provoquen un descenso en el valor de esta relación al presentar ellos mismos marcadas anomalías negativas en Eu (Taylor & McLennan, 1985). Estos datos son compatibles con el reciclado de macizos graníticos o de rocas metamórficas derivadas de macizos graníticos de tipo félsico. No se han observado variaciones de la anomalía de Eu relacionadas con la posición de las muestras dentro de la serie, aunque solo un mayor número de análisis podría aportar criterios sobre si existe algún tipo de variación temporal de este parámetro, que lo relacionaría con cambios en la naturaleza de los aportes.

#### *Evidencias geoquímicas de medios reductores*

La presencia de materia orgánica, los cambios diagenético-metamórficos y la presencia de fluidos pueden provocar ligeras movilizaciones en los elementos de tierras raras, así como cambios en el estado de oxidación de algunos elementos (incluido el Eu). Estas variaciones han sido descritas principalmente en relación con condiciones extremas de meteorización o ambientes altamente reductores (Nesbitt, 1979; Duddy, 1980; Goldstein & Jacobsen, 1988; Sholkovitz, 1988; Nesbitt et al. 1990; MacRae et al., 1992, y Ohr et al., 1994) Aunque la presencia sistemática de piritita en estas rocas, tanto en forma de grandes depósitos (Alonso-Azcárate et al. 1999) o de forma diseminada, es indicativa de la existencia de medios reductores-anóxicos, algunos de los resultados obtenidos en este trabajo indican presencia de medios reductores y de cómo estos pudieron directa o indirectamente controlar la movilidad de alguno de los elementos de tierras raras.

En primer lugar y con respecto a la relación Th/U (Fig. 4b), un gran número de mues-

tras presenta una relación inferior a la establecida como característica de rocas modernas procedentes de áreas estables y que es cercana a 5 (McLennan y Taylor, 1980; McLennan et al. 1980 y Bathia y Taylor 1981). Como se observa en el histograma, una parte importante de las muestras tienen relaciones Th/U inferiores a 3, incluyendo tanto areniscas como rocas de grano muy fino. Estos valores corresponderían a muestras pertenecientes a arcos islas volcánicos, caso poco probable en el contexto geológico supuesto para estas rocas. Una posible explicación para estos valores tan bajos puede buscarse en una influencia de medios reductores con abundante materia orgánica que actuarían como inhibidores de la lixiviación del U en los procesos de meteorización (McLennan y Taylor, 1980). Este hecho concuerda con las altas cantidades de otros elementos como el Ba, hasta 1200 ppm, que también puede ser retenido en complejos húmicos.

En las tres muestras negras seleccionadas, pizarra y dos nódulos, (fig.8), el contenido en elementos de tierras raras puede llegar a ser de hasta 400 ppm. En el caso de la pizarra negra este aumento en el contenido en REE es proporcional al aumento en el contenido en U y  $P_2O_5$ . Este aumento puede estar correlacionado con la neoformación de minerales de tierras raras, como fosfatos, epidotas y carbonatos, que también es sistemática en estas muestras (fig. 2). La formación de fosfatos de tierras raras durante la diagénesis está siendo cada vez más documentada, quizás por el uso de técnicas que permiten una identificación rápida de minerales accesorios de pequeño tamaño de grano. En cuencas marinas, los minerales diagenéticos de tierras raras, principalmente fosfatos de Al, son relativamente abundantes en la zona de reducción de sulfatos. Elderfield et al. 1981; Elderfield y Sholkovitz, 1987; Sholkovitz et al., 1989 observaron que existe una estrecha relación entre la cantidad de

materia orgánica y la formación de estos minerales acumuladores de tierras raras, lo que provocaría un enriquecimiento local en REE, Y, Ba y P en ambientes diagenéticos reductores. Rasmussen (1996), describió fosfatos (florencita, goeixita y erandallita) diagenéticos en sedimentos marinos cretácicos australianos y propuso que el P y los REE proceden de la materia orgánica en relación con actividad bacteriana y de la disolución parcial de minerales detríticos.

En este trabajo, la asociación de pirita, fosfatos tipo apatito y minerales de tierras raras (monacita, bastnasita) parece estar relacionada con medios diagenéticos reductores. Por otra parte, la monacita autigénica ha sido descrita en metapelitas de bajo grado que han alcanzado la epizona (Milodowski y Zalasiewicz, 1991; Ohr et al, 1994). Estos autores encontraron monacita en nódulos de metapelitas con asociaciones mineralógicas similares a las de este trabajo y relacionadas con medios anóxicos. Igualmente para estos autores los elementos de tierras raras fueron liberados en la diagénesis temprana con mediación de la materia orgánica.

Un último dato que puede ser indicativo de medios reductores, es el valor obtenido para la anomalía de Eu. Parte de los valores de  $Eu/Eu^*$  son superiores a 0.8 e incluso próximos a 1. Este valor aumenta en las margas y disminuye en las areniscas. El comportamiento químico y la solubilidad del Eu se han estudiado con detalle, ya que sus anomalías son, en su mayoría, marcadoras de fluidos hidrotermales reductores calientes (Sverjensky, 1984 y Bau, 1991). Para estos autores, el  $Eu^{2+}$  aparece como tal solo a bajas T en medios altamente reductores. En contextos similares a este trabajo hay autores que han observado que incluso pocos metros por debajo de la superficie puede existir movilidad de este elemento en función de las condiciones redox del medio. Nesbitt (1979) piensa que puede haber cambios diagenéticos locales influidos por la

presencia de ácidos orgánicos e iones carbonato que provoquen fraccionamiento entre estos elementos. A su vez, MacRae et al. (1992) encontraron anomalías positivas de Eu en los lodos del estuario del río Amazonas dentro de un ambiente extremadamente reductor. Sin embargo, y debido a la evolución metamórfica de esta cuenca, no es descartable que otros procesos, probablemente de más alta T, puedan ser asimismo responsables de las ligeras anomalías geoquímicas encontradas en estas muestras.

### Conclusiones

La geoquímica de los elementos de tierras raras de la mayor parte de las rocas de grano fino de Cameros presenta gran similitud con la composición de la Corteza Continental Superior y con los valores de las rocas promedio de grano fino (PAAS). Así mismo, las rocas de grano más grueso reflejan, por sus anomalías de Eu inferiores a las normales, una clara contribución, en su origen, de rocas ácidas o de sus derivadas. Se puede considerar que la mayoría de los valores obtenidos están de acuerdo con un reciclado de rocas en márgenes continentales pasivos, en los cuales los sedimentos han sido arrastrados por ríos que provienen de macizos plutónicos más antiguos con composición similar a las PAAS y a la media de la Corteza Continental Superior. También se observa un fuerte reciclado, que se traduce en altos fraccionamientos y concentraciones de Zr en circón detrítico ligado a la fracción fina.

Pequeñas variaciones en los contenidos, fraccionamientos y valores de Eu, deben estar probablemente relacionadas con lixiviados selectivos relacionados con características particulares del depósito, ricos en materia orgánica y con la evolución diagenético-metamórfica de estos materiales. Esto se manifiesta por la presencia de minerales autigénicos de tierras raras. Por

tanto, en aquellos casos que existan indicios de que la diagénesis se ha producido en medios altamente reductores o con gran cantidad de materia orgánica, el uso de los elementos de tierras raras para la determinación del área fuente, debe ser realizado con extrema precaución y sería necesario un estudio petrográfico detallado de los minerales accesorios concentradores de REE.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente financiado con una Beca del Instituto de Estudios Riojanos (I.E.R.) y con el proyecto PB97-0997 de la Dirección General de Enseñanza Superior. Así mismo se agradece la ayuda prestada en la obtención de las imágenes de microscopía electrónica de barrido a D.R. Peacor (Univ. Michigan, USA).

### Referencias

- Alderton, D.H.M., Pearce, J.A., y Potts, P.J. (1980): Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from Southwest England. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **49**, 149-165.
- Alonso-Azcárate, J., Barrenechea, J.F., Rodas, M y Mas, R. (1995): A comparative study of the transition between very low-grade and low-grade metamorphism in siliciclastic and carbonate sediments: Early Cretaceous, Cameros Basin (Northern Spain). *Clay Min.*, **30**, 407-719.
- Alonso-Azcárate, J., Benito, M.I. Mas, J.R y Rodas, M. (1996): Estudio de los procesos de septarización, cementación y reemplazamiento de las concreciones carbonatadas asociadas al yacimiento de piritas de Navajún. Cuenca de Cameros (La Rioja). *Geogaceta*. **20**, 635-638.
- Alonso-Azcárate, J., Rodas, M., Bottrell, H., Raiswell, R., Velasco, F. & Mas, J.R. (1999): Pathways and distances of fluid flow during low-grade metamorphism: evidence from pyrite deposits of the Cameros Basin, Spain. *J. Metam. Geol.* **17**, 339-348.
- Bau, M. (1991): Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of Europium. *Chem. Geol.* **93**, 219-230.
- Bauluz, B., Fernández-Nieto, C. y González, J.M. (1994): Geoquímica de la serie Permo-Triásica de la Cordillera Ibérica en Ródanas (Zaragoza). *Bol. Soc. Esp. Min.*, **17**, 123-134.
- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Fernández-Nieto, C. y González, J.M. (1995): Mineralogy and geochemistry of devonian detrital rocks from the Iberian Range (Spain). *Clay Min.*, **30**, 381-394.
- Bhatia, M.R. (1983): Plate tectonics and geochemical composition of sandstones: a reply. *J. Geol.*, **93**, 85-87
- \_\_\_\_\_ y Crook, K. (1986): Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **92**, 181-193.
- \_\_\_\_\_ y Taylor, S.R. (1981): Trace element geochemistry and sedimentary provinces: a study from the Tasman Geosyncline, Australia. *Chem. Geol.*, **33**, 115-126.
- Casas-Sainz A.M (1993): Oblique tectonic inversion and basement thrusting in the Cameros Massif (Northern Spain). *Geod. Acta*. **6**, 202-216.
- \_\_\_\_\_ y Gil-Imaz, A. (1998): Extensional subsidence, contractional folding and thrust inversion of the Eastern Cameros Massif, northern Spain. *Geolog. Rund.* **86**, 802-818.
- Casquet, C., Galindo, C., González-Casado, J.M., Alonso, A., Mas, R., Rodas, M.,



- García, E., y Barrenechea, J.F. (1992): El metamorfismo en la cuenca de los Cameros. Geocronología e implicaciones tectónicas. *Geogaceta* **11**, 22-25.
- Duddy, I.R. (1980): Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathered profile. *Chem. Geol.* **30**, 363-381.
- Elderfield, H., Hawkesworth, C.J., Greaves, M.J. y Calvert, S.E. (1981): Rare elements geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochim. Cosm. Acta.*, **45**, 513-528.
- Elderfield, H. y Graves, M.J. (1982): The rare earth elements in seawater. *Nature*. **296**, 214-219.
- Fernández-Barrenechea, J.F., Rodas, M. y Mas, J.R. (1995): Clay minerals variations associated with diagenesis and low grade metamorphism of Early Cretaceous sediments in the Cameros Basin, Spain. *Clay Min.*, **30**, 119-133.
- García, D., Coelho, J. y Perrin, M. (1991): Fractionation between  $TiO_2$  and Zr as a measure of sorting within shale. *Eur. J. Min.* **3**, 401-414.
- Golberg, J.M., Guiraud, M., Maluski, H. y Seguret, M. (1988): Caractères pétrologiques et âge du métamorphisme en contexte distensif de bassin sur décrochement de Soria (Crétacé inférieur, Nord Espagne). *C. R. Acad. Sc. Paris*. **307**, 521-527.
- Goldstein, S.J. y Jacobsen, S.B. (1988): Rare earth elements in river waters. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **89**, 35-47.
- Guiraud, M. (1983): *Evolution tectonosédimentaire de Bassin Wealdien (Crétacé inférieur) en relais de décrochements de Logroño-Soria (N-W Espagne)*. Thèse. Univ. Sciences et Techniques du Languedoc. 186 pp.
- Harnois, L. (1988): The CIW index: a new chemical index of weathering. *Sed. Geol.*, **55**, 319-322.
- MacRae N.D., Nesbitt, H.W. y Kronberg, B.I. (1992): Development of a positive Eu anomaly during diagenesis. *Earth and Planet. Sci. Lett.* **109**, 585-591.
- Mas, J.R., Alonso, A., y Guimerà, J. (1994): Evolución tectono-sedimentaria de una cuenca extensional intraplaca: la cuenca finijurásica-eocretácica de Los Cameros (La Rioja-Soria). *Rev. de la Soc. Geol. de Esp.*, **6**, 129-144.
- Mata Campo, M. P. 1997: *Caracterización y evolución mineralógica de la Cuenca mesozoica de Cameros (Soria - La Rioja)*. Tesis doctoral. Univ. de Zaragoza. 350 pp.
- \_\_\_\_\_, Perez-Lorente, F., Soriano, J., y López-Aguayo, F., (1990): Caracterización de los cloritoides de la Sierra de Los Cameros (Soria - La Rioja); primeros datos analíticos. *Bol. Soc. Esp. Min.*, **13**, 35-41.
- \_\_\_\_\_, Prieto, A.C, Rull, F., Alia, J.M., y López-Aguayo, F. (1991): Cloritas dioctaédricas asociadas a metapelitas de la Sierra de Los Cameros. *Est. Geol.*, **47**, 129-135.
- \_\_\_\_\_, Osácar, M.C. y López-Aguayo, F. (1996a): Diferenciación geoquímica de los materiales en facies "Weald" de la Cuenca de Cameros (Soria-La Rioja). *Geogaceta*, **22**, 157-160.
- \_\_\_\_\_, Gil-Imaz, A. Casas Sainz, A., Pocoví Juan, A. y Canals, A. (1996b) La extensión cretácica en la cuenca de Cameros: resultados del análisis estructural de grietas de cuarzo y del estudio de inclusiones fluidas. *Geogaceta*, **23**, 137-140.
- \_\_\_\_\_, López-Aguayo, F., Gil-Imaz, A y Pocoví, A. (1998): Interrecimientos de filosilicatos en la Cuenca de Cameros y su relación con la génesis de la esquistosidad en la etapa metamórfica de bajo grado. *Geogaceta*, **24**, 227-230.



- \_\_\_\_\_, Osácar, M. C. y López-Aguayo, F. (2000): Una aproximación al área fuente del Weald de Cameros: datos geoquímicos. *Geotemas*, 1, 263-265.
- \_\_\_\_\_, y López-Aguayo, F. (2000): Significado de los IPG (Interleaved phyllosilicate grains) en la Cuenca mesozoica de Cameros (Soria-La Rioja, España). *Actas. XV. Congr. Soc. Esp. Arc.* (en prensa).
- \_\_\_\_\_, Canals, A. Gil-Imaz, A., Casas A.M. y Pocoví, A. (2001): Termal history of very low-grade sedimentary basin: a case study from the extensional Mesozoic Cameros Basin, N Spain. *Basin research*, (en prensa).
- McLennan, S.M. y Taylor, S.R. (1980): Th and U in sedimentary rocks: crustal evolution and sedimentary recycling. *Nature.*, 285, 621-624.
- \_\_\_\_\_, Nance, W.B. y Taylor, S.R. (1980): Rare element thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. *Geochim. Cosm. Acta.* 44, 1833-1839.
- \_\_\_\_\_, Hemming, S., McDaniel, D.K. y Hanson, G.N. (1993): Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. *Geol. Soc Am. Sp. Paper* 284, 21- 40.
- Milodowski, A y Zalasiewicz, J.A. (1991): Redistribution of rare earth elements during diagenesis of turbidite/hemipelagite mudrock sequences of Llandovery age from central Wales. In: "Dev. In sedimentary provenance studies" Geol. Soc. Spec. Publ, Morton, A.C. Todd, A.C. Hayghton, P.D.W. Eds., 57, 101-124.
- Murali, A.V., Parthasarathy, R., Mahadevan, T.M., y Sankar Das, M. (1983): Trace element characteristics, REE patterns and partition coefficients of zircons from different geological environments. A case study of Indian zircons. *Geochim. Cosm. Acta.* 47, 2047-2052.
- Nesbitt, H.W. (1979): Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279, 206-210.
- \_\_\_\_\_, y Young, G.W. (1982): Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299, 715-717.
- \_\_\_\_\_, MacRae, N.D. y Kronberg, B.I. (1990): Amazon deep-sea fan muds: light REE enriched products of extreme chemical weathering. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 100, 118-123.
- Ohr M, Halliday, A.N. y Peacor, D.R. (1994): Mobility and fractionation of rare earth elements in argillaceous sediments: Implications for dating diagenesis and low-grade metamorphism. *Geochim. Cosm. Acta.* 58, 289-312.
- Rasmussen, B. (1996): Early-diagenetic REE-phosphate minerals (florenceite, gorceixite, crandallite, and xenotime) in marine sandstones: a major sink for oceanic phosphorus. *Am. J. of Science.* 296, 601-632.
- Roser, B.P. y Korsch, R.J. (1986): Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO<sub>2</sub> content and K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O ratio. *J. Geol.*, 94, 635-650
- Sholkowitz, E.R. (1988): Rare earth elements in the sediments of the North Atlantic Ocean, Amazon Delta, and East China Sea: reinterpretation of terrigenous input patterns to the Oceans. *Am. J. Sci.* 288, 236-281.
- Sholkowitz, E.R., Piepgras, D.J., y Jacobsen, S.B. (1989): The pore water chemistry of rare element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 53, 2847-2856.
- Sverjensky, D.A. (1984): Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.* 67, 70-78.

- Taylor, S.R. y McLennan, S.M. (1985): The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, Oxford.
- Tischer G (1966) El delta Wealdico de las montañas Ibéricas Occidentales y sus enlaces tectónicos. *Not Com Inst. Geol. y Min. de Esp.* **81**: 53-78.

Recibido: Julio 2000

Aceptado: Noviembre 2000

## Las espinelas cromíferas como indicadores petrogenéticos en las rocas magmáticas del sinclinal de Almadén

Pablo L. HIGUERAS<sup>(1)</sup>, Fernando GERVILLA<sup>(2)</sup> y Diego MORATA<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Departamento de Ingeniería Geológica y Minera, Universidad de Castilla-La Mancha, Almadén (Ciudad Real)

<sup>(2)</sup> Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (Universidad de Granada-CSIC), Granada

<sup>(3)</sup> Departamento de Geología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago de Chile.

**Abstract:** Chromian spinels are an accessory mineralogical phase present in the ultramafic enclaves, Silurian pyroclastic rocks (*frailesca*) and alkaline lavas from the Almadén syncline. The absence of alteration evidence in these minerals allows to analyse their original chemistry and, consequently, to relate them with the petrogenetic processes involved, in particular those related with the nature of the upper mantle during the Silurian in the Almadén region. Compositionally, spinels show variations between different samples and even between different crystals from a same sample. In general terms, these spinels have values of #Cr = 0.78-0.20, #Mg = 0.53-0.80, #Fe<sup>3+</sup> = 0.01-0.16 and TiO<sub>2</sub> = 0.01-1.16% wt. These compositional ranges are compatible with those of spinels from ophiolitic complexes. This mantle suboceanic component, deduced from the spinel composition, would be indicating that the Silurian alkaline lavas from the Almadén syncline could be generated from an asthenospheric mantle passing through an anomalous depleted lithospheric mantle. Depletion might be produced by previous extraction of partial melts, probably in relation with subduction processes during the Cadomian orogeny.

**Key words:** Spinel, alkaline magmatism, mantelic xenoliths, petrogenesis, Almadén syncline.

**Resumen:** Las espinelas cromíferas son una fase mineral accesoria presente en enclaves ultramáficos, rocas piroclásticas (*frailesca*) y lavas alcalinas silúricas del sinclinal de Almadén. La ausencia de alteración experimentada por esta fase mineral permite analizar su quimismo original y relacionarlo con los procesos petrogenéticos involucrados, en especial en lo concerniente a la naturaleza del manto superior de la región de Almadén durante el Silúrico. En conjunto, las espinelas se caracterizan por presentar variaciones composicionales entre diferentes muestras y dentro de una misma muestra, entre diferentes cristales de las mismas, con unos rangos composicionales de #Cr = 0,78-0,20, #Mg = 0,53-0,80 y de #Fe<sup>3+</sup> = 0,01-0,16 y TiO<sub>2</sub> = 0,01-1,16% en peso. Estas características composicionales son comparables a las de otras espinelas presentes en la mayoría de los complejos ofiolíticos. Este componente suboceánico del manto, deducido a partir de las composiciones de las espinelas, estaría indicando que las lavas alcalinas silúricas del sinclinal de Almadén se habrían generado a partir de un manto astenosférico, que en su ascenso lixivió un manto litosférico anómalamente empobrecido, como resultado de la extracción de fundidos basálticos, probablemente en relación con procesos de subducción durante la orogenia Cadomiense.

**Palabras clave:** Espinelas, magmatismo alcalino, xenolitos mantélicos, petrogénesis, sinclinal de Almadén.

## Introducción

La variabilidad en la composición química de la espinela cromífera y su dependencia de la naturaleza de la roca ígnea en la cual se encuentra y/o del grado de equilibrio químico con el magma básico-ultrabásico a partir del cual ha cristalizado, han hecho de este mineral un excelente indicador petrogenético (Irvine, 1967; Dick y Bullen, 1984; Leblanc, 1985; Haggerty, 1991; Arai, 1992). Durante los procesos de alteración, se ha comprobado que la espinela cromífera tiende a empobrecerse en  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  y  $MgO$ , y a enriquecerse en  $FeO$  y  $Fe_2O_3$  formando, primero ferrirocromita y, en un estadio más avanzado, magnetita (p.e. Friedrich et al., 1987). No obstante, si la alteración se produjese en condiciones tales que afectase sólo a los silicatos de la roca encajante dejando que la espinela cromífera conservase sus características químicas primarias, este mineral podría aportar datos de interés sobre la naturaleza de la roca primigenia. Esta situación se ha observado en las rocas ígneas del sinclinal de Almadén, las cuales muestran una alteración caracterizada por el reemplazamiento pseudomórfico de los minerales silicatados por carbonatos, clorita y cuarzo y por la conservación de las características químicas de la espinela cromífera. El objetivo de este trabajo es, por tanto, el estudio del quimismo mineral de esta fase para, utilizando su carácter de indicador petrogenético, aportar nuevos datos sobre las rocas volcánicas y, sobre todo, aproximarnos a la litología de los enclaves ultramáficos que contienen y a la naturaleza del manto superior en la región de Almadén durante el Silúrico, del cual probablemente proceden las mineralizaciones de cinabrio del distrito (Hernández et al., 1999; Higuera et al., 1999).

## Contexto geológico

El sinclinal de Almadén constituye una

estructura característica del sector meridional de la Zona Centro Ibérica del Macizo Hespérico (ver, entre otros, Gutiérrez Marco et al., 1990, San José et al., 1992) (Figura 1). Su secuencia estratigráfica se caracteriza por una serie paleozoica muy completa que va desde el Ordovícico Inferior (Arenigiense) hasta el Devónico Superior (Frasniense), en la que faltan solamente los materiales del Devónico Medio, y que reposa sobre materiales preordovícicos (el denominado Complejo Esquistos-Grauváquico). Los materiales que componen esta sucesión son fundamentalmente de tipo detrítico (pizarras, grauvacas y areniscas cuarcíticas), afectados por un metamorfismo incipiente, de grado muy bajo o bajo (Saupé et al., 1977). Además, aparecen esporádicas intercalaciones carbonatadas, así como materiales magmáticos de naturaleza diversa.

Las rocas magmáticas presentes en el sinclinal de Almadén se pueden agrupar en tres grandes conjuntos (Higuera, 1995; Higuera et al., 2000):

1. Rocas subvolcánicas, de naturaleza básica y textura dolerítica (diabasas). Se localizan en forma de sills o pequeñas intrusiones de cierta extensión, en diversas posiciones estratigráficas de la serie paleozoica.

2. Rocas volcánicas compactas, de tipo lávico (basaltos y diferenciados traquíticos y riolíticos), que constituyen niveles concordantes o subconcordantes con las secuencias silúrica y devónica. Ocasionalmente estos materiales contienen xenolitos centimétricos de rocas ultramáficas.

3. Rocas piroclásticas, de carácter básico. Se trata fundamentalmente de tobas de lapilli, formadas por clastos muy vesiculados de basaltos olivínicos, acompañados por otros de naturaleza muy diversa, incluyendo algunos de naturaleza ultramáfica. Estas rocas reciben la denominación local de "*roca frailesea*", y aparecen puntualmente en materiales ordovícicos, siendo relativamente frecuentes en las series silúrica y devónica.

Todas estas rocas están afectadas por un metamorfismo de grado bajo-muy bajo (Higueras et al., 1995) y por una alteración generalizada, de tipo propilítico, con carbonatos de Ca-Mg-Fe (calcita-dolomita/ankerita-siderita-magnesita, dependiendo del grado de evolución del proceso y de la composición concreta de la roca) con clorita y cuarzo como minerales característicos.

Sobre la base de la geoquímica de elementos traza inmóviles, Higueras y Munhá (1995) e Higueras et al (2000) determinan una afinidad alcalina para las rocas lávicas y piroclásticas y toleítica para las subvolcánicas básicas.

Por otra parte, la relación cuanto menos espacial entre las rocas magmáticas y las mineralizaciones de mercurio es un hecho evidente (Saupé, 1973; Hernández, 1984), lo que hace sugestivo proponer entre ambas una relación genética (Hernández, 1984; Borrero e Higueras, 1991, Higueras, 1995,

entre otros). En el momento actual esta idea está consolidada, sobre la base de considerar que ambos procesos, mineralizaciones de mercurio y magmatismo, tienen un origen común en el manto superior, a través de un proceso activado por el desarrollo de una pluma mantélica (Higueras et al., 1999; 2000).

### Petrografía de las rocas volcánicas y de los xenolitos de rocas ultramáficas

Las rocas que contienen xenolitos de rocas ultrabásicas son, como ya hemos referido, las basálticas y las piroclásticas.

Las rocas volcánicas más comunes dentro de la secuencia del sinclinal son basaltos *s.l.* constituidos por feno cristales de olivino (completamente pseudomorfizados por talco, carbonatos, clorita), clinopiroxeno tipo diópsido ( $En_{37,0}Fs_{12,2}Wo_{50,2}$ , como valor me-

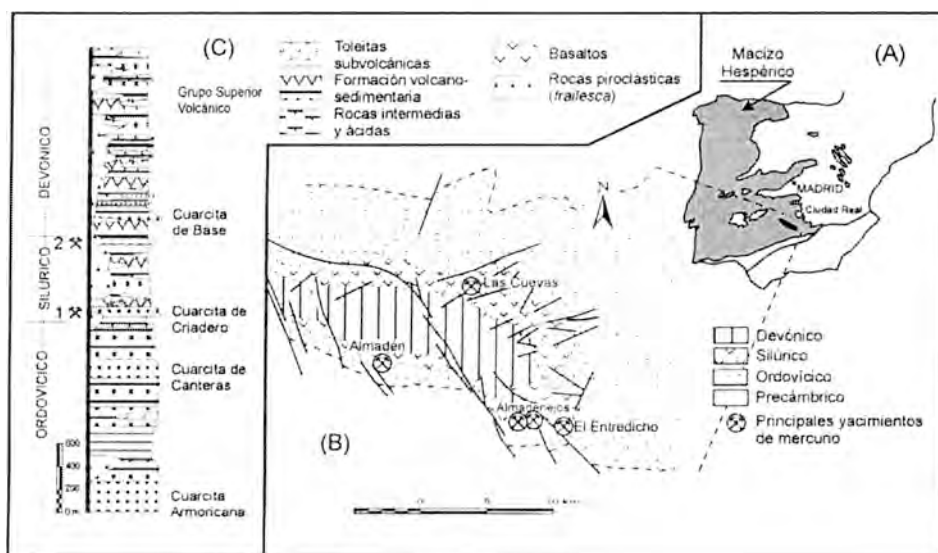


Figura 1.- Situación geográfica y geológica del distrito de Almadén. A) Situación geográfica y geológica en el contexto general del Macizo Hespérico. B) Esquema geológico simplificado del sinclinal de Almadén mostrando la localización de los principales yacimientos de mercurio. C) Columna estratigráfica característica del sinclinal (basada en García Sansegundo et al., 1987).

dió para los 140 datos analíticos disponibles), a menudo inalterado (Higueras y Morata, 1994) y plagioclasa de gran variabilidad composicional ( $An_{45}$ - $An_{60}$ , con valores extremos de  $An_{30}$  y  $An_{70}$ ). En el detalle, la mineralogía de las rocas lávicas permite diferenciar los siguientes litotipos: basanitas/nefelinitas, caracterizadas por la presencia de analcima probablemente procedente de alteración de leucita (Morata e Higueras, 1996); basaltos olivínicos (el término más común, con olivino, augita y plagioclasa microlítica) y traquibasaltos (con plagioclasa en fenocristales, muy abundante y precoz respecto al piroxeno). Apatito y magnetita son las principales fases accesorias, acompañadas ocasionalmente de espinela marrón-rojiza. La presencia de xenolitos ultramáficos es ocasional, y aparecen tanto como enclaves aislados, de diámetro centimétrico, como formando acumulaciones mayoritarias de enclaves de diámetro decimétrico, muy redondeados, y con matriz basáltica (Fig. 2A).

Un carácter constante en estas rocas es su alteración. Se trata de un proceso de tipo propilítico, que reemplaza la mineralogía original de silicatos por carbonatos de composición variable, clorita y sílice, y a la magnetita por óxidos de Fe-Ti. El grado de evolución del proceso se relaciona con dos factores: el tipo de roca (las más básicas/primitivas están sistemáticamente más alteradas) y la mayor o menor proximidad a yacimientos de mercurio: en las inmediaciones de estos la alteración es siempre mayor (Higueras, 1993). Este grado de evolución se manifiesta no sólo en la mayor o menor destrucción de la mineralogía ígnea, sino también, y fundamentalmente, en el tipo de carbonato presente en la asociación secundaria: calcita en las rocas menos alteradas, dolomita/ankerita en las de grado de alteración intermedio, y magnesita-siderita en las más alteradas. Otros minerales asociados al proceso de alteración son talco

(exclusivamente en las menos alteradas, Morata e Higueras, 1996), clorita (presente en todas las asociaciones secundarias), illita y sílice micro-criptocristalina. Esta asociación es propia de las rocas volcánicas alcalinas; en las subvolcánicas toleíticas se identifica otra asociación característica con escasa carbonatación, y con prehnita-pumpellyita-epídota-actinolita-albita (Higueras et al., 1995).

Las rocas piroclásticas (roca *frailesca*) están formadas por fragmentos de tamaño medio lapilli (que pueden llegar a varios centímetros de diámetro), de naturaleza mayoritariamente basáltica, en matriz-mesostasis formada por una componente volcanodetrítica y una componente secundaria más o menos abundante. Los clastos basálticos corresponden a fragmentos de basaltos muy vesiculares, con fantasmas texturales de fenocristales de olivino y de microlitos de plagioclasa o melillita en una matriz oscura, de apariencia vítreo en origen. Además son relativamente frecuentes los fragmentos de rocas sedimentarias, probablemente arrancados de la serie estratigráfica en la que encajan, y los enclaves ultramáficos (Fig. 2B).

La alteración afecta a estas rocas produciendo el total reemplazamiento pseudomórfico de los minerales primarios por la asociación carbonato (ankerita), clorita, illita y sílice. A diferencia de las rocas masivas, no se han localizado hasta la fecha rocas de esta tipología con un grado intermedio de alteración.

Los enclaves ultramáficos aparecen también siempre completamente alterados. La textura residual permite reconocer que estaban constituidos mayoritariamente por olivino (>60%) y piroxeno, con espinela como mineral accesorio, siempre inalterada (Fig. 2B). La mineralogía secundaria está formada por carbonatos (ankerita-magnesita), sílice, muy escasa clorita y mica cromífera (fuchcita) (Morata et al., 2000).



Así pues, la espinela aparece como mineral minoritario en tres de los tipos litológicos estudiados en el distrito: en los enclaves ultrabásicos, en las rocas piroclásticas de tipo fraileasca y en las basanitas/nefelinitas. En cada una presenta peculiaridades texturales y composicionales:

a) En los enclaves ultrabásicos encajados en basaltos, la espinela es un mineral siempre presente e inalterado, frente a la importante alteración que presentan los silicatos que forman los basaltos. Aparece siempre asociada a relictos texturales de piroxeno, y constituye granos policristalinos

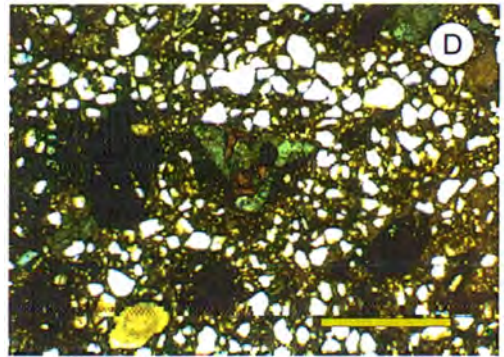
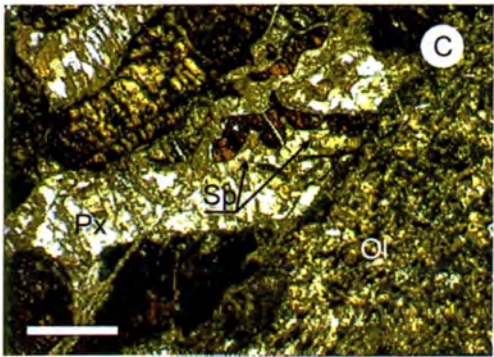
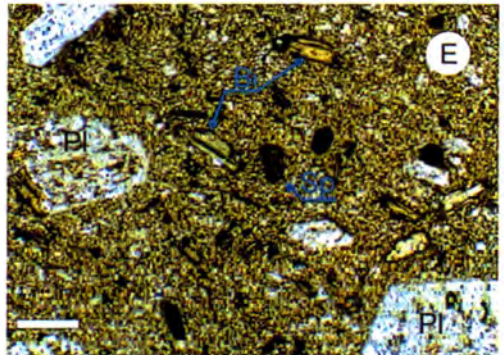


Figura 2.- Relaciones texturales de la espinela analizada y de las rocas que la contienen. (A): enclaves ultrabásicos decimétricos incluidos en roca basáltica; (B): enclave ultrabásico decimétrico en toba de lapilli (fraileasca); (C): aspecto microscópico de este tipo de enclaves, con relictos texturales de olivino (Ol) y piroxeno (Px), y con espinela típicamente vermicular (Sp); (D): enclave ultrabásico milimétrico formado por espinela y carbonato ankerítico (teñido), en fraileasca con abundante cuarzo detritico, (E). xenocristal de espinela (Sp) en basalto s.l., en este caso con relictos de plagioclasa (Pl), y con biotita (Bi). En todas las muestras de microscopio la barra de escala corresponde a 500 micras.





de hasta 2 milímetros, formados por cristales menores de color marrón-rojizo, y morfología característica vermicular (Fig. 2C).

b) En las rocas piroclásticas básicas (*fraileasca*) la espinela aparece en dos posiciones texturales diferenciadas: o bien incluida en clastos/enclaves ultramáficos (Fig. 2D), presentando entonces características similares a las antes descritas, o bien como pequeños xenolitos individualizados, que podrían corresponder a relictos de enclaves desmembrados. En concreto, de entre los analizados en el presente trabajo, los de las muestras ME-1 y ME-4 (procedentes de la mina de El Entredicho) son xenocristales, mientras que en la muestra LC-PL4-30a (procedente de la mina de Las Cuevas), uno (el 1, Tabla I) corresponde a un xenocristal, mientras que el 2 es un pequeño grano incluido en un xenolito de tamaño centimétrico.

c) En las rocas volcánicas menos diferenciadas (basanitas/nefelinitas y basaltos olivínicos), la espinela cromífera puede aparecer como componente minoritario o accidental, junto con los óxidos de Fe-Ti presentes en la roca y, en general, en proporciones inferiores a estos. Se presentan en forma de pequeños granos subcirculares, aislados en la matriz de la roca, que en general aparecen alterados en su zona más externa, con colores rojizos muy oscuros (Fig. 2E).

### Quimismo mineral de las espinelas cromíferas

#### *Métodos analíticos*

Las espinelas han sido analizadas mediante microsonda electrónica, en las microsondas de las Universidades de Granada y Complutense de Madrid. En el primer caso, se trata de una microsonda CAMEBAX modelo SX-50, bajo condiciones de trabajo de 15 kV y 15 mA, mientras que en el segundo es una microsonda JEOL

modelo JXA-8900 M, con condiciones analíticas de 15 kV y 20 mA, y con patrones proporcionados por el Departamento de Petrología de la Universidad Complutense y el Smithsonian Institute, Washington, USA. En ambos casos se ha trabajado con un diámetro de haz de 2 micras.

### Resultados

La composición química de las espinelas cromíferas accesorias en los distintos tipos de rocas ígneas estudiadas se muestra en la Tabla I y en la Figura 3. Estos datos ponen de manifiesto que, en conjunto, las espinelas de los xenolitos de rocas ultramáficas en las rocas piroclásticas de tipo fraileasca y los incluidos en lavas de composición basáltica poseen composiciones comparables, dentro de un amplio campo composicional caracterizado por una correlación negativa  $\#Cr$  vs  $\#Mg$ . El parámetro  $\#Cr$  [ $=Cr/(Cr+Al+Fe^{3+})$ ] oscila entre 0,78 y 0,20, mientras el  $\#Mg$  [ $=Mg/(Mg+Fe)$ ] lo hace entre 0,53 y 0,80. Este campo composicional se caracteriza, igualmente, por presentar valores del  $\#Fe^{3+}$  [ $=Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Cr+Al)$ ] entre 0,01 y 0,16, y de  $TiO_2$  entre 0,01% y 1,16% en peso. Si se compara el campo descrito con los publicados en la literatura para espinelas cromíferas de xenolitos lherzolíticos en basaltos alcalinos (Irvine y Findlay, 1972; Leblanc, 1985), se observa que las estudiadas en este trabajo muestran composiciones parcialmente solapadas con las de aquellas, aunque gran número de ellas son más ricas en  $Cr_2O_3$ , proyectándose en campos comparables a los de las harzburgitas y dunitas de la mayoría de los complejos ofiolíticos (Fig. 3A). Esta figura pone, igualmente, de manifiesto que algunas muestras (ME-1, LC-PL4-30a y SME37/2) presentan dos poblaciones bien diferenciadas; en las muestras ME-1 y LC-PL4-30a estas diferencias puede justificarse por el

Tabla 1.- Composición química (expresada en % en peso de óxidos) de las diferentes espinelas analizadas mediante microsonda. En cada muestra se indica la tipología del cristal de espinela analizado, el número de análisis realizados (N°), y los valores medios y el rango de valores (entre paréntesis) obtenidos para cada óxido determinado y para los parámetros indicados. Fórmula reajustada a 6 oxígenos, con cálculo del Fe<sup>3+</sup> según Droop (1987).

	Muestra	N°	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	MnO	MgO	NiO	Cr#	Mg#	Fe <sup>3+</sup> #
Espinelas en roca frailesca	ME-1/1	11	0,12 (0,09-0,19)	28,46 (26,59-29,70)	38,86 (37,29-40,77)		15,57 (14,85-15,10)	0,20 (0,12-0,26)	14,32 (14,01-14,66)	0,02 (0,00-0,06)	47,814 (45,745-50,706)	64,976 (63,627-66,373)	4,332 (3,183-4,963)
	ME-1/2	9	0,11 (0,07-0,18)	22,46 (22,03-22,65)	44,74 (44,33-45,11)		13,34 (12,15-14,28)	0,22 (0,13-0,29)	16,43 (15,94-16,88)	0,04 (0,00-0,13)	57,202 (56,935-57,675)	75,055 (73,265-76,535)	10,223 (7,787-11,492)
	ME-4	7	0,16 (0,10-0,27)	19,24 (18,06-19,72)	47,19 (44,96-48,69)		15,50 (13,40-19,61)	0,24 (0,16-0,29)	14,31 (11,56-16,11)	0,04 (0,00-0,07)	62,204 (61,715-62,603)	67,377 (55,839-75,531)	10,494 (8,490-13,383)
	LC-PL4-30a/1	7	0,08 (0,02-0,12)	48,39 (47,62-48,79)	17,97 (17,55-18,41)		11,72 (11,07-12,16)	0,12 (0,06-0,15)	19,44 (19,07-19,69)	0,02 (0,00-0,09)	19,943 (19,556-20,413)	79,053 (78,324-79,871)	3,590 (2,912-4,271)
	LC-PL4-30a/2	2	0,10 (0,09-0,12)	36,35 (36,25-36,46)	31,97 (31,35-32,60)		11,94 (11,93-11,95)	0,17 (0,14-0,20)	16,81 (16,72-16,90)	0,03 (0,02-0,03)	37,108 (36,718-37,497)	72,954 (72,826-73,081)	1,595 (1,360-1,830)
Esp como cristales en basaltos	CH-3	6	3,52 (2,05-5,33)	19,68 (15,68-25,18)	27,95 (22,49-33,49)		39,81 (29,54-51,10)	0,88 (0,25-1,89)	6,28 (0,56-10,94)	0,04 (0,00-0,07)	48,921 (43,821-51,587)	28,816 (2,682-49,940)	31,808 (24,639-40,786)
	TP-5	4	1,64 (1,46-1,80)	28,19 (26,54-30,23)	29,58 (27,09-32,95)		27,15 (23,87-31,00)	0,15 (0,05-0,24)	11,81 (9,90-13,83)	0,24 (0,11-0,36)	41,294 (38,740-44,001)	51,707 (44,352-59,288)	15,952 (11,813-18,436)
Espinelas como enclaves en basaltos	EE-31	6	0,03 (0,01-0,05)	11,27 (11,02-11,68)	56,42 (55,16-57,48)		18,07 (17,05-19,01)	0,28 (0,23-0,35)	11,25 (10,77-11,88)	0,02 (0,00-0,11)	77,054 (76,329-77,695)	56,227 (53,711-58,728)	13,410 (11,722-16,043)
	FRE-2b	6	0,07 (0,05-0,11)	40,88 (40,46-41,44)	26,56 (26,16-26,89)		12,74 (12,51-13,06)	0,06 (0,00-0,14)	18,47 (18,16-19,32)	0,31 (0,18-0,43)	30,360 (30,188-30,718)	77,061 (75,810-79,172)	4,847 (4,013-6,264)
	S.ME-19	15	0,14 (0,03-0,36)	20,96 (15,70-32,48)	48,52 (36,57-54,28)		16,75 (13,65-18,63)	0,09 (0,00-0,20)	13,24 (11,75-15,87)	0,13 (0,00-0,30)	61,008 (43,036-69,872)	61,504 (55,915-70,261)	6,624 (3,529-11,494)
	S.VC-4	2	0,88 (0,84-0,91)	44,75 (44,38-45,13)	18,89 (18,73-19,04)		15,62 (15,57-15,66)	0,09 (0,05-0,12)	18,18 (17,88-18,49)	0,33 (0,30-0,37)	22,065 (22,062-22,069)	73,877 (73,230-74,523)	6,182 (6,032-6,332)
	S.ME37/2A-1	34	0,81 (0,62-1,16)	36,82 (33,09-39,93)	25,24 (21,92-28,88)	0,14 (0,11-0,19)	18,11 (16,46-20,70)		16,96 (16,32-17,80)		31,508 (27,132-36,057)	71,436 (69,124-74,732)	10,404 (8,694-15,684)
	S.ME37/2A-2	10	0,14 (0,09-0,22)	20,04 (17,21-21,36)	48,83 (47,75-51,68)	0,15 (0,11-0,22)	17,04 (16,27-18,86)		12,74 (11,20-13,43)		62,066 (60,292-66,835)	59,497 (53,226-61,766)	5,388 (3,425-7,613)



hecho de que las espinelas analizadas se presentan como xenocristales dispersos en la matriz de la roca *frailesca* (excepto el grano LC-PL4-30a-2) y, en consecuencia,

pueden proceder de distintas rocas ultramáficas. Esta heterogeneidad en la fuente de las espinelas cromíferas es más evidente aún en la muestra SME37/2A, en la

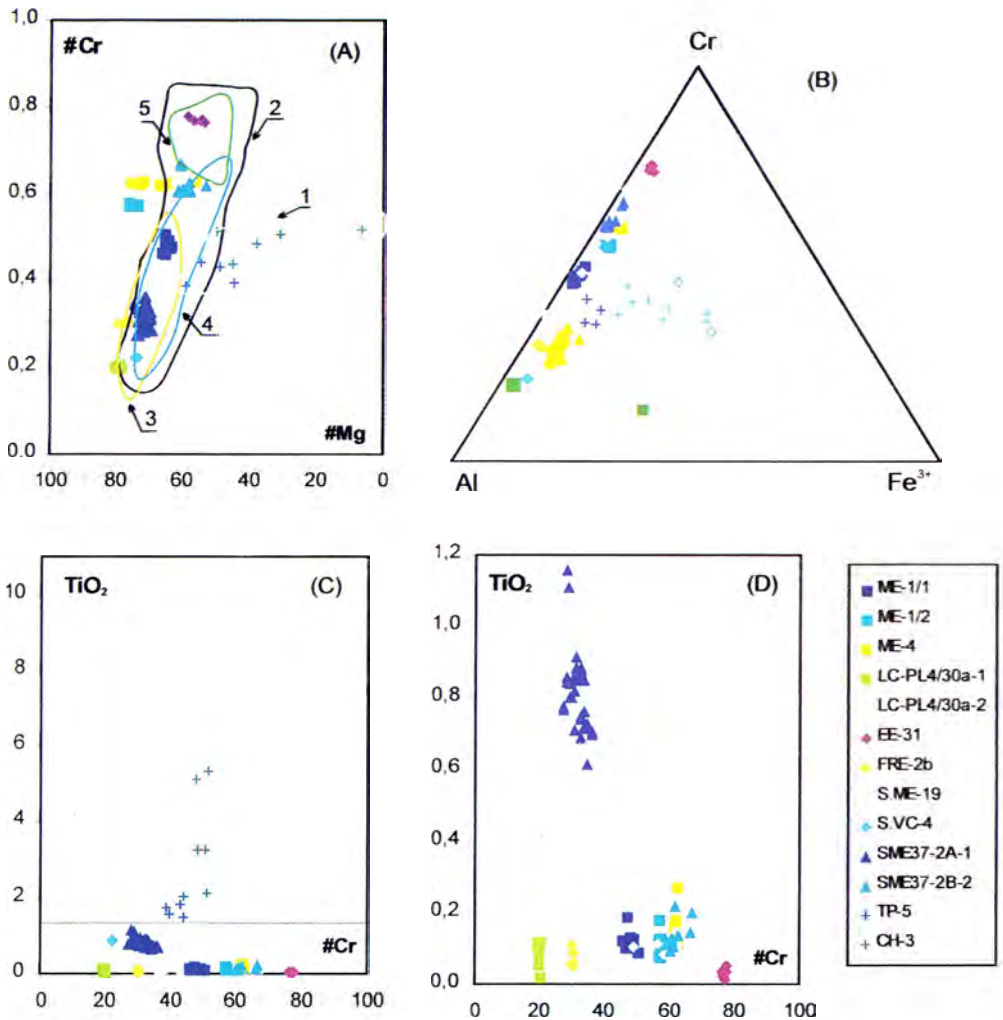


Figura 3.- Representación gráfica de la composición de las espinelas analizadas. A) Diagrama #Mg vs #Cr, en el que se han delimitado los siguientes campos: (1): basaltos alcalinos (Arai, 1992); (2): peridotitas de complejos ofiolíticos (Leblanc, 1985); (3): xenolitos lherzolíticos de basaltos alcalinos (Leblanc, 1985); (4): harzburgitas de la zona de Loubasa, Tíbet (Zhou et al., 1996); (5): dunitas de esta misma región (Zhou et al., 1996). B) Diagrama triangular Cr-Al-Fe<sup>3+</sup> para las muestras analizadas. C) Diagrama %TiO<sub>2</sub> vs #Cr. D) Ampliación de la zona recuadrada y con fondo más claro en el diagrama anterior. En todos los casos, se indican con cuadrados las muestras correspondientes a xenocristales de espinela en roca *frailesca*, con rombos o triángulos las de espinela contenida en enclaves ultramáficos en basaltos, y con cruces las correspondientes a xenocristales en basaltos.

cual las dos poblaciones analizadas (-1 y -2, Tabla 1) representan las diferentes litologías de los xenolitos transportados por el basalto.

Considerando los xenolitos de forma individual, se observa que la mayoría contienen espinelas cromíferas de composición relativamente homogénea, mientras que en algunos casos este mineral muestra diversas tendencias de variación química:

1.- En el xenolito SME37-2A-1 los diferentes análisis realizados muestran variaciones significativas en el #Cr (entre 0,27-0,36), en el #Fe<sup>3+</sup> (0,09-0,16) y en el contenido en TiO<sub>2</sub> (0,6-1,16% en peso), con escasa variación en el #Mg (0,69-0,75). En este xenolito, el #Cr muestra una cierta correlación negativa con el contenido en TiO<sub>2</sub>, como se aprecia en la figura 3D.

2.- En uno de los xenolitos analizados en la muestra SME-19, los distintos granos de espinela exhiben composiciones muy diferentes, caracterizadas por una fuerte variación en el #Cr (0,43-0,70), en el #Mg (0,56-0,70) y, en menor medida, en el #Fe<sup>3+</sup> (0,04-0,11) y en el contenido en TiO<sub>2</sub> (0,03-0,4% en peso). En esta muestra, el #Cr se correlaciona negativamente con el #Mg (Fig. 3A) y positivamente con el contenido en TiO<sub>2</sub> (Fig. 3D). Tales rangos composicionales se solapan con los de las espinelas cromíferas accesorias de los xenolitos lherzolíticos de basaltos alcalinos y con los de las harzburgitas y dunitas de los complejos ofiolíticos, lo cual es difícilmente explicable en un solo xenolito de una litología determinada. En consecuencia, cabe suponer que las variaciones composicionales de las espinelas de la muestra SME-19 fueron causadas, no tanto por los procesos que determinaron la naturaleza de la roca encajante (p.e. fusión parcial), sino por eventuales procesos de interacción de tal roca con fundidos magmáticos de composición variable.

En el xenocristal de espinela analizado, de centro a borde, de la muestra ME-4

(*fraileasca*), el #Mg oscila entre 0,56 y 0,76 y el #Fe<sup>3+</sup> entre 0,08 y 0,13, mientras que el #Cr permanece prácticamente constante (0,62-0,63). Como se aprecia en la figura 4, el #Mg se correlaciona negativamente con el contenido en TiO<sub>2</sub> (éste varía entre 0,1 y 0,3% en peso) poniendo de manifiesto un enriquecimiento simultáneo en Fe<sup>2+</sup> y en Ti en la espinela. Sin embargo, aquella relación no muestra ningún tipo de correlación con el #Fe<sup>3+</sup>, lo que sugiere que el aumento en el contenido en Fe<sup>2+</sup> no debió estar, necesariamente, acompañado de un aumento en la fugacidad de oxígeno. En menor medida, esta tendencia se observa también en el xenocristal ME-1/2.

Las espinelas cromíferas diseminadas en las basanitas/nefelinitas y diabasas olivínicas exhiben composiciones muy variables en cuanto al #Mg (entre 0,03 y 0,60), el #Fe<sup>3+</sup> (entre 0,12 y 0,41) y el contenido en TiO<sub>2</sub> (entre 1,46 y 5,33% en peso), con escasa variación del #Cr (entre 0,39 y 0,52) (Fig. 3C). Esta tendencia de enriquecimiento simultáneo en TiO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para valores relativamente constantes de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es característica de espinelas en equilibrio con basaltos alcalinos, tales como los de la región de Alkali, al suroeste de Japón (Arai, 1992), y está de acuerdo con las características geoquímicas de las muestras estudiadas en este trabajo. No obstante, las descritas por este autor muestran un mayor rango de variación del #Cr (entre 0,2 y 0,5; a causa, probablemente, del menor número de muestras estudiadas en nuestro trabajo) y menores contenidos en TiO<sub>2</sub> (< 3,5% en peso).

## Discusión

De los resultados expuestos en los apartados precedentes cabe resaltar, primero, que tanto los basaltos alcalinos como las rocas piroclásticas de tipo frailesea transportan hacia la superficie muestras de rocas

ultramáficas procedentes, probablemente, de la misma región del manto superior. Esta región muestra una litología bastante heterogénea, compuesta por lherzolitas, harzburgitas y dunitas. Los campos composicionales de las espinelas cromíferas estudiadas están definidos por rangos de variación muy superiores a los que presentan las peridotitas de los macizos de lherzolitas orogénicas (Dick y Bullen, 1984), los cuales representan porciones del manto subcontinental, y por el contrario, son similares a los de las espinelas cromíferas accesorias en las tectonitas basales de los complejos ofiolíticos (Leblanc, 1985). La interpretación de los resultados expuestos como evidencias de la naturaleza suboceánica del manto superior en la región de Almadén durante el Silúrico es inconsistente con los datos geológicos existentes, los cuales sugieren que el volcanismo estudiado tuvo lugar en un contexto de intraplaca continental (Higueras, 1995; Higueras et al., 2000).

Sin embargo, la heterogeneidad litológica de los xenolitos estudiados y el quimismo de las espinelas cromíferas ponen de manifiesto que la porción del manto muestreada, tanto por los basaltos alcalinos como por las rocas piroclásticas de tipo fraileasca, se encontraba bastante empobrecida como consecuencia de procesos de fusión parcial caracterizados por tasas de fusión localmente superiores al 35% (porcentaje mínimo necesario para la generación de dunitas; Bodinier, 1988). Puesto que los basaltos alcalinos se generan a partir de bajas tasas de fusión parcial (menores del 2% para las rocas en las que encajan estos xenolitos, según cálculos de Higueras et al., 2000), parece razonable pensar que la heterogeneidad del manto descrita a partir del quimismo de las espinelas pudiera ser una característica heredada, generada durante procesos magmáticos más antiguos. Los magmas alcalinos pudieron generarse a mayor profundidad y, durante su ascenso hacia la su-

perficie, atravesarían distintos niveles del manto superior, englobando fragmentos de estos. En consecuencia, de acuerdo con los datos geológicos existentes, se puede admitir que los basaltos alcalinos del sinclinal de Almadén se generaron en un contexto de intraplaca continental a partir de un manto astenosférico (Higueras et al., 2000), y que en su ascenso muestrearon un manto litosférico anómalo, previamente empobrecido por eventos magmáticos más antiguos, probablemente en relación con la orogenia Cadomiense, que podría implicar subducción bajo la región de Almadén (Quesada, 1990; Ribeiro et al., 1990; Abalos, 1992; Eguiluz y Abalos, 1992).

Las tendencias de variación química descritas en los xenolitos individuales registran aspectos parciales de la evolución magmática de tales muestras del manto superior. Así, la tendencia observada en la muestra SME37-2A, en la que el #Cr se correlaciona negativamente con el contenido en  $\text{TiO}_2$ , estaría, en principio, de acuerdo con un proceso de fusión parcial dado que, mientras que el Cr se comporta como un elemento compatible, concentrándose en la peridotita residual, el carácter incompatible del titanio haría que este elemento se fraccionase hacia el fundido generado. Sin embargo, puesto que las composiciones de las espinelas de este xenolito son esencialmente alumínicas (#Cr=0,27-0,36), y por tanto puede considerarse litológicamente como una lherzolita o una harzburgita muy poco empobrecida, los elevados contenidos en  $\text{TiO}_2$  (0,6-1,2% en peso, frente a los valores inferiores al 0,5% característicos de las lherzolitas) indican que tales composiciones fueron modificadas tras el evento de fusión parcial. Este enriquecimiento en  $\text{TiO}_2$  (y en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) puede explicarse a partir de una interacción con el basalto encajante dado que los diferentes cristales de espinela identificados y analizados en este xenolito se localizan en los bordes del mismo, prácticamente en contacto con el



basalto. Este tipo de interacción espinela-fundido basáltico puede también explicar las tendencias de variación química observadas en los xenocristales ME-4 y ME-1/2, en los que, a pesar de la escasa variación en el contenido en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , se observa un fuerte enriquecimiento en  $\text{FeO}$  y  $\text{TiO}_2$  desde el centro al borde de los cristales.

Las variaciones en la composición química que muestran las espinelas cromíferas del xenolito SME-19 son más difícilmente explicables en términos de fusión parcial y/o de interacción peridotita-basalto. En esta muestra, la localización de los granos de espinela alejados del contacto con el basalto y, especialmente, la gran variación en el valor de la relación  $\#Cr$  (0,43-0,70), indican que su composición química registra procesos acaecidos con anterioridad a la captura de este trozo de manto por el basalto alcalino. La gran variabilidad en la composición química de la espinela en una muestra de peridotita de tres centímetros de diámetro sugiere una ausencia de equilibrio entre dicho mineral y el fundido coexistente. Como muestra la figura 3A, la mayor parte de los análisis realizados presentan valores del  $\#Cr$  superiores a 0,6, lo que pone de manifiesto que la roca posee un carácter residual, como resultado de un proceso de fusión parcial con tasas de fusión superiores, probablemente, al 20%. Sin embargo, tal proceso debió tener lugar en condiciones alejadas del equilibrio ya que en el residuo peridotítico persisten granos de espinela con valores del  $\#Cr$  tan bajos como 0,43. Además, aunque la correlación no es demasiado buena (Figura 4), se observa un ligero enriquecimiento en  $\text{TiO}_2$  con el aumento en el valor del  $\#Cr$ . Esta tendencia es opuesta a lo esperado a partir del comportamiento geoquímico del Cr (moderadamente compatible) y del Ti (altamente incompatible) durante un proceso de fusión parcial y, al contrario de lo descrito en el xenolito SME37-2A, no puede

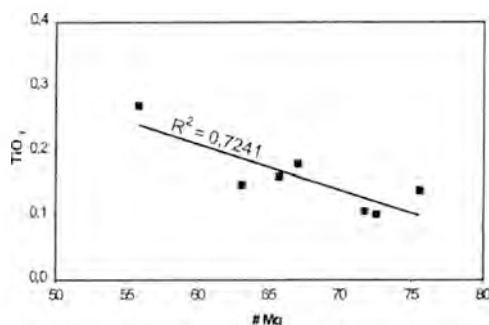


Figura 4.- Diagrama de  $\#Mg$  vs  $\%TiO_2$  para espinelas de la muestra ME-4, mostrando la correlación negativa que se establece entre ambos parámetros en este caso.

argumentarse un mecanismo de interacción con el basalto encajante, puesto que los cristales analizados se encuentran en el interior del xenolito. Una explicación posible estaría relacionada con un proceso de infiltración magmática por flujo poroso intergranular (percolación) posterior al evento de fusión parcial y con anterioridad a la captura del xenolito por el basalto alcalino. Durante dicha infiltración los elementos compatibles mayoritarios tenderían a ser tamponados por la matriz infiltrada, mientras que el contenido en elementos incompatibles está controlado por el fundido percolante. Hacia los niveles superiores de la columna de percolación, la alta concentración de elementos incompatibles en el fundido haría que la peridotita residual se enriqueciese progresivamente en tales elementos. Este es el denominado efecto cromatográfico descrito por Navon y Stolper (1987). No obstante, esta interpretación hay que tomarla con cautela ya que los datos existentes son muy escasos y sería necesario un estudio basado en un conjunto más importante de muestras, bien localizado estratigráficamente a lo largo de la secuencia de rocas ígneas del sinclinal de Almadén.

## Conclusiones

Las variaciones composicionales mostradas por las espinelas presentes en las rocas ígneas básicas del sinclinal de Almadén (basanitas y rocas piroclásticas) permiten identificar fenómenos magmáticos relacionados con los procesos petrogenéticos involucrados en la génesis de estas rocas, así como en la naturaleza de la fuente mantélica de la que procederían estos magmas. Los rangos composicionales de la espinela (Tabla 1 y figuras 3a, b, c y d) indicarían que las lavas alcalinas del sinclinal de Almadén, generadas en un manto astenosférico, habrían atravesado y muestreado un manto litosférico anómalamente empobrecido. A su vez, este empobrecimiento se habría producido como consecuencia de la extracción de fundidos basálticos en un evento magmático más antiguo al del Silúrico, probablemente relacionado con eventos de subducción caeciados durante la orogenia Cadomiense.

## Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la UCLM a través del programa "Financiación Interna" y por la DGES (PB97-1211) y es una contribución al PICG 427 (*Ore-forming processes in dynamic magmatic systems*). Se agradecen al anónimo revisor las correcciones y sugerencias aportadas.

## Referencias

- Abalos, B. (1992). Variscan shear-zone deformation of late Precambrian basement in SW Iberia, implications for circum-Atlantic pre-Mesozoic tectonics. *Jour. Struc. Geol.*, **14**: 807-823.
- Arai, S. (1992). Chemistry of chromium spinel in volcanic rocks as a potential guide to magma chemistry. *Min. Mag.*, **56**: 173-184.
- Bodinier, J.L. (1988). Geochemistry and petrogenesis of the Lanzo peridotite, Western Alps. *Tectonophysics*, **149**: 67-88.
- Borrero, J.; Higuera, P. (1990). Nuevos conocimientos sobre la geología y metalogénesis de los yacimientos de mercurio de Almadén (Ciudad Real). *Bol. Geol. Min.*, **101-6**: 48-65.
- Dick, H.J.B.; Bullen, T. (1984). Chromian spinel as a petrogenetic indicator in abyssal and alpine-type peridotites and spatially associated lavas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **86**: 54-76.
- Droop, G.T.R. (1987). A general equation for estimating Fe<sup>3+</sup> concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analysis, using stoichiometric criteria. *Min. Mag.*, **55**: 431-435.
- Eguiluz, A.; Abalos, B. 1992. Tectonic setting of Cadomian low-pressure metamorphism in the Central Ossa-Morena Zone. *Precambrian Research*, **56**, 113-137.
- Friedrich, G.; Wileke, J.; Marker, A. (1987). Laterites derived from ultramafic rocks. An important chromite resource. *in*: Rodríguez Clemente, R.; Tardy, Y., eds.: *Geochemistry and mineral formation in the Earth surface*. CSIC-CNRS (Madrid), 231-244.
- García Sansegundo, J.; Lorenzo Álvarez, S.; Ortega, E. (1987). Mapa Geológico Nacional a escala 1:50.000. Hoja nº 808 (Almadén). *IGME*, Madrid.
- Gutiérrez Marco, J.C.; San José, M.A. de; Pieren, A. (1990). Post-Cambrian paleozoic stratigraphy of the autoctonous sequences of the Centro Iberian Zone. *in*: Dallmeyer, R.D.; Martínez García, E., eds.: *Pre-Mesozoic geology of Iberia*. Springer-Verlag. Berlín. 160-171.

- Haggerty, S.E. (1991). Oxide mineralogy of the upper mantle. *in*: Lindsley, D.H., ed.: Oxide Minerals: petrologic and magnetic significance. *Rev. in Mineralogy*, 25: 355-416.
- Hernández, A.M. (1984). Estructura y génesis de los yacimientos de mercurio de Almadén. *Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca*. 120 pg.
- Hernández, A.; Jébrak, M.; Higuera, P.; Oyarzun, R.; Morata, D.; Munhá, J. (1999). The Almadén mercury mining district, Spain. *Mineralium Deposita*, 34: 539-548.
- Higuera, P. (1993). Alteration of basic igneous rocks from the Almadén mercury mining district. *in*: Fenoll, P.; Gervilla, F.; Torres, J., eds.: Current research on geology applied to mineral deposits. *Univ. Granada*: 131-134.
- Higuera, P. (1995) Procesos petrogenéticos y de alteración de las rocas magmáticas asociadas a las mineralizaciones de mercurio del distrito de Almadén. Tesis Doctoral, Universidad de Granada. Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha, Cuenca. 270 pg.
- Higuera, P.; Morata, D. (1994). Aspectos composicionales de los piroxenos ígneos del magmatismo básico del sinclinal de Almadén. Implicaciones petrogenéticas. *Geogaceta*, 16: 19-22.
- Higuera, P.; Munhá, J. (1993). Geochemical constraints on the petrogenesis of mafic magmas in the Almadén mercury mining district. *Terra Abstracts*, 6: 12-13.
- Higuera, P.; Morata, D.; Munhá, J. (1995). Metamorfismo de grado bajo en facies prehnita-pumpellyita en las metabasitas del sinclinal de Almadén. *Rev. Soc. Esp. Mineral.*, 18: 111-125.
- Higuera, P.; Oyarzun, R.; Morata, D.; Munhá, J. (1999). The largest mercury anomaly on Earth (Almadén, Spain): a mantle derived feature? *Geogaceta*, 25: 103-105.
- Higuera, P.; Oyarzun, R.; Munhá, J.; Morata, D. (2000). The Almadén mercury metallogenic cluster (Ciudad Real, Spain): alkaline magmatism leading to mineralization processes at an intraplate tectonic setting. *Rev. Soc. Geol. Esp.*, 13-1: 105-120.
- Irvine, T.N. (1967). Chromian spinel as a petrogenetic indicator. Part II: petrological applications. *Can. Jour. Earth Sci.*, 4: 71-103.
- Irvine, T.N.; Findlay, T.C. (1972). Alpine-type peridotite with particular reference to the Bay of Island Igenous Complex. *Publ. Earth Phys. Brach Dept. Energ. Mines Resour.*, 42 (3): 97-140.
- Leblanc, M. (1985). Les gisements de spinelles chromifères. *Bull. Mineral.*, 108: 587-602.
- Morata, D.; Higuera, P. (1996). Analcimas en lavas alcalinas del sinclinal de Almadén ¿Origen primario o secundario? Implicaciones petrogenéticas. *Bol. Soc. Esp. Mineral.*, 19: 27-37.
- Morata, D.; Higuera, P.; Domínguez-Bella, S., Parras, J.; Velasco, F. (2000). Cr-rich phyllosilicates in ultrabasic enclaves from the Almadén mercury mining district, Spain. *Clay Minerals*. (En prensa).
- Navon, O.; Stolper, E. (1986). Geochemical consequence of melt percolation: the upper mantle as a chromatographic column. *J. Geol.*, 95: 285-307.
- Quesada, C. 1990. Precambrian successions in SW Iberia: their relationship to Cadomian orogenic events. *in*: D'Lemos, R.S., Strachan, R.A. & Topley, C.G., eds.: The Cadomian orogeny. *Geological Society Special Publications*, 51: 553-562.
- Ribeiro, A., Quesada, C.; Dallmeyer, R.D. (1990). Geodynamic evolution of the Iberian Massif. *in*: Dallmeyer, R.D.; Martínez García, E., eds.: Pre-Mesozoic geology of Iberia. Springer-Verlag. Berlin: 172-188.

- San José, M.A. de; Rábano, I.; Herranz, P.; Gutiérrez Marco, J.C. (1992). El Paleozoico Inferior de la Zona Centroibérica meridional. *iii*: Gutiérrez Marco, J.C.; Saavedra, J.; Rábano, I., eds.: Paleozoico Inferior de Iberoamérica. *CSIC-Univ. Extremadura*: 505-522.
- Saupé, F. (1973). La géologie du gisement de mercure d'Almadén (Province de Ciudad Real, Espagne). *Mém. Sci. Terre*, 29. 342 pg.
- Saupé, F.; Dunoyer de Segonzac, G.; Teichmüller, M. (1977). Etude du métamorphisme régional par la cristallinité de l'illite et la réflectance de la matière organique dans la zone du gisement de mercure d'Almadén (Province de Ciudad Real, Espagne). *Sci. Terre*, 21: 251-269.
- Zhou, M.-F.; Robinson, P.T.; Malpas, J.; Li, Z. (1996). Podiform chromitites in the Loubasa ophiolite (southern Tibet): implications for melt-rock interaction and chromite segregation in the upper mantle. *J. Petrol.*, 37: 3-12.

Recibido: Septiembre 2000

Aceptado: Diciembre 2000

## A systematic typology of granitoid rocks from major element composition. I: the upper silica range.

Fernando BEA <sup>(1)</sup>; Luis Guillermo CORRETGE <sup>(2)</sup> y German B. FERSHTATER <sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Department of Mineralogy and Petrology, University of Granada, Campus Fuentenueva, 18002 Granada, Spain.

<sup>(2)</sup> Department of Geology, Univ. Oviedo, 33005 Oviedo, Spain

<sup>(3)</sup> Institute of Geology and Geochemistry of the Acad. Sciences of Russia; Pochtovi per. 7, Ekaterinburg, 620151, Russia

**Abstract:** This paper is the first result of a world-wide survey on granite chemistry undertaken in order to recognize the different compositional types of granites of the S- I- A- M- types on a statistical basis. A data set of 4,200 samples with SiO<sub>2</sub> > 70 wt. % from all over the world has been worked out. Only major elements from this data set were used in the classification. We tested three methods of distinguishing between granites. The best results have been obtained by using four parameters: (a) Aluminium Saturation Index, ASI= mol. (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O]); (b) Calc-Alkaline Index, CAI = mol. (CaO/[CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O]); (c) Potassium-Sodium Index, KNaI = mol. (K<sub>2</sub>O/[K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O]); and (d) Iron-Magnesium Index, FeMgI= mol. (FeO/[FeO+MgO]). We performed a principal components analysis on these four parameters. The first principal component is dominated by the Aluminium Saturation Index and accounts for almost 50 % of the total variance of the system. The second principal component is dominated by the Iron-Magnesium Index and accounts for nearly 30% of the total variance. The plane defined by both principal components is used as the main tool for classification. The plot allows one to split this area into five regions, in which plot different granite types: (a) Primitive-types; (b) A-types; (c) I-types; (d) SC-types (low Fe/[Fe+Mg] S-types); (e) SG-types (high Fe/[Fe+Mg] S-types). One can discriminate between primitive-types by means of a K<sub>2</sub>O vs Na<sub>2</sub>O plot, in which fields for M-types, I-types, Magnitogorsk-type granites and ophiolitic plagiogranites are clearly identified.

**Key words:** Granitoids, S-I-A-M types, geochemistry, major elements, principal components analysis, discrimination diagrams.

**Resumen:** Este artículo es el primer resultado de un análisis estadístico efectuado sobre la química de granitos con la finalidad de reconocer diferentes tipos de granitos del sistema S-I-A-M. Se ha trabajado con un conjunto de 4200 muestras de todo el mundo con SiO<sub>2</sub> > 70 %, teniendo en cuenta solamente los elementos mayoritarios. Los mejores resultados se han obtenido utilizando cuatro parámetros: (a) Índice de Saturación en Alúmina, ASI= mol. (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O]); (b) Índice Calco-Alcalino, CAI = mol. (CaO/[CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O]); (c) Índice-Sódico- Potásico, KNaI = mol. (K<sub>2</sub>O/[K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O]); y (d) Índice Hierro-Magnesio, FeMgI= mol. (FeO/[FeO+MgO]). Hemos realizado un estudio de componentes principales. El primer componente principal, dominado por el ASI, justifica casi un 50% de la varianza total del sistema. El segundo está dominado por el FeMgI y justifica casi el 30% de la varianza total. El plano definido por estos componentes se utiliza como plano de proyección en la clasificación propuesta. El gráfico permite distinguir cinco regiones en las

que se proyectan diferentes tipos de granitos: (a) tipos primitivos; (b) tipos-A; (c) tipos-I; (d) tipos-SC (tipos-S con bajo  $Fe/[Fe+Mg]$ ); (e) tipos SG (tipos-S con alto  $Fe/[Fe+Mg]$ ). La discriminación de los tipos primitivos donde se proyectan los tipos M, algunos tipos I y los granitos tipo Magnitogorsk y los plagiogranitos ofiolíticos, puede realizarse por medio de la proyección  $K_2O$  vs  $Na_2O$

**Palabras clave:** Granitoides, Tipos S-I-A-M, geoquímica, elementos mayoritarios, análisis de componentes principales, diagramas de discriminación.

## Introduction

The composition of granitic rocks is a complex function of many parameters, among which the nature of source materials, P-T-Xvolatiles conditions of partial melting, and the efficiency of melt segregation are of remarkable importance (Pitcher, 1982; Pitcher, 1983; Brown et al., 1984; Wall et al., 1987; Miller et al., 1988). All these factors, in turn, are closely related to the geotectonic environment where granites originated. The recognition of such relationship gave a great impulse to the understanding of granitic rocks variety (Pitcher, 1982), and is the basis of granite typology as it is currently understood (Pitcher, 1979; Pitcher, 1982), which establishes the following fundamental granite typologies: I- and S- types (Chappell and White, 1974, A-type (Loiselle and Wones, 1979) and M-type (Pitcher, 1983). This S-I-A-M scheme reflects in a simple way broad genetical concepts concerning the source rocks in spite of the, sometimes troublesome, indetermination in their characteristic and definition (Miller, 1985; Clarke, 1992). The classification focuses as well attention on granite types, tectonic setting, source mineralogy and sometimes, metallogenic specialization regardless of whether or not the ore specialization of granites depends upon other criteria (Hannah and Stein, 1990).

The classification of granitoids belonging to a given typology is not complicated when rock series show a wide compositional spectrum. However, when the intermediate to basic rocks are lacking,

scarce, or subordinate or confusing in their role, the distinction of silicic granites belonging to different typologies is awkward (Whalen et al., 1987) due to the strong convergence of the different series towards a "quasi-eutectic" composition of granite "sensu stricto".

This paper is the result of a worldwide survey of granite chemistry undertaken to face the problematic typological classification of high-silica granite rocks ( $SiO_2 > 70$  wt. percent). The scheme proposed tries to distinguish granitoids by statistical methods throughout the consideration of the following basic questions:

- (1) How many different compositional types of granitoids may be recognized?
- (2) How consistently are these types defined with regard the basic S - I - A - M scheme?
- (3) What discrimination tools may be used for attaching a granite suite to a defined typological class.

## Methodology

There are two main ways of approaching granite taxonomy:

(a) Systems based on a priori assumptions about the chemistry or mineralogy of granite rocks (eg., De la Roche, 1964, 1978; Debon and Le Fort, 1982).

(b) Classifications constructed by statistical analysis of large numbers of chemical analyses from well defined geotectonic settings. Statistical analyses, usually by discriminate functions or principal components, give the parameters of the



classification. These methods are based either on major elements (eg., Petro et al., 1979; Batchelor and Bowden, 1985; Maniar and Piccoli, 1989), normative or modal mineralogy, or on trace elements (Pearce et al., 1984; Brown et al., 1984)

We have opted by the second method because it does not involve any "a priori" assumption about what elements or parameters might be relevant, but allows to check on statistical grounds how many different compositional types of granitoids may be recognized, how consistently are these types defined, and so to determine what discrimination tools may be used for attaching a granite suite to a defined typological class.

#### *The dataset*

A large dataset of more than 10,000 chemical analyses of granitoids has been collected and tested from the literature and unpublished data. It includes analyses from China, Japan, Southeast Asia, Siberia, the Urals, the Caucasus, the West European Variscan Chain, the Alps, the Caledonian Chain of Great Britain, Corsica, Nigeria, Egypt, Israel, South Africa, the Andes, Brazil, Antartida, the Cordilleran batholiths of North America, Newfoundland, Appalachians, the Lachlan Fold Belt of Australia, New Britain, Solomon Islands, Cyprus, Oman, etc. These data are stored in the GEMA database (Bea and Pereira, 1989) currently held at the University of Granada.

#### *The variables*

From this dataset, only major elements have been used for this classification. Preliminary work with trace elements has shown that, so far, they are not suitable because: (1) they show broad and non systematic variability more dependent on geographical position than on any other geochemical, petrologic or geological constraint; (2) analytical results are less reliable for trace elements than for major

elements; (3) the lack of systematic determinations.

Raw major elements also proved to be unsuitable for classification. This result seems to be due to three factors of different nature: (1) the very different variance associated with major oxide; (2) the closure problem, resulting from expressing major element composition as percentages (Chayes, 1960; Chayes, 1970); (3) the large compositional spectrum of granitoids (from 52 to 77 wt. % SiO<sub>2</sub>).

Factor (1) may be avoided using standardized variables, but this has the disadvantage of limiting the applicability of the discrimination tools to samples contained in the original dataset. Factor (2) may be softened, but not completely avoided, by using the Chayes (1967) transformation. Factor (3) can only be reduced by splitting granitoid compositions in several intervals according to their silica content. This subject will be discussed below.

Better results have been obtained by using normative components instead of major oxides, but the classification diagrams obtained are so complicated that they would not be useful in practice.

The best discriminative results have been obtained by using four parameters:

- Aluminum Saturation Index, ASI = mol. (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/[CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O])
- Calc-alkaline index, CAI = mol. (CaO/[CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O])
- Potassium-Sodium Index, KNaI = mol. (K<sub>2</sub>O/[K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O])
- Iron-Magnesium Index, FeMgI = mol. (FeO/[FeO+MgO]). (Total iron expressed as FeO)

The algebraic expression for each index has been chosen in such a way that all they have nearly the same variance, thus avoiding standardization. Furthermore, they reflect critical chemical constraints to mineralogy and do not have constant sum.

#### *Splitting the set*

The wide compositional spectrum of

granitoids makes it difficult to search for a typological classification system founded on a numerical basis. For example two granodiorites with  $\text{SiO}_2 \approx 66\%$ , one cordierite-bearing S type, and the other, hornblende-bearing I type are closer in petrologic space than the cordierite-bearing S type granodiorites and the intimately related cordierite-bearing leucogranites with  $\text{SiO}_2 \approx 72\%$ . For this reason, it seems useful to split the intermediate and acid granitoid data set ( $\text{SiO}_2 \approx 52-77\%$ ) into several subsets with different silica intervals: (i)  $\text{SiO}_2 \approx 52-58$  (diorites); (ii)  $\text{SiO}_2 \approx 58-64$  (tonalites); (iii)  $\text{SiO}_2 \approx 64-70$  (granodiorites); (iv)  $\text{SiO}_2 > 70$  (granites). Furthermore, as the center of gravity of each type is placed in a different silica interval, this division may provide additional information on the typological classification.

#### *Numerical techniques*

For each silica subset, a Principal Component Analysis of the four parameters has been carried out. The scores on the two first principal components have been plotted in a binary diagram, investigating if samples belonging to the same typological category consistently define a specific field. When whether necessary, complementary diagrams have been used. The subsequent discussion will exclusively be limited to granites with  $\text{SiO}_2 > 70$  wt. %. The remaining subsets will be the object of future publications.

#### *The Granite Subset ( $\text{SiO}_2 > 70$ wt.%)*

From the above database was extracted a subset of 4,200 samples with  $\text{SiO}_2 > 70$  wt. %.

The First Principal Component (FD1) accounts for 50% of the total variance of the system. The variable that loads most heavily on this Component is the ASI. The KNa index loads with the same sign as ASI, but its coefficient is about 2/7 the value of ASI. CAI and the FeMg Index load with opposite sign and their coefficients are about 1/5 of the ASI. The Second Principal Component

(FD2) accounts for nearly 30% of the total variance. It is dominated by the loading of the FeMg Index and, with opposite sign and about 1/3 of its value, the CAI. Obviously, these numerical relationships among the loading of variables reflect well known facts about granite petrochemistry. Discussion is beyond the scope of this paper, but they allow the two principal components to be perceived as measures of the alumina saturation degree and the iron/magnesium ratio respectively. Since the first two principal components account for almost 80% of the total variance of the system, the plane defined by both components should be used as the main tool for the numerical taxonomy of granites. As a first approach, this plane can be split into four regions (Fig. 1) that correspond to the basic compositional types of silicic granite: Low Mg-Low Al; High Mg-Low Al; Low Mg-High Al; High Mg-High Al.

Scores of samples on the Principal Components are given by:

$$\text{FD1} = 10 * (0.1601 * \text{ASI} - 0.0354 * \text{CAI} + 0.048 * \text{KNaI} - 0.026 * \text{FeMgI}); [1]$$

$$\text{FD2} = 10 * (0.0061 * \text{ASI} - 0.0434 * \text{CAI} + 0.0148 * \text{KNaI} + 0.1236 * \text{FeMgI}); [2]$$

where FD1 and FD2 are respectively the Principal Component coordinates of samples, but multiplied by a constant (10) simply to get handier numbers.

If we extract from the above dataset those samples whose typology is reasonably well known (729 samples) and plot them in the FD2 vs FD1 plane (Fig. 2), the following observations can be made:

- A-type granites define a field within the low Mg-low Al field.
- M-types, ophiolite plagiogranites and granites associated to gabbro-granite series plot within the high Mg-low Al field. All of them are grouped under the common denomination of Primitive-type granites.

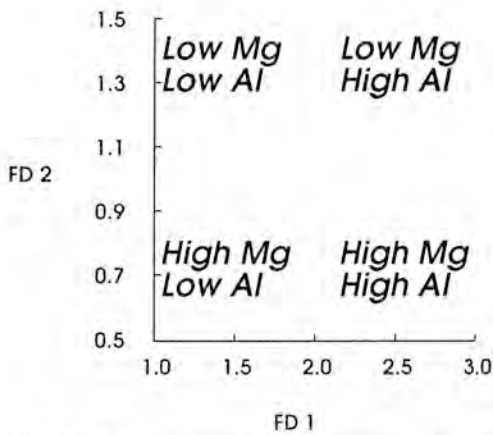


Fig.1.- Basic compositional groups of silicic granitoids in the FD2 vs FD1 diagram.

Fig 1.- Grupos composicionales fundamentales de los granitoides ricos en sílice en el diagrama FD2 vs FD1

- I-type granites mainly plot within the high Mg-medium Al field, but some of the most leucocratic samples (sum of normative Q+Ab+Or greater than 90 %) plot in the A-type field.

- S-type granites mainly plot within the high Al field, those with modal cordierite always plot within the High Al-High Mg, but those with modal garnet plot within the High Al-Low Mg region. Two mica granites plot either within one field or the other according to their Fe/(Fe+Mg) ratio. This fact will allow to split the S-type field in two sub fields: SC-granites and SG-granites respectively. Some of the most leucocratic S-type granites (sum of normative Q+Ab+Or greater than 90 %) also plot in the A-type field, in the same way that leucocratic I-types do.

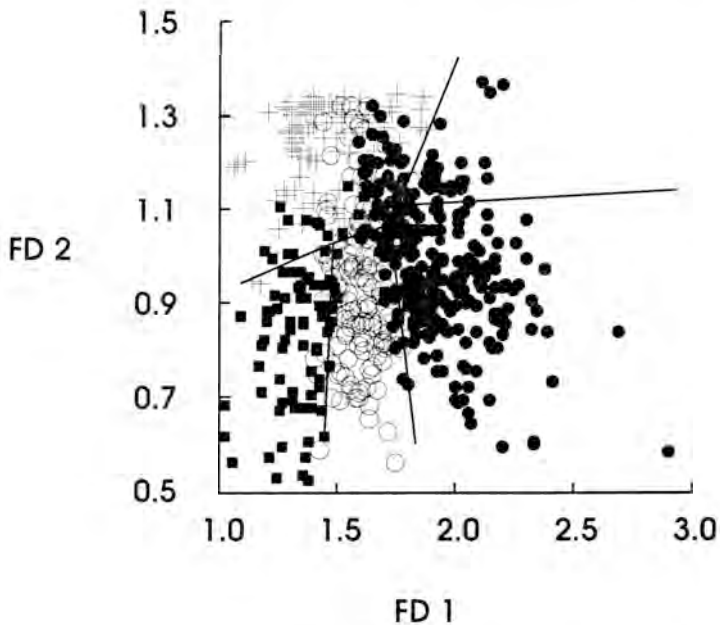


Fig. 2.- Plot of a subset of samples ( $N^{\circ} = 729$ ) well identified typologically in the FD2 vs FD1 diagram. Symbols: crosses, A-type granites; black squares, primitive granites; circles, I-type granites; black dots, S-type granites.

Fig 2.- Proyección de un subconjunto de muestras ( $N^{\circ} = 729$ ) bien caracterizadas tipológicamente, en el diagrama FD2 vs FD1. Símbolos: Cruces, Granitos tipo-A; cuadrados negros, granitos primitivos; círculos, granitos tipo-I; puntos negros, granitos tipo-S.

Accordingly, it seems possible to make a typological division of the FD2-FD1 plane as it is shown in Fig. 3, that considers 5 fields; A-types; Primitive-types; I-types; SC-types; and SG-types. There is a small zone of indetermination placed in the A-type field that corresponds to true haplogranitic compositions. This nevertheless does not impede the accurate typological classification of the main part of granite series using this diagram. This is illustrated in Figs. 4, 5 and 6, in which selected data of A-, I- and S-type granitoids have been plotted in the FD2 vs FD1 plane. A-types granites always plot in their own field and never trespass to the others. However, highly fractionated I- (eg.: the Ackley City batholith, Fig. 4) and S-types (eg.: Seward peninsula granites, Fig. 5) are partially projected in the A-type field, within the indeterminate zone (see Fig. 3). These highly fractionated I- and S-type suites always have nevertheless some specimens

that plot in the I- or S field respectively. Then, the position of the whole series in the FD2 vs FD1 diagram allows us to classify them (see Fig. 7).

The most unsatisfactory zone of the diagram is that corresponding to the Primitive-type granites. Under this denomination there are granites related to at least three different geotectonic environments: (1) M-type granites (Pitcher, 1983), mainly related to island arcs. (2) Ophiolitic plagiogranites (Coleman, 1977). (3) Granites from gabbro-granite series related to special rifting zones, among which, one of the best examples in the world is the Magnitogorsk massif in the Urals. This massif ( $330 \pm 4$  Ma) intruded into a basaltic volcanic zone without silic basement. Its initial Sr(87/86) is low, ranging from  $0.70302 \pm 0.00036$  for the gabbros to  $0.70339 \pm 0.00027$  for the associated cogenetic granites (Fershtater, 1984).

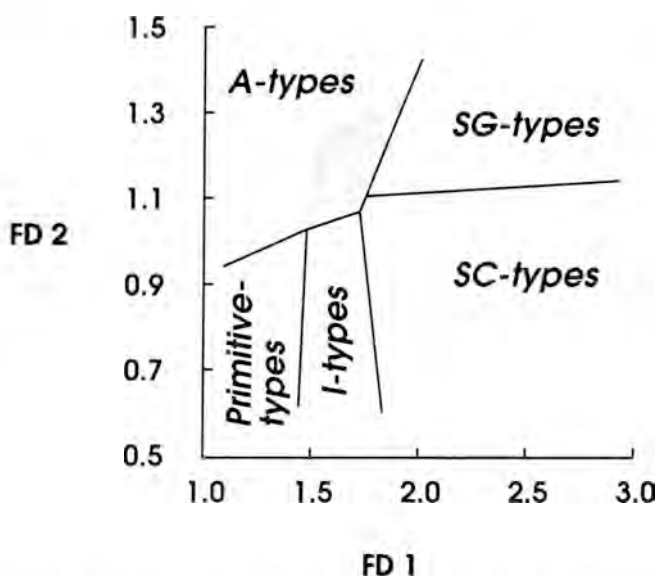


Fig. 3.- Boundaries of granite types in the FD2 vs FD1 diagram. The shadowed area correspond to the overlap zone, in which plot true haplogranitic compositions.

Fig.3.- Límites de los tipos graníticos en el diagrama FD2 vs FD1. El área sombreada corresponde a la zona de solapamiento en la que se proyectan las composiciones aplograníticas propiamente dichas.

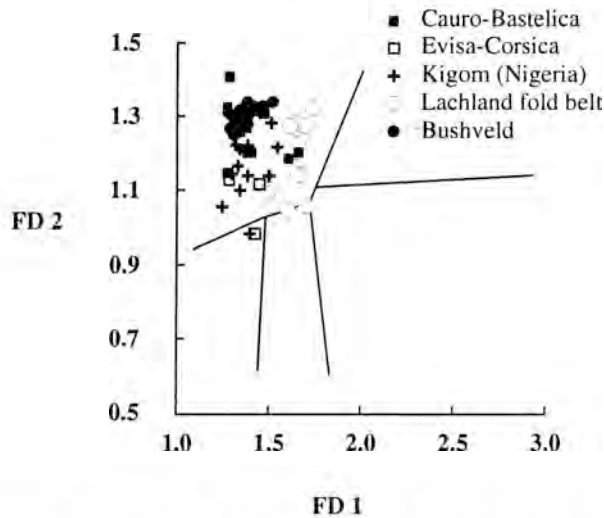


Fig. 4.- Plot of A-type granites in the FD2 vs FD1 diagram. Source of data: Cauro-Bastelica and Evisa-Córscica, Bonin (1986); Kigom, Imeopkaria (1985); Lachlan fold belt, Whalen et al. (1987); Bushveld, Kleeman and Twist (1989).

Fig 4.- Proyección de los granitos tipo-A en el diagrama FD2 vs FD1. Procedencia de los datos:Cauro-Bastelica and Evisa-Córcega, Bonin (1986); Kigom, Imeopkaria (1985); Lachlan fold belt, Whalen et al. (1987); Bushveld, Kleeman and Twist (1989).

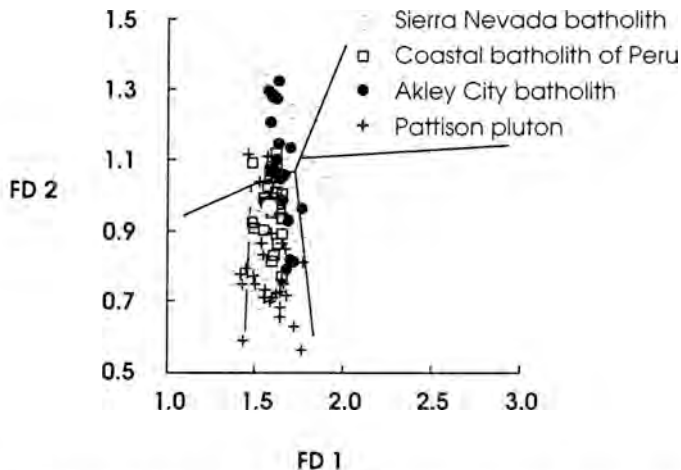


Fig. 5.- Plot of I-type granites in the FD2 vs FD1 diagram. Source of data: Sierra Nevada batholith, Bateman (1961), Bateman and Chappell (1979), Peck and Van Kooten (1983), Ross (1989); Coastal batholith of Peru, Pitcher et al. (1985), Bussell (1988); Ackley City batholith, Whalen (1983), Tuasch et al. (1986); Pattison pluton, Lynch and Pride(1984).

Fig.5.- Proyección de granitos tipo-I en el diagrama FD2 vs FD1. Procedencia de los datos: Batolito de Sierra Nevada, Bateman (1961), Bateman and Chappell (1979), Peck and Van Kooten (1983), Ross (1989); batolito costero del Perú , Pitcher et al. (1985), Bussell (1988); batolito de Ackley City , Whalen (1983), Tuasch et al. (1986); plutón de Pattison , Lynch and Pride(1984).

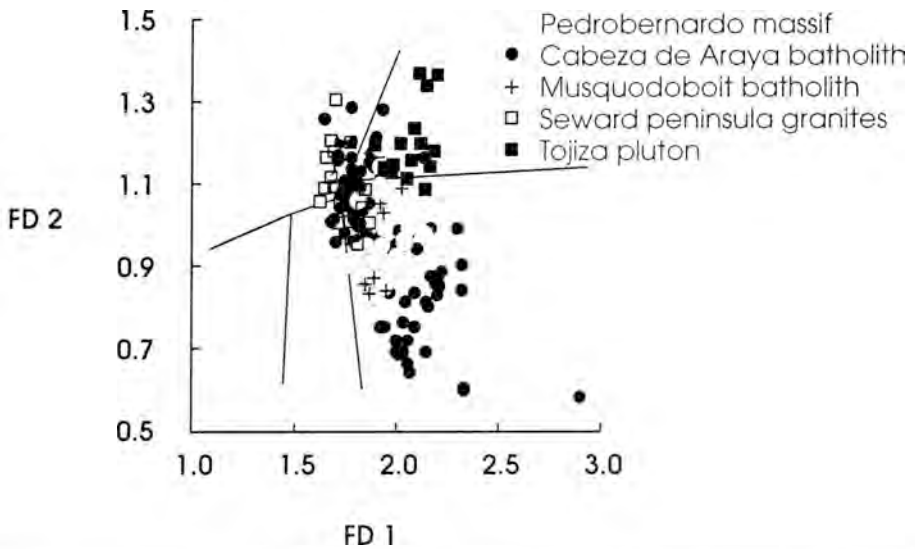


Fig. 6.- Plot of S-type granites in the FD2 vs FD1 diagram. Source of data: Pedrobernardo massif, Bea et al. (1994); Cabeza de Araya, Corretgé et al. (1985); Musquodoboit batholith, MacDonald and Clarke (1985); Seward granites, Hudson and Arth (1983); Tojiza pluton, Bea et al. (1987).

Fig 6.- Proyección de los granitos tipo-S en el diagrama FD2 vs FD1: Procedencia de los datos: Macizo de Pedrobernardo, Bea et al. (1994); Cabeza de Araya, Corretgé et al. (1985); batolito de Musquodoboit, MacDonald and Clarke (1985); granitos de Seward, Hudson and Arth (1983); pluton de la Tojiza, Bea et al. (1987).

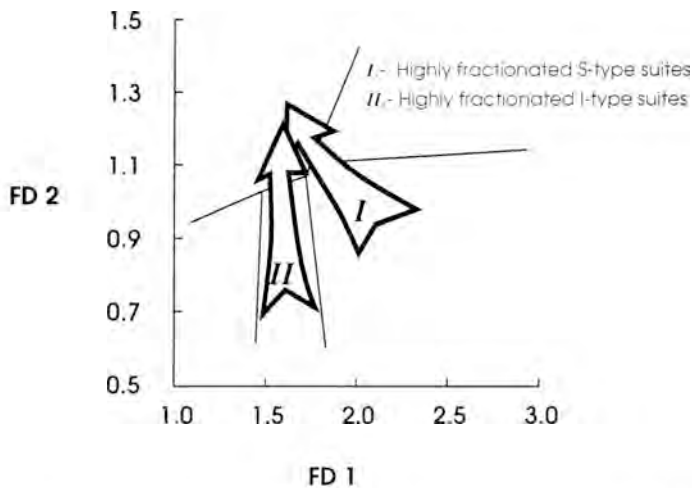


Fig. 7.- Position of highly fractionated granites in S- and I-type suites in the FD2 vs FD1 diagram.  
Fig.7.- Posición de los granitos, muy fraccionados en las suites S e I. en el diagrama FD2 vs FD1



Discrimination of these three types may be easily done through their respective alkali contents. In the  $K_2O$  vs  $Na_2O$  plot (Fig. 8) ophiolitic plagiogranites show  $Na_2O$  contents between 2 - 6 wt.% and  $K_2O$  always below 0.8 wt.%. These very low  $K_2O$  contents are only achieved by some Magnitogorsk-type granites, but their  $Na_2O$  contents exceed 6 wt.%. M-type silicic granites have  $Na_2O > K_2O$ , both alkalis show a negative correlation and  $K_2O$  rarely exceeds 3 wt.%. I-type silicic granitoids, on the contrary, have  $Na_2O \leq K_2O$  and  $K_2O$  always higher than 3 wt.%. Magnitogorsk-type granitoids show a trend parallel to M-type but at higher  $Na_2O$  contents. The most K-rich Magnitogorsk-type granites overlap to some extent the less potassic I-types, but they are clearly individualized in  $K_2O$  vs  $Na_2O$  plot. (Fig. 9).

## Discussion

Many types of graphic representation of granites have been proposed so far. Common discrimination tools such as multi-oxide plots (Larsen, 1938; Bas et al., 1986), multicationic plots (Niggli, 1931; De la Roche, 1964, 1978; De la Roche and Leterrier, 1973; Debon and Le Fort, 1982; Batchelor and Bowden, 1985), AFM diagrams (Miller, 1985) and normative or modal Q-A-P plotting (Maniar and Piccoli, 1989) give useful information but were proposed with other objectives and show wide overlapping areas when the S-I-A-M granites are plotted in Fig 10.

Taking in account that ASI is the most significant variable in the First Principal Component and FeMgI is the only variable

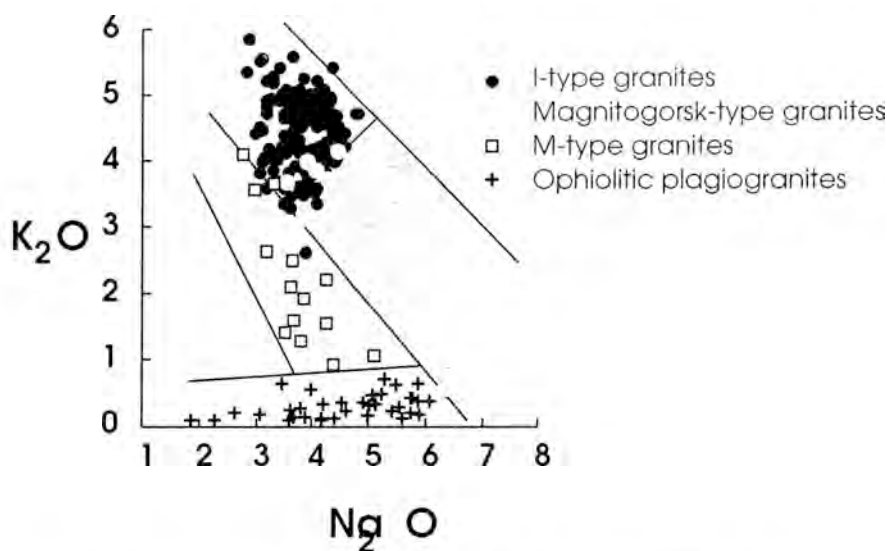


Fig. 8.- Plotting of different Primitive-type granites in the  $K_2O$  vs  $Na_2O$  diagram. Source of data: I-types, the same as in Fig. 5; Magnitogorsk granites, Fershtater (1984 and unpublished data); M-type granites, Perfit et al. (1980), Whalen (1985), Fershtater (unpublished data); Ophiolitic plagiogranites, Coleman (1977), Fershtater (unpublished data), Pushkariev (unpublished data).

Fig 8.- Proyección de tipos de granitos Primitivos diferentes en el diagrama  $K_2O$  vs  $Na_2O$ . Procedencia de los datos: Tipo-I, (Fig. 5); granitos de Magnitogorsk, Fershtater (1984 y datos no publicados); granitos tipo-M, Perfit et al. (1980), Whalen (1985), Fershtater (datos no publicados); plagiogranitos ofiolíticos, Coleman (1977), Fershtater (datos no publicados), Pushkariev (datos no publicados).

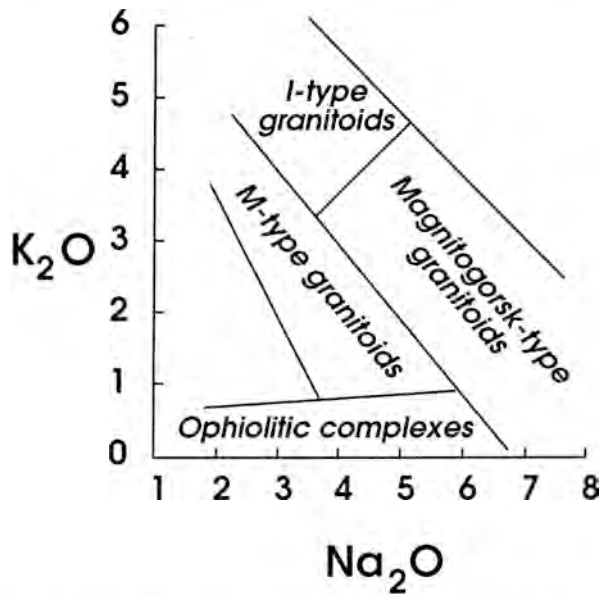


Fig 9 -Discrimination among Primitive-type granites in the empirical  $K_2O$  vs  $Na_2O$  diagram  
 Fig.9.- Discriminación de los granitos tipo-Primitivo en el diagrama empírico  $K_2O$  vs  $Na_2O$ .

with true quantitative weight in the Second Component, it would be possible to use systems of representation containing only these two variables or other similar multicationic diagrams as the  $Al/(K+Na+2Ca)$  vs  $(Fe+Mg+Ti)$  (see Debon and Le Fort, 1982). Nevertheless, the result of plotting our data files in those diagrams gave worse results (Fig 10). This exercise shows that discriminating power of the statistical system now proposed seems more appropriate than other systems when applied to S-I-A-M system.

Since the FeMg index loads with different sign in the two Principal components, discrimination among granites of crustal affinities is considerably improved. As result of this helpful circumstance we subdivide S granites into two ensembles: SG and SC fields dealing with the different chemical composition of the garnet or cordierite bearing granites registered in our files. This circumstance is important when

garnet or cordierite play an important quantitative role in the rock, because the FeMg index is a probable expression of the remarkable mineralogical and geochemical coherency with their enclosing country-rocks observed for some granitoids and may provide clues about the nature and mineralogical composition of the source. These fields show that the presence of either garnet or cordierite in granitoids is not a simple consequence of P-T differences but also of the chemical bulk composition of the system as well as of the very different ranges of Fe-Mg solid solution (Bhattacharya et al., 1988) observed in garnets and cordierites of granite and ultra metamorphic associated rocks. We do not dwell upon this asserted consistency, which clearly needs additional checking.

In the proposed system a strong convergence of the leucogranites toward a common overlapping area is observed. This confluence has only been remarked in very

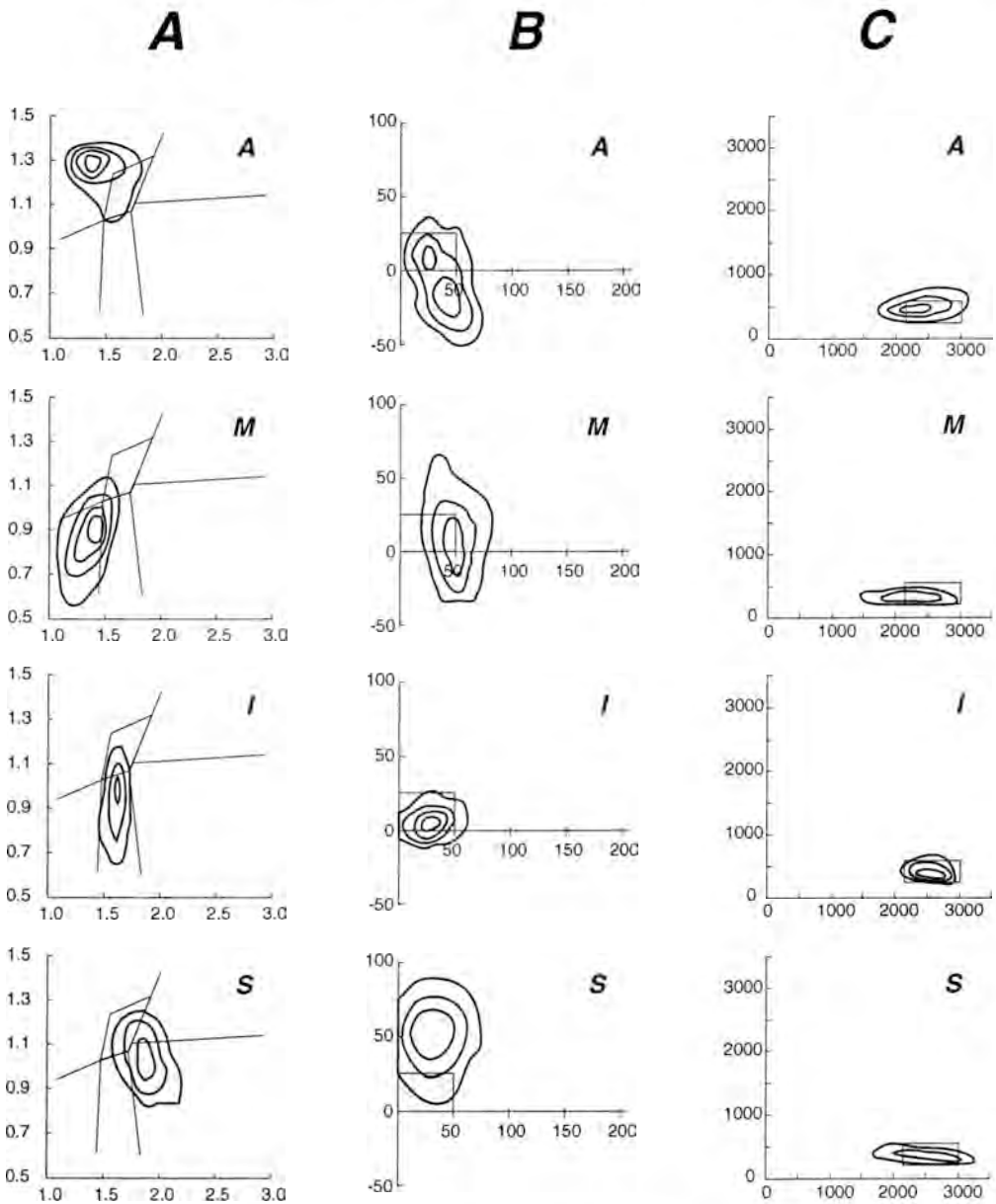


Fig 10.- Area of overlap of the S-I-A-M system granites (dotted), plotted in three (ordinate vs abscissa) different diagrams: (a)  $-FD_2$  vs  $FD_1$ , (b)  $-Al-(k+Na+2Ca)$  vs  $(Fe+Mg+Ti)$  (Debon and Le Fort (1982), (c)  $-R_2$  vs  $R_1$  (De la Roche and Leterrier, 1973; Batchelor and Bowden 1985).  $R_2=6Ca+2Mg+Al$ ,  $R_1=4Si-11(Na+K)-2(Fe+Ti)$

Fig 10.- Área de solapamiento de las granitos del sistema S-I-A-M (punteado), proyectada en tres diagramas (ordenada vs abscisa) diferentes: (a)  $-FD_2$  vs  $FD_1$ , (b)  $-Al-(k+Na+2Ca)$  vs  $(Fe+Mg+Ti)$  (Debon and Le Fort (1982), (c)  $-R_2$  vs  $R_1$  (De la Roche and Leterrier, 1973; Batchelor and Bowden 1985).  $R_2=6Ca+2Mg+Al$ ,  $R_1=4Si-11(Na+K)-2(Fe+Ti)$

evolved leucogranites related by feldspar-biotite fractionation to monzogranite parental SC types or I types. Anatectic leucogranites scarcely affected by mineral fractionation processes do not overlap and, in consequence mainly plot in their own S fields. One example of this dual behaviour can be well illustrated by two kinds of leucogranites of the Himalayan-Karakoram range, the leucogranites of Baltoro in North Pakistan (Crawford and Windley, 1990) and the leucogranites of Manaslu (Le Fort, 1981, Le Fort et al., 1987). The first are related to S type monzogranites and the score of its average composition on the two Principal Components (FD1=1.58 and FD2=1.22) plots in the indeterminate field of Figs. 3 and 7. The second ones are near-minimum melts whose composition did not progressive change with increasing melting. The score of its average composition (FD1=1.88 and FD2=1.10) plots properly in its own SC field.

"Primitive" granites are broadly a group with a mantle origin signature and scarce crustal influence. Evolved granites arisen from the "sanukitoid suite" (Shirey and Hanson, 1984; Stern et al., 1989) should be attached to this group. Granites of the "sanukitoid suite" plots according the subsidiary  $K_2O/Na_2O$  diagram in the I-type field. Nevertheless related silica rich granodiorites of the "sanukitoid suite" are clearly plotted in the same field as Magnitogorsk-type granites, and show also a crude inverse  $K_2O/Na_2O$  correlation. In absence of additional petrographic or geochemical data these diagrams should be used with the utmost care, since inverse correlation between both oxides can be found owing to either magmatic or metasomatic processes.

## Conclusions

Granite massifs formed almost exclusively by silica rich rocks without intermediate and basic rocks are difficult to classify with respect to S-I-A-M typologies.

The major element discriminate functions proposed in this paper may help to distinguish different types of granites according the so far used S-I-A-M system. These are specially recommended in the cases in which only major element data files are available.

Granite geochemistry diagrams and other graphic plots based on the major element geochemistry of granites in distinct geotectonic domains gave, so far, less reliable results when applied to the S-I-A-M system.

A subdivision of the plotting area of S type granites has been proposed. Field SG is the area where garnet bearing granites are mainly plotted; field SC represents the plotting zones of common cordierite granites.

In the proposed discrimination diagram FD1 vs FD2 an area of indeterminacy toward which different types of leucogranites converge is observed. According to the previous discussion the distribution of analyses may provide clues about the genetic significance of the leucogranites.

Different "primitive" granites are well discriminated using the  $K_2O/Na_2O$  subsidiary diagram. Convergence toward I-type granites is observed in Magnitogorsk-type granites, "sanukitoid suite", and rare M-type granites.

## Acknowledgements

We are grateful to Anna M. Fioretti and Manuel Serrano-Pinto for kindly providing of analytical data. Special thanks are due to R. Capdevila for helpful comments. We appreciate the assistance provided to one of the authors (L.G.C.) for the Department of Geology (University of Massachusetts at Amherst). Constructive review from S.A. Morse significantly improved the manuscript. Research was supported by C.I.C.Y.T (P 89-0600) and the (Salamanca-Granada-Oviedo-Ekaterinburg) joint project.

## References

- Bas, M. J. L., Maitre, R. W. L., Streckeisen, A. and Zanettin, B. (1986). A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram. *J. Petrology*, **27-3**: 745-750.
- Batchelor, R. A. and Bowden, P. (1985). Petrogenetic interpretation of granitoid rock series using multicationic parameters. *Chem. Geology*, **48**: 43-55.
- Bea, F. and Pereira, M. D. (1989). Regional data base systems for petrology. Concept and design. *GIAST, 1<sup>o</sup> Workshop "Informatica e Scienza della Terra" Sarnano*, 4-1 to 4-8.
- Bea, F., Pereira, M.D., Corretgé, L.G., and Fershtater, G.B. (1994) Differentiation of strongly peraluminous, perphosphorus granites: The Pedrobernardo pluton, central Spain. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58-12**:2609-2627
- Bhattacharya, A., Mazumdar, A. C. and Sen, S. K. (1988). Fe-Mg mixing in cordierite: Constraints from natural data and implications for cordierite-garnet geothermometry in granulites. *American Mineralogist*, **73**: 338-344.
- Brown, G. C., Thorpe, R. S. and Webb, P. C. (1984). The geochemical characteristics of granitoids in contrasting arcs and comments on magma sources. *J. geol. soc. London*, **141**: 413-426.
- Clarke, D. B. (1992). Granitoid Rocks. *London, Chapman & Hall*.
- Coleman (1977). Ophiolites. *Berlin, Springer-Verlag*, 221.
- Crawford, M. B. and Windley, B. F. (1990). Leucogranites of the Himalaya/Karakoran: Implications for magmatic evolution within collisional belts and the study of collision-related leucogranites petrogenesis. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **44**: 1-19.
- Chappell, B. W. and White, A. J. R. (1974). Two contrasting granite types. *Pac. Geology*, **8**: 173-174.
- Chayes, F. (1960). On correlation between variables of constant sum. *J. Geophys. Res.* **65**: 4185-4193.
- Chayes, F. (1967). On the Graphical Appraisal of the Strength of associations in Petrographic Variation Diagrams. *Researches in Geochemistry, P. H. Abelson, New York, John Wiley & Sons*, **2**: 322-339.
- Chayes, F. (1970). Effect of a single nonzero open covariance on the simple closure test. *Geostatistics (ed. D.F. Merriam)*. Plenum Press, New York: 11-22.
- De la Roche, H. (1978). La chimie des roches présentée et interprétée d'après la structure de leur faciès minéral dans l'espace des variables chimiques: fonctions spécifiques et diagrammes qui s'en déduisent; application aux roches ignées. *Chem. Geology*, **21**: 63-87.
- De la Roche, H. and Leterrier, J. (1973). Transposition du tétraèdre mineralogique de Yoder et Tilley dans un diagramme chimique de classification des roches basaltiques. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **276**: 3115-3118.
- De la Roche, H. (1964). Sur l'expression graphique des relations entre la composition chimique et la composition mineralogique quantitative des roches cristallines - Présentation d'un diagramme destiné a l'étude chimico-mineralogique des massifs granitiques et granodioritiques - Applications aux Vosgues cristallines. *Sciences de la Terre*, **IX-3**: 293-337.
- Debon, F. and Le, F. P. (1982). A chemical-mineralogical classification of common plutonic rocks and associations. *Trans. Roy. Soc. Edinburg: Earth Sci.* **73**: 135-149.
- Fershtater, G. B. (1984). Evgeosinklinal'niye gabbro-granitoidn'iye serii. *Moskow, Nauka*, 264.
- Fort, P. L. (1981). Manaslu leucogranite: a

- collision signature of the Himalaya A model for its genesis and emplacement. *Journal of Geophysical Research*. **86**: 10545-10568.
- Fort, P. L., Cuney, M., Daniel, C., France-Lanord, C., Sheppard, S. M. F., Upreti, B. N. and Vidal, P. (1987). Crustal generation of Himalayan leucogranites. *Tectonophysics*. **134**: 39-57.
- Hannah, J. L. and Stein, H. J. (1990). Magmatic and hydrothermal processes in ore-bearing systems. *Ore-bearing granite systems, petrogenesis and mineralizing processes*. H. J. Stein and J. L. Stein. *Geological Society of America*. **246**: 1-10.
- Larsen, B. S. (1938). Some new variation diagrams for groups of igneous rocks. *J. Geology*. **46**: 505-520.
- Loiselle, M. C. and Wones, D. R. (1979). Characteristics and origin of anorogenic granites. *Geol. Soc. Am. Abst. Prog.* **11**: 468.
- Maniar, P. D. and Piccoli, P. M. (1989). Tectonic discrimination of granitoids. *Geological Society of America Bulletin*. **101**: 635-643.
- Miller, C. F. (1985). Are strongly peraluminous magmas derived from pelitic sources? *Journal of Geology*. **93**: 673-689.
- Miller, C. F., Watson, E. B. and Harrison, T. M. (1988). Perspectives on the source, segregation and transport of granitoid magmas. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh: Earth Sci.* **79**: 135-156.
- Niggli, P. (1931). Die quantitative mineralogische klassifikation der Eruptive gesteine. *Schweiz. Miner. Petrol. Mitt.* **11**: 296-364.
- Pearce, J. A., Harris, N. B. W. and Tindle, A. G. (1984). Trace Element Discrimination Diagrams for the Tectonic Interpretation of Granitic Rocks. *J. Petrology*. **25**: 956-983.
- Petro, W. L., Vogel, T. A. and Wilband, J. T. (1979). Major-element chemistry of plutonic rock suites from compressional and extensional plate boundaries. *Chemical Geology*. **26**: 216-236.
- Pitcher, W. S. (1979). The nature, ascent and emplacement of granite magmas. *J. Geol. Soc. Lond.* **136**: 627-662.
- Pitcher, W. S. (1982). Granite types and tectonic environment. *Mountain Building Processes* (ed. K. Hsu). Academic Press, London: 19-40.
- Pitcher, W. S. (1983). Granite: typology, geological environment and melting relationships. *Migmatites, Melting and Metamorphism* (ed.: M.P. Atherton & C.D. Gribble). Shiva Pub. Ltd., Cheshire: 277-285.
- Shirey, S. B. and Hanson, G. N. (1984). Mantle-derived Archean monzodiorites and trachyandesites. *Nature*. **310**: 222-224.
- Stern, R. A., Hanson, G. N. and Shirey, S. B. (1989). Petrogenesis of mantle-derived, LIL-enriched Archean monzodiorites and trachyandesites (sanukitoids) in southwestern Superior Province. *Canadian Journal of Earth Sciences*. **26**: 1688-1712.
- Wall, V. J., Clemens, J. D. and Clarke, D. B. (1987). Models for granitoid evolution and source compositions. *J. Geology*. **95**: 731-749.
- Whalen, J. B., Currie, K. L. and Chappell, B. W. (1987). A-type granites: geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis. *Contrib. Mineral. Petrol.* **95**: 407-419.

Recibido: Septiembre 2000

Aceptado: Diciembre 2000



## Efectos de la alteración hidrotermal en los minerales accesorios del granito de la Cabrera (Sistema Central Español). Estudio al microscopio electrónico de barrido (SEM + EDS).

Ruth GONZÁLEZ LAGUNA<sup>1</sup>, Rafael P. LOZANO FERNÁNDEZ<sup>1,2</sup> y Cesar CASQUET MARTÍN<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de C.C. Geológicas. Universidad Complutense. Ciudad Universitaria s/n, 28040 Madrid, España.

<sup>2</sup>Museo Geominero (ITGE). Ríos Rosas, 23, 28003 Madrid, España. E-Mail:

**Abstract:** The La Cabrera granitic pluton shows several distinctive subsolidus hydrothermal alterations related to either densely microfractured bands, fault selvages and pegmatite-lined miarole rims. Less altered granites contain as the igneous accessory assemblage the following minerals: zircon, thorite, apatite, ilmenite, monazite and xenotime. Based mainly on mineralogical changes, three types of alterations have been recognized from a SEM-EDS study of accessory minerals: Type-I alteration is characterized by the formation of Ca-rich accessory minerals like titanite, apatite, allanite, epidote and Ti-oxides, at the expenses of the igneous minerals; Type-II alteration is characterized by the formation of new hydrothermal monazite, xenotime, Ti-oxides and ilmenite; Type-III alteration gives rise to calcite, fluor-carbonate, pyrite, haematite and Mg-chlorite. The three types of alterations represent successive hydrothermal pulses of unknown age and of progressively decreasing temperature.

**Key words:** Hydrothermal alteration of granites, monazite, xenotime, allanite, apatite, La Cabrera granite, Spanish Central System.

**Resumen:** El plutón granítico de La Cabrera muestra varias alteraciones hidrotermales subsolidus relacionadas con bandas con alta densidad de microfracturación, salbandas de fallas y bordes de miarolas tapizadas por pegmatitas. En los granitos menos alterados se reconocen los siguientes minerales accesorios ígneos: circon, torita, apatito, ilmenita, monacita y xenotima. Hemos distinguido tres tipos de alteraciones sobre la base de cambios mineralógicos, mediante el estudio de los minerales accesorios con SEM-EDS: La alteración Tipo I se caracteriza por la formación de minerales cálcicos como titanita, apatito, allanita, epidota además de óxidos de Ti a partir de los minerales ígneos; la alteración Tipo II, se caracteriza, a su vez, por la formación de nueva monacita y xenotima hidrotermal, además de óxidos de Ti (rutilo?) e ilmenita. La alteración Tipo III da lugar a calcita, fluor-carbonato, pirita, hematitas y clorita magnésica. Los tres tipos de alteraciones representan sucesivos pulsos hidrotermales de edad desconocida y de temperatura progresivamente menor.

**Palabras clave:** Alteración hidrotermal de granitos, monacita, xenotima, allanita, apatito, granito de La Cabrera, Sistema Central Español.

## Introducción

La circulación de fluidos hidrotermales a través de las rocas graníticas provoca diferentes tipos de alteraciones de sus minerales, en función de las condiciones físico-químicas del fluido ( $P_{\text{fluido}}$ , T,  $fO_2$ , pH, etc.). La percolación del fluido hidrotermal tiene lugar a favor de discontinuidades (fallas y fracturas) de diversa escala, siendo particularmente importante la que tiene lugar a favor de microfracturas extensionales, reconocibles en la roca en forma de planos de inclusiones fluidas secundarios (PIFS). Estas microfracturas se distribuyen en familias de distinta orientación dentro del macizo rocoso. La alteración asociada a cada familia es máxima en las rocas donde la densidad de microfracturas es más elevada (bandas de alteración), a veces detectables fácilmente a simple vista (p.ej. en el caso de las episienitas, González Casado *et al.*, 1996), y otras no. Asimismo, también se pueden observar alteraciones en fallas (como rellenos y reemplazamientos de las salbandas). La superposición de familias de PIFS de distinta época se corresponde con la sucesión de alteraciones hidrotermales reconocibles a partir del estudio mineralógico y textural de las rocas afectadas. Sin embargo, la complejidad textural de la mineralogía visible al microscopio petrográfico, así como, el pequeño tamaño que presentan a menudo los minerales hidrotermales, conduce frecuentemente a simplificaciones excesivas. En este trabajo, se muestra como el estudio al microscopio electrónico de barrido (SEM + EDS), de los minerales que corrientemente se denominan accesorios en rocas graníticas (p. ej. la monacita y la xenotima), proporciona valiosa información sobre la historia de la alteración hidrotermal, no fácilmente reconocible a partir de los minerales principales.

El estudio se ha realizado en el plutón de La Cabrera (Sistema Central Español), debido a la simplicidad litológica del mis-

mo y a la existencia reconocida de diferentes alteraciones hidrotermales superpuestas relacionadas con bandas de microfracturas y con fallas. Además, este plutón es singular por la presencia de cavidades miarolíticas, a veces de gran tamaño, tapizadas por minerales pegmatíticos tardimagmáticos y rellenas posteriormente por una sucesión compleja de minerales cálcicos, de origen hidrotermal (González del Tánago *et al.*, 1986; Lozano, 1996; González del Tánago, 1997; Lozano *et al.*, 1997; González del Tánago y De La Iglesia, 1998; Lozano *et al.*, 1998; Lozano *et al.*, 1999). Estas alteraciones están sin duda relacionadas con las alteraciones ligadas a bandas microfracturadas y a favor de fallas, reconocidas en el macizo granítico, fuera de las cavidades miarolíticas.

El plutón de La Cabrera está constituido fundamentalmente por granitos biotíticos de grano grueso (monzogranitos) y leucogranitos de grano fino más diferenciados, que a veces presentan cordierita, existiendo además, localmente, facies marginales granodioríticas, biotíticas y biotítico-anfibólicas (Fig.1) (Bellido, 1979). Las miarolas son abundantes tanto en el monzogranito como en los leucogranitos.

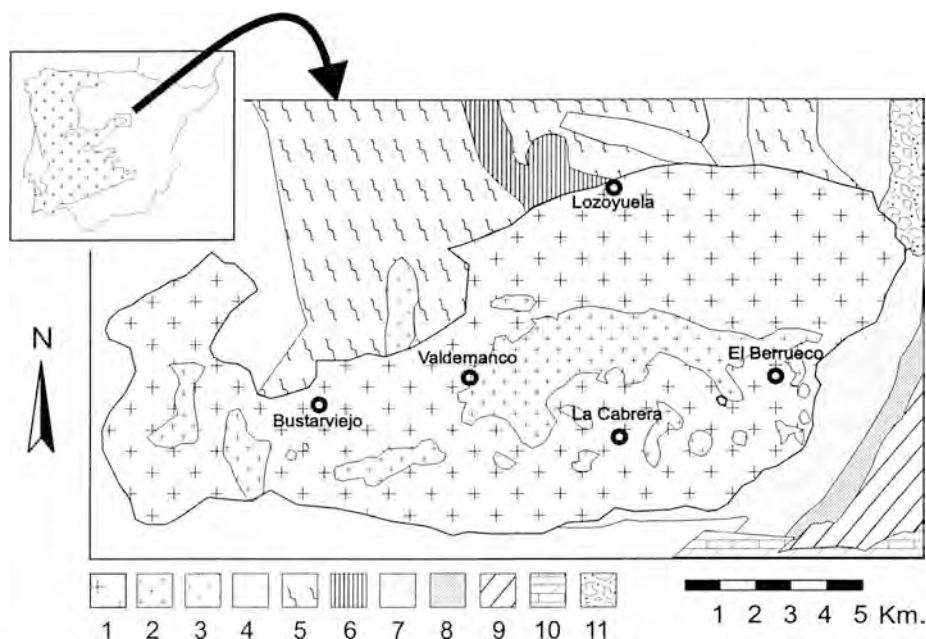
## Aspecto general de las alteraciones.

Consideramos alteraciones, en este trabajo, a los productos, en general, de la acción del fluido hidrotermal, lo que incluye reemplazamientos (alteración *s.s.*) y también rellenos de espacios abiertos (fracturas o cavidades miarolíticas).

Las alteraciones presentes en el plutón de La Cabrera pueden describirse, en función de su extensión, intensidad y forma, de la siguiente manera:

### *Alteración regional.*

Se ha reconocido en todo el macizo y es de intensidad por lo general débil. No va



**Figura 1 :** Marco geológico del plutón de La Cabrera. 1: granito biotítico de grano medio-grosso, 2: leucogranito de grano fino, 3: granitoides migmatíticos. 4: ortoneises glandulares. 5: ortoneises bandeados biotíticos. 6: leuconeises y ortoneises glandulares con glándulas. 7: paraneises, esquistos y metasamitas. 8: esquistos con intercalaciones de cuarcita. 9: pizarras negras con intercalaciones de cuarcita. 10: dolomías y areniscas. 11: bloques y cantos de cuarcitas y pizarras.

acompañada de cambios de color que permitan reconocerla a "simple vista". Los granitos considerados "frescos" muestran siempre esta alteración en mayor o menor grado (Fig.2).

*Alteraciones localizadas.*

Se reconocen a simple vista en el campo por sus tonalidades rojizas, que destacan frente al color blanquecino o gris claro del granito fresco. Hemos distinguido cinco tipos:

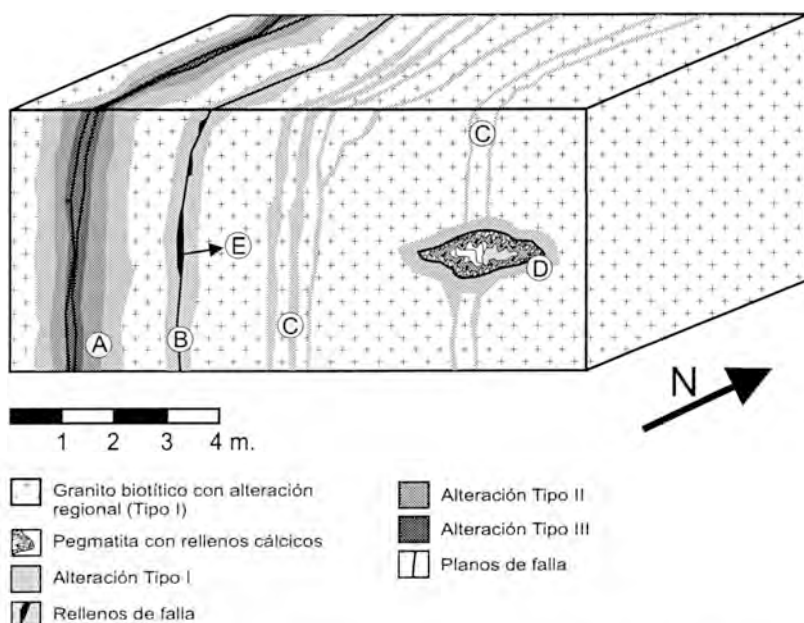
*Bandas de alteración:*

Son bandas sobre el terreno, de color rosa, que pueden encontrarse aisladas o formando enjambres anostomosados (Fig.2C). Afectan indiferentemente al granito masivo y a las cavidades miarolíticas con relleno pegmatítico (Fig.2C), y corresponden a zo-

nas con una elevada densidad de microfracturación. La alteración es más intensa que la de tipo regional mencionada anteriormente. Las direcciones generales de estas bandas son predominantemente N-S y en menor proporción E-O.

*Alteración en relación con fallas:*

(A) Alteración simple. Son bandas de alteración que contienen en su interior un plano de falla (Fig.2B). Las direcciones reconocidas son, como las del caso anterior N-S (o bien NNO-SSE, NNE-SSO) y E-O, con buzamientos subverticales. La falla central se genera dentro de las bandas de alteración consecutivamente a la etapa de microfracturación extensional (Lockner *et al.*, 1991), al igual que sucede en las episienitas (González Casado *et al.*, 1996). Se recono-



**Figura 2:** Esquema idealizado que muestra las relaciones espaciales de las alteraciones descritas. **A:** zona de fracturación donde aparecen las alteraciones Tipo I, II y III. Nótese la nucleación de varias fallas. **B:** Banda de microfracturación con nucleación interna de falla con alteración Tipo I. **C:** Enjambre de bandas de microfracturación. **D:** Halo de alteración Tipo I envolviendo una pegmatita. Se ha representado también algunas bandas (C) que penetran eventualmente en estas pegmatitas. En todos los casos se ha tomado la dirección N-S de referencia dado que es la más abundante.

cen en el campo por el color rosado del granito, más intenso hacia el plano de falla.

(B) Alteración compleja. Se trata de alteraciones hidrotermales superpuestas en las salbandas de fallas que han sido probablemente activas en más de una ocasión. De nuevo se trata de fallas con una dirección general N-S (o bien NNO SSE, NNE-SSO) y de buzamientos subverticales. Las zonas centrales de estas bandas suelen mostrar abundante fracturación, filoncillos de cuarzo y carbonatos y, en ocasiones, restos de una antigua etapa de alteración de tipo episienítico. Se reconocen en el campo por un intenso color rojizo en el centro que se atenúa progresivamente hacia el granito "fresco" (Fig.2A), lo que origina una aparente zonalidad.

(C) Rellenos de falla. Estos rellenos constituyen filones (Fig.2E) dentro del plano de falla, con una mineralogía sencilla, habitualmente cuarzo y calcita y en ocasiones otros minerales cálcicos (González Laguna, *et. al.*, 1999).

Halos en torno de cavidades miarolíticas:

El granito alterado se encuentra alrededor de las miarolas que muestran tapizados de minerales pegmatíticos y rellenos centrales de minerales cálcicos hidrotermales (Fig. 2D). Se reconocen en el campo por su color rosado, menos intenso hacia sus bordes.

Rellenos centrales de cavidades miarolíticas:

Como se ha mencionado anteriormente esta "alteración" consiste básicamente en

un complejo relleno de las cavidades miarolíticas tapizadas por pegmatitas tardímagmáticas. Estos rellenos son mayoritariamente de minerales cálcicos (epidota, prehnita, laumontita, entre otros; p.ej., Lozano *et al.*, 1998) (Fig.2).

### Descripción microscópica de las alteraciones. Tipología

A partir del estudio de los minerales accesorios en los granitos alterados (se excluyen por lo tanto de este estudio las alteraciones de tipo "relleno"), se han reconocido diversas alteraciones que hemos agrupado provisionalmente en tres tipos: Tipo I: Este tipo de alteración es la más común ya que es característica de la alteración regional débil, aunque también se observa en bandas de alteración rosa con o sin una falla central, en los halos en torno de las cavidades

miarolíticas y en las zonas distales de las bandas de alteración complejas ligadas a fallas (Fig.2). Las alteraciones de Tipo II y Tipo III, están únicamente asociadas a la zonas más internas de las bandas complejas relacionadas con fallas (Fig.2). Un resumen de las principales características de las alteraciones reconocidas se muestra en la Tabla 1.

#### Alteración de Tipo I

La alteración regional débil se caracteriza por la cloritización parcial de la biotita, una ligera sericitización-epidotización del núcleo más básico de la plagioclasa, la perfitización del feldespato potásico y una silicificación que va acompañada de la recristalización del cuarzo. En el granito biotítico de grano grueso son más importantes los primeros tres tipos de alteración, mientras que la silicificación es más intensa en los leucogranitos. En el interior de biotitas, de los granitos menos alterados, se

**Tabla 1:** Resumen de las principales características de las alteraciones reconocidas.

TIPOS DE ALTERACION	YACIMIENTO	ACCESORIOS SECUNDARIOS CARACTERISTICOS	REACCIONES HIDROTHERMALES CARACTERISTICAS	OTROS ASPECTOS DE LA ALTERACION
ALTERACION PENETRATIVA REGIONAL DEBIL	Granito biotítico de grano grueso y leucogranito	Anatasa? Apatito Allanita Epidota Torita Titanita	$xenotima(I) + monacita(I) + Ca^{2+} \Rightarrow allanita + apatito \pm torita$ $ilmenita(I) + Ca^{2+} \Rightarrow titanita + anatasa$	Cloritización Sausuritización Circones sin alterar. Feldespato K "de visu", blanco
ALTERACIONES LOCALIZADAS	TIPO I Halos de pegmatitas. Bandas de alteración, alteración simple y en las zonas más distales de las alteraciones complejas asociadas a fallas.	Anatasa? Apatito Allanita Epidota Torita Titanita	$xenotima(I) + monacita(I) + Ca^{2+} \Rightarrow allanita + apatito \pm torita$ $ilmenita(I) + Ca^{2+} \Rightarrow titanita + anatasa$	Cloritización Sausuritización Circones alterados y semi reemplazados Feldespato K "de visu" rosa
	TIPO II Zonas centrales de las alteraciones complejas asociadas a fallas.	Rutilo? Xenotima Monacita Ilmenita	$titanita \Rightarrow rutilo + ilmenita(2) + Ca^{2+}$ $allanita(L) + apatito \Rightarrow monacita + xenotima + Ca^{2+}$	Disolución de clorita Fe con relleno parcial de micro cavidades. Feldespato K "de visu" rojo
	TIPO III Zonas centrales de las alteraciones complejas asociadas a fallas.	Pirita Fluorcarbonato Calcita Clorita Mg Hematites	Formación de calcita y F-carbonato a partir del excedente de $Ca^{2+}$ de la anterior etapa + $Cu^{2+}$ externo	Práctica desaparición de la clorita Fe. Feldespato K "de visu" rojo. Desaparición del circon



conservan bien los minerales ígneos accesorios: circón, torita, apatito, ilmenita, monacita y xenotíma, con alteración incipiente o nula (Lám.1, Fotos 1 y 2).

La alteración regional débil se hace gradual, pero rápidamente muy intensa en las zonas de alteración localizada, mencionadas anteriormente. En estas zonas la alteración se caracteriza petrográficamente por la presencia de feldespato potásico, que se encuentra ligeramente anubarrado (probablemente como consecuencia de la generación de una microporosidad incipiente y completamente pertitzado (David *et al.*, 1995). Las plagioclasas se han transformado en albita y presentan núcleos alterados a mica blanca + epidota + titanita. La biotita se transforma por completo en clorita. Se reconoce una primera clorita rica en Fe que pseudomorfiza a la biotita ígnea y una segunda en forma de agregados vermiculares, con una composición química semejante, que reemplaza localmente a la primera (Lozano *et al.*, 1996).

Estas transformaciones afectan en distinta medida a los minerales accesorios presentes en la biotita ígnea y conducen a la formación de minerales accesorios nuevos (secundarios), incluidos dentro de la clorita. Entre estos últimos se han reconocido los siguientes: torita, apatito, titanita, óxidos de Ti, allanita y epidota con contenidos variables de Tierras Raras (TR). De todos ellos, la titanita es el más abundante.

La allanita se encuentra de dos formas diferentes: a) Como cristales idiomorfos con su eje mayor paralelo a los planos (001) de la clorita (Lám.1, Foto.3). En este caso, los cristales presentan en su interior un zonado tenue, aunque complejo, y se encuentran reemplazados parcialmente por titanita. b) Como reemplazamientos irregulares de la monacita y de la xenotíma en asociación con apatito y a veces torita secundaria (Lám.1, Foto.2; Lám.2, Foto 1; Lám.3, Foto.3). Esta última se puede presentar a veces como rellenos de microfracturas en la allanita y el

apatito. La ilmenita primaria está parcialmente reemplazada por un agregado de cristallitos alotriomorfos de un óxido de Ti (anatasa?). Esta asociación es reemplazada, a su vez, por titanita. El circón primario pierde su idiomorfismo, siendo reemplazado parcialmente por titanita (Lám.1, Foto.4) o por un agregado de allanita, apatito y torita (Lám.3, Foto.3). La torita ígnea se conserva como inclusiones en el circón y en la xenotíma primarios. Tanto la torita como el apatito ígneos parecen conservarse intactos durante esta alteración.

#### *Alteración de Tipo II*

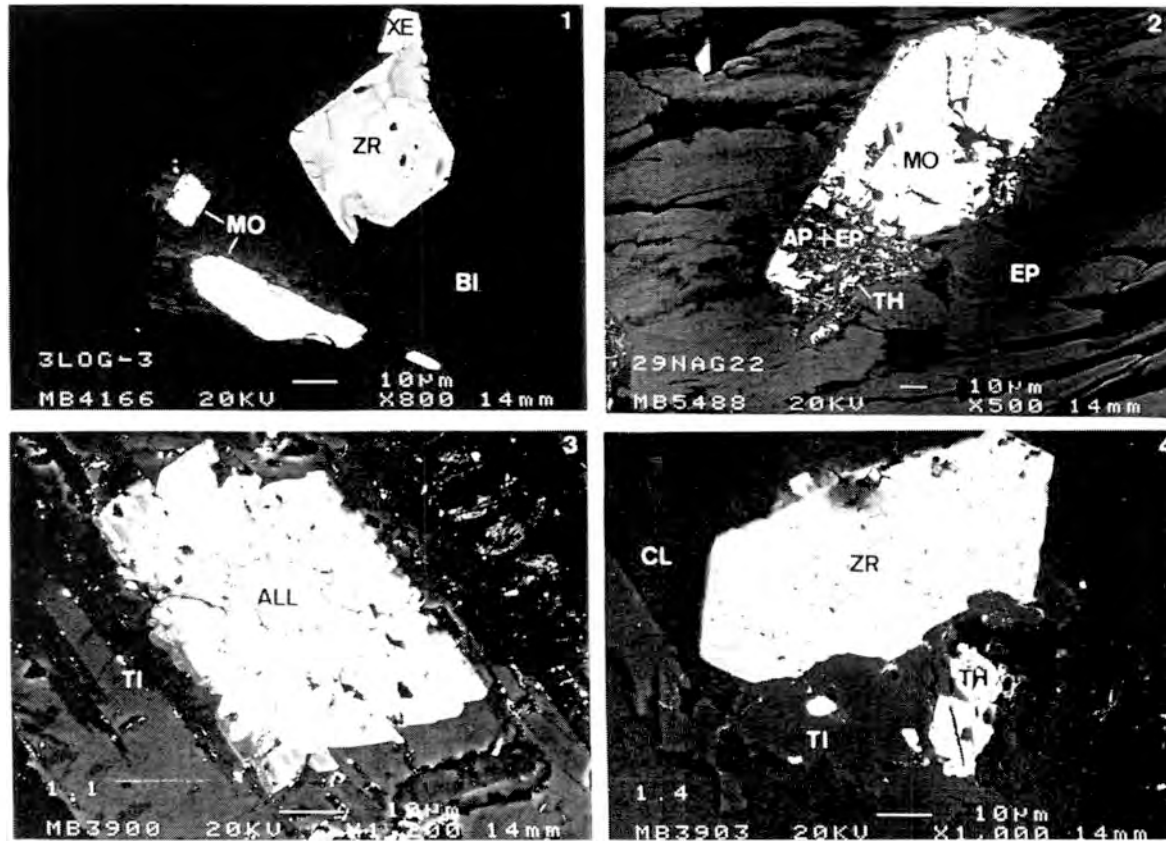
La petrografía convencional no permite reconocer fácilmente este tipo de alteración. No obstante, se ha detectado la formación de una porosidad incipiente en la clorita, con crecimiento de moscovita en sus planos de exfoliación, así como una mayor intensidad de la alteración de los feldespatos.

Esta etapa se caracteriza por la formación de xenotíma, monacita, óxido de Ti e ilmenita secundarios. La xenotíma secundaria se encuentra rodeando a los granos de circón ígneos (Lám.2, Foto.4). A su vez la monacita secundaria rellena microfracturas en los mismos (Lám.2, Foto.2) o bien recubre a la xenotíma primaria (Lám.3, Foto.2). El óxido de Ti (rutilo?), ocupa "microcavidades" dentro de la clorita (Lám.2, Foto.3), encontrándose rodeado por calcita o cuarzo más tardíos. La ilmenita secundaria se encuentra asociada a los planos de exfoliación de la clorita.

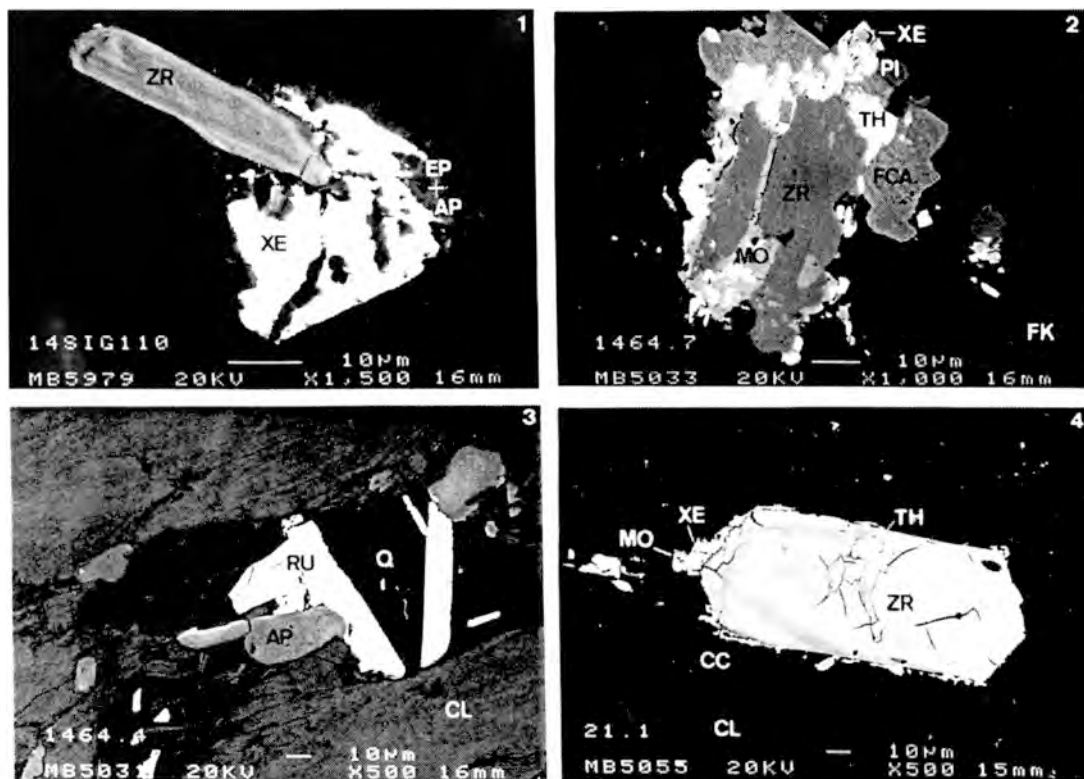
#### *Alteración de Tipo III*

La alteración de Tipo III modifica el granito previamente alterado, en la parte más interna de las alteraciones complejas ligadas a fallas. La clorita y los feldespatos son reemplazados casi en su totalidad por pirita, hematites, clorita magnésica y carbonatos. La pirita aparece siempre creciendo en el interior de la clorita. Se presenta como cristales cúbicos aislados o como recubrimientos

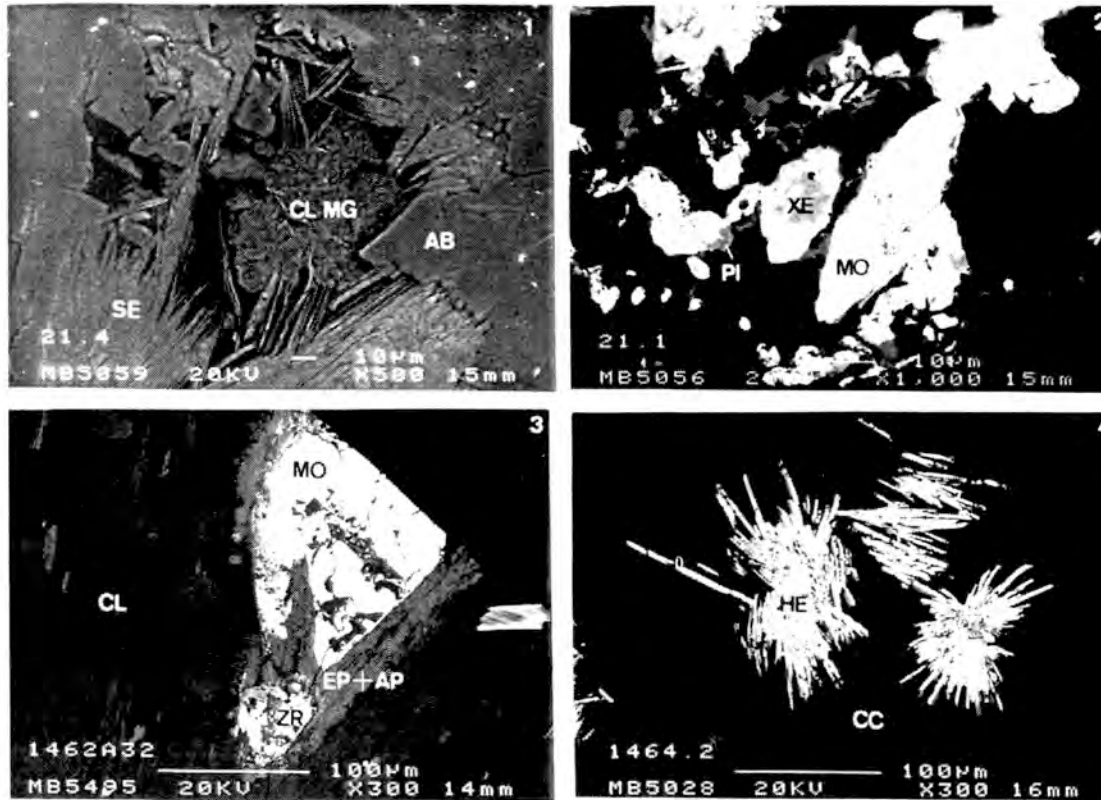




**Lámina I.** Foto 1: Cristales de monacita, xenotima y circón primarios, en el interior de una biotita del granito de grano grueso. Sector sin alteración. Foto 2: Monacita primaria alterada a un agregado de apatito + epidota con TR, conjunto englobado a su vez en epidota con TR + torita. Granito biotítico afectado por la alteración regional (Tipo I). Foto 3: Cristal de allanita secundario, parcialmente reemplazado por titanita también secundaria. Las dos tonalidades de la titanita corresponden a dos variedades con diferente contenido en Fe. Granito biotítico alterado de un halo de pegmatita. (Tipo I). Foto 4: Cristal de circón primario parcialmente reemplazado por titanita secundaria. Granito biotítico alterado de un halo de pegmatita. (Tipo I). ALL: allanita, AP: apatito, BI: biotita, CL: clorita, EP: epidota con TR, MO: monacita, TH: torita, TI: titanita, XE: xenotima, ZR: circón.



**Lámina 2. Foto 1:** Cristales de circón y xenotima primarios. La xenotima está parcialmente reemplazada por un agregado de apatito + epidota con TR secundarios. Granito biotítico afectado por la alteración regional (Tipo I). **Foto 2:** Circón, torita y xenotima primarios, parcialmente reemplazado por monacita, F-carbonato, torita y pirita secundarios. Alteración en falla compleja (Tipo II y III). **Foto 3:** Cristales de rutilo secundarios creciendo en el interior de una microcavidad de una clorita. El apatito primario se encuentra recrecido por una fase secundaria. El cuarzo tardío sella la cavidad. Alteración en falla compleja (Tipo II) **Foto 4:** Cristal de circón primario en el interior de una clorita, rodeado por xenotima y monacita secundaria. El circón incluye una torita ígnea. Conjunto englobado a su vez por calcita. Alteración en falla compleja (Tipo II y III). AP: apatito, CC: calcita, CL: clorita, EP: epidota con TR, FCA: F-carbonato, FK: feldespato potásico, MO: monacita, Q: cuarzo, TH: torita, XE: xenotima, ZR: circón.



**Lámina 3.** Foto 1: Clorita magnésica formada en el interior de una microcavidad de un núcleo de plagioclasa albitizado y sericitizado. Alteración en falla compleja (Tipo III). **Foto 2:** Monacita reemplazando a una xenotima probablemente primaria. La pirita recubre parcialmente a la monacita. Alteración en falla compleja (Tipo II y III). **Foto 3:** Conjunto ígneo formado por circón + monacita. Ambos se encuentran parcialmente reemplazados por un agregado de apatito + epidota con TR + torita. Alteración en la zona distal de una falla compleja (Tipo I). **Foto 4:** Cristales tabulares "en roseta", englobados por calcita. Conjunto situado dentro de un núcleo de plagioclasa albitizado. Alteración en falla compleja (Tipo III). AB: albita, AP: apatito, CC: calcita, CL: clorita, CL MG: clorita magnésica, EP: epidota con TR, HE: hematites, MO: monacita, SE: sericita, XE: xenotima, ZR: circón, PI: pirita.

alotriomorfos de la monacita secundaria formada en la alteración Tipo II (Lám.3, Foto.2). La hematites puede aparecer pseudomorfizando totalmente a la pirita o bien puede formar cristales idiomorfos, de morfología tableada (Lám.3, Foto.4), desconectados espacialmente de la pirita (son más frecuente como inclusión en las plagioclasas alteradas que en la clorita). Así, la hematites es característica de la zonas de alteración más intensa. Se han encontrado dos tipos de carbonatos: calcita y fluorcarbonato (Ca+TR). La calcita es muy abundante en toda la roca, pues reemplaza profusamente a clorita y feldespatos, además de rellenar las microcavidades preexistentes. El fluorcarbonato, que ya ha sido descrito en otras alteraciones en granitos de la Sierra de Guadarrama (Villaseca *et al.*, 1999), aparece aquí reemplazando a la xenotima y monacita, tanto las relictas ígneas, como a las producidas por la alteración de Tipo II, y también, probablemente, al circón (Lám.2, Foto.2). También se puede encontrar aislado dentro del feldespato potásico, de la albita o incluso dentro de cuarzo tardío. Asimismo, se ha observado un segundo tipo de clorita de hábito fibroso-radiada, de composición magnésica, como rellenos de huecos, o reemplazamientos, dentro de la clorita de la alteración de Tipo I, o fuera de la misma, asociada a mica blanca (Lám.3, Foto.1), en el interior de cristales de albita o incluso reemplazando a pirita. Esta clorita también ha sido descrita por Lozano *et al.*, (1996) en los rellenos hidrotermales de las cavidades miarolíticas. En las zonas donde esta alteración es más intensa, los circones relictos ígneos llegan a desaparecer, como lo demuestra su total ausencia entre los minerales que ocupan el espacio de antiguas biotitas.

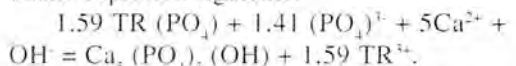
## Discusión

El aspecto "de visu" del granito altera-

do con tonos rojos progresivamente más intensos desde la alteración I hasta la III, se debe al desarrollo de la coloración del feldespato potásico. En las alteraciones complejas rojas asociadas a fallas, se ha podido comprobar la presencia de cristales muy pequeños (de 15 a 300  $\mu\text{m}$ ) de hematites pertenecientes a la alteración de Tipo III, dispersos entre los minerales mayoritarios, y que deben de ser en buena parte responsables del color de este tipo de alteración.

En el caso de los halos en torno de las cavidades miarolíticas, el estricto paralelismo entre los mismos y los bordes externos de las cavidades miarolíticas sugiere una relación genética, todavía no bien conocida, aunque, en cualquier caso, demuestran la existencia de un intercambio de materia entre el granito y el fluido, presente, en ese momento, dentro de la cavidad.

El estudio de la alteración I se ha visto favorecido, en muchos casos, por la inexistencia de otras alteraciones sobreimpuestas, lo que ha permitido determinar nítidamente las relaciones texturales de los productos de la alteración. La característica más relevante de este proceso, en cuanto a minerales accesorios se refiere, es el papel antagónico que muestran la monacita y la xenotima primarias con la allanita y apatito secundarios, reconocido ya por Caballero *et al.*, (1993) en las episienitas de la Sierra de Guadarrama. Según estos autores la transformación a volumen constante de monacita en apatito se puede describir mediante expresión siguiente:



Las Tierras Raras resultantes de esta reacción se fijan en forma de allanita. En la reacción global se introduce Ca y se elimina P. Las TR se comportan como elementos prácticamente inmóviles lo que coincide con la opinión de Ward *et al.*, (1992) y Caballero *et al.*, (1993), y contradice a la de otros autores (p.ej., Cathelineau, 1988; Gieré, 1990).

De este modo podría considerarse la relación allanita (secundaria) / monacita + xenotima (primarias) como una medida del grado de alteración en rocas granítica. El apatito secundario surge como resultado de la desaparición de la monacita y la xenotima, pudiendo recrecer sobre apatitos ígneos o asociándose directamente a la allanita. Poitrasson *et al.*, (2000), han reconocido que, en granitos, la monacita ígnea puede presentar formas de alteración muy distintas, entre ellas transformación química en apatito o reemplazamiento por allanita, asociadas, en estos dos casos, con alteraciones serfálticas débiles del granito del cual procede. No obstante, la mayor parte de los trabajos relacionados con la monacita se centran en rocas metamórficas, donde este mineral se ha utilizado para datar el punto de máxima temperatura de la trayectoria P-T de las rocas (p-ej., Smith y Barreiro, 1990). Curiosamente, también las monacitas metamórficas pueden mostrar alteraciones a apatito y allanita (Finger *et al.*, 1998). Por otro lado, la destrucción de la ilmenita y de la biotita contribuyen no sólo a la formación de óxidos de Ti, sino también al incremento del desarrollo de la titanita. En términos generales, la formación de estos minerales accesorios que contienen Ca, indica la participación de este elemento en la alteración. Como la albitización del núcleo básico de la plagioclasa se produce en esta misma etapa, y ello provocaría un aumento de la actividad del Ca en el fluido, es razonable pensar que ésta pueda ser una de las causas que provoca la destrucción de la monacita y la xenotima primarias. En general parece que los minerales secundarios de esta etapa se forman "*in situ*", esto es, como recrecimiento o reemplazamiento de los minerales primarios.

La alteración de Tipo II se caracteriza principalmente por la neo-formación de xenotima y monacita secundarias, aunque también se genera ilmenita. A pesar de que

el ambiente ígneo es el ámbito más corriente para la formación de la monacita, se ha comprobado la existencia de monacita hidrotermal, sobre todo en filones hidrotermales de cuarzo o de tipo alpino (Kato, 1958). Por otro lado, el rango de estabilidad de este mineral es muy amplio, como lo demuestra su síntesis hidrotermal a 200°C (Anthony, 1957; Hikichi y Hukuo, 1977). Por ello, pensamos que la formación de xenotima, monacita e ilmenita secundarias en la alteración de Tipo II, se debe a una reacción inversa a la de la alteración de Tipo I, dando como resultado la desaparición de la allanita y del apatito formados en la etapa anterior. Este tipo de monacita secundaria ha sido observada por Lanzirótti y Hanson (1996) en rocas metamórficas y reconocida como otro tipo particular de monacita hidrotermal en granitos, por parte de Poitrasson *et al.*, (2000). Aunque las causas que condicionan la re-precipitación de la monacita no se conocen bien, parece que tanto el aumento de la actividad del Ca en el fluido hidrotermal como un medio reductor son factores favorables.

La desaparición de la titanita parece estar relacionada con la formación de ilmenita y un óxido de titanio, probablemente rutilo, presente en microcavidades de la clorita férrica.

Dentro de la alteración de Tipo III se ha englobado la formación de varios minerales secundarios. No obstante, es muy probable que este tipo de alteración sea, a su vez, el resultado de la superposición de varias etapas, ya que se han podido establecer algunas cronologías relativas entre estos minerales: así, los más antiguos serían el fluorcarbonato (Ca+TR) y la pirita, mientras que la clorita magnésica y la calcita serían más recientes. La oxidación que genera hematites sería, probablemente, el proceso más reciente. La cantidad de Ca que se introduce durante este tipo de alteración sugiere la participación en alguna medida, de



una fuente externa al propio granito. El fluorcarbonato se forma cerca de los minerales que le proporcionan las Tierras Raras, lo que parece corroborar la baja movilidad de estas durante los tres tipos de alteración. Se ha observado la progresiva desaparición de la clorita férrica, que culmina con la formación de una nueva clorita muy rica en Mg. La incorporación del Fe, primero en los sulfuros y después en los óxidos, produciría un aumento en la relación Mg/Fe del fluido, lo que facilitaría la formación de la clorita Mg al final de esta etapa.

El estado de conservación del circón es también, una medida del grado de alteración. Así, en la alteración de Tipo I, el circón se encuentra muy reemplazado por accesorios secundarios en los halos de las cavidades miarolíticas, mientras que en las bandas, de color rosa más pálido, los circones permanecen prácticamente inalterados. Asimismo, durante la alteración de Tipo III, el circón puede llegar a desaparecer.

Mediante la medida de la relación  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  en los minerales cálcicos que constituyen los rellenos centrales de las cavidades miarolíticas, Lozano *et al.*, (1998), han demostrado que éstos son el resultado de varios episodios hidrotermales superpuestos, cuya correlación con los que hemos establecido en este trabajo, resulta por el momento conjetural. No obstante, parece probable que la alteración de Tipo I pueda correlacionarse con la etapa de rellenos epidóticos en las miarolas (Lozano *et al.*, 1997). Asimismo, las cloritas magnésicas reconocidas en el interior de las miarolas (Lozano *et al.*, 1996) es semejante a la descrita en la alteración de Tipo III asociada a fallas.

A la vista de los resultados obtenidos es destacable la gran importancia del estudio de los minerales accesorios como herramienta útil, no sólo para discernir entre distintas etapas hidrotermales, sino también para ordenarlas en el tiempo.

## Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con financiación del proyecto PB96-0575 de la SEUID (MEC). La microscopía electrónica de barrido ha sido realizada en el Centro de Microscopía Electrónica Luis Brú de la UCM bajo la supervisión de D. Alfonso Rodríguez. Agradecemos asimismo al Dr. José González del Tánago la revisión del manuscrito y sus comentarios al mismo.

## Referencias

- Anthony, J.W. (1957): Hydrothermal synthesis of monazite. *Amer. Miner.*, 42, 904.
- Bellido, F. (1979): *Estudio petrológico y geoquímico del plutón de La Cabrera*. Tesis doctoral. U.C.M. 331pp.
- Caballero, J.M.; Casquet, C.; Galindo, C. y Tornos, F. (1993): The behaviour of REE in episyenites (dequartzified and alkalinized granites) from the Sierra de Guadarrama. Spanish Central System. *Curr. Reser. Geol. App. to Ore Dep.* 609-612.
- Cathelineau, M. (1988): Accessory mineral alteration in peraluminous granites at the hydrothermal stage: a review. *Rend. Soc. Ital. Mineral. Petrol.*, 43-2, 499-508.
- David, F.; Walker, L.; Lee, M.R. y Parsons, I. (1995): Micropores and micropore texture in alkali feldspars: geochemical and geophysical implications. *Mineral. Mag.*, 59, 505-534.
- Finger, F.; Broska, I.; Roberts, M.P. y Schermaier, A. (1998): Replacement of primary monazite by apatite-allanite-epidote coronas in an amphibolite facies granite gneiss from the eastern Alps. *Amer. Miner.* 83, 248-258.
- Gjéré, R. (1990): Hydrothermal mobility of Ti, Zr, and REE: examples from the



- Bergell and Adamello contact aureoles (Italy). *Terra Nova*, 2, 60-67.
- González Casado, J.M.; Caballero, J.M.; Casquet, C.; Galindo, C. y Tornos, F. (1996): Palaeostress and geotectonic interpretation of the Alpine Cycle onset in the Sierra de Guadarrama (eastern Iberian Central System), based on evidence from episyenites. *Tectonophysics*, 262, 213-229.
- González del Tánago, J.; Bellido, F.; y García Cacho, L. (1986). Mineralogía y evolución de las pegmatitas graníticas de La Cabrera (Sistema Central Español). *Bol. Inst. Geol. Min. España XCVII-I*, 103-121.
- González del Tánago, J. (1997): Allanita-(Nd) y minerales de elementos raros en las pegmatitas graníticas de La Cabrera, Madrid (Sistema Ibérico Central). *Rev. Soc. Geol. España*, 10 (1-2), 83-105.
- González del Tánago, J y De La Iglesia, A. (1998): Zeolitas y minerales cálcicos de baja temperatura en las pegmatitas graníticas del plutón de La Cabrera (Sistema Central Español). *Estudios Geol.*, 54 (5-6), 181-190.
- González Laguna, R.; Lozano, R.P. y Casquet, C. (1999): Rellenos hidrotermales con minerales cálcicos en fallas del plutón de La Cabrera (Sistema Central Español). Estudio de Inclusiones fluidas. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 22-A, 53-54.
- Hikichi, Y. y Hukuo, K. (1977): Synthesis of monazite ( $\text{CePO}_4$ ) by dry method. *Bull. Nagoya Inst. Techn.*, 29, 203-208.
- Kato, T. (1958): A study on monazite from the Ebisu mine, Gifu prefecture. *Min. Jour. (Japan)*, 2, 224-235.
- Lanzirotti, A. y Hanson, G.N. (1996): Geochronology and geochemistry of multiple generations of monazite from the Wepawaug Schist, Connecticut, USA: implications for monazite stability in metamorphic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 125, 332-340.
- Lockner, D.A.; Byerlee, J.D.; Kuksenko, V.; Ponomarev, A. y Sidorin, A. (1991): Quasi-static fault growth and shear fracture energy in granite. *Nature*, 350, 39-42.
- Lozano, R.P. (1996): *Las pegmatitas de La Cabrera. Geoquímica Isotópica, Geocronología y Mineralogía de las alteraciones sobreimpuestas tardi y post-hercínicas*. Tesis de Licenciatura. Univ. Complutense, Madrid, 90 págs.
- Lozano, R.P., Rodas, M., Barrenechea, I.F., Galindo, C. (1996): Las cloritas de los cuerpos pegmatíticos del plutón de La Cabrera (Sistema Central Español). *Geogaceta*, 20 (7), 1507-1510.
- Lozano, R.P.; Bachiller, N.; Casquet, C. (1997). Fluidos asociados a la formación de epidota + (clorita + cuarzo) de las pegmatitas del plutón de La Cabrera (Sistema Central Español). *Geogaceta*, 21, 155-158.
- Lozano, R.P.; Galindo, C. y Casquet, C. (1998): Aproximación a la geocronología de las pegmatitas del plutón de La Cabrera (Sierra de Guadarrama, Sistema Central Español). *Bol. Soc. Esp. Min.*, 21-A, 134-135.
- Lozano, R.P.; Casquet, C. y González Laguna, R. (1999): Bolsadas pegmatíticas con cavidades rellenas de minerales hidrotermales en el plutón de La Cabrera (Sistema Central Español). Modelo de evolución. *Bol. Soc. Esp. Min.*, 22-A, 63-64.
- Poitrasson, F.; Chenery, S. y Shepherd, T.J. (2000): Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: Implications for U-Th-Pb geochronology and nuclear ceramics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 19, 3283-3297.
- Smith, H. A. y Barreiro, B. (1990): Monazite U-Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 105, 602-615.

- Villaseca, Reyes, J., González del Tánago, J. y Fernández, M. (1999): Datos preliminares sobre la composición química de minerales accesorios ricos en REE-Y-Th-U-Zr en los granitos hercínicos de Atalaya Real (Madrid, Sistema Central Español). En "Actas II Cong. Ibérico de Geoquímica". Lisboa (Portugal), 333-336.
- Ward, C. D.; McArthur, J.M. y Walsh, J.N. (1992): Rare earth element behaviour during evolution and alteration of the Dartmoor Granite, SW England. *Jour. Petrol.*, 33, P.4, 785-815.

Recibido: Septiembre 2000

Aceptado: Diciembre 2000

## SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

### Instrucciones a los Autores para la publicación de manuscritos

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía publica trabajos originales, revisión de artículos y notas cortas relacionadas con mineralogía, petrología, geoquímica, cristalografía, yacimientos minerales y mineralogía aplicada.

Los manuscritos deberán estar escritos en español o en inglés.

De cada manuscrito (texto y figuras) se enviarán **Tres Copias** a la Dirección del Comité de Redacción. Dos copias serán revisadas por especialistas elegidos por el Comité Editorial, y sólo se publicaran los manuscritos que hayan sido informados favorablemente.

**Cada manuscrito deberá estar preparado según las siguientes normas. Si no se cumplen le será devuelto a los autores.**

#### I Trabajos originales y revisión de artículos

Si el manuscrito no está escrito en español, el título y las leyendas de tablas y figuras deberán estar también traducidas al español.

##### 1./ Título

Deberá ser conciso, preciso y con palabras que reflejen el contenido del trabajo.

##### 2./ Título abreviado

No contendrá más de 60 caracteres, con objeto de poderlo imprimir en la parte superior de cada página impar del Boletín.

##### 3./ Nombre(s) de autor(es)

Deberá incluirse el primer nombre **completo** y la inicial del segundo (si es compuesto) y los apellidos de cada autor, así como la dirección(es) **completa(s)** del Centro de trabajo de cada uno. Cualquier correspondencia se dirigirá al primer autor si no existen indicaciones en contra.

##### 4./ Resumen Abstract

Ambos deberán presentar los resultados principales del trabajo, con datos cuantitativos. Extensión máxima de 150200 palabras.

##### 5./ Palabras clave Key Words

A continuación del Resumen y del Abstract se añadirán ocho palabras, como máximo, que caractericen el contenido, las técnicas y los resultados. Siempre que sea posible se elegirán de las contenidas en el Index publicado en cooperación con las Sociedades Mineralógicas Europeas o en el "Multilingual Thesaurus of Geosciences", Ed. Pergamon.

##### 6./ Texto

Deberá ser claro y conciso, con una extensión total que no exceda de las 15 páginas mecanografiadas a doble espacio en tamaño DIN A4, incluyendo referencias, tablas y figuras, con objeto de que el total de páginas impresas no exceda de 10.

Las referencias en el texto deberán aparecer como sigue:

(Arribas, 1978; Fontboté y Amstutz, 1981)

o

según Arribas (1978) y Fontboté y Amstutz (1981)

o, si son más de dos autores:

(Velasco *et al.*, 1988)

Si en la lista de referencias hay varias para un mismo autor con el mismo año de publicación, deberán distinguirse entre sí añadiéndole una letra tal como se indica:

(Puga 1987a; Brindley y Robinson, 1947a y b)

Los nombres de los autores de las referencias se escriban siempre con minúsculas.

Las figuras (independientemente de que sean gráficos o fotos) y las tablas se numerarán separadamente, usando números arábigos, así:

(Fig. 3) (Tabla 2)

Para obtener palabras impresas :

. en *itálica*, deberán ir así: *itálica*

. en **negrita**, deberán ir así: **negrita**.

**Para facilitar los trabajos de impresión se aconseja que los autores envíen una copia del texto (una vez aprobado por el Comité de Redacción) registrada en disquete, en lenguaje Wordperfect o Word, para compatibles PC.**

## 7./ Referencias

Las referencias deberán presentarse en un listado final ordenado alfabéticamente tal como sigue:

Bliss, N.W. y MacLean, W.H. (1975): The paragenesis of zoned chromite from central Manitoba. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 973990.

Frenzel, G., Ottemann, J., Kurtze, W. (1973): Über Cuhaltigen Bleiglanz und Pbhaltigen Covellin von Boarezzo (Varese) und ihre Sulfidparagenese. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **53**, 217229.

Guinier, A. (1956): *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod ed., Paris, 736 p.

McLaren, A.C. (1974): Transmission electron microscopy of the feldspars. in "The Feldspars", W.S. MacKenzie and J. Zussman, eds. Manchester University Press, 379423.

Spry, P.G. (1978): The geochemistry of garnet-rich lithologies associated with the Broken Hill Orebody, N.S.W., Australia. M.S. Thesis, Univ. Adelaide, Adelaide, Australia.

\_\_\_\_ y Scott, S.D. (1986a): The stability of zincian spinels in sulfide systems and their potencial as exploration guides for metamorphosed massive sulfide deposits. *Econ. Geol.* **81**, 14461463.

\_\_\_\_ y \_\_\_\_ (1986b): Zincian spinel and staurolite as guides to ore in the Appalachians and Scandinavian Caledonides. *Can. Mineral.* **24**, 147163.

## 8./Tablas

Todas las tablas se reproducirán **tal cual** (o reducidas) y por tanto deberán estar escritas con especial cuidado y nitidez.

Se sugiere tamaño de números de 8p, un espaciado interlinea de uno y un número limitado de líneas horizontales o verticales. Si hay demasiados espacios desaprovechados se devolverán a los autores para su reimpresión.

La anchura máxima de las tablas será de 13,5 cm (para reproducir a doble columna) o de 6,5 cm (para reproducir a una columna). La altura máxima de ambos tipos de tablas será de 19 cm (incluida cabecera de la tabla, y pie de tabla si lo hubiera).

### **9./ Figuras**

El tamaño máximo de los originales será de 21 x 29,7 cm. En ellos deberá figurar, escrito a lápiz en la parte posterior, el nombre del autor y el número de orden.

Dibujos y gráficos: han de ser originales, preferiblemente delineados sobre papel blanco o vegetal, con grosor de líneas y tamaño de letras adecuados para ser legibles una vez reducidos; así, en una figura de 13,5 cm de ancho (para reducir a una columna) las letras deberán ser de 5 mm.

Fotografías: **4 máximo**. Deberán tener un buen contraste y la escala irá incluida en cada una de ellas. Si las fotos están agrupadas en una lámina, se enviarán también un duplicado de las fotos separadas.

### **10./ Leyendas**

Todas las figuras y tablas llevarán una leyenda suficientemente explicativa. Dichas leyendas se escribirán en una hoja aparte.

## **II Notas cortas**

El Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía podrá publicar también los resultados más importantes de un trabajo en forma condensada; la totalidad de los resultados podrán ser presentados posteriormente en un trabajo más extenso.

Dichas notas deberán presentarse como los artículos pero serán más cortas: con un pequeño abstract, un texto de 1000 a 1500 palabras y no más de dos tablas o figuras.

La decisión para su publicación la dará la dirección del Boletín o un miembro de la Comisión Editorial.

Los manuscritos originales y las ilustraciones se destruirán dos meses después de su publicación.

**NOTA IMPORTANTE:** Los gastos de edición del exceso de fotos y paginas impresas, así como las fotografías en color se cargaran a los autores una vez evaluado su coste.







## SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGÍA

C/ Aienza, 1 (D-201), 28003-MADRID. Tfno.: (91) 441.71.38 (L, Mi, de 18h a 21h)

### Ficha de Inscripción

Nombre ..... Apellidos.....

Domicilio, Código Postal .....

Fecha y Lugar de Nacimiento .....

Teléfono part.:.....Teléfono trabajo: ..... Profesión.....

Fax:..... Correo Electrónico .....

Dirección del Centro de Trabajo, Código Postal .....

Tipo de socio (marcar con una X): ordinario  ; estudiante  ; colectivo  ; protector  ; vitalicio  ;  
 Interesado en los siguientes temas: Cristalografía  ; Mineralogía  ; Petrología  ; Geoquímica  ; Yacimientos  ;  
 Inclusiones Flúidas  ; Coleccionismo  ; Otros

Firmas de 2 socios avalistas

Fdo.: .....

Fdo.: .....

#### Cuotas vigentes para el año 2000

Socio ordinario	6.000 Ptas.	Socio estudiante	3.000 Ptas. (adjuntar documento acreditativo)
Socio Protector	25.000 Ptas.	Socio Colectivo	12.000 Ptas. (Empresas, Bibliotecas, etc.)
Socio Vitalicio	80.000 Ptas.	Honorario:	Exento

La cuota del año de ingreso debe abonarse en metálico, mediante cheque a nombre de la Sociedad Española de Mineralogía o autorización de cargo a tarjeta de crédito VISA. Las cuotas de años sucesivos se efectuarán por domiciliación bancaria, con cargo a tarjeta Visa o cuenta bancaria, cumplimentando estos datos:

X .....

Sr. Tesorero de la Sociedad Española de Mineralogía  
 Aienza 1, Despacho 201, 28003 MADRID

Muy Sr. mío:

Le ruego tramite el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la

TARJETA VISA Nº: (16 dígitos).....Fecha de Caducidad.....

o a la cuenta que poseo en la siguiente entidad:

BANCO/CAJA DE AHORROS ..... Código.....

Sucursal/Agencia..... Código..... Población.....

Número de cuenta (20 dígitos) .....

Domicilio entidad .....

Atentamente, Firma

Nombre y Domicilio .....

X .....

Sr. Director del Banco/Caja de Ahorros .....

Sucursal y dirección .....

Muy Sr. mío:

Le ruego atienda el cobro de las cuotas anuales de la Sociedad Española de Mineralogía, con cargo a la Tarjeta VISA o cuenta que poseo en esa entidad.

Atentamente, Firma

Firmado: Sr. D. ....

Domicilio: .....

Nº Tarjeta VISA (16 dígitos).....Nº Cuenta completo (20 dígitos).....



# BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Volumen 23 (2000)

## ÍNDICE

	Pág.
M. A. RODRÍGUEZ SASTRE , F. J. PALERO FERNÁNDEZ y A. MARTÍN IZARD. Caracteres Geoquímicos del filón "El Cobre" distrito de Linares-La Carolina (Jaén), España .....	1
T. MONTENEGRO y S. QUENARDELLE. Natrolita en amígdalas de las basanitas del Cerro La Madera, Provincia de Córdoba, Argentina.....	17
M. M. JORDAN VIDAL y T. SANFELIU MONTOLIO. Transformaciones mineralógicas inducidas durante la cocción de arcillas cerámicas. Aplicación al estudio de arcillas cretácicas de Castellón. ....	27
E. MAKOVICKY and P. FENOLL HACH-ALÍ. Structure of the domes of pavilions in the Patio de los Leones, the Alhambra: a distorted octacapped truncated octahedron. ....	37
S. MORALES RUANO y E. LUENGO LÓPEZ. Estudio microtermométrico de inclusiones fluidas en fluorita de las mineralizaciones de F-Pb de Sierra de Baza: un ejemplo de fluidos hipersalinos de depósitos estratoligados en rocas carbonatadas .....	43
F. NIETO GARCÍA y M. RODRIGUEZ GALLEGU. Glosario de términos más empleados en microscopía electrónica.....	59
J. D. GRICE and G. FERRARIS. New minerals approved in 1999 by the commission on new minerals and mineral names International Mineralogical Association. ....	65
<i>Resumen de Tesis Doctoral (Nota corta)</i>	
R. GUTIÉRREZ NARBONA. Implicaciones metalogénicas (cromo y elementos del grupo del platino) de los magmas/fluidos residuales de un proceso de percolación a gran escala en los macizos ultramáficos de Ronda y Ojen (Béticas, sur de España) .....	73
A. YEBRA RODRÍGUEZ. Influencia de la mineralogía, quimismo y textura en las aplicaciones básicas industriales de la sepiolita. ....	77
M. P. MATA. y F. LÓPEZ-AGUAYO. Estudio geoquímico de elementos mayoritarios, trazas y REE en las Facies Weald de la Cuenca de Cameros .....	89
P. L. HIGUERAS; F. GERVILLA y D. MORATA. Las espinelas cromíferas como indicadores petrogenéticos en las rocas magmáticas del sinclinal de Almadén .....	107
F. BEA; L. G. CORRETGÉ y G. B. FERSHTATER. A systematic typology of granitoid rocks from major element composition. I: the upper silica range. ....	121
R. GONZÁLEZ LAGUNA; R. P. LOZANO FERNÁNDEZ y C. CASQUET MARTÍN. Efectos de la alteración hidrotermal en los minerales accesorios del granito de la Cabrera (Sistema Central Español). Estudio al microscopio electrónico de barrido (SEM + EDS). ....	135









# Sociedad Española de Mineralogía

## Junta Directiva de la SEM 1998-2002

(elegida en la Asamblea General de Socios celebrada en Bilbao el 6 de octubre de 1998)

<b>Presidente:</b>	Cesar Casquet Martin	(Universidad Complutense, Madrid) casquet@eucmax.sim.ucm.es
<b>Vicepresidente :</b>	Esteve Cardellach Lopez	(Universidad Autonoma de Barcelona) igmnl@cc.uab.es
<b>Secretaria:</b>	Magdalena Rodas Gonzalez	(Universidad Complutense, Madrid) rodas@eucmax.sim.ucm.es
<b>Vicesecretario:</b>	Jose Fernández Barrenechea	Universidad Complutense, Madrid) barrene@eucmax.sim.ucm.es
<b>Tesorero:</b>	Carlos Sánchez Jiménez	(Universidad de Castilla –La Mancha) csanchez@qifi-cr.uclm.es

## Vocales

Constanza Fernandez-Nieto Fernandez	(Universidad de Zaragoza) constanza@posta.unizar.es
Emilio Galan Huertos	(Universidad de Sevilla) egalan@cica.es
Fernando Gervilla Linares	(Universidad de Granada) gervilla@goliat.ugr.es
Pablo Higuera Higuera	(Universidad de Castilla La Mancha) phiguera@igem-al.uclm.es
Joan Carles Melgarejo	(Universidad de Barcelona) joanc@natura.geo.ub.es
Diego Morata Céspedes	(Universidad de Chile) dmorata@cec.uchile.cl
Manuel Prieto Rubio	(Universidad de Oviedo) mprieto@asturias.geol.uniovi.es
Fernando Rull Perez	(Universidad de Valladolid) rull@siq.iq.cic.uva.es
Gabriel Ruiz de Almodóvar Sel	(Universidad de Huelva) almodovar@uhu.es
Fernando Tornos Arroyó	(I.T.G.E.) ftaitge@iponet.es
Francisco Velasco Roldan	(Universidad del Pais Vasco, Leioa)) nppverof@lg.ehu.es
Angel Garcia Cortes	(Fundacion Gomez Pardo, Madrid)

\*\*\*\*\*

