

Boletín de

ISSN 0210-6558

la Sociedad Española de

Mineralogía

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

Directora: P. Fenoll Hach-Ali



Volumen 24, 2001

(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")**

Directora

P. Fenoll Hach-Ali Universidad de Granada
pfenoll@ugr.es

Comité Editorial (2001)

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 Secretaria de la Sociedad Española de Mineralogía, c/ Alenza, 1, 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,
28003 Madrid, www.ehu.es/sem

Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía

Vol. 24

Periodicidad semestral

ISSN 0210-6558

Volumen 24, 2001
(Enero-Junio)

Publicado por la Sociedad Española de Mineralogía
(integrada en la “European Mineralogical Union”)

Sociedad Española de Mineralogía
www.ehu.es/sem
Alenza, 1 - 28003 Madrid

Índice

The stalactite dome of the Sala de Dos Hermanas - an octagonal tiling? / Makovicky, Emil / Fenoll Hach-Alí, Purificación	1-21
Barrerita en metavolcanitas de Confluencia, Neuquen, Patagonia argentina / Vattuone, María Elene / Latorre, Carlos Oscar / Leal, Pablo Rodrigo	23-32
Algunas consideraciones sobre la naturaleza del color de topacios volcánicos (México) / Ostroumov, Mikhail / Victoria Morales, Alfredo / Chauvet, Olivier / Fritsh, Emmanuel	33-41
Estado estructural, composición y significado geológico de los feldespatos alcalinos asociados a pegmatitas de La Fregeneda (Salamanca) / Roda, Encarnación / Pesquera, Alfonso	43-57
First data on mineralogy and geochemistry of Tunisian Palaeozoic clays / Jamoussi, Fakher / López-Galindo, Alberto / Kharbachi, Samir / Rocha, Fernando / Gomes, Celso / Duplay, Joelle / Alouani, Rabah / Zargouni, Fouad	59-67
Mineralogical characterisation of stream sediments from Portugal / Rocha, Fernando / Ferreira, Antonio / Pinto, Manuel Serrano	69-80
New minerals approved in 2000 by the Commission on New Minerals and Mineral Names International Mineralogical Association / Grice, J.D. / Ferraris, G.	81-87
Estudio mineralógico-petrográfico y físico-mecánico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones del Patrimonio Histórico / Cultrone, G.	89-91

The stalactite dome of the Sala de Dos Hermanas - an octagonal tiling?

La cúpula de estalactitas de la Sala de las Dos Hermanas- ¿un alicatado octogonal?

Emil MAKOVICKY¹ and Purificación FENOLL HACH-ALÍ²

¹ Department of Mineralogy, Geological Institute, University of Copenhagen

² Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada

Abstract: The eight-sided stalactite dome of the Sala de Dos Hermanas. Cuarto de los Leones, the Alhambra was constructed from prismatic elements which in principle can be transcribed as octagonal aperiodic tiling consisting of unit squares and 45° lozenges. Tests for quasiperiodicity by means of tile frequency ratios, frequencies of various vertex configurations, sequences of tile courses with unit and $\sqrt{2}$ widths and, especially, by studying the curvature of lines interconnecting the tile match keys, indicate and quantify substantial deviations from quasiperiodic arrangement. Ornamental elements scattered over the dome are placed on large cartwheel octagonal tiling nets and/or on a system of 8-fold stars related by a similarity group with the dilatation coefficient equal to $\sqrt{2}$

Key words: stalactite vaults, muqarnas, octagonal aperiodic tiling, quasiperiodicity tests, similarity group.

Resumen: La cúpula, de ocho lados con estalactitas, de la Sala de Dos Hermanas, situada en el Patio de Los Leones de la Alhambra, fue construida a partir de elementos prismáticos que en principio pueden ser considerados como azulejos no periódicos que constan de unidades cuadradas y pastillas a 45°. Las pruebas para cuasi-periodicidad usando la relación de frecuencia de los azulejos, las frecuencias de diversas configuraciones de los vértices, las secuencias de las franjas de los azulejos con anchuras unidad y $\sqrt{2}$ y especialmente, estudiando la curvatura de las líneas que interconectan las claves de unión entre los azulejos adyacentes, todas ellas indican y cuantifican la existencia de desviaciones sustanciales de la disposición cuasi-periódica ideal. Los elementos ornamentales diseminados sobre la cúpula están colocados sobre una gran red de alicatados de tipo rueda de carro octogonal y/o sobre un sistema de estrellas de 8 puntas relacionadas por un grupo de similitud con el coeficiente de dilatación igual a $\sqrt{2}$

Palabras clave: bóvedas de estalactitas, mocárabes, azulejos no periódicos octogonales, pruebas de cuasi-periodicidad, grupos de similitud.

Introduction:

“A sublime achievement; the fortune desires that it surpasses all other monuments. The stars want to leave the celestial firmament and embed themselves in it; the Moon comes to hold a conversation with it” writes the court

poet Ibn Zamrak about the stalactite dome of the Sala de Dos Hermanas in the Cuarto de los Leones, the Alhambra (Gallego Burín 1993).

This is one of the best stalactite domes of occidental Islamic architecture. In the play of light, it “radiates, without an equal, a beauty both conspicuous and concealed” (Ibn

Zamrak). The conspicuous beauty is the play of light on the forms connected with its octagonal point-group symmetry; the concealed beauty stems from the ever-changing light effects from the texture of its surfaces that are composed of thousands of carved and painted wooden prisms (Fig. 1a).

The first exact measurement of the dome was performed by Goury & Jones (1842); a drawing and a short tiling analysis of the dome is in Castéra (1996). In our work we profited from the unpublished original measurements, drawings and a 3D-reconstruction of the dome by the late Antonio Santisteban Marquez, communicated kindly to us by his son, José Santisteban Gonzales, in 1996 (Fig. 1b).

Connection of the tiling structure of the stalactite dome with that of octagonal (and, eventually, quasi-periodic) tiling has only been suggested in the latest times, by Castéra (1996) and by Makovicky & Fenoll Hach-Alí (1996), both of whom recognized the convertibility of the prismatic elements of stalactite vaults into the square and lozenge pattern of the octagonal tiling. The former does not pose the question of the presence or absence of forced quasi-periodicity; the latter are more cautious in their preliminary note.

The present contribution attempts to analyse the prism structure of the dome in the Sala de Dos Hermanas using primarily the various aspects of quasi-periodic octagonal tiling. It tries to answer the question how close to or, alternatively, how far from this ideal model the observed prism tiling is according to various criteria employed. In this respect it is a sequel to our work on octagonal quasi-periodic mosaics from the Alhambra and the Alcázar (Sevilla) published in 1996.

First, we give a short description of the elements of stalactite vaults and their composition. This is followed by a short recount of the properties of octagonal quasi-periodic tiling relevant to our analysis. The tiling of the dome is then described, converted into the elements compatible with the quasi-

periodic description and its similarity to, or differences from, the quasiperiodic tiling are analysed.

Basic anatomy of muqarnas (stalactite vaults)

In the form particular to the occidental Islam, *muqarnas* (or rather *muqarbas* according to Bosworth et al. (1991), which resulted in Spanish *mocárabes*) are 'stalactite vaults' obtained by composition of four fundamental types of vertical prisms (Fig. 2) with the following cross-sections:

- (a) a rectangle with dimensions $\sqrt{2} \times 1$,
- (b) a right-angle triangle with unit sides and the hypotenuse equal to $\sqrt{2}$,
- (c) an isosceles triangle with the summit angle equal to 45° , unit sides and the base equal to 0.766,
- (d) isosceles triangle of 135° , unit sides and the base equal to 1.848.

These prisms are cut away by a horizontal cylindrical surface, either on the unit side or on the opposing edge, leaving a thin hanging element which, together with the cylindrical surface, will be a part of stalactite ceiling. Some prisms are cut by two cylindrical cuts, giving altogether fourteen differently shaped building 'bricks', so-called *adarajas*, being based on only four distinct cross-sections (Fig. 2). Details and possible designations are available in Prieto-Vives (1977), Bosworth et al. (1991, largely based on the previous one) [both base their descriptions on López de Arenas, 1633] and Castéra (1996). The latter has an altered repertory of prisms from Morocco: the above quoted rectangles (a) and the triangles sub (b) and (c) are supplemented in this repertory by (e) a 45° - 135° rhomb and (f) a 45° deltoid; cuts are altered as well.

According to Prieto-Vives (1977), the *adarajas* positioned at the same height in the vault are joined via unit faces; those at different heights, resulting in the vault-like surface, via the non-unit faces. The monotony

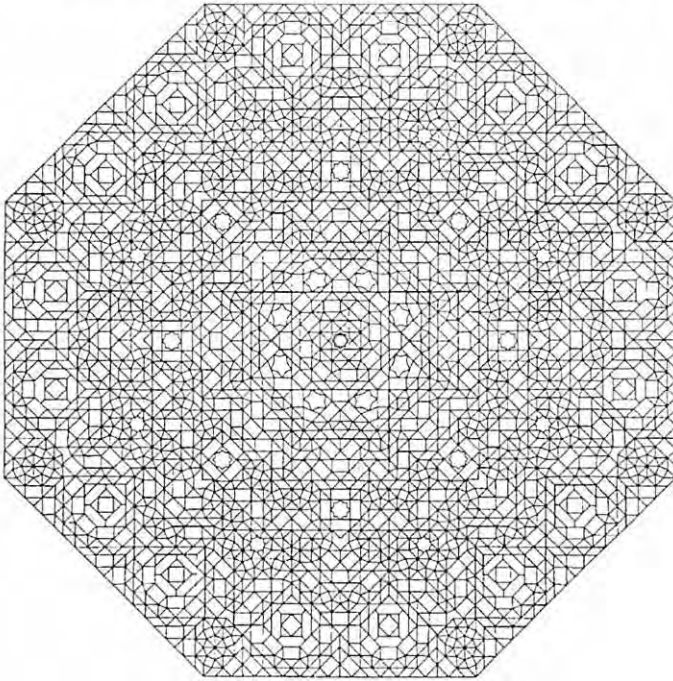
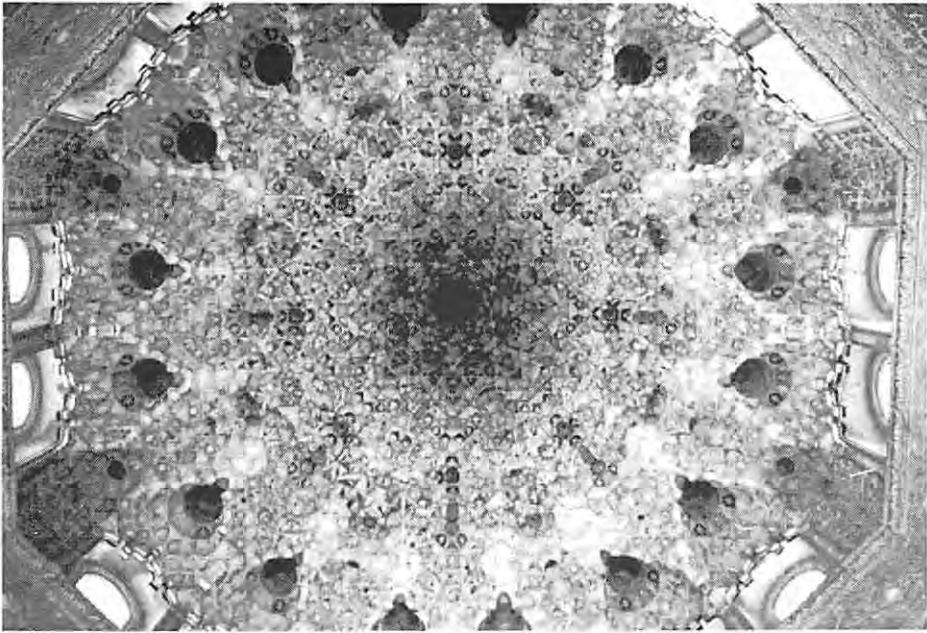


Fig. 1.- (a) The dome of the Sala de Dos Hermanas in morning light. (b) Reconstruction of the stalactite vault; redrawn from the sketches by Santisteban Marquez.

Fig. 1.- (a) La cúpula de la Sala de las Dos Hermanas con luz matinal. (b) Reconstrucción de la bóveda de estalactitas; dibujada de nuevo a partir de los esquemas de Santisteban Marquez.

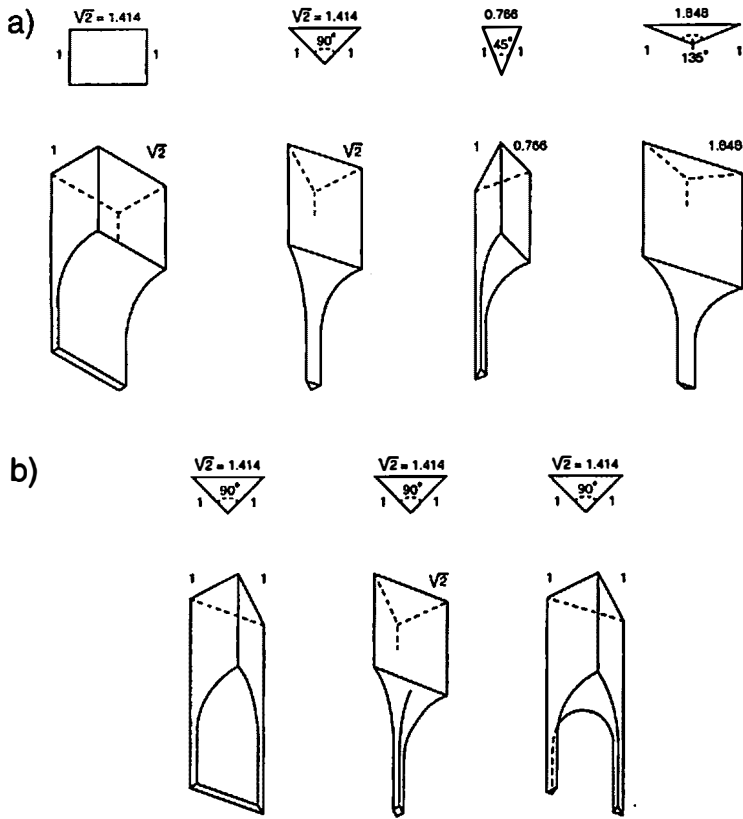


Fig. 2.- Four fundamental types of component prisms used for muqarnas (top row) and three additional types of muqarna bricks (adarajas) of the $1 : 1 : \sqrt{2}$ type, i.e. based on the 90° angle (bottom row). Based on Bosworth *et al.* (1991).

Fig. 2.- Cuatro tipos fundamentales de los prismas constituyentes usados para los mocárabes (fila superior) y tres tipos adicionales de ladrillos mocárabes (adarajas) del tipo $1 : 1 : \sqrt{2}$, i.e. basados en el ángulo de 90° (fila inferior). Basado en Bosworth *et al.* (1991).

of this arrangement is broken by islands of prisms which have their own, different rules of arrangement, in form of protruding or recessed groups, and are composed by connecting the prisms with the same height via non-unit faces. Rarely, non-standard *adarajas* are introduced.

Large stalactite vaults were constructed of separate modules (Fig. 10), separated by *medinas*, partitions with a width of $1/5$ of the above unit lengths (Prieto-Vives, 1977). On the one hand these compensated for inevitable cumulative errors created while composing the

adarajas, on the other the *adarajas* themselves had to be adjusted in order to accommodate the addition of the *medina* arcs.

Occidental *muqarnas* are different from their Oriental predecessors. Prieto-Vives (1977) explains that the Oriental originals were ornamental endings of horizontal courses of stone slabs, without the necessity of element (i.e. prism) composition whereas the occidental wooden *muqarnas* are a jig-saw of vertical prisms for which the element (prism) composition is of decisive importance.

Octagonal quasi-periodic tiling - strategy for analysis

For the current task, we shall use the square - and - lozenge form of Amman's octagonal quasi-periodic tiling. The other Amman's tile set, denoted A4 by Grünbaum & Shepherd (1986), is composed of indented rectangular tiles of two kinds. It was highly relevant for the analysis of octagonal quasi-periodic mosaics in the Mirador de Lindaraja (the Alhambra) and in the Alcázar of Sevilla (Makovicky & Fenoll Hach-Alí, 1996).

Amman's aperiodic tiles used here are (a) a square with a unit edge length and (b) a 45° lozenge with the same unit edge length (Fig. 3) Quasi-periodicity is enforced by decorating these tiles by (i) edge markings and (ii) vertex markings ('keys', Socolar 1989). Each square has four symmetric vertex markings (symmetry $4\ \underline{mm}$) but edge markings reduce its symmetry to \underline{m} positioned on one square diagonal. Edge markings on lozenge result in symmetry $2\ \underline{mm}$ while the mirror plane exhibited by corner keys placed at the 135° corners (on the long diagonal) is cancelled by the corner keys at the 45° corners which alone have \underline{m} on the short diagonal. The resulting symmetry of the lozenge is $\underline{1}$, i.e. complete asymmetry.

Edge keys are always shared by two adjacent polygons (these being 'in phase', Socolar 1989). The vertex keys ('arrows') are composed of 3 to 8 parts, the largest of which is inside the 135° angle of the lozenge (Fig. 3). If, together with Socolar (1989), we take the orientations of complete keys around a tile into account, there are altogether 9 types of tiles plus seven mirror images of most of them. This variety is difficult to use for an effective analysis of extent tilings. Therefore, we may better investigate which local tile configurations are present and which are absent in a fault-free quasi-periodic tiling. We shall list tile configurations around a randomly selected 45° vertex of a lozenge tile

(denoted as L_{45} below; at least one such tile is always present for all but one tile vertex configuration in the fault-free tiling) (Fig.3):

- (1) $L_{45} - Q$ (square) - $L_{135} - Q$ (symmetry of marked configuration is $\underline{1}$)
- (2) $L_{45} - Q - L_{45} - 2Q$ (highest symmetry of such configuration is \underline{m})
- (3) $3L_{45} - Q - L_{45} - Q$ (symmetry $\underline{1}$)
- (4) $6L_{45} - Q$ (symmetry \underline{m})
- (5) $8L_{45}$ (symmetry of marked configuration is \underline{m})

Vertices with $2L_{45}$ and $4L_{45}$ lead to immediate or nearby key breakdown as do parallel intergrowths of more than two squares or of even two lozenges. A patch of two

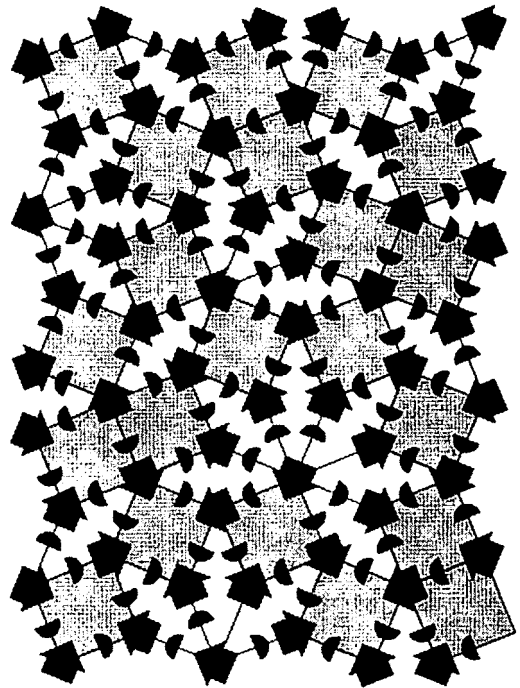


Fig. 3.- A fragment of octagonal quasi-periodic tiling with edge and vertex markings indicated. Based on Grünbaum & Shepherd (1986).

Fig. 3.- Un fragmento de alicatado octogonal cuasi-periódico con indicación de las claves de unión de aristas y vértices. Basado en Grünbaum y Shepherd (1986).

squares is allowed and is bound by two type (2) configurations (highest symmetry 2mm ; Fig. 3). With the categories (3), (4) and (5), a very common configuration is connected, namely (6) $L_{135}\text{-Q-L}_{135}$, between two adjacent lozenges of the same rosette.

For the more complicated tile groups, edge keys preclude contact of two 8-fold rosettes of lozenges via a single square 'chelated' by them - the other rosette will become a partial rosette, case (2) or (4) above, and will be centred on that square. Configuration (1) mostly but not always results in a lozenge-like 4-fold square arrangement around the central 135° lozenge; the symmetry markings of the central lozenge also lower the potential high symmetry of this group. This lozenge-based arrangement joins two 3-, 6- or 8-fold rosettes (Fig. 3). Configuration (3) is a lateral attachment to this group.

We devised an efficient way of checking for the compatibility of potential edge markings in a square-and-lozenge tiling; in most situations it verifies the corner markings as well. It is based on interconnecting, across the tile body, the adjacent edge keys with the same sense of orientation (Fig. 4). This results in a set of continuous, apparently closed lines for a fault-free quasi-periodic tiling (Fig. 5). Tracing such lines, the tiling turns into an array of partly overlapping octagons and aborted octagons of two sizes (edge-to-edge diameter equal to $2 + \sqrt{2}$ and $3 + 2\sqrt{2}$, respectively) (Fig. 5).

Prominent in the smaller octagons are (i) symmetric wings, (ii) an asymmetric 'base' with a symmetric wreath, the latter two based on configuration (3) and (iii) above them a side-oriented 'pistil'. The base and the pistil have the same sense of lateral orientation of vertex markings. If the aborted octagons are disregarded, full octagons are separated by the 'pistils' and the 3-, 6- and 8-fold rosettes should be interpreted as circular intergrowths of partly overlapping 'pistils' (Fig. 4).

Only the just described elements are

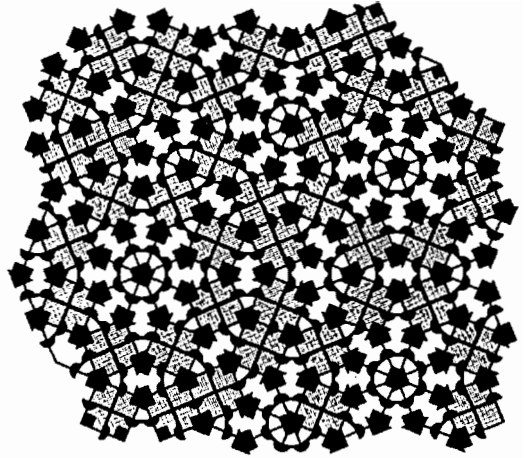


Fig. 4.- Line markings drawn over, and intended to replace, edge markings of the octagonal quasi-periodic tiling.

Fig. 4.- Líneas remarcadas por encima de las claves de las aristas de los alicatados cuasi-periódicos, con intento de reemplazarlas .

allowed in a quasi-periodic tiling; any 'phase errors' will result in elements different from the above. On the level of the above defined lines, the edge key mismatch (a phase error, Socolar 1989) is clearly indicated by an *inflexion* of the line which in a fault-free tiling was forced to curve always in the same sense (compare Figs. 5 and 6).

Amman (Grünbaum & Shepherd 1986) devised tile decoration by two line segments on each tile which, in the case of quasi-periodicity, yields sets of continuous lines, spaced by a unit- and $\sqrt{2}$ distance, and forming a *primary Amman quasi-lattice* (Fig. 7a). The orientation of these lines follows that of square and lozenge edges. Socolar (1989) found one more, *the secondary Amman quasi-lattice*, at 22.5° to the first one, and with a more complicated relationship to the tile shape (Fig. 7b). According to Socolar (1989), enforcing the edge key rules guarantees the continuity of the primary Amman quasi-lattice; if the vertex key rules are obeyed as well, also the secondary Amman quasi-lattice will be continuous.

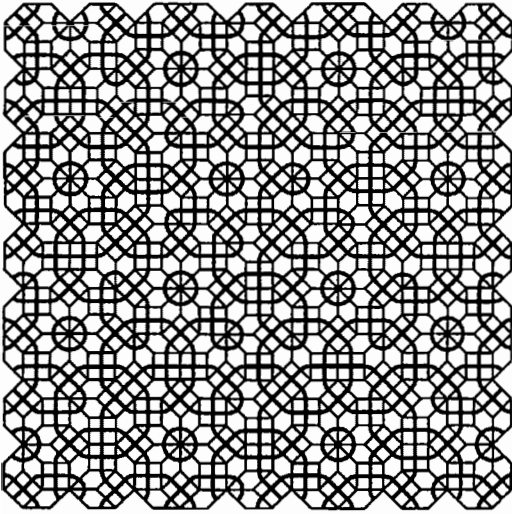


Fig. 5.- Uninterrupted/closed line markings for an octagonal quasi-periodic tiling. Small, large and aborted octagons are prominent. Note the standard infilling of small octagons.

Fig. 5.- Líneas remarcadas ininterrumpidas / cerradas para un alicatado octogonal cuasi-periódico. Los octágonos pequeños, grandes y abortados son prominentes. Nótese el relleno estándar de los octágonos pequeños.

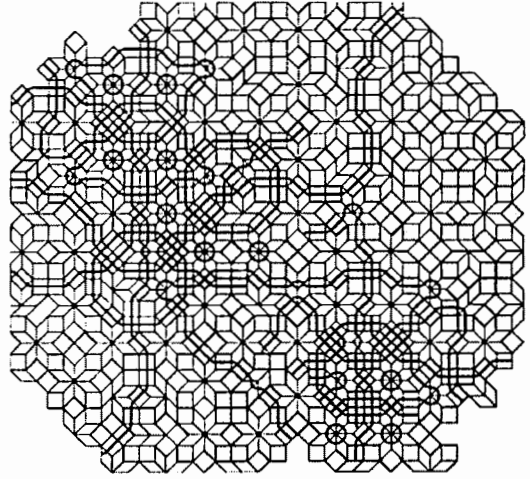


Fig. 6.- Random octagonal tiling with many errors (courtesy of Dr. S.I.B. Abraham); selected superimposed line markings reveal lack of enforced quasi-periodicity.

Fig. 6.- Alicatado octogonal al azar con muchos errores (cortesía del Dr. S.I.B. Abraham); las líneas remarcadas seleccionadas revelan la ausencia de la cuasi-periodicidad impuesta.

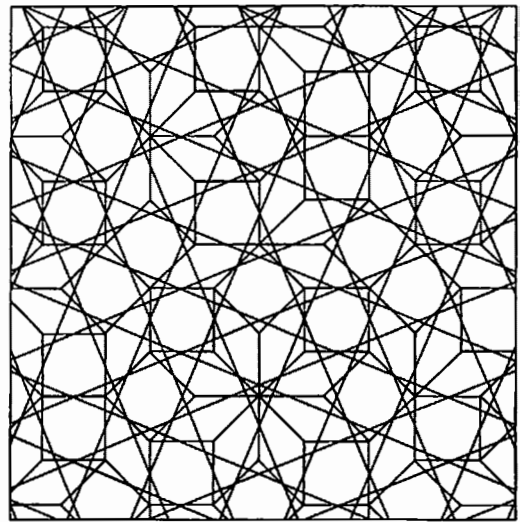
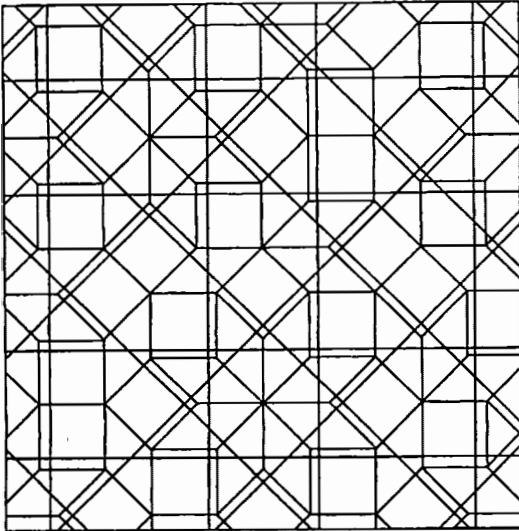


Fig. 7 a,b.- Four sets of lines forming respectively a primary (7a) and secondary (7b) Amman quasi-lattice drawn over octagonal quasi-periodic tiling. Redrawn from Socolar (1989).

Fig. 7 a, b.- Cuatro conjuntos de líneas formando una cuasi-red Amman primaria (7a) y secundaria (7b) respectivamente, dibujada sobre un alicatado octogonal cuasi-periódico. Dibujados de nuevo a partir de Socolar (1998).

Secondary Amman quasi-lattice was important for the Lindaraja and Alcazar mosaics; primary Amman lines were used as an ornamental element in a mosaic in the Sala de Comares, the Alhambra (Makovicky & Fenoll Hach-Alí, 1996).

The quasi-periodic tiling has strict

frequency ratios for the tile types involved: for the octagonal tiling it is $\Sigma Q:\Sigma L = 1:\sqrt{2}$. Any departure from this ratio results in violation of match rules and breakdown of quasi-periodicity into a potentially periodic degenerate structure, or twinning, instead of randomness (Fig. 8).

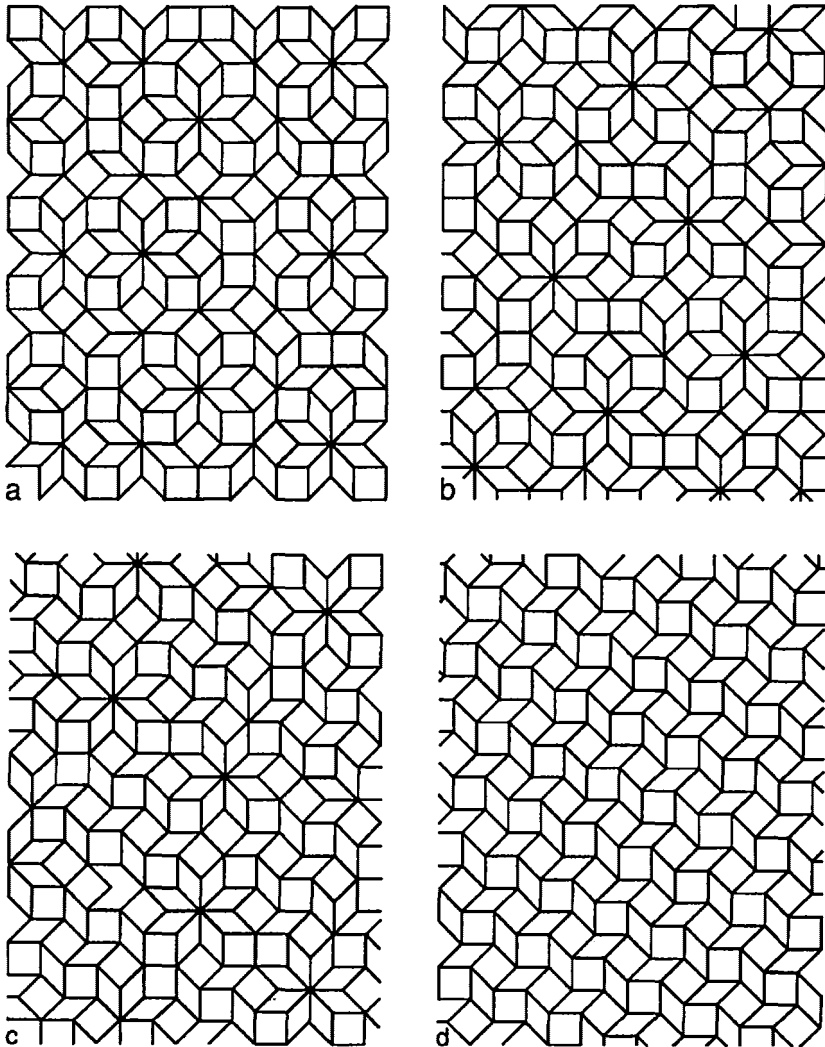


Fig. 8a-d.- Octagonal quasi-periodic tiling (a), a twinned tiling (b), and two periodic tilings (c, d) based on the same elements but breaking progressively the matching rules and tile ratios. Redrawn from Kuo (1989).
 Fig. 8 a-d.- Alicatado cuasi-periódico (a), alicatado maclado (b), y dos alicatados periódicos (c, d), basados en los mismos elementos pero que rompen progresivamente las reglas de disposición del alicatado cuasi-periódico. Dibujado de nuevo a partir de Kuo (1989).

The last important property of quasi-periodic tiling is its self-similarity, i.e. its tile pattern can be inflated in a definite ratio ($1:(1+\sqrt{2})$ for octagonal tiling) to an identical pattern whose tiles are composed of a fixed number of smaller tiles (Fig. 9); for octagonal tiling this number is

$$L_2 = 3L_1 + 4(1/2Q_1)$$

and

$$Q_2 = 4L_1 + 4(1/2Q_1) + Q_1.$$

Quasi-periodicity of an observed octagonal tiling can thus be evaluated by

(a) analysing its local configurations transcribed into the square-and-lozenge form;

(b) analysing whether it conforms to the key (= marking) system of a quasi-periodic tiling by tracing the mark-connecting lines which the marking system, if applied, would determine, and looking for inflexion points and, alternatively, for the curve patterns corresponding to those of the quasi-periodic tiling;

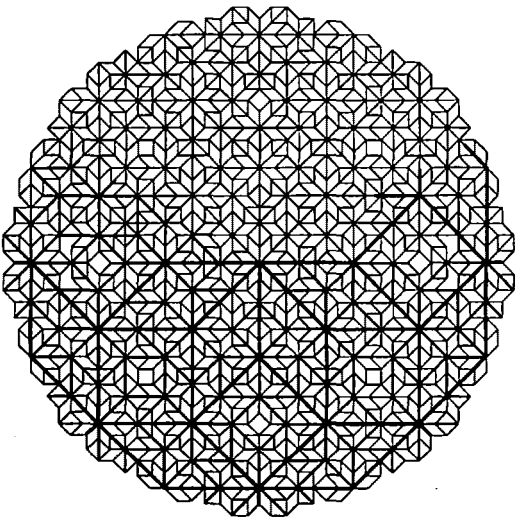


Fig. 9.- Two inflation (= self-similarity) stages of octagonal quasi-periodic tiling, indicated by progressively thicker tile outlines.

Fig. 9.- Dos etapas de crecimiento autosimilar de un alicatado octogonal cuasi-periódico. indicado por las líneas externas de los azulejos progresivamente mas gruesas.

(c) trying to construct a system of Amman lines and studying its continuity and a potential quasi-periodic sequence in all potentially equivalent directions;

(d) evaluating the frequency ratio of different tile types

(e) evaluating the self-similarity/inflatability of the pattern.

The stalactite dome

According to the historical interpretation (Gallego Burín 1993), La Sala de Dos Hermanas was constructed in the second part of the rule of Muhammad V (1354-1359 and 1362-1391) whereas the entire Cuarto de los Leones to which it belongs had been under construction since the beginning of his reign. However, Borraís-Gualis (1990) dates the Sala to the first part of Muhammad V's reign, suggesting that the first, original series of inscriptions in the Sala was erased after 1371 and replaced by new inscriptions on which the usual dating is based.

The quadrangular Sala is topped by an octagonal drum of practically the same diameter (8 m). The stalactite vault is supported by 24 slender columns and illuminated by two windows on each side of the octagon.

According to the reconstruction by Santisteban Marquez, the *muquarnas* vault was constructed from 9 distinct types of blocks limited by *medinas* (Fig.10). These blocks, among which only Type 1 along the octagon edges is repeated twice per 1/8 segment of the vault, contain different amounts of *adarajas* resulting in (at least) 4368 *adarajas* in the entire vault. *Medinas* were ignored in the tiling reconstruction in Fig. 1b.

Play of light on the vault changes according to the height of the sun shining through the windows of the drum. The *medinas* between blocks nos. 1 and 3&4 form illuminated stalactite ribs, accentuated by a

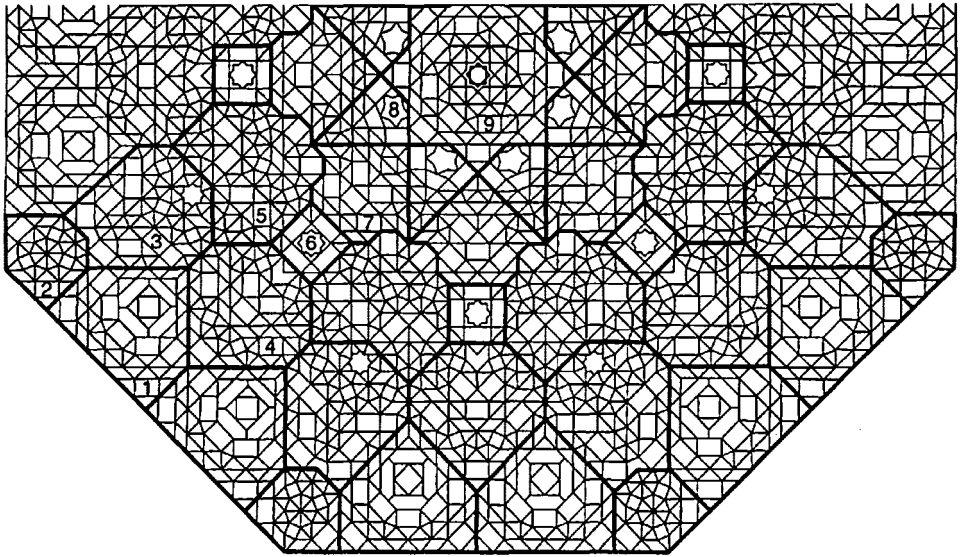


Fig. 10.- The *muqarnas* vault of the Sala de Dos Hermanas with *medinas* indicated by bold lines and construction blocks numbered by Santisteban Marquez.

Fig. 10.- La bóveda de mocárabes de la Sala de las Dos Hermanas con "medinas" indicadas por las líneas en negro y los bloques de construcción numerados por Santisteban Marquez.

deep circular recess above each window. They give the vault a 16-petalled *8mm* character (Fig. 1a). Play of light is then taken over by octagonally situated, in respect to regular tiling inserted, islands (festoons) of *adarajas* (Fig. 11) as well as by the rib-like *medinas* in the dome centre which form an octagon and an 8-fold star (Fig. 10).

The principal building elements of the vault are the rectangular $1 \times \sqrt{2}$ prisms, 90° and 45° isosceles triangular prisms, and lesser amount of 45° lozenge prisms. Non-standard *adarajas* employed in the inserted islands (festoons) are rectangular prisms of non-standard size, trapezoids, deltoids (some of these are closest to 135° isosceles prisms), non-standard squares and 8-fold plus 5-fold stars. The most frequently used non-standard squares are the 0.766×0.766 ones, sandwiched between radiating 45° isosceles triangular prisms (Figs 1b and 12).

It was noticed that the block no. 5 in Fig. 10 can be used as a building block (with some

omissions) for a close-to-quasi-periodic arrangement which is shown in Fig. 12 and analysed in the text.

Transcription

A transcription is needed, from the multitude of *adarajas*, occasional non-standard pieces and the above mentioned inserted islands, into the square-and-lozenge code of the octagonal (aperiodic) tiling. In the course of this transcription, the frequent pairs of 90° isosceles triangles joined via the $\sqrt{2}$ edge yield the squares of the octagonal tiling, the 45° isosceles triangles joined via the base yield the 45° lozenges. The $1 \times \sqrt{2}$ rectangles sandwiched between two 90° isosceles triangles are altered into a square between the pincers of two lozenges. This transcription scheme was also used by Castéra (1996). Larger non-standard elements have been substituted in the best coherency with the rest

Table 1. Measures of departure from quasiperiodicity for octagonal patterns in Figures 8 and 18.

Tabla 1. Medidas de partida de cuasi-periodicidad para los dibujos de las Figuras 8 y 18

Pattern	8a	8b	8c	8d	18
Symmetry	quasiperiodic	twin <u>2mm</u>	plane group <u>pg</u>	plane group <u>4gm</u>	point group <u>4mm</u>
Tile frequency ratio ⁽¹⁾	1.417	1.354	1.275	1.000	1.400
Vertex configuration frequencies ⁽²⁾					
(1)	31.6	32.1	46.6	100.0	31.4
(2)	11.0	17.9	11.9	-	14.0
(3)	5.3	3.1	4.1	-	4.7
(4)	1.6	0.5	0.0	-	2.3
(5)	3.2	4.1	3.1	-	3.5
(6)	47.4	42.4	34.2	-	44.2
Curvature sense of key-connecting lines					
<u>a/b</u> ratios for individual curves ⁽³⁾	5 x 1.0	2 x 1.0, 0.5, /0.11/, /0.09, 0.08/	1.0, 0.5 /0.06/	0.0	3 x 1.0, /0.8/, /0.25/

Notes:

1) Σ (squares): Σ (lozenges) was calculated taking also half-tiles on figure margins into consideration. Without these marginal tiles, considerable distortion of the ratio takes place, e.g. the ratio becomes 1.590 for the case (a).

2) Configuration (1) is L_{45° -Q- L_{135° -Q, (2) is L_{45° -Q- L_{45° -2Q, (3) is $3L_{45^\circ}$ -Q- L_{45° -Q, (4) is $6L_{45^\circ}$, (5) is $8L_{45^\circ}$, and (6) is L_{135° -Q- L_{135° where Q = corner of a square whereas L_{45° and L_{135° are lozenge corners with the inner angles indicated. Results are influenced by cut-offs on figure margins.

3) Values for curves not closing in the tile patch are in //. Difference a of left- and right-oriented curves on the line divided by their sum p.

of the pattern. The transcribed pattern is shown in Fig. 13, with the squares shaded for clarity.

The eightfold stars with non-standard centres yield 8-fold rosettes of 45° lozenges. Fourfold rosettes surrounded by four lozenges which complete them to octagon islands were left as separate elements in Fig. 13: they can be decomposed into 2 lateral unit squares plus a threefold fascicle of lozenges, plus a separate lozenge, in eight ways 45° apart. This situation is similar to such groups recognized in decagonal tiling (Makovicky *et al.* 1998); the orientation most coherent

with the quasi-periodic criteria has been used in subsequent analysis.

Ornamental elements: tiling versus similarity

The ornamentation of the vault, designed for the play of light, is concentrated into a festooned circle and 16 recesses in the distant parts (Fig. 11). However, a number of additional, more or less conspicuous, often non-standard elements are scattered over the vault, creating the impression of concealed regularity.

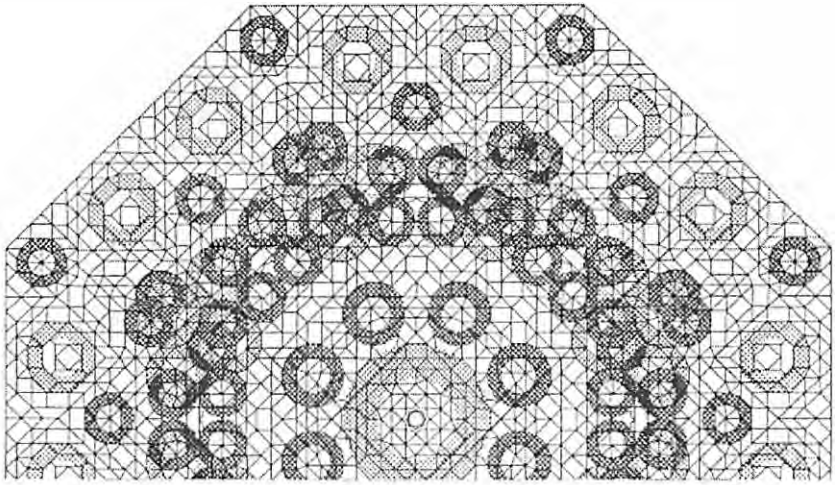


Fig. 11.- Circular bases for the inserted islands and festoons of adarajas in the vault of the Sala de Dos Hermanas.

Fig. 11.- Bases circulares para las islas y guirnaldas de adarajas insertadas en la bóveda de la Sala de las Dos Hermanas.

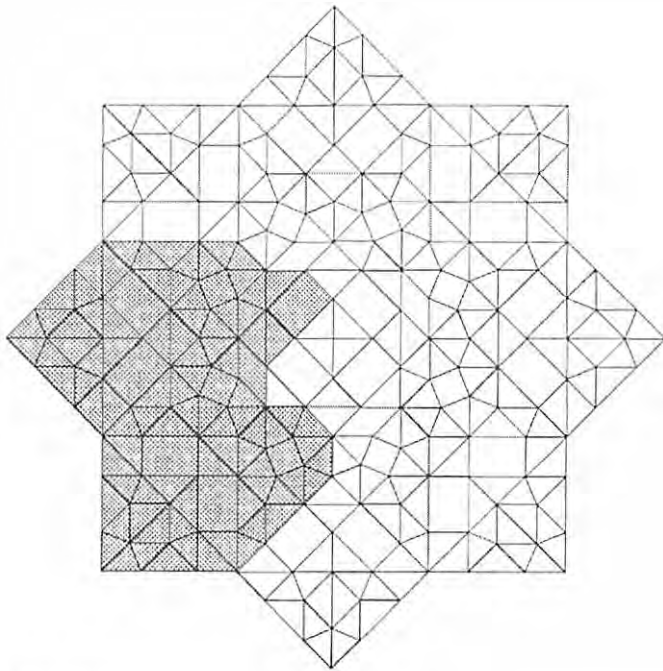


Fig. 12.- A four-fold muqarnas pattern reconstructed from the block no. 5 (shaded) of the vault of the Sala de Dos Hermanas.

Fig. 12.- Un esquema de mocárabes de cuatro pumas reconstruido a partir del bloque nº 5 (sombreado) de la bóveda de la Sala de las Dos Hermanas.

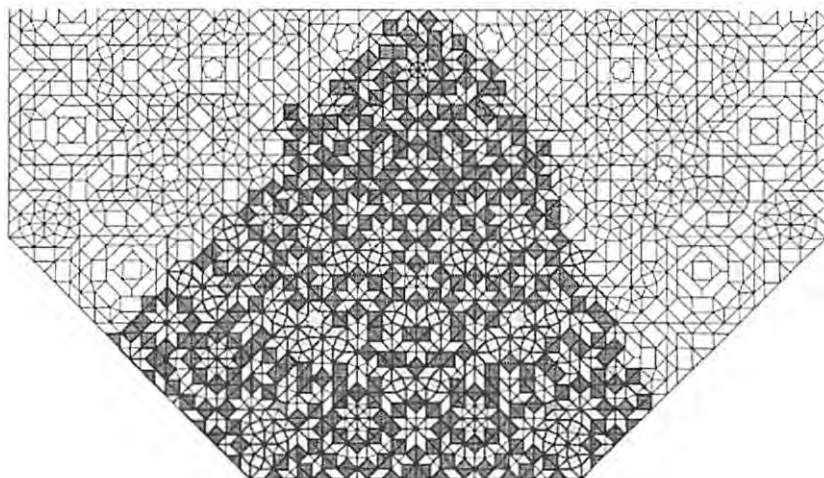


Fig. 13.- Transcription of the muqarnas pattern of the vault of the Sala de Dos Hermanas into the square-and-lozenge pattern (bold lines, squares shaded, lozenges blank). The light-shaded 8-fold rosettes that allow eight orientations of infilling squares & lozenges were left open for interpretation.

Fig. 13.- Reinterpretación de un esquema de mocárabes de la bóveda de la Sala de las Dos Hermanas en el esquema de cuadrados-y-pastillas (líneas negras, cuadrados sombreados, pastillas huecas). Las rosetas de 8-puntas sombreadas en claro las cuales permiten ocho orientaciones alternativas de los cuadrados y pastillas rellenos, se ha dejado abiertas para la interpretación.

Two approaches to describe this regularity met with some success:

(a) Especially those elements which are situated in the intermediate annulus of the vault can be described as nodes of octagonal cartwheel tiling of lozenges and squares (Fig. 14); a rosette-like continuation of this arrangement appears to describe most successfully the features in the outer annulus of the pattern.

Remarkably, a differently-scaled cartwheel tiling describes a number of important elements in the central annulus of the vault, as indicated in a portion of Fig. 14. The lengths of lozenge edges of the two systems are related via a ratio $\sqrt{2} / 2$, squares of the smaller set cut larger squares in the $1 : \sqrt{2}$ ratio.

(b) A number of prominent features are situated on vertices, line intersections or lines of a system of ever-increasing 8-point stars centred on the vault zenith (Fig. 15). Within accuracy, a midpoint of the line of the next larger star lies on an intersection of two

mutually perpendicular lines of a given star. Some features clearly lie on, or next to, an intersection of two lines from two, in size 'adjacent,' stars. The (idealized) star scheme is an example of a similarity group $8mK$ (Jablan 1995) where K represents homothety (central dilatation) with coefficient of dilatation k in $A'B' = k AB \rightarrow$ equal to $\sqrt{2}$.

It is impossible to say which one of these schemes, if any, led the hand of the designer of the dome of Dos Hermanas. The octagonal cartwheel tilings work best for selected annuli whereas the placement of elements in the similarity star pattern varies profoundly with the scale of the star. A scheme similar to (b) has also been shown in the thesis of Cerda-Ferre (1988) without a comment. Finally, we should stress analogies between the distribution of star ornamentation in the octagonal panels of the Mirador de Lindaraja (Makovicky & Fenoll Hach-Alf 1996) and in the dome of Dos Hermanas. These are largely limited to

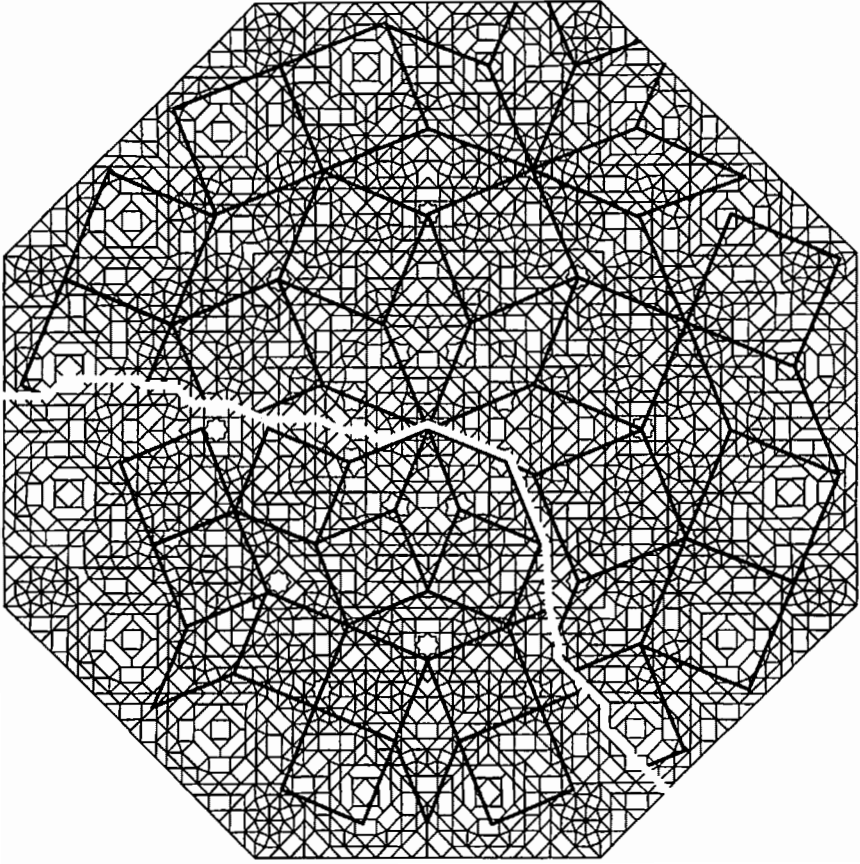


Fig. 14.- Interpretation of the disposition of conspicuous elements in the Dos Hermanes vault as two distinct octagonal cartwheel tilings (bold lines).

Fig. 14.- Interpretación de la disposición de los elementos visibles en la bóveda de las Dos Hermanas como dos alicatados diferentes octogonales de tipo rueda de carro (líneas negras).

the disposition of 8-fold stars, and to the octagon enclosing the fivefold stars in the dome centre (Fig. 1b). Disposition of these elements on the system of pseudo-Amman lines $\sqrt{2}:1:\sqrt{2}:1:1:\sqrt{2}:1:\sqrt{2}$ (Fig. 16) obviously is connected with their position on the nodes of a cartwheel octagonal tiling (Fig. 14).

Testing for quasi-periodicity

The frequency of all local configurations of the octagonal quasi-periodic tiling which

were described in the section dealing with the ideal tiling, was evaluated for the ideal cartwheel tiling illustrated in Fig. 9. For this tiling, the 8-fold rosettes ($8L_{45}$) constitute 3.5% cases, partial 6-fold rosettes ($6L_{45}$) and three-fold rosettes ($3L_{45}$) 0.85 and 5.1%, respectively (i.e., rosettes constitute 9.5% of local configurations). Combination of 2 lozenges and squares sub (1) ('mutually perpendicular lozenges') constitute 35.9% cases, those sub (2) ('the open V configuration') 13.7% cases. All these categories, involving at least one 45° vertex of a lozenge form 59%, whereas

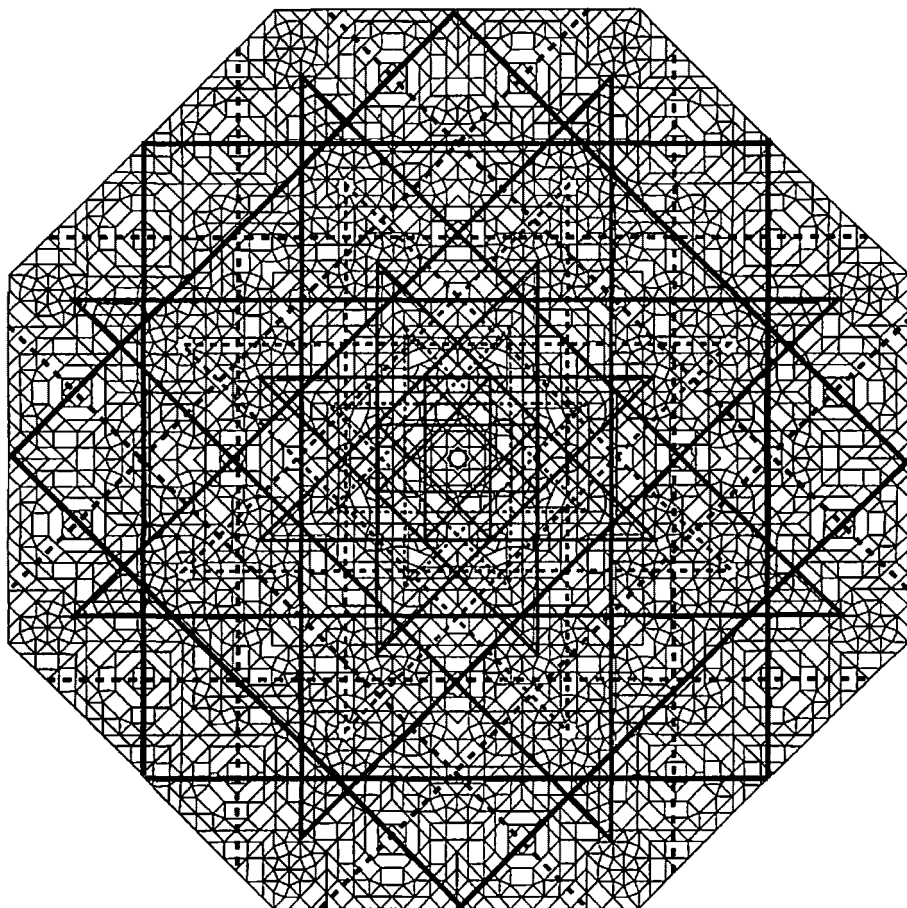


Fig. 15.- Interpretation of the disposition of conspicuous elements in the Dos Hermanas vault as a system of eight-fold stars interconnected by a similarity group $\underline{8mK}$. Alternation of full and stippled lines is only a visual aid.

Fig. 15.- Interpretación de la disposición de elementos visibles en la bóveda de las Dos Hermanas como un sistema de estrellas de ocho puntas interconectadas por un grupo de similitud $\underline{8mK}$. La alternancia de líneas continuas y de puntos es solamente una ayuda visual.

the category sub (6), the configurations with only the 135° vertices involved, and situated on rosette peripheries, forms 41% of all local configurations. These percentages appear meaningful: $\sqrt{2}$ represents 58.6% and 1 constitutes 41.4% of the $(1 + \sqrt{2})$ total; some of the above percentages are close to simple fractions of these values, e.g. $\sqrt{2}/6$ is 9.8% and $1/3$ is 13.8% of the total.

The same analysis of the transcribed vault

in the Sala de Dos Hermanas (Figs. 13, 17) gives a very different picture, especially due to 15.2% of local configurations that do not conform with those in the classical quasi-periodic pattern and encroach unequally upon frequencies of distinct 'classical' configurations.

Thus, rosettes form only 6.0% of configurations ($8L_{45}$ 2.2%, $6L_{45}$ 1.5% and $3L_{45}$ 2.3%); category (1) forms 24.1% cases, category (2) 13.5% cases whereas the category (6) where

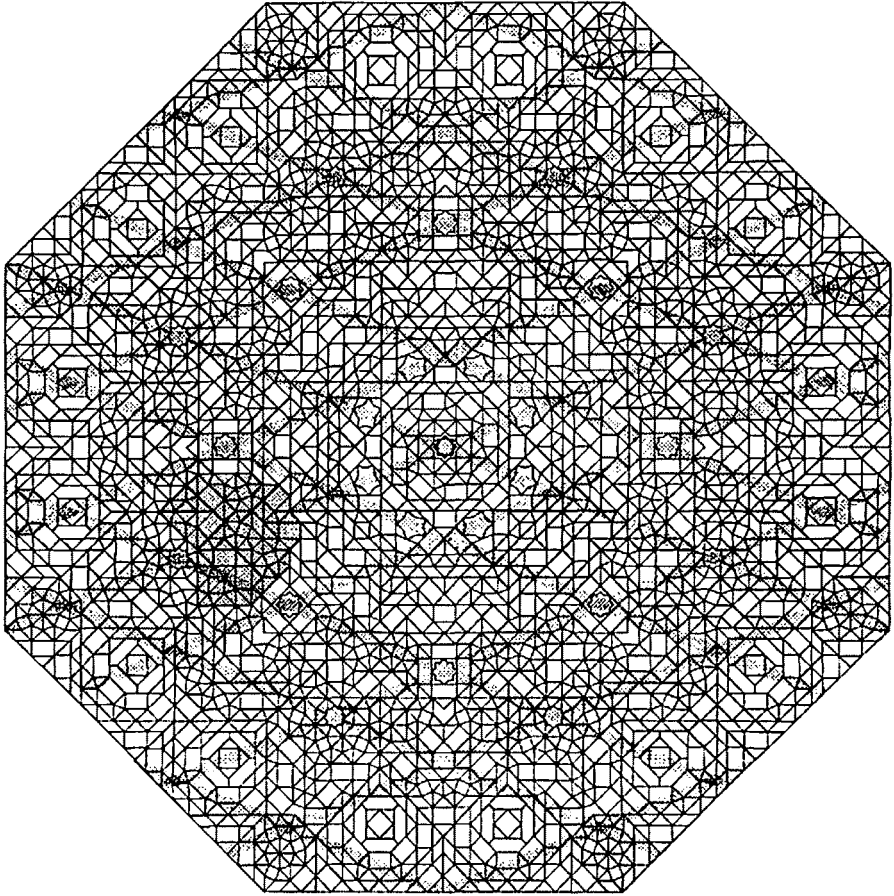


Fig. 16.- Disposition of star-like and other conspicuous elements in the Dos Hermanas vault on a pseudo-Amman grid (stippled). Building block no. 5 is outlined by shading.

Fig. 16.- Disposición de las “estrellas” y otros elementos visibles en la bóveda de las Dos Hermanas sobre una red seudo-Amman (punteada). El bloque nº 5 de la construcción está remarcado en sombreado.

only the 135° vertices meet constitutes 41.3% cases. It means that some of the local configurations preserve the above “magic” percentages whereas the non-classical local configurations form especially at the expense of $8L_{45}$, $3L_{45}$ and L_{45} - Q - L_{135} - Q configurations.

The non-classical configurations *violate the tile matching rules* established for the quasi-periodic tiling. The single most frequent case (5.9%) are two parallel-oriented lozenges with a common ‘antiphase’ edge, the “ $2L_{45}$

rosette” is infrequent (0.5%) as is also $5L_{45}$ - L_{135} (0.3%). Five different ‘antiphase’ arrangements of 4 lozenges around a common point exist (in total 8.5% of cases): $4L_{45}$ (1.1%), L_{45} - L_{135} - L_{45} - L_{135} (0.5%), $2L_{45}$ - Q - $2L_{45}$ - Q (2.2%), $2L_{45}$ - $2L_{135}$ (a herringbone arrangement; 1.1%) and various combinations of $2L_{45}$, L_{135} , L_{45} and Q (3.6% of cases).

The $\sum L : \sum Q$ ratio for the ideal pattern in Fig. 9 gave 1.416 to be compared with the ideal value of $\sqrt{2}$. This is a measure of expected

finite-pattern deviations from the ideal ratio to be taken into account for the dome of Dos Hermanas. Here the count (Fig. 17) gave 157Q and 234L tiles, giving $\Sigma L/\Sigma Q = 1.490$. For the idealized pattern in Fig. 18 this ratio is close to 1.4, pending variations in transcription; it confirms a relative closeness of this pattern to ideality (Table 1).

After decomposition of “freely rotating octagons” centred on non-standard squares (four-fold stars stippled in Fig. 13) into standard squares and lozenges in the ‘best’ orientations (Fig. 17), a problem-free pattern of key-connecting lines can be drawn as in Figs. 17 and 18. The ‘symmetrized’ pattern in Fig. 18 shows only rare inflexion points due to incompatibility of rosette pairs as drawn. The complete dome (Fig. 17), however, shows a pattern of curves vastly different from the ideal one in Fig. 5. Number of inflexion points per number of traversed lozenges varies widely

according to the site selected in the dome. For each curve it can be evaluated ascribing the value of +1 to one sense (right) of curvature inside a lozenge and -1 to the opposite sense (wrong). The final sum of 1's and (-1)'s is $\underline{a} = N_r - N_w$ and the total count of lozenges passed is $\underline{p} = N_r + N_w$. As a rule, curves have nearly equal number of curvatures of both sense (e.g. no. 1 in Fig. 17), resulting in very small *a/p ratios* which for an ideal quasi-periodic pattern are equal to 1. Both a nearly regular alternation of + and - curvature along a line (curve no. 2) and a series of “antiphase-related” blocks (curve no. 3) can be observed.

Recalling the 1:1 connection between edge and corner marking of the octagonal quasi-periodic tiles and the Amman lines, no attempt will be made to construct the latter in the Dos Hermanas tiling with such an extensive percentage of “antiphase boundaries” (Socolar 1989).

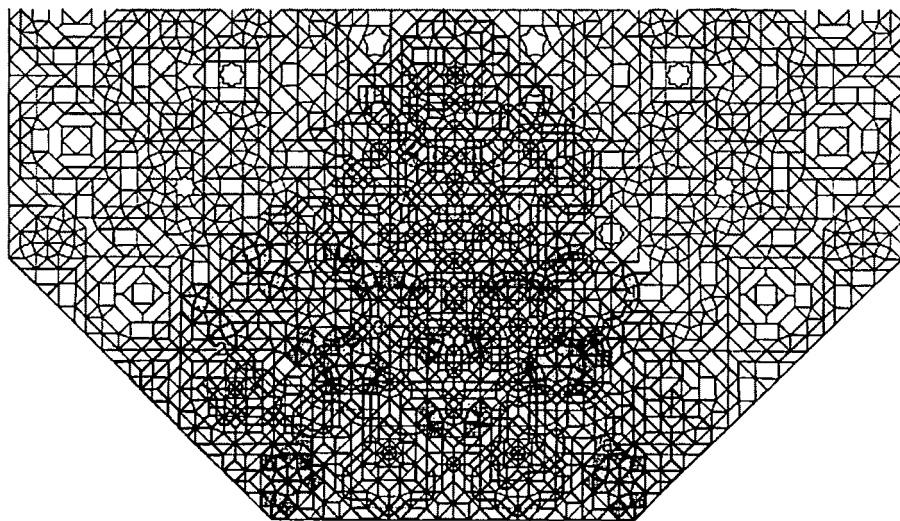


Fig. 17.- Transcription of about 1/4 of the Dos Hermanas vault into a square-and-lozenge pattern (including such interpretation of 8-fold rosettes), overlain by selected marking lines. The numbered lines are mentioned in the text.

Fig. 17.- Copia, de aproximadamente la cuarta parte, de la bóveda de las Dos Hermanas, reinterpretada en un esquema de cuadrados y pastillas (que incluye la interpretación citada de rosetas de 8 puntas), cubierta por las líneas remarcadas seleccionadas. Las líneas numeradas están mencionadas en el texto.

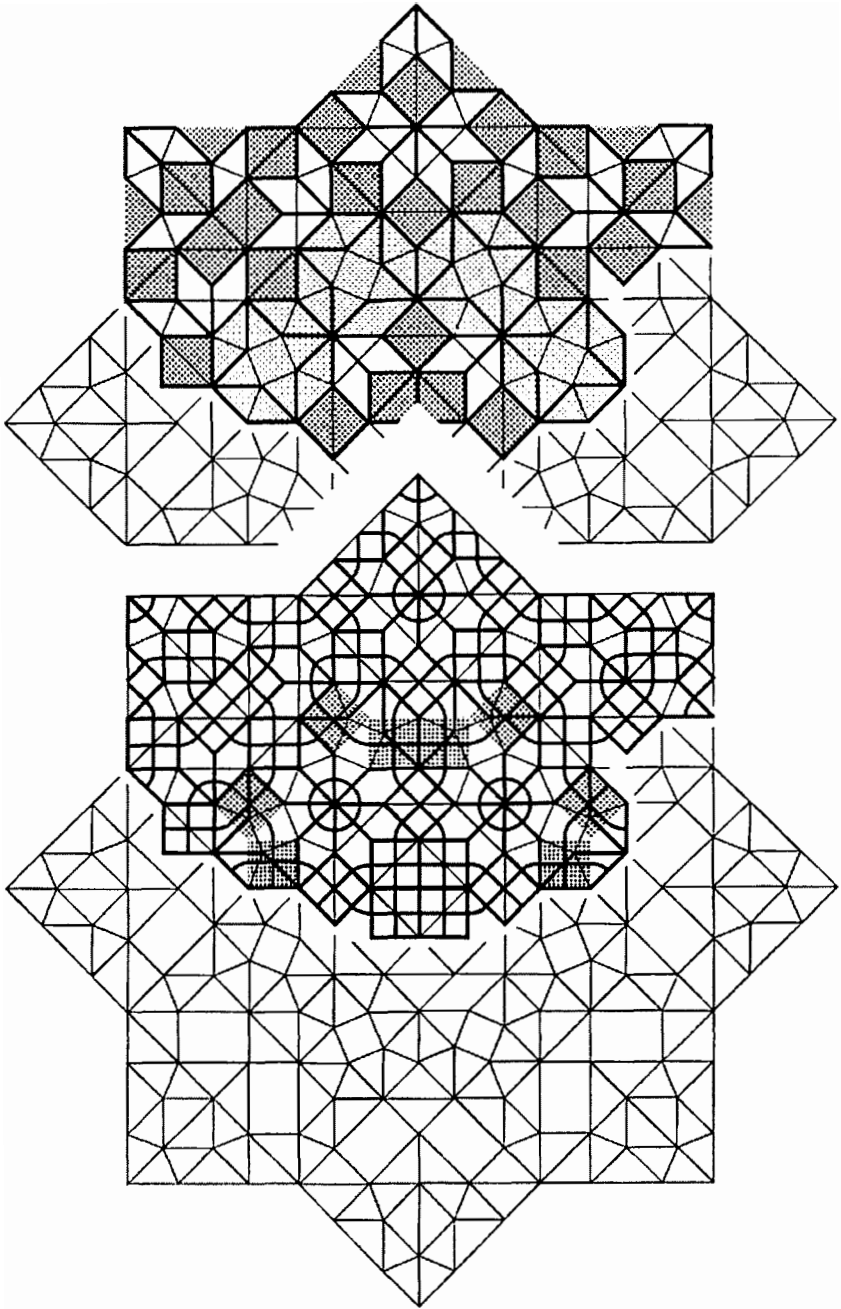


Fig. 18.- Transcription of the four-fold muqarnas pattern into a square-and-lozenge pattern (top) with interpretation of 8-fold rosettes and marking lines indicated (bottom).

Fig. 18.- Copia del esquema de los mocárabes de cuatro puntas en un esquema de cuadrados y pastillas (arriba) y con interpretación de rosetas de 8 puntas y líneas remarcadas (abajo).

Still, laying *adarajas* in parallel courses with respective widths equal to $\sqrt{2}$ and 1 represents the basic mode of construction of the dome in the “monotonous” parts of the pattern (Prieto Vives 1977); the inserted portions (islands) then bring about fast alternation of the $\sqrt{2}$ and 1 widths on their boundaries (Fig. 19). The same pattern as shown in Fig. 19 repeats along four directions 45° apart. If we adopt the same criterion as valid for Amman lines, the quasi-regular alternation of $\sqrt{2}$ (stippled) and 1 (blank) courses, with occasional 1+1 pairs, represents the normal quasi-periodic sequence whereas the occurrence of 1+1+1 triplets, $\sqrt{2} + \sqrt{2}$ pairs or other types of contact are the disturbances of the sequence.

In the case of cartwheel aperiodic octagonal tiling the four course directions should be equivalent at least in principle, i.e. in overall arrangement and spacing. Analysis of Fig. 19 shows that in the octant with “radial” courses the bulk of courses is spaced in a periodic scheme ... 1 - $\sqrt{2}$ - 1 - $\sqrt{2}$ - 1 - 1 - $\sqrt{2}$ - 1 - $\sqrt{2}$ - 1 - 1... whereas in the tangential direction (an octant at 90° to the previous one) has spacing closer to a quasi-periodic one $(1 - \sqrt{2})_3 - 1 - 1 - \sqrt{2} - 1 - \sqrt{2} - 1 - 1 - \sqrt{2} - 1 - 1 - \sqrt{2} - 1 - \sqrt{2} - \sqrt{2} - 1 - \sqrt{2} - 1 - \sqrt{2} - 1 - \sqrt{2} - 1 - 1 - \sqrt{2} - 1 - \sqrt{2}$, with one forbidden $\sqrt{2} - \sqrt{2}$ sequence on the central axis and about seven short $\sqrt{2} - \sqrt{2}$ sequences elsewhere in the octant.

In the diagonal octant, at 45° to the previous ones, interruptions of courses and

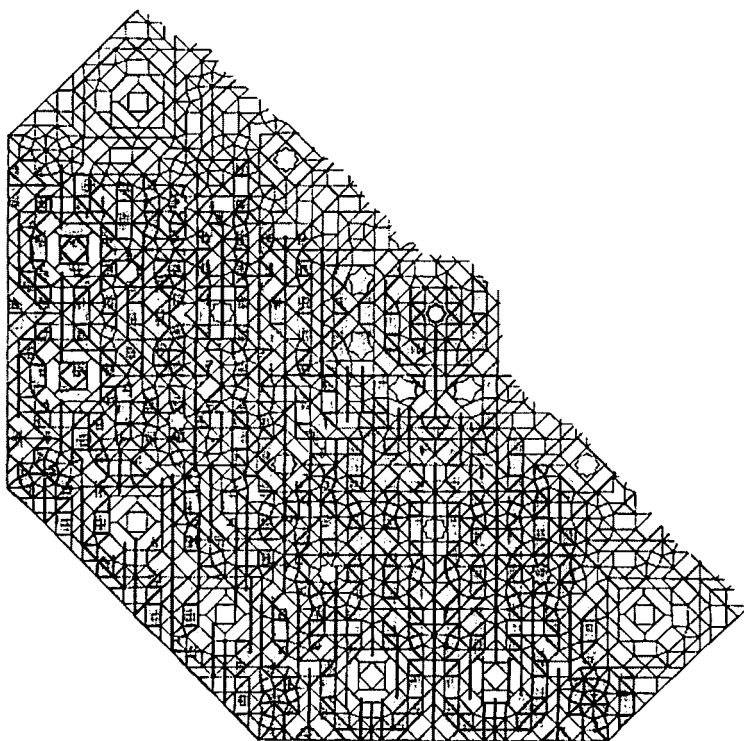


Fig. 19.- Three octants of the Dos Hermanas vault interpreted as a sequence of courses with the respective widths equal to $\sqrt{2}$ (stippled) and 1 (blank). The 1:1 boundaries are drawn in bold.

Fig. 19.- Tres octantes de la bóveda de las Dos Hermanas interpretada como una secuencia de las franjas con las respectivas anchuras iguales a $\sqrt{2}$ (de puntos) y 1 (hueco). Los bordes 1:1 están dibujados en negro.

switches $1W\sqrt{2}$ concentrate. Here, and in the blocks No. 1 for the radial courses, forbidden $\sqrt{2} - \sqrt{2}$ and 1-1-1 sequences concentrate as well. The entire pattern contains about 9% and 4%, respectively, of these sequences.

The substantial difference between the stacking of 'radial' courses and 'tangential' courses, and between these and the stacking of frequently broken diagonal courses, the near periodicity in the stacking of radial courses and the high percentage of 'forbidden' course sequences again indicate substantial deviation from octagonal quasiperiodic tiling.

Conclusions

The tiling of prismatic *adarajas* in the dome of the Sala de Dos Hermanas is built upon principles of an octagonal random tiling but it does not constitute a quasiperiodic tiling. For the purpose of comparison with the quasiperiodic tiling it was transcribed into a standardized octagonal tiling consisting of unit squares and 45° lozenges. Evaluation of different aspects of the transcribed tiling yielded distinct measures for the departure of this tiling from quasiperiodicity:

a) The transcribed Dos Hermanas tiling contains 15.2% of configurations not compatible with the quasiperiodicity. The most frequent local configurations of quasiperiodic tiling occur in it with nearly unchanged percentages whereas the frequencies of rosette types and some other configurations are reduced in favour of the non-compatible configurations.

b) For the analysis of tile match, the 'classical' system of edge and corner markings has been modified into an easily traceable system of continuous curve-and-loop decoration. In the ideal quasiperiodic tiling all curves have the same sense (right when proceeding clockwise) of curvature. Violations of quasiperiodicity lead to inflexions of the curves; both curvature senses are present.

Whereas in the ideal quasiperiodic tiling the normalized difference in the incidence of right and left curvature senses is 1.0, it is close to nil for the curves in the transcribed Dos Hermanas tiling.

c) Parallel courses of *adarajas* were laid out in regular-to-quasiperiodic sequences of $\sqrt{2}$ and unit widths. Wrong pairs (triplets) of adjacent courses, typified by $\sqrt{2} - \sqrt{2}$ and 1-1-1, respectively, take up about 13% of course contacts, the rest being the right types of contacts.

d) The tile frequency ratio Σ (lozenges): Σ (squares) is 1.490 instead of ideal 1.414.

e) The Dos Hermanas pattern does not offer any obvious possibilities for self-similar inflation. The ornamental elements scattered over the dome of the Sala de Dos Hermanas are distributed either according to two large-scale octagonal cartwheel tile nets of differing size or they lie on a sequence of 8-fold stars mutually related by a similarity group with a coefficient of dilatation equal to $\sqrt{2}$.

Different types of quasiperiodicity violations influence the above characteristics to differing degrees. This is illustrated in Table 1 for the patterns shown in Fig. 8. Thus, no obvious "coefficient of departure from quasiperiodicity" can be devised. We consider the test sub (b) to be the most powerful criterion although it must always be ascertained whether the points of inflexion occur frequently or only sporadically, positioned between large, internally quasiperiodic blocks.

Acknowledgments

This study was made possible by a grant to one of us (E.M.) from the Ministerio de Educación y Ciencia, by the kind permission and assistance of the Patronato de la Alhambra as well as by the unselfish help of Mr. José Santisteban Gonzales and Mr. Rafael Gonzales Pastor (Granada). We are obliged to the University of Copenhagen and to "Grupo de

Investigación de la Junta de Andalucía RNM-131 (GIMPY)” for the support and understanding. The professional assistance of Mrs. Camilla Sarantaris and Mrs. Britta Munch is gratefully acknowledged. The publication of this series was made possible by the generous financial assistance of C.L. Davids Fond og Samling, Copenhagen. We also profit from a detailed review of the paper by Prof. Rernando Rull Pérez.

References

- Borraís Gualis, G.M. (1990): *El Islam de Córdoba al Mudéjar*. Silex, Madrid.
- Bosworth, C.E., van Donzel, E., Heinrichs, W.P. & Pellat, Ch. (1991): *Encyclopédie de l’Islam*. Vol. VII, pp. 500-501, plates 44-45. E.J. Brill, Leiden & Éditions Maisonneuve & Larose, Paris.
- Castéra, J.-M. (1996): *Arabesques. Art Décoratif au Maroc*. ACR Édition, Paris.
- Cerda-Ferre, J. (1988): *Teoria i Pràctica de la Trama. Traçats harmònics i reguladors de l’Alhambra de Granada*. Univ. de Barcelona.
- Gallego Burín, A. (1993): *Granada. Guía Artística e Històrica de la Ciudad*. Editorial Comares, Granada.
- Goury, J. & Jones, O. (1842): *Plans, Elevations, Sections and Details of the Alhambra*. London.
- Grünbaum, B. & Shephard, G.C. (1987): *Tilings and Patterns*. Freeman, New York.
- Jablan, S.V. (1995): *Theory of Symmetry and Ornament*. Matemat. Inst. Publ. 17, Beograd.
- Kuo, K.H. (1989): *Octagonal quasicrystals*. In: *Quasi-crystals*, eds. M.V. Jarif & S. Lundquist. World Scientific, Singapore, 92-108.
- López de Arenas, D. (1633): *Carpintería de lo Blanco y Tratado de Alarifes*. Sevilla.
- 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, 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.
- Prieto Vives, A. (1977): *El Arte de la Lacería*. Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Madrid.
- Socolar, J.E.S. (1989): *Simple octagonal and dodecagonal quasi-crystals*. Phys. Rev. B. 39, 10519-10551.

Recibido; Abril 2001

Aceptado; Junio 2001

Barrerita en metavolcanitas de Confluencia, Neuquen, Patagonia argentina.

María Elena VATTUONE¹, Carlos Oscar LATORRE² y Pablo Rodrigo LEAL³

¹ (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, CP1428, Buenos Aires, Argentina. - INGEIS, CONICET, Ciudad Universitaria, CP1428, Buenos Aires, Argentina E-Mail:elena @ gl.fcen.uba.ar.),

² (INGEIS, CONICET, Ciudad Universitaria, CP1428, Buenos Aires, Argentina E Mail:latorre@ingeis.uba.ar)

³ (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, CP1428, Buenos Aires, Argentina E-mail: leal@tango.gl.fcen.uba.ar).

Abstract: Mineralogy of the fourth worldwide discovered of barrerite was studied. It is found in veins and amigdalas of metabasalts and metandesites with heulandite, tetranatrolite and analcime in the central parts of the veins where analcime replaces barrerite. This mineral shows centimetric crystals, with prismatic, tabular or laminar habit and it is elongated after a_0 axis; the forms are {010}, {001}, {111}, {011} y {h0l}. It is translucent, with white and pink colours and pearly luster; it has perfect cleavage {010}. It is length fast and $2V \alpha$ is 80° . Chemical analyses by EDS show a sodic composition without K. The ratio Si/Al ranges between 3,50 and 2,82. The thermic analyses indicate a water loss of 15,03% and a OH loss of 3 % at higher temperatures. The barrerite originates from albite. The replacement of barrerite by analcime by a dissolution - precipitation mechanism is favoured by a fall in $PH_2O/Ptotal$ ratio.

Key Words: Barrerite - mineralogy - chemistry - thermal analyses - infrared spectra - dissolution - analcime

Resumen: Se estudia la mineralogía de una barrerita que constituye el cuarto hallazgo a nivel mundial. Se encuentra en venas y amígdalas de metabasaltos y metandesitas donde está acompañada por heulandita y tetranatrolita y hacia el interior de las venas, analcima, que reemplaza a la barrerita. Esta zeolita se presenta en cristales centimétricos, de hábitos prismático, tabular y laminar alargados según el eje cristalográfico "a" y con mayor desarrollo de la forma {010}; se observan además las formas {001}, {111}, {011} y {h0l}. Es translúcida, de color blanco a rosado y brillo perlado; presenta exfoliación perfecta según {010}. Tiene un $2V \alpha$ de 80° . La elongación es negativa. Los análisis químicos por EDS indican una composición predominantemente sódica y sin K. La relación Si/Al oscila entre 3,50 y 2,82. Los ensayos térmicos muestran una pérdida de H_2O de 15,03 % y una pérdida de OH a mayores temperaturas de un 3%. La barrerita se origina a partir de la albita. El remplazo de barrerita por analcima por un mecanismo de disolución - precipitación, es favorecido por una caída en la relación $PH_2O/Ptotal$.

Palabras clave: Barrerita - mineralogía - química - ensayos térmicos - espectro infrarrojo - disolución - analcima

Introducción y ambiente geológico

Este trabajo describe la mineralogía de una barrerita (cuarto hallazgo en el mundo) que forma parte de una asociación de metamorfismo de muy bajo grado en facies de zeolita (Vattuone *et al.*, 2001), en metavolcanitas del sector oriental de la Sierra de Cuyín Manzano, en las cercanías de la localidad de Confluencia en la Provincia del Neuquen. (Fig. 1).

La barrerita es un tectosilicato correspondiente al grupo de las zeolitas y dentro de ellas al de la heulandita y especies relacionadas según la clasificación de Dana's New Mineralogy (Gaines, *et al.*, 1997). Es una zeolita sódica rica en sílice, extremadamente poco frecuente, que cristaliza en el sistema ortorrómbico, grupo puntual 2/m2/m2/m y grupo espacial Amma. La localidad tipo es Cabo Pula, Cerdeña, Italia, donde se encuentra en venas de lavas andesíticas a riolíticas, asociada comúnmente a heulandita (Passaglia y Pongiluppi, 1974 y 1975). Como segunda mención en el mundo se la halló en las islas Kuiu en Alaska (Di Renzo y Gabélic, 1997).

La hemos encontrado seguidamente por primera vez en Argentina en metavolcanitas de las cercanías de Futalaufquen, Chubut, en Patagonia (Latorre *et al.*, 2000) en amígdalas de basaltos junto con ofretita.

Los afloramientos de Confluencia están ubicados a lo largo del Río Limay en la provincia del Neuquen; se extienden, con una longitud aproximada de 30 km, desde la localidad de Confluencia hasta la desembocadura del Arroyo Corral (Fig.1). Constituyen la continuación hacia el sur, de los afloramientos de volcanitas terciarias paleógenas afectados por metamorfismo de muy bajo grado (Vattuone *et al.*, 1996, Vattuone y Latorre, 1996 y Vattuone *et al.*, 1999), donde no observamos entre las zeolitas halladas la presencia de barrerita. La causa de este metamorfismo la hemos atribuido a la alteración hidrotermal producida por los granitoides de edad Miocena

que se encuentran en las cercanías del área de trabajo y que pertenecen a la Formación Coluco, definida por González Díaz y Valvano, (1978).

Las rocas pertenecen a la facies lávica de la Serie Andesítica Andina correspondiente al volcanismo terciario paleógeno de la Provincia Volcánica Andino-Patagónica (Rapela *et al.*, 1983 y 1984). Según este investigador desde el punto de vista geotectónico, el vulcanismo paleógeno forma parte de un complejo de subducción en un marco magmático ensiálico y según otros (Charrier 1973 y Aguirre *et al.*, 1974), hay fases diastróficas que representan acontecimientos compresivos, con intrusión de rocas graníticas y distensivos, donde se desarrollan las sucesiones volcánicas.

En los afloramientos de Confluencia, las metavolcanitas portadoras de zeolitas son predominantemente metabasaltos olivínicos y en sectores metabasandesitas, de color verdoso a rojizo en las áreas alteradas, con amígdalas de varios centímetros de diámetro rellenas por calcita desde Confluencia hasta la localidad Con 5 (Fig.1). Allí comienzan las amígdalas rellenas por zeolitas a veces reemplazadas pseudomórficamente por calcita. En este sector, las rocas están parcialmente brechadas y los clastos cementados por venas de anchos variables de hasta varios centímetros con zeolitas en cristales de hábito laminar de color rosado pálido a incoloro (barrerita, heulandita, tetranatrolita) implantadas cercanas a las salbandas de las venas y precedidas por esmectitas, seguidas hacia el interior de las venas por analcima. Se estudiaron esas asociaciones de zeolitas desde la localidad Con 5 hacia el sur, observándose en todas las localidades la presencia de barrerita pero con mayor abundancia en Con 6, Con 7 y Con10.

Metodología

La metodología empleada consistió en el reconocimiento geológico del área y el

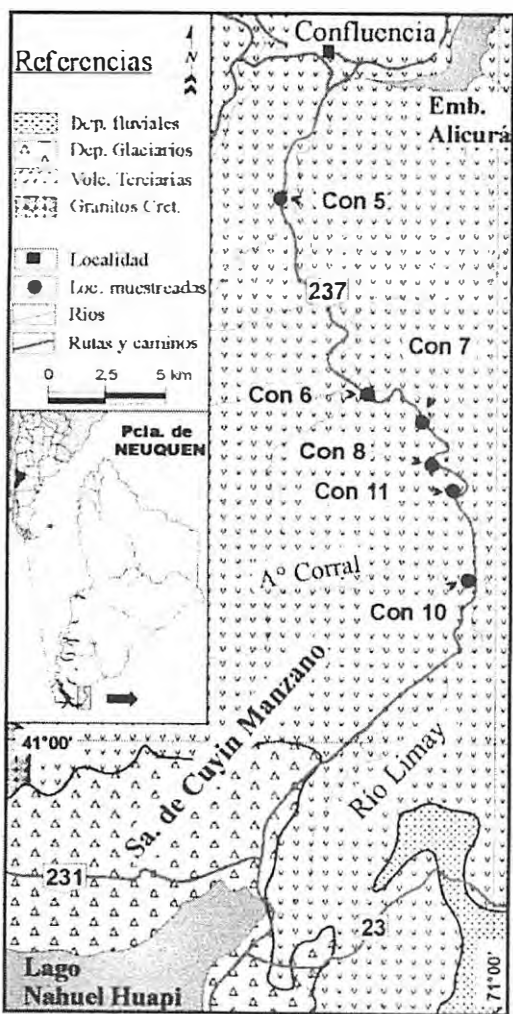


Figura 1: Mapa geológico con ubicación de las localidades muestreadas y localización del área en estudio.

muestreo de los afloramientos de volcanitas en las distintas localidades. Se extrajeron unas 40 muestras para los estudios petrográficos, además de numerosas muestras para estudios mineralógicos. En el laboratorio se procedió al reconocimiento de las zeolitas bajo la lupa binocular, para observar sus hábitos, cristalografía y determinar las asociaciones. La barrerita se estudió ópticamente y se separó luego para ser estudiada por DRX y anali-

zada químicamente mediante analizador de energía dispersiva EDS, acoplada a un microscopio electrónico Phillips 9100 (error promedio del equipo 2.6%). Los patrones utilizados son elementos metálicos. Los análisis se realizaron a 20kV, 2 micrones de diámetro del haz, corrección convencional ZAF y $TKOFF=25.0^\circ$.

Se le efectuaron ensayos térmicos con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) y termogravimétricos (TGA) y por espectrometría de absorción en el infrarrojo.

Descripción petrográfica de las volcanitas

Al microscopio se verifica que las rocas han sido afectadas por extensa zeolitización que alcanza distintos grados; cuando es muy intensa resulta dificultoso en el estudio microscópico reconocer la textura original; la alteración cálcica final afecta a los minerales primarios relicáticos y también a los secundarios. Hay minerales del grupo esmectita/clorita e illita que acompañan a las zeolitas.

Las rocas son metabasaltos y metandesitas por lo general amigdaloides y a veces brechadas; suelen presentar textura porfírica relicática y los minerales primarios son fenocristales y microfenocristales de olivino, plagioclasa y en algún caso hornblenda basáltica casi totalmente reemplazados, a veces reconocibles por sus contornos. Cuando hay clinopiroxeno está sin alterar. La matriz está integrada por microlitos de esos mismos minerales con diverso grado de alteración. Los minerales secundarios que reemplazan a los fenocristales, a los microlitos y a la matriz son: albita, pumpellyita, zeolitas aciculares, analcima, interestratificados de esmectita/clorita, melilita, iddingsita, óxidos de hierro y calcita. Los minerales de venas y amígdalas son: 1) esmectita, barrerita, heulandita, tetranatrolita y analcima y 2) analcima cálcica, mesolita, escolecita y laumontita. Estas venas cementan los clastos de las brechas. Como re-

lleno de diaclasas hay barrerita, estilbita y estellerita. Hay volcanitas que poseen amígdalas con ceolitas de composición más cálcica como yugawaralita, laumontita, esolecita, analcima cálcica y wairakita. En esas asociaciones no se observa la presencia de barrerita.

Asociaciones minerales con barrerita en dominios y/o microdominios

En las rocas estudiadas se conservan escasos relictos de minerales primarios, por lo general clinopiroxeno sin alteración y plagioclasa muy alterada y fantasmas de fenocristales de olivino y anfíbol.

La barrerita se encuentra en diferentes microdominios como relleno de venas y diaclasas.

1) En venas y amígdalas:

barrerita - heulandita cálcica - tetranatrolita - analcima - esmectitas
barrerita - tetranatrolita - analcima
barrerita - heulandita cálcica - pirofilita - illita

2) Como relleno de diaclasas

barrerita - estilbita - estellerita

Las asociaciones minerales de las venas y amígdalas mencionadas en 1), presentan la siguiente sucesión: arcillas en las salbandas, seguidas hacia el interior por barrerita, heulandita, tetranatrolita y en el centro analcima, reemplazando a la barrerita como se evidencia en el estudio microscópico. En venas portadoras de barrerita y tetranatrolita que cruzan las rocas se observa a su vez que la barrerita se origina en la albita que rebordea a las plagioclasas.

Mineralogía de barrerita

Cristalografía

La zeolita se presenta en esta localidad en cristales de algunos centímetros de largo

de hábito prismático a tabular y a veces laminar (Fig. 2) alargados según el eje cristalográfico a y con mayor desarrollo de la forma {010}; se observan además las formas {001}, {111} y {011}. Estas coinciden con las de la localidad tipo. Excepcionalmente se observan formas {h0l}.

Propiedades físicas y ópticas

Es traslúcida de color blanco a rosado con brillo perlado. Presenta exfoliación perfecta según {010}. La figura de interferencia sobre las caras de la forma {001} muestra la bisectriz aguda descentrada, casi perpendicular a un eje óptico con un $2V \alpha$ de 80° . La elongación es negativa. Estas características coinciden con las de Cabo Pula (Passaglia y Pongiluppi, 1974).

Composición química

Los análisis químicos por EDS (Tabla 1), se efectuaron en los laboratorios del Cen-

Tabla 1: Análisis químicos de barrerita de Confluencia. El agua fue determinada con el TGM realizado.

Muestra	Con 6-1	Con 6-2	Con 6-5	Con 6-6	Con 6-7
SiO ₂	62,85	63,86	61,49	59,15	60,85
Al ₂ O ₃	17,32	15,47	17,18	17,79	17,42
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	0,00	1,24	1,09	0,65	0,33
Na ₂ O	5,04	4,42	5,24	7,41	6,40
K ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00
Total	100,01	99,99	100,00	100,00	100,00
72 Oxigenos					
Si	28,05	28,61	27,74	27,02	27,54
Al	9,14	8,17	9,14	9,58	9,30
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe ³⁺	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,60	0,53	0,32	0,16
Na	4,37	3,84	4,59	6,56	5,62
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Sr/Al	3,07	3,50	3,04	2,82	2,96

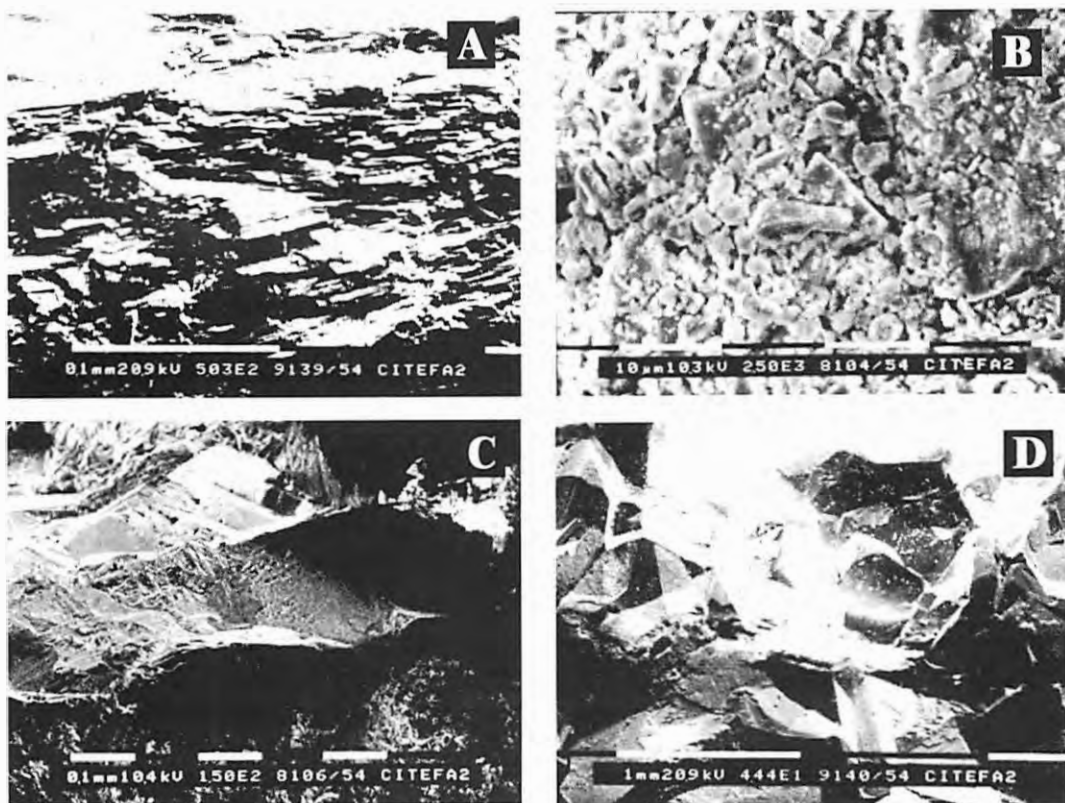


Figura 2: Microfotografías de barrerita de las venas tomadas con microscopio electrónico (SEM). 2A) barrerita con hábito laminar (Con 6-6); 2B) cristales de barrerita donde se observan algunos con hábito prismático (Con 6-2); 2C) cristales tabulares de barrerita (Ba) con analcima (Anl.); 2D) Agregado cristalino de barrerita de hábito prismático a tabular (Con 6-7).

tro de Investigaciones Técnicas de la Fuerzas Armadas (CITEFA) sobre muestras pulidas de cristales de amígdalas y venas portadoras de barrerita. De acuerdo a los datos obtenidos, (átomo p.f.u./72O) los valores de Si del mineral estudiado en este trabajo oscilan entre 27.02 y 28.61; los de Al entre 8.17 y 9.58; los de Na entre 3.84 y 6.56 y los de Ca entre 0.00 y 0.60. La relación Si/Al oscila entre 3.50 y 2.82. No tiene K.

Esta ceolita tiene una fórmula empírica de: $\text{Na}_{0.9} \text{K}_0 \text{Ca}_{0.14} (\text{Al}_2 \text{Si}_7 \text{O}_{18}) 5.75 \text{H}_2\text{O}$ (tomando como base los datos del análisis Con-6-2) mientras que la de Cabo Pula es: $\text{Na}_{1.36} \text{K}_{0.26} \text{Ca}_{0.21} \text{Mg}_{0.04} (\text{Al}_{2.05} \text{Si}_{6.93} \text{O}_{18}) 6.44$

H_2O (Passaglia y Pongiluppi, 1974). La barrerita de Cabo Pula tiene 0.26 de K en la fórmula estructural.

Se representaron los análisis de barrerita de Confluencia en un diagrama triangular (Fig 3A) en cuyos vértices están Na, (Ca+Mg) y K y se observa que caen cerca del extremo sódico mientras que las de Futalaufquen y la de Cabo Pula que se representaron para comparación caen algo más al centro del diagrama.

En el diagrama (Fig 3B) que indica en abcisa la relación (Na)/(Na+K+Mg+Ca) versus la relación Si/Al en la ordenada, se representaron los análisis de barrerita de las mismas localidades mencionadas en la Fig. 3A.

observándose una composición algo más sódica en la de Confluencia; además en casi todos los ejemplos la relación Si/Al de la barrerita de Confluencia es un poco menor a la de las otras.

Difracción de rayos X y cálculo de los parámetros de la celda

El diagrama de DRX por el método Debye Scherrer fue realizado con goniómetro por la Dra. Sileo en el Instituto de Química Física de los Materiales, Medio ambiente y Energía (INQUIMAE) de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires. La longitud de onda utilizada fue

de 1,5406 Å y se usó filtro de Ni. Los espaciados son coincidentes con los de la barrerita de Cabo Pula en las Fichas 29-1185 y 291185a del JCPDS del Mineral Powder Diffraction File Data Book (Bayliss, et al., 1986). (Tabla 2).

El cálculo de los parámetros de la celda se realizó en base al método de Holland & Redfern (1997).

Parámetro	valor	sigma
a_0	13.6173 Å	0.0228
b_0	18.1420 Å	0.0244
c_0	17.8489 Å	0.0313

$$\text{vol.celda } 4409.4646 \text{ \AA}^3 \text{ } 10.1335$$

Tabla 2: Espaciados de DRX e intensidades relativas de barrerita de Confluencia (CON-10). Se agregan para su comparación los espaciados e intensidades del JCPDS (barrerita de Cabo Pula) y los de barrerita de Futalaufquen (Latorre *et al*, 2000)

CON-10		Futalaufquen		JPCDS		CON-10		Futalaufquen		JPCDS	
d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
9.0846	100	9.1250	100	9.1022	100	2.5000	2	2.5070	10	2.5087	5
6.8200	1	6.8100	10	6.8267	4	2.4817	5	2.4820	20	2.4869	3
5.3000	2	5.3000	8	5.2988	6	2.3500	1	2.3500	6	2.3540	3
5.2600	2	5.2600	7	5.2245	5	2.3310	1	2.3300	6	2.3473	3
4.6600	15	4.6000	60	4.6598	20	2.2700	1	2.2760	10	2.2743	1
4.5500	5	4.5520	16	4.5511	6	2.2600	1	2.2600	1	2.2667	1
4.4390	3	4.4452	12	4.4619	3	2.2247	1	2.2200	3	2.2249	3
4.2800	1	4.2378	42	4.2845	12	2.2050	1	2.2050	3	2.2033	2
4.0490	70	4.0500	80	4.0554	100	2.1560	1	2.1560	4	2.1638	1
4.0200	12	4.0050	15	4.0078	13	2.1226	1	2.1200	3	2.1212	4
3.7336	10	3.7400	15	3.7304	12	2.0900	1	2.0980	3	2.0962	3
3.4930	4	3.5600	1	3.5648	1	2.0800	1	2.0830	3	2.0845	1
3.4800	4	3.4769	8	3.4830	12	2.0740	1	2.0740	1	2.0750	1
3.4010	2	3.3830	15	3.4077	11	2.0600	2	2.0600	4	2.0624	3
3.3814	5	3.3912	60	3.3935	11	2.0400	1	2.0400	3	2.0398	2
3.1811	5	3.1730	35	3.1900	16	2.0320	2	2.0300	1	2.0338	3
3.1000	2	3.0750	17	3.1030	7	2.0200	1	2.0200	2	2.0257	3
3.0351	70	3.0300	60	3.0273	80	2.0120	2	2.0170	3	2.0177	2
3.0020	1	3.0020	25	3.0040	25					2.0128	1
2.9600	7	2.9700	30	2.9748	4			1.8940	3	1.8928	3
2.8850	4	2.8820	5	2.8845	45			1.8680	3	1.8703	1
2.8693	2	2.8700	3	2.8704	3			1.8640	3	1.8644	2
2.8200	1	2.8250	5	2.8248	3			1.8610	3	1.8593	2
2.8100	1	2.8100	5	2.8055	3					1.8542	2
2.7785	4	2.7700	20	2.7732	20					1.8368	1
2.7200	1	2.7270	5	2.7270	3	1.8219	14	1.8220	5	1.8188	17
2.7100	1	2.7100	10	2.7090	3					1.8036	4
2.6030	1	2.6100	7	2.6089	4	1.7809	7				
2.5510	4	2.5400	10	2.5632	6						
2.5200	1	2.5260	1	2.5237	1						

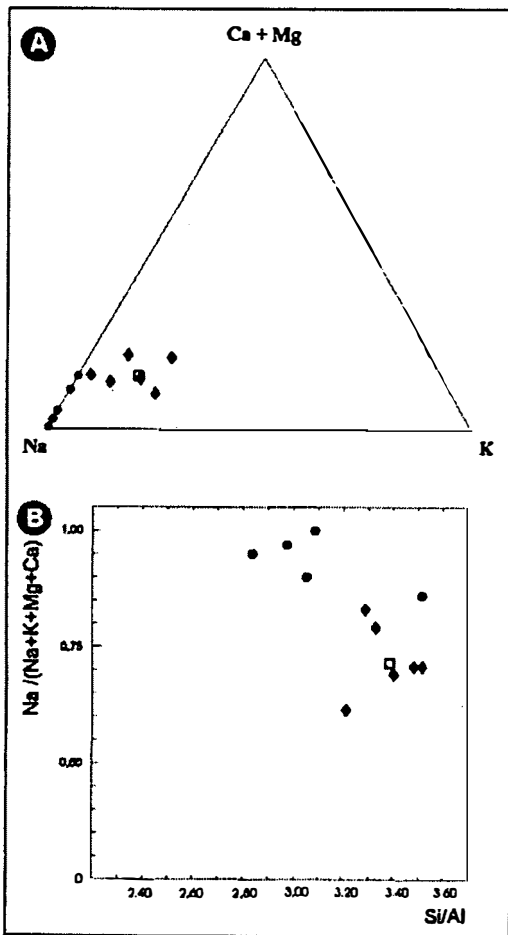


Figura 3: 3A) Diagrama triangular de cationes intercambiables de barrerita de Confluencia (•); para comparación se representan los de la barrerita de Futalaufquen (♦) y los de la de Cabo Pula. (□). 3B) Diagrama Na/(Na+K+Ca+Mg) versus Si/Al de barrerita de Confluencia, Futalaufquen y Cabo Pula. Símbolos idem anterior.

Ensayos térmicos

Fueron realizados en los Laboratorios del INQUIMAE por el Dr. Fabio Cukiernic.

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (Fig 4 A), fue obtenido con un analizador Shimadzu TGA-51 H, a 20° C /minuto hasta 800°C, en

una atmósfera de $N_2 = 25\text{ml/min.} + O_2 = 8\text{ml/min.}$, utilizando un crisol de alúmina. El peso inicial de la muestra es de 14,56 mg. Se observa una pérdida de agua a 174,57°C, otra a 277,99°C y sumadas las dos pierde un 15,03% en peso correspondiente a pérdida de agua a baja temperatura. Hay otra pérdida marcada a 752°C que estaría vinculada a pérdida de OH ligados a la estructura según lo que manifiestan Gottardi y Galli (1985). A partir de allí no hay pérdida de peso. La pérdida en peso porcentual total es de 18,24. El TGA coincide con el de la barrerita de la localidad tipo.

Calorimetría Diferencial de Barrido

Este ensayo (Fig.4B) fue realizado con un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Shimadzu DSC 50 que permite obtener resultados con mayor sensibilidad y resolución que los obtenidos con los equipos convencionales de DTA. El estudio se llevó a cabo entre temperatura ambiente y 550°C con un calentamiento de 20°C/min., en atmósfera de N_2 . El sistema fue calibrado con In, Sn, Pb y Zn. Se utilizó una muestra de 2,5mg.

La curva obtenida, muestra un pico endotérmico claramente identificable, ancho, con máximo a 175°C, acompañado de dos señales mucho más sutiles, que se manifiestan como hombros a 55° y 260°C. Estos valores están de acuerdo con los del análisis termogravimétrico. Estos datos coinciden con el DTA para barrerita de la localidad tipo.

El calor intercambiado en la reacción sería de 450 J/g

Espectrometría de absorción en el infrarrojo

Varios ejemplares (cristales ubicados en las venas de la roca portadora) previamente determinados por DRX y óptica fueron preparados para realizar el análisis de absorción en el infrarrojo haciendo un pellet con BrK 1:100. El espectrofotómetro utilizado es un modelo Nicolet 510P y los análisis se efectuaron en los laboratorios del INQUIMAE de la Facul-

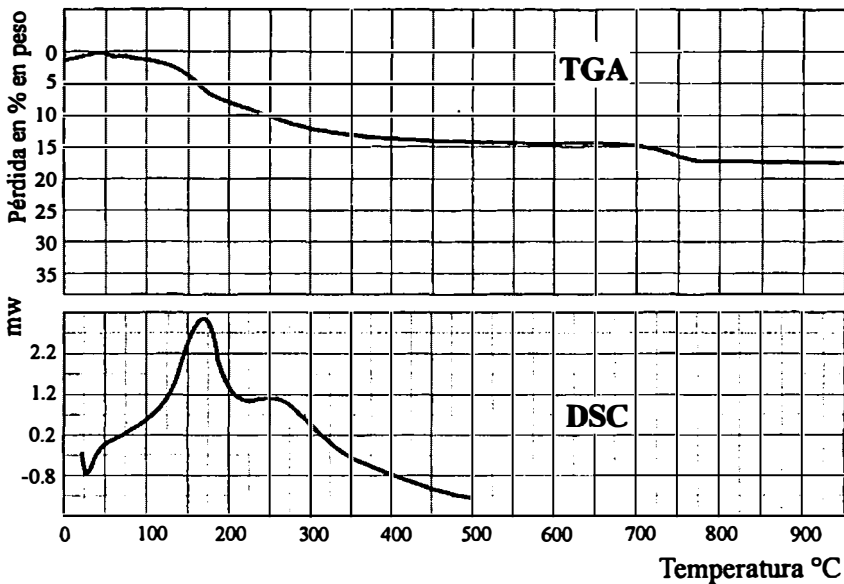


Figura 4: 4A) Diagramas TGM y 4B) DSC de barrerita de Confluencia

tad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires por la Dra. Perek.

Se realizó un diagrama (Fig. 5) de espectroscopía de absorción en el infrarrojo con un "scan" = 32 que cubren una porción del espectro entre 250 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} . La banda con valores de 3616.33 corresponde al agua residual (H_2O -) y la de 1652.91 a las uniones H-O-H. Las bandas de absorción entre 1200 cm^{-1} y 800 cm^{-1} (estiramiento) y entre $600\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (flexión) indican vibraciones en las uniones Si-O en los tetraedros (Putnis, 1992; Moenke, 1974).

Discusión y Conclusiones

La abundancia de especies de zeolitas en estas rocas, a veces en una misma vena se debería a la presencia de un sistema termodinámicamente inestable con escalones en la transición de los minerales primarios inestables a minerales secundarios más estables. (Giggenbach, 1981). Un acercamiento al equilibrio se consigue en microdominios aunque

alguna fase relictica pueda persistir y las composiciones variables de los minerales indican que el equilibrio solo se logra en muy pequeña escala. (Coombs, 1993). En ese sentido, la mayor parte de las zeolitas que se mencionan en este trabajo, incluida la barrerita y las asociadas a ella, serían fases minerales metaestables.

La génesis de la barrerita a partir de la albita explica la composición rica en Na de la misma ya que no tiene K. Esto es común en las zeolitas formadas por alteración hidrotermal en esa área que son cálcicas y calco-sódicas y la causa se hallaría en que las volcanitas de la Serie Andesítica fueron afectadas por fluidos hidrotermales de composición calcosódica ya que las rocas graníticas de edad miocena de la Formación Coluco, a las que probablemente se deba la alteración hidrotermal, presentan esa composición según análisis químicos aportados por Leal (1999) para esa formación.

La barrerita de las volcanitas de Futalaufquen se formó en amígdalas de rocas afectadas previamente por una alteración hidrotermal vinculada a un metasomatismo potásico con minerales de alteración como

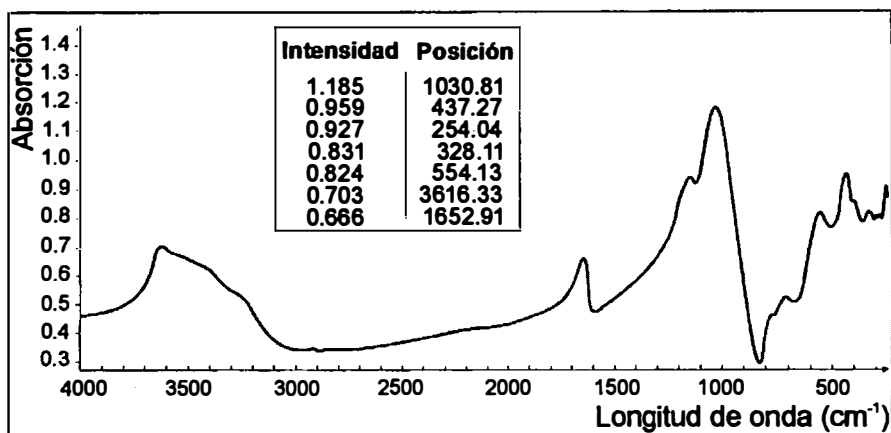


Figura 5: Espectro de absorción en el infrarrojo de barrerita de Confluencia.

adularia, sericita, etc. El origen de la misma se vincula a la alteración de la albita y la adularia de esas rocas.

Analizando el reemplazo de la barrerita por la analcima se concluye que la relación Si/Al es diferente para los dos minerales por lo que debe cambiar durante el pasaje de barrerita a analcima lo que indica que la estructura de la barrerita fue disuelta. Algo semejante fue observado por Oghara (1996) para una transformación de clinoptilolita a analcima en tobas silíceas de Hokkaido, Japón.

El cambio en la relación Si/Al que posibilita la precipitación de analcima a partir de la barrerita, se debería a un cambio en la $\text{PH}_2\text{O}/\text{Ptotal}$ como dice Coombs 1993, al referirse al pasaje de heulandita a analcima. La analcima sería más estable a baja $\text{PH}_2\text{O}/\text{Ptotal}$ y por eso se habría formado como último mineral en las venas. O sea que la disolución de la estructura de la barrerita origina la cristalización posterior de la analcima por un mecanismo de microdisolución - precipitación.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Buenos Aires por el apoyo recibido a tra-

vés de los subsidios UBACYT TW07 y EX041 y al INGEIS (CONICET) por el apoyo brindado. (Contribución Ingeis N° 171). Y a los revisores la lectura crítica del manuscrito.

Referencias

- Aguirre, L., Charrier, C., Davidson, J., Mpodozis, A., Rivano, S., Thiele, R., Tidy, E., Vergara, M. y Vicente, J. (1974): Andean Magmatism: its paleogeographic and structural setting in the central part (30°-35°S) of the southern Andes. *Pacific Geology* **8**, 1-38.
- Bayliss, P., Erd, D.C., Mrose, M.E., Sabina, A.P. y Smith, D. K. (1986): Mineral Powder Diffraction File. Mrose, M.E. eds. Compiled for the JCPDS. Pasadena, USA, 1396p.
- Charrier, C. (1973): Interruption of spreading and the compressive tectonic phases of the Meridional Andes. *Earth and Planetary Science Letters* **20**, 242-249.
- Coombs, D.S. (1993): Dehydration veins in diagenetic an very-low grade metamorphic rocks: features of the crustal seismogenic zone and their significance to mineral facies. *Journal of Metamorphic Geology* **11**, 389-399.

- Di Renzo, F. y Gabelic, Z. (1997): Barrerite and other zeolites from Kuiu and Kupreanof Islands, Alaska. *The Canadian Mineralogist* **35**, 691-698.
- Gaines, R., Skinner, H., Foord, E., Mason, B., Rosenzweig & A. King : (1997): Dana's New Mineralogy. John Wiley & Sons Inc. eds., New York. 1819 p.
- Giggenbach, W. (1981): Geothermal mineral equilibria. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 393-410.
- González Díaz, E. y Valvano, J.(h) (1978): Plutonitas graníticas cretácicas y neoterciarias en el sector norte del Lago Nahuel Huapi y el Lago Traful, Provincia del Neuquen. *Séptimo Congreso Geológico Argentino, Actas* **1**, 228-242. Neuquen.
- Gottardi, G. & Galli, E.(1985): Natural zeolites. Springer Verlag, ed., Berlín. 409p.
- Holland, T.& Redfern, S. (1997): Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine* **61**, 65-77.
- Latorre C., Vattuone M., y Leal P. (2000): Hallazgo de barrerita en amígdalas de metabasaltos, noroeste de Chubut, Patagonia Argentina. *Simposio Internacional de Metamorfismo Andino. IX Congreso Geológico Chileno Actas II*, 515-519. Puerto Varas.
- Leal, P. (1999): Petrografía de las rocas ígneas de los alrededores del Lago Nahuel Huapi, Neuquen. *XIV Congreso Geológico Argentino, Actas* **2**, 207-210p. Salta.
- Moenke, H.H.(1974): The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society Monograph 4, Farmer ed., London. 539p.
- Ogihara, S. (1996): Diagenetic transformation of clinoptilolite to analcime in silicic tuffs of Hokkaido, Japan. *Mineralium Deposita* **34**, 548-553.
- Passaglia, E. y Pongiluppi, D. (1974): Sodion stellerite from Capo Pula. *Lithos* **7**, 69-73
- Passaglia, E. y Pongiluppi, D. (1975): Barrerite, a new natural zeolite. *Mineralogical Magazine* **40**, 208.
- Putnis, A. (1992): Introduction to Mineral Sciences. Cambridge University Press, ed., 457p.
- Rapela, C., Spalletti, L., Merodio, J. (1983): Evolución magmática y geotectónica de la Serie Andesítica Andina (Paleoceno-Eoceno) en la Cordillera Norpatagónica. *Revista de la Asociación Geológica Argentina* **38**, 469-484.
- Rapela, C., Spalletti, L., Merodio, J.C. y Aragón, E. (1984): El vulcanismo paleoceno-eoceno de la Provincia Volcánica Andino- Patagónica. *IX Congreso Geológico Argentino, Relatorio I* **8**, 180-213. Bariloche.
- Vattuone, M. y Latorre, C. (1996): Metamorfismo de muy bajo grado en rocas volcánicas de la Formación Ventana, San Martín de los Andes, Neuquen, Argentina. *Revista Geológica de Chile* **23**, 187-200.
- Vattuone, M.; Latorre, C.; Viviani, R. y Borbolla, M. 1996. Mineralogía de ceolitas cálcicas y filosilicatos máficos que caracterizan el metamorfismo hidrotermal de las volcanitas paleógenas desde Lago Hermoso a Río Traful, Neuquen. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **51**, 235-247.
- Vattuone, M., Latorre, C., Leal, P., Martínez, A. y Viviani, R. (1999): Calcosilicatos y filosilicatos de facies ceolita y prehnita-pumpellyita en Pío Proto, Neuquen, Patagonia Argentina. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **22**, 185-197.
- Vattuone, M., Latorre, C. y Leal, P. (2001): Procesos de formación de paragénesis ceolíticas en el metamorfismo de muy bajo grado de las volcanitas paleógenas al sur de Confluencia, Neuquen, República Argentina. *Revista Geológica de Chile*, **28**, (en prensa).

Recibido: Enero 2001

Aceptado: Junio 2001

Algunas consideraciones sobre la naturaleza del color de topacios volcánicos (México).

Mikhail OSTROUMOV (1), Alfredo VICTORIA MORALES(2), Olivier CHAUVET(3), Emmanuel FRITSCH (3).

(1) – Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, Depto. de Geología y Mineralogía, C.P.58000, A.P. 52J. E-mail: ostroum@zeus.umich.mx

(2) – Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, División de Ciencias de la Tierra, Depto. de Yacimientos Minerales. E-mail: victoria@servidor.unam.mx

(3)- Universidad de Nantes, Instituto de Materiales, Laboratorio de Física Cristalina, 2, rue de la Houssiniere, BP32229, F-44322, Nantes, Cedex 3, France. E-mail : ochauvet@cnrs-imn.fr ; fritsch@cnrs-imn.fr

Abstract: Topaz samples of two generations (colorless and yellow) from the rhyolitic domes of Tepetate, San Luis Potosí (Mexico) has been studied using optical spectrometry, electronic paramagnetic resonance and chemical analysis. Concentrations of major, menor and trace elements in different topaz generations are very similar. The absorption spectrum of yellow second topaz generation consists of a series of three weak absorption bands (350, 422, 860 nm) that can be assigned to the presence of two structural defects (O[•], F) and mechanical impurities (hematite). The bands in the VIS and near IR regions cause this characteristic color. In colorless topaz of the first generation is found only the structural center O[•] that produces the absorption band in the UV region.

Key Words: Topaz, color centers, spectrometry, chemical analysis

Resumen: El objetivo de este trabajo es el de caracterizar las particularidades del color de los topacios procedentes de los domos riolíticos de Tepetate, San Luis Potosí (México). Los cristales de dos generaciones (incolores y amarillo) fueron investigados mediante Espectrometría UV-VIS-NIR, Resonancia Paramagnética Electrónica y Espectrometría con plasma de acoplamiento inductivo. Las concentraciones de los elementos mayores y trazas en diferentes generaciones de los topacios son muy cercanas. La naturaleza del color amarillo de la segunda generación de topacio se explica por la presencia de dos defectos estructurales (O[•], F[•]) y las impurezas mecánicas (hematitas) que provocan tres débiles bandas de absorción: 350, 422, 860 nm de las que las dos últimas provocan este color específico. En los topacios incoloros de la primera generación sólo se encuentra el centro estructural O[•] que produce una banda de absorción en la región UV.

Palabras clave: Topacio, centros de color, espectrometría, análisis químico

Introducción.

Se sabe, que los topacios que están relacionados genéticamente con las rocas graníticas de diferente tipo, pegmatitas, greisens y vetas hidrotermales se caracteri-

zan por una amplia diversidad de colores: amarillo, anaranjado, rosa, vino-rosa, ahumado-marrón, azul, verde-azul, violeta, lila, marrón-rojizo e incoloro (Ribbe, 1980; Hoover, 1992). De acuerdo con investigaciones recientes, la mayoría de estos colores se

originan por irradiación, es decir, dependen de la formación de diferentes centros electrónico-huecos en la estructura cristalina de los topacios, los cuales provocan la absorción selectiva en la región visible y como consecuencia unos u otros matices característicos (Dickinson y Moore, 1967; Platonov, 1976; Fritsch y Rossman, 1987, Petrov, 1993, etc.).

Al mismo tiempo, se conocen también cristales de topacio que se encuentran en las rocas volcánicas: ongonitas y riolitas. En la bibliografía mineralógica prácticamente no hay los datos suficientes sobre la naturaleza del color de los topacios de origen volcánico; además, hasta épocas recientes no se han propuesto los modelos basados en los centros de color en los topacios de este origen. Tal situación se explica por la ausencia de las investigaciones espectroscópicas completas las cuales, como regla, permiten obtener los datos concretos y correctos sobre la naturaleza del color en minerales de diferente origen.

Teniendo en cuenta estos hechos, nuestra investigación ha estado enfocada a la obtención de datos espectrométricos sobre los topacios de origen volcánico. En la actualidad las rocas volcánicas con topacio se encuentran sólo en dos países: Estados Unidos (Thomas Range, Utah; New Mexico, Colorado) y en México, en el Campo Volcánico de San Luis Potosí (CVSLP), donde son comunes los domos riolíticos del Terciario medio con este mineral. En la bibliografía existe sólo una investigación especial sobre el color de los topacios volcánicos de México (Dewonck et al., 1998). Desde nuestro punto de vista, algunos resultados de este trabajo no están todavía bien confirmados y no permiten obtener una información objetiva sobre la naturaleza del color. Así, por ejemplo, en el trabajo de Dewonck et al. (1998) la interpretación de los espectros de resonancia paramagnética electrónica no se corresponde con los resultados de la espectrometría óptica. De lo anterior es evidente, que en la actualidad estos topacios están poco estudiados desde el punto de vista cristalquímico y de sus centros

de color. Teniendo en cuenta estos hechos, el objetivo primordial de esta investigación es el estudio de las particularidades del color de los topacios mexicanos de origen volcánico.

Situación geológica.

Los domos riolíticos del CVSLP están localizados en la provincia morfotectónica de la Sierra Madre Oriental, dentro de la zona conocida como Mesa Central (Raisz, 1964). El área de estudio comprende una superficie de aproximadamente 80 km², la cual está ocupada por varios domos riolíticos. Dos de estas estructuras son los domos El Gato (DEG) y Cerro Silva (DCS), los cuales se localizan a 40 km al suroeste de la ciudad de San Luis Potosí, en las inmediaciones del poblado de Tepetate (Fig. 1). El DEG tiene una superficie de afloramiento de aproximadamente 28

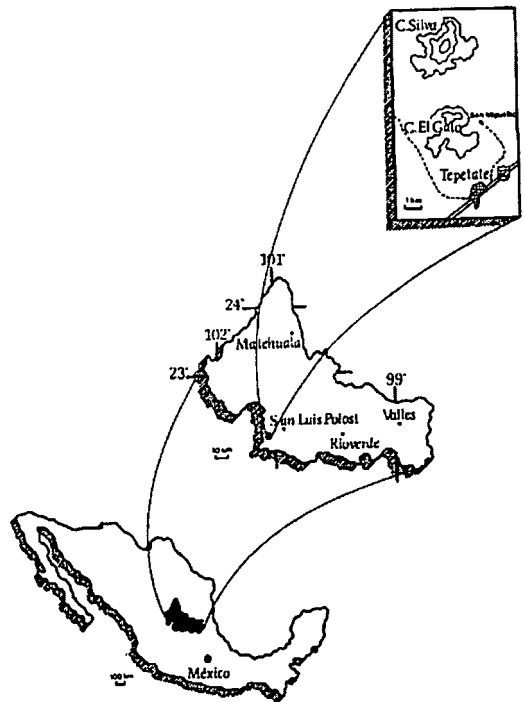


Figura 1. Mapa de localización del área de estudio.

km² y es de forma aproximadamente circular, con un radio promedio de 3 km. El DCS es de forma aproximadamente elíptica, con un diámetro menor próximo a 4 km, y un diámetro mayor de 6 km (Fig. 2). Cerca de estas estructuras grandes, hay otros dos domos volcánicos más pequeños: los cerros Reina y El Lobo. El cerro Reina tiene una forma más o menos circular, con un radio promedio de 1 km, y el cerro El Lobo muestra una forma elíptica, con diámetros de 2 y 0.5 km respectivamente.

Todos estos domos riolíticos (DCG, DCS,

etc.) pertenecen a las formaciones litoestratigráficas San Miguelito y Panalillo (Labarthe-Hernandez et al., 1982), las cuales tienen la edad del Oligoceno medio (K-Ar: 26.8-29.2 Ma). En el DEG la riolita San Miguelito es una roca con estructura porfírica, de color gris claro a pardo rojizo, con el contenido de fenocristales de entre 20 y 30%. La proporción relativa de fases intratelúricas es cuarzo + sanidina > plagioclasa sódica + biotita + minerales opacos. El tamaño de los fenocristales oscila entre 2 y 4 mm y son

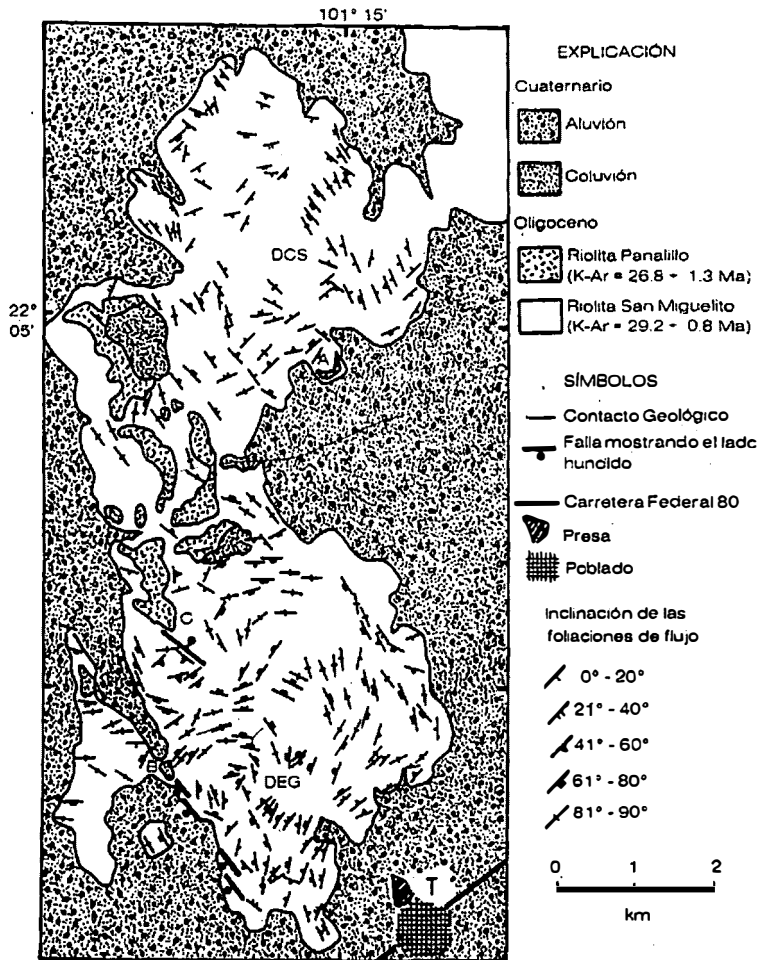


Figura 2. Mapa geológico de los domos riolíticos El Gato (DEG) y Cerro Silva (DCS).

euhedrales a subhedrales. En los centros de expulsión la matriz es principalmente vítrea o mesocristalina. En las márgenes del domo, las rocas están totalmente desvitrificadas.

La riolita contiene cavidades miarolíticas rellenas con minerales, producto de cristalización de "fase vapor". Los minerales identificados son: cuarzo, hematites y topacio; frecuentemente se encuentran estas cavidades alineadas a lo largo de fracturas y planos de la foliación primaria del derrame. El topacio se forma generalmente durante la desvitrificación, que puede suceder simultáneamente al enfriamiento de la lava. La presencia de este mineral en la lava desvitrificada señala, que al menos, 0.1-0.2% del flúor original del magma quedó atrapado dentro del vitrófido (Burt et al., 1982).

En el DEG se observó que la parte superior del derrame, sobre todo en las porciones septentrional y oriental del domo, contiene cristales abundantes de topacio, lo que indica una concentración considerable de volátiles ricos en flúor en esa área. El topacio se encuentra distribuido uniformemente en todo el DCS. La presencia de topacio en ambas estructuras, así como la cercanía entre ellas, sugieren que la lava de los dos domos pudiera provenir de una misma cámara magmática, y que estos pudieran haberse formado en un lapso relativamente corto, aunque no necesariamente con simultaneidad (Aguillon-Robles et al., 1994).

Las variedades coloreadas de los topacios (claro gris, amarillo, marrón, marrón-rojo, lila) se encuentran localizadas en las partes centrales de las cavidades de zonas fracturadas, mientras que las variedades incoloras se ubican siempre en las zonas periféricas de las mismas. Los tamaños de los cristales de topacios oscilan entre unos mm y 2-3 cm por el eje c. En muchos casos los topacios están alterados deutéricamente a un crecimiento de moscovita, cuarzo y feldespatos que sustituyen (pseudomorfizan) a algunos de los individuos cristalinos de este mineral. En cuanto a los topacios de colores azules, amarillos in-

tenso, anaranjados, etc., que son muy típicos en los yacimientos pegmatíticos mejor conocidos (Urales, Brasil), no se han observado en estos afloramientos.

Las riolitas de Tepetate se caracterizan por un contenido elevado de sílice ($\text{SiO}_2 > 76\%$), de Al_2O_3 (11.7-13%) y entre 7-8% de Na_2O y K_2O con la relación $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} > 1.5$. Al contrario, estas rocas volcánicas se caracterizan por el contenido bajo de CaO (menor 0.5%), MgO (<0.04%), Fe_2O_3 (<1.53%), TiO_2 (<0.10%) y P_2O_5 . Estos datos indican que se trata de una roca con alto contenido en sílice de tipo peraluminica (Victoria Morales et al., 1995). Al mismo tiempo, se puede indicar que estas rocas están enriquecidas en los elementos radioactivos: U (10-22 ppm) y Th (34-68 ppm) en comparación con otras rocas volcánicas de esta región.

Métodos experimentales.

a) Espectrometría de absorción UV-VIS-NIR.

Los espectros de absorción fueron obtenidos con ayuda de un espectrómetro UV-VIS-NIR Cary-5G, instalado en el Laboratorio de Física Cristalina del Instituto de Materiales de Nantes, Universidad de Nantes (Francia). Todos los espectros se obtuvieron para todas las variedades de color e incoloras de topacios en diferentes orientaciones de los cristales: α, β, γ (E II a,b,c).

b) Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

Esta técnica está basada sobre la absorción de las ondas de resonancia por las especies paramagnéticas, sometidas a la acción de un campo magnético externo B, creado por un electron-imán. En el caso cuando la condición de resonancia ($h = g\beta B$) es satisfactoria, en el espectro aparece una línea característica. En esta ecuación los parámetros son los siguientes: h - Radiofrecuencia enviada por el

klystron donde $h=6.62554 \cdot 10^{-27}$ erg.s; β - Magneton de Bohr, constante igual a $9.27314 \cdot 10^{-21}$ erg. G⁻¹; g - determina la posición de la línea de resonancia en el espectro RPE. El último parámetro representa un sólo valor asociado al defecto en la estructura estudiada. Este método permite detectar los centros de color y los iones paramagnéticos puntuales que pueden aparecer en la estructura de un cristal durante su larga historia de formación. La RPE fue aplicada a los topacios de dos categorías: incoloro y amarillo. Los espectros fueron obtenidos a partir de monocristales en diferente orientación (II a,b,c), utilizando un espectrómetro Brüker ER 200D-SRC, instalado en el laboratorio mencionado, a frecuencia constante (9,422 Ghz) y campo magnético variable (de 0 a 4000 Gauss) a temperatura del ambiente.

c) Composición química.

Con el objetivo de determinar los factores que controlan el color de los topacios fueron analizadas químicamente las generaciones incoloras y amarillas. Los elementos mayores (Si, Al, Fe, Mg, Mn, Ca, Na, K, Ti, P) fueron determinados por espectrometría de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-ES). Para la determinación de los elementos impurezas (43 elementos) fue utilizado el método por espectrometría de masa con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Los análisis fueron realizados en los laboratorios del BRGM (Francia) y de la UNAM (México).

Resultados y discusión.

a) Absorción óptica en la región UV-VIS-NIR.

Los espectros obtenidos muestran para las variedades amarillas la absorción en varias zonas del espectro (Fig. 3). Primeramente, se observa para todas orientaciones la absorción intensa en la región UV cercana alrededor de la región 312 - 377 nm (32000 y 26500 cm⁻¹). Según los datos bibliográficos (Balitzkiy et al., 1984), la absorción en esta zona está rela-

cionada con el centro hueco O[•]. Este centro provoca los colores ahumados en los topacios de diferente origen (Tabla 1).

Otra banda de absorción se encuentra en la región visible (máximo aparente hacia 422 nm o 23700 cm⁻¹) que es más intensa en α -polarización (II a). En otras polarizaciones β (II b) o γ (II c) esta banda es menos intensa y se caracteriza por la energía más alta (24200-24800 cm⁻¹). La misma banda es típica para los espectros de los topacios amarillos de alta temperatura de Alemania (yacimiento Shnekenshteine). La aparición de esta banda, de acuerdo con los datos bibliográficos, está relacionada con el centro F hueco (Platonov, 1976; Balitzkiy et al., 1984). Por fin, fue encontrada una banda en la región infrarroja cercana alrededor de 860 nm (10000 cm⁻¹) que es característica para la presencia mecánica de las inclusiones de la hematita (Rossman, 1994). Los topacios incoloros se caracterizan solo por la presencia de las bandas débiles en la región cerca de 350-370 nm, es decir contienen en su estructura la concentración baja de los centros huecos O[•].

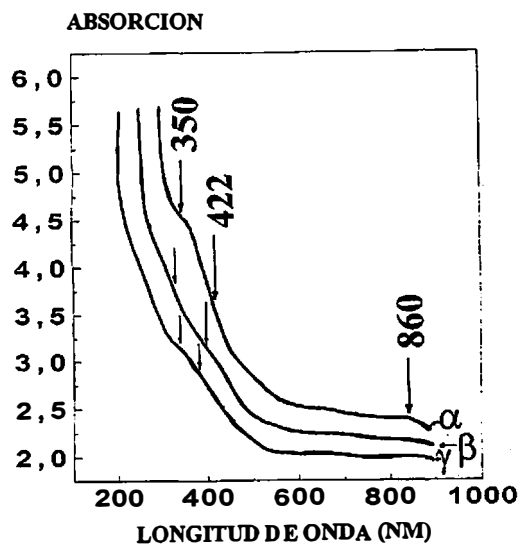


Figura 3. Espectros de absorción de los topacios amarillos en α , β y γ polarizaciones

Tabla 1. Bandas de absorción y centros de color de topacios de diferente color.

Energía de bandas cm^{-1}	Polarización	Dstrucción durante el calentamiento	Centros de color
32000 (312 nm) 26500 (377 nm)	$\alpha > \beta$ γ E II c	500°C	O^- o SiO_4^{3-} (ahumado)
24800 (403 nm) 24200 (413nm) 23700 (422 nm)	β γ α	400°C	F-centro (amarillo) F-topacio
22600 (442 nm)	$\alpha > \beta$ E II a	200-250°C	F-centro (rosa) OH-topacio
15300 (654 nm)	α	450-500°C	R-centro (azul)

Observación: F-centro es la vacancia de F o de OH con un electron. R-centro se caracteriza por la pare de vacancias con un o dos electrones. El centro F (amarillo) es más típico para el topacio con alto contenido de fluor. La interpretación de los centros de color fue realizada tomando en cuenta los datos experimentales y obtenidos en varios otros trabajos (Platonov, 1976; Petrov, 1993, etc.).

Por otro lado, según Dewonck et al., (1998), los topacios incoloros y amarillos de San Luis Potosí tienen los mismos espectros de absorción con sólo una banda entre 465 y 500 nm.

b) Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE).

Los espectros obtenidos en el intervalo de 300 a 4000 Gauss son bastante parecidos para dos variedades estudiadas de topacios (orientación II c). Debajo de 1300 Gauss no se observan las señales características. Entre 1350 y 2100 Gauss, para dos variedades de topacios las mismas líneas (1417, 1511, 1685 Gauss) aparecen sistemáticamente (Fig. 4 a,b). Ellas son más intensas en todo el espectro y están relacionados con las impurezas de Fe^{3+} , en sustitución de Al^{3+} (Thyer et al., 1967; Holuj et al., 1968; Barry et al., 1973). La intensidad de estas líneas en todos los casos es aproximadamente la misma para las muestras de diferente color. Por eso, podemos decir que los datos obtenidos coinciden con los resultados de Dickinson y Moore (1967), los cuales consideraban que Fe^{3+} no juega ningún papel en la coloración de los topacios. Ellos encontraron también en los topacios de diferente origen otros centros de impurezas (V^{4+} ,

Cr^{3+} , PO_4^{4-}) que no se observan en los espectros RPE de los topacios volcánicos estudiados. Se sabe, que las señales aparecidas en la zona entre 3000 y 3800 Gauss, son generalmente atribuidas a los centros de color huecos o electrónicos (Dickinson y Moore, 1967; Petrov, 1993). En esta zona, en los topacios fueron identificados 6 diferentes centros de color divididos en 3 centros electrónicos y 3 centros huecos. De acuerdo con las investigaciones antes citadas, sólo tres centros están relacionados con la intensidad del color amarillo y ahumado-rosa: dos electrónicos (g-factor <2.0) y 1 centro hueco (g-factor=2.09). Otros centros huecos no están participando en la formación de los centros de color.

Así, por ejemplo, el centro hueco en la forma el ion-oxígeno con una carga negativa (O^-) en el tetraedro Si-O se caracteriza por el g-factor 2.004 (3360 Gauss). Los topacios incoloros presentan para tres polarizaciones en esta zona la misma señal. Este centro es muy típico para varias especies de silicatos en los cuales él provoca la absorción intensa en la región alrededor de 300-350 nm (el color ahumado marrón).

Los topacios amarillos muestran, además, una señal alrededor de 3100 Gauss que co-

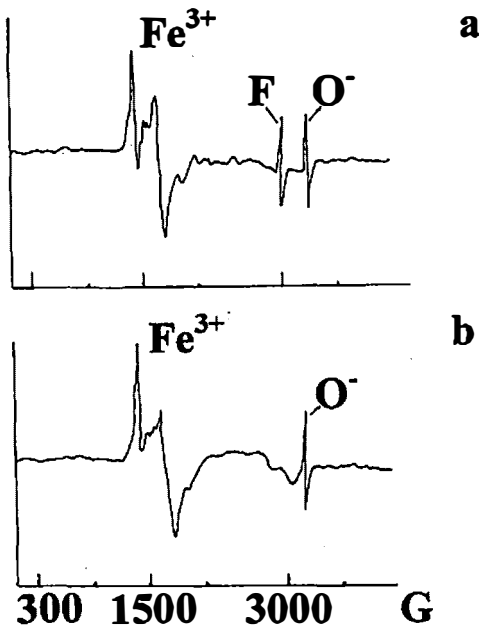


Figura 4. Espectros de Resonancia Paramagnética Electrónica de los topacios analizados.

responde al centro hueco F ($g=2.08$). Durante el calentamiento hasta 400°C este centro desaparece al mismo tiempo con la banda en los espectros de absorción cerca de 420 nm (Tabla 1). Finalmente, hay que indicar la presencia de una señal alrededor de 1728 G ($g=3.89$) que es característico para las inclusiones mecánicas de la hematita.

c) Análisis químicos.

Los topacios de diferente color son muy similares en su composición química tanto por los elementos mayores como por los elementos impurezas. Las formulas estructurales calculadas por los resultados del análisis químico en la base de 24 aniones (O,OH,F) son las siguientes (Tabla 2):

Al 0.99 (Si 0.985 Al 0.015 Fe0.001 P0.0015O4) (OH0.25 F 1.76)

- variedad amarilla;

Al 0.99 (Si 0.982 Al 0.013 Fe0.001 P0.0015O4) (OH 0.245 F 1.78)

- variedad incolora.

Se puede decir, que los topacios estudiados por su composición química son muy parecidos con los topacios de Thomas Range (USA) los cuales tienen las siguientes concentraciones de los elementos mayores: 32% SiO₂, 56 % Al₂O₃, cerca de 20 % F (Penfield, Minor, 1894). La concentración elevada de flúor (alrededor de 20%) es característica para los topacios riolíticos y pegmatíticos. Los datos obtenidos y bibliográficos (Dewonk et al., 1998) muestran que no existe la diferencia esencial por el contenido de los elementos mayores (Si, Al, Fe) entre los topacios amarillos e incoloros. Prácticamente lo mismo se puede decir al respecto de las concentraciones de la mayor parte de los elementos trazas: no se determinan las diferencias significativas entre dos generaciones de los topacios volcánicos. Sin embargo, algunos elementos impurezas son característicos tanto para los topacios incoloros (Sr, Cr, Ni, Zn) como para las variedades amarillas (As, Sb). Este hecho se explica por las variaciones en la composición de los fluidos hidrotermales que en las etapas iniciales de formación de las estructuras mineralizadas fueron enriquecidos por los elementos metálicos mientras tanto al final del proceso de la formación la composición de los mismos fluidos se cambia con la concentración más alta de los elementos volátiles. Al mismo tiempo, hay que indicar por lo general una concentración baja de los grupos OH y alto contenido de flúor en los topacios amarillos, que es una condición favorable para la formación de los centros huecos tipo F (Aines, Rossman, 1986).

Conclusión.

En suma, todos los datos experimentales muestran la naturaleza compleja de la coloración amarilla de los topacios volcánicos de México.

Los resultados de la RPE indican claramente que el color de los topacios volcánicos, en primer lugar, está relacionado con sus defectos estructurales. De acuerdo con ellos, en

Tabla 2. Análisis químicos de los topacios de dos generaciones (Tepetate, San Luis Potosí, México): amarilla (1) e incolora (2).

Análisis (óxidos en %)	1	2
SiO ₂	33.35	33.52
Al ₂ O ₃	57.62	57.85
Fe ₂ O ₃	0.05	0.04
P ₂ O ₅	0.05	0.06
PPI*	1.30	1.25
F	18.9	19.2
Total	111.27	111.92
O-F	7.94	8.06
Total	103.33	103.86
Número de iones en la base de 24 (O,OH,F)		
Si	3.94	3.95
Al	0.06	0.05
Al	7.97	7.98
Fe ³⁺	0.004	0.004
P	0.006	0.006
OH	1.025	0.98
F	7.065	7.15

Observación. *PPI – pérdida por ignición.

los topacios amarillos e incoloros los átomos Fe³⁺ sustituyen los de Al³⁺ en cantidades más o menos iguales lo que permite decir que las impurezas estructurales de hierro no participan en el color amarillo. Además, estas dos variedades de topacio volcánico también se caracterizan por la presencia de los mismos centros huecos O. Sin embargo, en el espectro RPE de los topacios amarillos se observan las señales específicas (F-centro y centro de impurezas: inclusiones mecánicas de hematita) que no existen en los espectros de las variedades incoloros. Por eso, en el resultado de las investigaciones realizadas se propone considerar la existencia de los siguientes centros de color en los topacios de origen volcánico: O, F y centro de impurezas mecánicas (variedades amarillas). Los datos espectrométricos confirman las diferencias entre los topacios amarillos e incoloros. Así, de acuerdo con la espectrometría UV-VIS-NIR, dos bandas de absorción están relacionadas con los centros huecos y una banda con la impureza mecánica de la hematita.

Los primeros dos centros se forman en la naturaleza cuando en las rocas se encuentran las concentraciones relativamente altas de los elementos radioactivos (por ejemplo, U, Th, K y sus aliados) que provocan la aparición de los rayos γ . Estos últimos en su lugar pueden provocar la formación de los defectos estructurales (huecos o electrónicos) los cuales luego se transforman en los centros de color en los cristales de topacios. De acuerdo con los análisis químicos (Victoria Morales et al., 1985), las riolitas de San Luis Potosí se caracterizan por la presencia constante y elevada de los elementos radioactivos. Este hecho confirma la suposición sobre la participación de los elementos radioactivos en la formación de los centros de color en los topacios volcánicos. Hay que subrayar que en las variedades incoloras de topacios se encuentra solo el centro hueco O que produce la aparición de las bandas en la región ultravioleta. La destrucción de los centros huecos durante el calentamiento determinado (Tabla 2) permite supo-

ner que las temperaturas de formación de las variedades incoloras son más de 500°C, mientras que para los topacios amarillos estas temperaturas son alrededor de 400°C.

Agradecimientos

Los autores quisieran agradecer a los revisores sus comentarios y correcciones y al Dr. Roberto Benites Sánchez su ayuda en la redacción del artículo.

Referencias

- Aguillon-Robles, A., Aranda-Gomez, J., Solorio-Munguia, J. (1994): Geología y tectónica de un conjunto de domos riolíticos del oligoceno medio en el sur del estado San Luis Potosí, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **11**, 1, 29-42.
- Aines, R.D. y Rossman, G.R. (1986): Relationships between radiation damage and trace water in zircon, quartz, and topaz. *American Mineralogist*, **71**, 1186-1193.
- Balitzkiy, V., Platonov, A., Taran, M. (1984): Naturaleza del color de los minerales gemológicos. Nedra, Moscú, 157 p.
- Barry, W.R. y Holuj, F. (1973): The ESR spectrum of Fe³⁺ in Topaz. III - ENDOR of ¹⁹F. *Canadian Journal of Physics*, **51**, 95-101.
- Burt, D.M., Sheridan, M.F., Bikun, J.V., Christiansen, E.H. (1982): Topaz rhyolites - distribution, origin, and significance for exploration. *Economic Geology*, **77**, 1818-1836.
- Dewonk, S., Leroy, J.L., Dusausoy, Y. (1998): Colour in topazes from rhyolite domes of the San Luis Potosi volcanic field, Mexico. *Journal of Gemmology*, **26**, 1, 29-39.
- Dickinson, A.C. y Moore, W.J. (1967): Paramagnetic Resonance of Metal Ions and Defect centers In Topaz. *Journal of Physical Chemistry*, **71**, 231-240.
- Fritsch, E. y Rossman, G. R. (1987): An update on color in gems. Part 2. Color involving multiple atoms and color centers. *Gems & Gemmology*, **24**, 1, 3-15.
- Holuj, F. y Quick, S.M. (1968): The ESR spectrum of Fe³⁺ in Topaz II superhyperfine structure. *Canadian Journal of Physics*, **46**, 1087-1099.
- Hoover, D.V. (1992): Topaz. Butterworth - Heinemann, Oxford, 207 p.
- Labartthe-Hernandez, G., Tristan-Gonzalez M., Aranda-Gomez, J.J. (1982): Revisión estratigráfica del Cenozoico de la parte central del Estado de San Luis Potosí. Folleto técnico, 85, Univ. Auton. San Luis Potosí, 208 p.
- Penfield, S.L. y Minor, J.C. (1894): On the chemical composition and related physical properties of topaz. *American Journal of Sciences*, **3** (137), 389-396.
- Petrov, I. (1993): Application of EPR Spectroscopy in Mineralogy, Petrology and geology. Habilitationsschrift, Philipps -Universität Marburg.
- Platonov, A. (1976): Naturaleza del color de minerales. Kiev, 267 p.
- Raisz, E. (1964): Landforms of Mexico. Cambridge, Massachusetts, edición privada, mapa con texto, esc. 1:3000000.
- Ribbe, P.H. (1980): Topaz. Reviews in Mineralogy, 5, Orthosilicates, Mineralogical Society of America.
- Rossman, G.R. (1994): Colour varieties of silica. Reviews in Mineralogy, 29, Mineralogical Society of America.
- Thyer, J.R., Quick, S.M., Holuj, F. (1967): The ESR spectrum of Fe³⁺ in Topaz. *Canadian Journal of Physics*, **45**, 3597-3610.
- Victoria Morales A., Canseco Arana A., Girón García P. (1995): El topacio del Tepetate, San Luis Potosí, México. *II Coloquio de Mineralogía de la Sociedad Mexicana*, Libro de resúmenes, 7-8.

Recibido: Febrero 2001

Aceptado: Junio 2001

Estado estructural, composición y significado geológico de los feldespatos alcalinos asociados a pegmatitas de La Fregeneda (Salamanca)

Encarnación RODA, Alfonso PESQUERA

Dept. de Mineralogía y Petrología, Univ. del País Vasco/EHU, Apdo. 644, 48080, Bilbao

Abstract: Feldspars associated with pegmatites of the Fregeneda area have been characterized structurally and chemically. Results indicate a wide variation in the structural state, ranging from orthoclase to low microcline, with degrees of intermediate order. A relation between the pegmatite degree of evolution and the degree of order of the feldspars has not been detected, since K-feldspar with different structural states coexist in all the pegmatite types. However, significant textural differences have been noticed in relation with the pegmatite type. Thus, in the less evolved dykes, pristine feldspar crystals displaying film to vein perthites, are common. In the most evolved pegmatites, they exhibit comb "clouded" feldspar crystals with vein and patch perthites, sometimes grading into chess-board albite. These features could be the result of a more intensive activity of the deuteric processes, probably due to the increase in the H₂O contents as well as in the volatile components of melt during fractionation. This agrees with the trace element distribution in the feldspars, with the lowest values of Ba and K/Rb ratio for the more evolved pegmatites, whereas its contents in Rb, Cs and Li are the highest.

Key-words: K-feldspars, pegmatite, structural state, X-ray diffraction, powder method, trace elements, fractional crystallization, La Fregeneda, Salamanca

Resumen: Los feldespatos han sido caracterizados estructural y químicamente. Los resultados indican una importante variación en su estado estructural, desde ortosa hasta microclina baja, con grados de orden intermedios. No se observa relación entre el tipo de pegmatita y el grado de orden, ya que en todos los tipos de pegmatitas coexiste feldespato potásico con diferentes estados estructurales. Sí se han puesto de manifiesto importantes diferencias texturales entre los feldespatos asociados a los distintos tipos de pegmatitas. En las menos evolucionadas es típica la presencia de feldespatos "limpios", con perthitas de tipo film y transición film-vena. En contraste, en las pegmatitas más evolucionadas es frecuente la presencia de cristales de feldespato "en peine", con aspecto turbio, con perthitas en vena y en mancha, hasta albita "chess-board". Esto podría deberse a una mayor actividad de procesos deutéricos en las pegmatitas más evolucionadas, probablemente por la acumulación de fluidos en las últimas etapas de cristalización fraccionada en las que estas se habrían formado. Esto viene corroborado por los contenidos de elementos traza de estos feldespatos, con los valores mayores en Li, Rb y Cs para las pegmatitas más diferenciadas, que a su vez presentan los menores contenidos en Ba y la menor relación K/Rb.

Palabras clave: feldespato potásico, pegmatita, estado estructural, difracción de RX, método de polvo, elementos traza, diferenciación, La Fregeneda, Salamanca

Introducción

En el área de La Fregeneda (oeste de

Salamanca), se han reconocido diferentes tipos de pegmatitas graníticas de acuerdo a su mineralogía, morfología, estructura interna y

otras características (Fig. 1, Tabla 1). El tipo más común corresponde a pegmatitas simples, homogéneas, pero es también notoria la presencia de cuerpos pegmatíticos zonados enriquecidos en Li. Además, también se encuentran venas pegmatíticas ricas en cuarzo, moscovita, feldespato y casiterita.

Como cabe esperar, el feldespato potásico es uno de los principales componentes de todas estas pegmatitas. En este tipo de rocas, este mineral muestra una variación en el grado de orden Al-Si amplia. Esto indicaría cierto desequilibrio ligado a las condiciones de enfriamiento, actividad de la fase fluida y deformación local. De esto se deduce que el estudio del estado estructural de los feldespatos puede ofrecer una información importante sobre las condiciones de cristalización primaria y procesos de metasomatismo y alteración deutérica ulteriores. A esto hay que sumar el interés de los datos químicos del feldespato potásico, que aportan luz sobre cuestiones petrogénicas. Por todo ello no es

de extrañar que existan numerosos trabajos publicados en los que se aborda el estudio del estado estructural y composición de los feldespatos (Smith, 1974; Shmakin, 1979; Eggleton & Buseck, 1980; Smith, 1983; Ribbe, 1983; Kroll & Ribbe, 1983, 1987; Smith y Brown, 1988; Brown y Parsons, 1994; Černý, 1994; Icenhower y London, 1996; Witt-Eickeschen *et al.*, 1996; Kontak y Martin, 1997, etc.).

En el presente trabajo se aborda el estudio de las características estructurales y texturales de los feldespatos asociados a los distintos tipos de pegmatitas de La Fregeneda (Salamanca). De esta manera se trata de complementar los trabajos realizados sobre la mineralogía y petrogénesis de dichas pegmatitas, y más concretamente el trabajo en el que se aborda el estudio de los feldespatos a ellas asociados, atendiendo únicamente a su composición química (Roda *et al.*, 1993, 1999). Así, se pretende determinar si las características químico-estructurales y

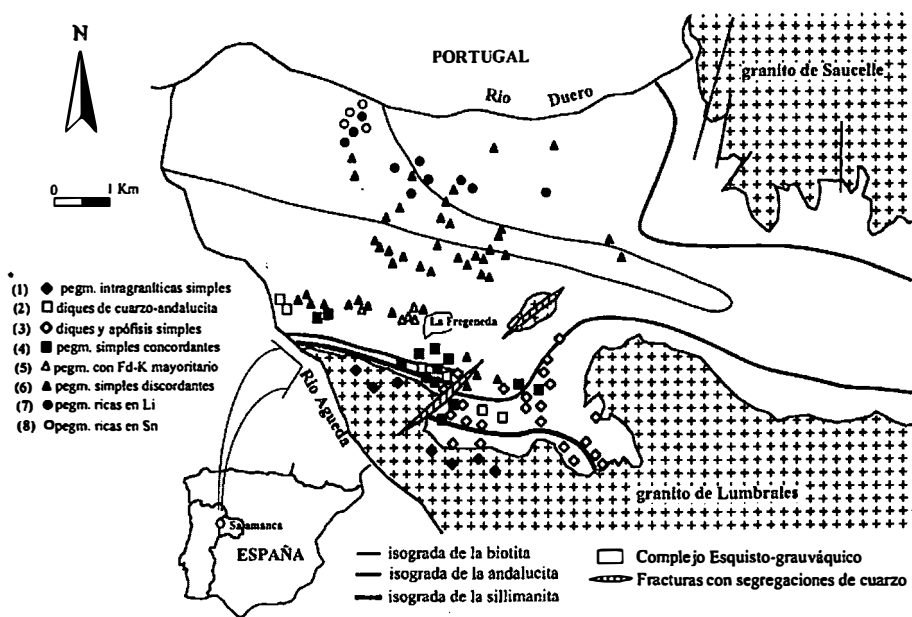


Fig. 1: Distribución de los distintos tipos de pegmatitas reconocidos en el área de La Fregeneda. (*número del tipo de pegmatita según Tabla 1).

Tabla 1: Principales características de los grupos de pegmatitas reconocidos en el área de La Fregeneda (En "Mineralogía", se han utilizado las siguientes abreviaturas: qz=cuarzo; FdK=Feldespatos-K; msc=moscovita; ab=albita; tu=turmalina; and=andalucita; clo=clorita; bi=biotita; gt=granate; py=pirita; fo=fosfatos; amb=amblygonita; spd=spodumena; casit=casiterita; apt=apatito and be=berilo). (Rx=roca encajante)

TIPO	MINERALOGIA		NATURALEZA DEL ENCAJANTE		MORFOLOGIA Y ESTRUCTURA	ZONA DE AFLORAM.	OTRAS CARACTERISTICAS ENRIQUECIM.
	minerales principales	Otros minerales importantes	Turmaliniz.	Grado de metamorfismo de la Rx			
T1	qz Fd-K	msc ab tu	-	(intragraníticas)	diques potencia < 50cm	dentro del granito de Lumbrales	pegmatitas intragraníticas simples escasas K, Al, Si, (B, P)
T2	qz and	msc tu Fd-K clo	-	zona de andalucita	concordantes con la Rx diques potencia < 50cm	muy cerca del granito de Lumbrales	sus principales minerales son cuarzo y andalucita, estructuras boudinadas, muy escasas Al, Si, (B, K)
T3	qz Fd-K msc	ab tu bi	-	zonas de andalucita y sillimanita	masas irregulares y bulbosas formas elipsoidales, lenticulares, etc	S-E del área cerca del granito de Lumbrales	facies aplíticas y pegmatíticas, texturas gráficas abundantes K, Al, Si, (B)
T4	qz Fd-K msc ab	tu bi and clo gt	√	zonas de andalucita y sillimanita	concordantes con la Rx diques en ocasiones con zonación interna potencia 1 m	cerca del granito de Lumbrales	posible zonación interna, texturas gráficas abundantes B, Al, Na
T5	Fd-K	qz/ msc py	-	zona de biotita	discordante con la Rx diques potencia > 1m	1 km al N del granito de Lumbrales	su principal componente es el feldespato potásico rosa, no muy abundantes K
T6	qz Fd-K ab msc	±fo Fe-Mn ±amb ±tu	√	zonas de biotita y clorita	discordante con la Rx diques potencia < 10cm-2m	1-4km al N del granito de Lumbrales	posible zonación interna cerca del granito de Lumbrales muy abundantes K, Na, Al, Si, (P, Li)
T7	qz ab Li-mica msc Fd-K	amb spd casit apt	√	zonas de biotita y clorita	discordante con la Rx diques en ocasiones con zonación interna potencia < 1m-10m	4-6 km al N del granito de Lumbrales	los minerales litiníferos son muy abundantes, la zonación interna es común no muy abundantes Li, Sn, P (Rb, Cs)
T8	qz casit ab	msc Fd-K	-	zona de clorita	discordante con la Rx diques, potencia < 50cm en ocasiones con zonación interna	N del área estudiada	aparecen plegadas, con una reducción en la vertical, la casiterita es muy común Sn, K, (P)

texturales que presenta el feldespato potásico asociado a estas rocas, muestran relación con el tipo de pegmatita y su grado de evolución.

Localización geológica

El campo filoniano de La Fregeneda se encuentra situado en el Macizo Hespérico, dentro de la zona Centro-Ibérica, y más concretamente en el sector denominado penillanura salmantino-zamorana (López Plaza, 1982), aflorando en el extremo occidental de una estrecha banda metamórfica de dirección E-W, limitada al sur por el granito de Lumbrales, y al NE por el granito de Saucelle (Fig. 1). Ambas unidades son granitos peraluminicos, de dos micas, pertenecientes a un grupo de macizos sintectónicos, que fueron deformados durante la Fase III de la deformación hercínica (López Plaza y Carnicero, 1988; López Plaza y Martínez Catalán, 1988). Tanto estos cuerpos plutónicos como los diques que constituyen el campo pegmatítico encajan en materiales metamórficos infraordovícicos, pertenecientes al Complejo Esquistoso-Grauváquico (CEG), que consiste en esta área en una alternancia de cuarcitas, grauvacas, esquistos y pelitas.

Los diferentes tipos de pegmatitas han sido determinados por su mineralogía, morfología y estructura interna (Fig. 1, Tabla 1). Los cuerpos pegmatíticos presentan un grado de evolución creciente a medida que aumenta su distancia al granito de Lumbrales (Fig. 1; Tabla 1): en las zonas de borde y en el exocontacto de dicho cuerpo plutónico se localizan las pegmatitas intragraníticas estériles (T1), los diques compuestos principalmente por cuarzo y andalucita (T2), los diques y apófisis con facies aplíticas y pegmatíticas (T3), y las pegmatitas simples concordantes (T4). En una zona intermedia entre estos diques estériles y los diques más evolucionados, encontramos las pegmatitas con feldespato potásico mayoritario (T5) y las pegmatitas simples discordantes que constan

principalmente de cuarzo, feldespato potásico, albita y moscovita (T6). Finalmente, en la zona más alejada al granito aparecen las pegmatitas discordantes ricas en Li (T7) y las venas pegmatíticas de cuarzo, albita y casiterita (T8). Para más información acerca de estos cuerpos pegmatíticos, su mineralogía y petrogénesis puede consultarse en Roda (1993); y Roda *et al.* (1999).

Métodos de trabajo

Las muestras de feldespato estudiadas fueron tomadas de las pegmatitas más representativas de los diferentes tipos establecidos en la zona. Los cristales fueron molidos hasta un tamaño entre 1-2 mm, teñidos con cobaltinitrito sódico, separados a mano bajo la lupa binocular y finalmente molidos en el mortero de ágata. El estado estructural del feldespato potásico fue determinado por medio de técnicas de difracción de rayos X (método de polvo), usando radiación CuK α ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 20 mA) y monocromador de grafito. Como patrones internos fueron utilizados Si metal y KBrO $_3$. Las muestras se han procesado entre 10° y 70° (2 θ), con una velocidad de 2° de 2 θ /cm por minuto para cada ejemplo, en un difractómetro Philips PW 1729, controlado por computador IBM modelo 8513. Para el cálculo de los parámetros de celda (directos, inversos y volumen) fue utilizado el programa L-SUCRE (Appleman y Evans, 1973), indexándose las reflexiones según los datos de Borg y Smith (1969). La triclinicidad ha sido calculada atendiendo a la separación entre los pares de reflexiones 131-1-31 y 130—130, usando la ecuación de Goldschmidt y Laves (1954). Los feldespatos que resultaron ser triclinicos, sufrieron un proceso de homogeneización, sometidos a temperaturas de 1050° C durante 48 horas. De este modo, fue calculada la composición de todos ellos, según los métodos de Kroll y Ribbe (1983), y Hovis (1986). Finalmente, la

distribución Al-Si en posiciones T ha sido calculada mediante las ecuaciones de Kroll y Ribbe (1987).

Los espectros de absorción de infrarojos se realizaron entre 14,9 y 19,3 mm sobre muestras de 0,5 mg de feldespato potásico mezclado y pelletizado con KBr. Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro Nicolet-520 FTIR.

Para determinar el contenido en elementos traza, el feldespato fue analizado por ICP para Ba y Li, mientras que Rb y Cs se analizaron por activación neutrónica (NA). Finalmente, el contenido en K fue determinado por FRX e ICP.

Petrografía

En las pegmatitas del área de La Fregeneda, el feldespato potásico muestra diferencias texturales dependiendo del tipo de pegmatita al que vaya asociado. Es muy común el feldespato perítico de grano grueso, principalmente en las pegmatitas menos evolucionadas, y más concretamente en las apófisis con facies aplítico-pegmatíticas (T3) y en las pegmatitas simples concordantes (T4). Este intercrecimiento varía entre venas y transición de venas a manchas períticas ("patch"), manteniéndose en muchos casos una estrecha relación entre ambos. En los diques y apófisis T3 y en las pegmatitas litiníferas (T7) se han observado también otros tipos de intercrecimientos como "films" períticos y ampollas o "blebs", respectivamente. Las peritas "film" muestran dimensiones inferiores a 200mm de largo por 10mm de ancho, disponiéndose con un ángulo aproximado de 106° respecto a la traza de (001). Las venas y manchas períticas son irregulares, exhibiendo en ocasiones el maclado de la Albita, Albita-Ala o Periclina, y con un contenido en anortita <3%. Entre films, venas y manchas se observa una gradación textural que denota la actividad de procesos difusivos. En última

instancia, en las pegmatitas más evolucionadas, las manchas pueden evolucionar localmente a albita "chess-board", como consecuencia de una mayor albitización. Algunas manchas períticas de las pegmatitas litiníferas T7 son similares a los intercrecimientos "patchy" de albita y feldespato potásico descritos por Peterson y Lofgren (1986) y London *et al.* (1989), generados en condiciones cuasi-eutéticas. En estas pegmatitas, además, es destacable que el feldespato potásico presenta un color en muestra de mano que varía entre gris claro a negro, surcado de venillas de color blanco de hasta 1,5 mm de anchura. Bajo el microscopio, estos cristales muestran un aspecto turbio ("clouded"), correspondiéndose las venillas claras con peritas en mancha o con zonas de albita "chess-board".

En las pegmatitas más evolucionadas (T6 y T7), se observan frecuentemente texturas en peine donde los cristales de feldespato, de tamaño de grano fino a muy grueso, crecen subperpendicularmente a los contactos con la roca encajante y, además, adquieren formas cónicas con la parte más ancha hacia el centro de los cuerpos pegmatíticos. Esto denota un frente de crecimiento con un gradiente térmico disminuyendo en la misma dirección. Según Uebel (1977), las formas cónicas de los cristales sólo aparecen cuando: (1) la dirección de crecimiento rápido es subperpendicular a la superficie de contacto; (2) los cristales crecen más rápidamente que la matriz; y (3) la razón de crecimiento aumenta por la acción centrípeta de los fluidos. Esta textura en peine también ha sido explicada por fenómenos de nucleación heterogénea a partir de las paredes del dique (Lofgren and Donaldson, 1975), lo que significa que el subenfriamiento necesario para la cristalización del feldespato sería menor que el requerido en una nucleación interna, favoreciéndose así un crecimiento más rápido de esta fase, lo que daría lugar a las formas cónicas en la disposición que presentan.

Por otra parte, en las pegmatitas menos evolucionadas (T2, T3 y T4) es frecuente la

presencia de intercrecimientos gráficos de cuarzo y feldespato. Este tipo de textura tiene numerosas interpretaciones: para algunos autores sugiere un cambio abrupto en las condiciones de cristalización (Smith, 1974; Hibbard, 1980; Martin, 1982), con crecimiento simultáneo de cuarzo y feldespato potásico a partir de un líquido de composición eutéctica o cotética o bien próxima a estas condiciones (London *et al.*, 1989). Para Lentz y Fowler (1992), estos intercrecimientos de cuarzo y feldespato están controlados por la difusión Al-Si; y de acuerdo con Stel (1992), la textura gráfica sería de naturaleza propiamente magmática, considerando el hecho de que los límites intergranulares son irregulares en la parte interna, e idiomorfos en la parte externa.

Estado estructural y composición

El estado estructural de los feldespatos es una medida de la media de la distribución Al-Si en posiciones tetraédricas, y viene determinada generalmente por los parámetros de la celda unidad (Tabla 2), que indican los valo-

res ($t_{10}+t_{1m}$) y ($t_{10}-t_{1m}$) para feldespatos triclinicos, y los valores $2t_1$ para los monoclinicos (Tabla 3). Los parámetros de celda han sido representados en los diagramas b^*-c^* (Smith, 1974); $b-c$ (Wright y Stewart, 1968; Kroll y Ribbe, 1983); y $\alpha^*-\gamma^*$ (Kroll y Ribbe, 1983), (Figs. 2a, 2b y 3). Los resultados indican variaciones en el estado estructural, desde ortosa hasta microclina baja, pasando por grados de orden intermedios. Sin embargo, no ha sido detectada relación alguna entre el tipo de pegmatita y el grado de orden, ya que se encuentran feldespatos con diferente estado estructural en diques de todos los tipos de pegmatitas. Los máximos observados en los espectros de absorción de infrarojos, (Tabla 4, Fig. 4), son compatibles con los datos de difracción de rayos X, reflejando variaciones en el estado estructural.

Por otra parte, la representación del parámetro a frente a $b \times c$ (Fig. 5) revela una cierta deformación en las microclinas intermedias así como en algunas microclinas máximas. Los feldespatos alcalinos "normales" caen sobre la curva correspondiente al índice

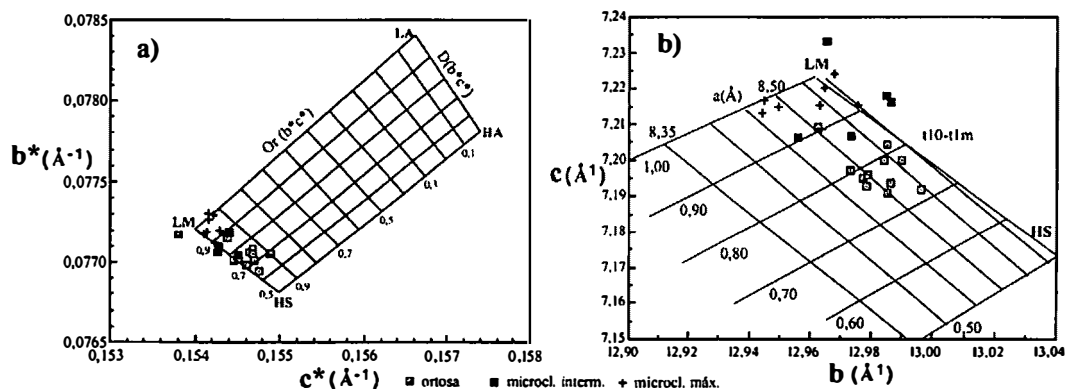


Fig. 2: a) Diagrama b^*-c^* (expresados en \AA^{-1}) para los feldespatos estudiados. Los puntos HS (sanidina alta), LM (microclina baja), LA (albita baja) y HA (albita alta) están tomados de Smith (1974).; y b) diagrama $b-c$ (expresados en \AA) para los feldespatos estudiados. Los puntos de referencia LM (low microcline) y HS (high sanidine) así como los valores de las líneas $t_{10}-t_{1m}$ según Kroll & Ribbe (1983). Los valores del parámetro a según Wright & Stewart (1968).

Tabla 2: Parámetros de celda (refinados utilizando de 15 a 18 líneas) de los feldespatos potásicos asociados a los diferentes tipos de pegmatitas, (a, b y c en Å; α^* , β^* y γ^* en $^\circ$; el volumen en Å^3 y los ángulos en grados) (* número del tipo de pegmatita como en la Fig. 1) Entre paréntesis se da la desviación estándar referida al último decimal.

Tipo de pegm.*	a	b	c	α	β	γ	a*	b*	c*	α^*	β^*	γ^*	V
T1-1	8,582(2)	12,99(3)	7,200(1)	90,00(3)	116,06(6)	90,00	0,12971(7)	0,07698(7)	0,15461(6)	90,00	63,94(2)	90,00	721,0(2)
T1-2	8,584(2)	12,963(3)	7,215(1)	90,19(5)	116,07(2)	87,92(0)	0,12976(4)	0,07719(1)	0,15429(1)	90,19(2)	63,94(6)	91,96(3)	720,7(2)
T1-3	8,584(3)	12,973(5)	7,197(2)	90,00(4)	116,08(8)	90,00	0,12970(3)	0,07708(7)	0,15468(1)	90,00	63,92(7)	90,00	719,9(3)
T1-4	8,580(2)	12,986(3)	7,194(1)	90,00	116,03(4)	90,00	0,12971(3)	0,07700(1)	0,1547(8)	90,00	63,97(3)	90,00	720,2(2)
T3-1	8,568(2)	12,984(4)	7,200(2)	90,00	115,99(2)	90,00	0,12983(2)	0,07702(3)	0,15451(9)	90,00	64,01(8)	90,00	720,1(3)
T3-2	8,553(4)	12,964(6)	7,209(2)	90,61(8)	116,01(3)	87,96(6)	0,13017(2)	0,07719(8)	0,15436(6)	90,32(2)	64,00(1)	91,97(6)	717,9(4)
T3-3	8,547(3)	12,986(3)	7,217(1)	90,50(3)	116,26(4)	88,43(1)	0,13051(8)	0,07703(3)	0,15451(6)	90,22(9)	63,75(2)	91,50(3)	718,1(3)
T4-1	8,571(2)	12,963(5)	7,209(2)	90,00	116,04(1)	90,00	0,12985(2)	0,07714(1)	0,15438(3)	90,00	63,96(7)	90,00	719,7(3)
T4-2	8,57(1)	12,97(1)	7,21(6)	90,66(6)	116,03(1)	87,97(8)	0,12982(3)	0,07712(2)	0,15423(1)	90,26(8)	63,98(6)	91,94(4)	721(1)
T5-1	8,590(5)	12,956(7)	7,206(3)	89,92(8)	116,01(9)	89,89(8)	0,12954(2)	0,07718(1)	0,1544(8)	90,15(2)	63,99(5)	90,16(1)	720,8(5)
T6-1	8,580(3)	12,945(3)	7,213(1)	90,51(6)	115,97(3)	88,07(4)	0,12972(1)	0,07730(2)	0,15422(5)	90,37(4)	64,03(3)	91,90(5)	719,7(2)
T6-2	8,594(2)	12,979(3)	7,196(1)	90,00	116,05(3)	90,00	0,12952(4)	0,07705(2)	0,15468(4)	90,00	63,95(4)	90,00	721,1(2)
T6-3	8,580(2)	12,996(3)	7,192(1)	90,00	116,04(7)	90,00	0,12972(6)	0,07695(3)	0,15475(4)	90,00	63,96(5)	90,00	720,5(2)
T6-4	8,589(1)	12,977(2)	7,195(1)	90,00	116,01(3)	90,00	0,12955(9)	0,07706(7)	0,15465(7)	90,00	63,99(2)	90,00	720,7(1)
T6-5	8,578(5)	12,965(7)	7,220(3)	90,64(1)	116,03(8)	87,84(9)	0,12981(3)	0,07719(3)	0,15413(6)	90,34(1)	63,98(7)	92,09(2)	721,0(5)
T6-6	8,578(5)	12,95(7)	7,215(3)	90,48(1)	115,96(5)	88,14(5)	0,12972(1)	0,07726(3)	0,15415(5)	90,37(8)	64,04(3)	91,84(1)	720,2(5)
T6-7	8,580(2)	12,985(3)	7,191(1)	90,00	115,98(5)	90,00	0,12966(1)	0,07701(8)	0,1547(2)	90,00	64,02(9)	90,00	720,2(2)
T6-8	8,599(5)	12,965(6)	7,233(3)	90,37(1)	115,98(2)	87,57(7)	0,12945(6)	0,07718(8)	0,1538(3)	90,17(5)	64,02(1)	91,57(6)	724,4(5)
T7-1	8,597(4)	12,968(4)	7,224(2)	90,60(7)	116,07(3)	87,80(2)	0,12958(7)	0,07717(8)	0,1541(1)	90,41(4)	63,94(8)	92,16(3)	722,9(3)
T7-2	8,591(2)	12,985(5)	7,204(2)	90,00	116,02(4)	90,00	0,12953(2)	0,07701(2)	0,15446(3)	90,00	63,98(1)	90,00	722,2(3)
T7-3	8,572(8)	12,978(7)	7,193(3)	90,00	116,15(8)	90,00	0,12996(8)	0,07705(7)	0,15489(8)	90,00	63,85(3)	90,00	718,3(6)
T7-4	8,559(4)	12,985(5)	7,218(2)	90,73(9)	116,08(4)	88,11(4)	0,13014(8)	0,07705(2)	0,15426(9)	90,11(6)	63,92(2)	91,74(2)	720,1(4)
T7-5	8,563(4)	12,973(3)	7,207(2)	89,51(9)	115,92(1)	91,10(2)	0,12985(8)	0,07710(5)	0,15427(2)	90,01(9)	64,09(4)	89,02(4)	720,0(3)
T8-1	8,561(4)	12,945(5)	7,216(2)	90,59(7)	115,98(2)	87,92(7)	0,13003(4)	0,07730(1)	0,15416(3)	90,36(5)	64,02(6)	92,02(9)	718,4(4)

Feldespatos asociados a pegmatitas de La Fregeñeda

Tabla 3: Valores de 2θ para las reflexiones (204) y (060), (radiación $\text{CuK}\alpha$), parámetros estructurales y contenidos en ortosa de los feldespatos estudiados (Triclinicidad calculada según el método de Goldsmith & Laves (1954); KR:Kroll & Ribbe (1983), estimado a partir del volumen de la celdilla para la serie LA-LM; H: Hovis, 1986, estimado a partir del volumen de celda) (*número del tipo de pegmatita como en la Fig. 1).

Tipo de pegmatita*		($\bar{2}04$)	(060)	%Or(KR)	%Or(H)	t1o	t1m	2t2	t1o+t1m	t1o-t1m	Δ
T1-1	50,685	41,682	95,401	91,194	-	-	0,23	0,77	-	0	
T1-2	50,571	41,801	94,837	94,911	0,91	0,02	0,07	0,93	0,90	0,77	
T1-3	50,700	41,737	92,339	88,419	-	-	0,19	0,81	-	0	
T1-4	50,730	41,694	93,164	89,171	-	-	0,23	0,77	-	0	
T3-1	50,680	41,701	92,888	88,920	-	-	0,19	0,81	-	0	
T3-2	50,617	41,803	87,021	87,163	0,89	0,02	0,09	0,91	0,87	0,81	
T3-3	50,560	41,710	87,539	87,699	0,73	0,07	0,20	0,80	0,67	0,62	
T4-1	50,611	41,774	91,793	87,920	-	-	0,10	0,90	-	0	
T4-2	50,569	41,757	95,685	95,773	0,89	0,01	0,10	0,90	0,87	0,82	
T5-1	50,634	41,796	93,334	92,741	0,48	0,44	0,07	0,93	0,04	0,12	
T6-1	50,585	41,860	91,793	92,083	0,92	0,09	-0,01	1,01	0,83	0,82	
T6-2	50,716	41,719	95,685	91,449	-	-	0,21	0,79	-	0	
T6-3	50,743	41,661	93,997	89,927	-	-	0,28	0,72	-	0	
T6-4	50,722	41,724	94,556	90,432	-	-	0,20	0,80	-	0	
T6-5	50,533	41,798	95,401	95,773	0,94	0,02	0,04	0,96	0,93	0,87	
T6-6	50,569	41,841	93,164	93,488	0,90	0,10	-0,01	1,01	0,80	0,80	
T6-7	50,749	41,698	93,164	89,171	-	-	0,23	0,77	-	0	
T6-8	50,434	41,792	105,526	105,995	0,52	0,52	-0,04	1,04	0,00	0,74	
T7-1	50,502	41,789	100,933	101,382	0,95	0,01	0,04	0,96	0,94	0,93	
T7-2	50,651	41,698	98,859	94,280	-	-	0,19	0,81	-	0	
T7-3	50,741	41,720	88,059	84,471	-	-	0,25	0,75	-	0	
T7-4	50,554	41,722	92,888	93,206	0,83	0,03	0,14	0,86	0,81	0,66	
T7-5	50,629	41,747	92,613	90,835	0,21	0,69	0,10	0,90	-0,47	0,47	
T8-1	50,559	41,862	88,321	88,508	0,96	0,07	-0,02	1,02	0,89	0,86	

de deformación cero del diagrama, mientras que las muestras deformadas quedan fuera de dicha curva. La distancia entre los puntos y la banda son una medida de la deformación (Bernotat, 1982; Kroll y Ribbe, 1987). Los feldspatos más deformados se corresponden con microclinas intermedias, lo que denotaría que la energía liberada durante el proceso de inversión ha sido insuficiente para superar la energía de deformación elástica acumulada. Con un menor grado de deformación aparecen algunas microclinas máximas. En este caso, el origen de la deformación podría explicarse teniendo en cuenta que las microclinas deformadas pueden corresponder a las microclinas "irregulares" descritas por Bambauer *et al.* (1989). Estas consisten en microclinas máximas con dominios submicroscópicos de simetría

monoclínica (ortosa "tweed") y cuyo ángulo γ^* está comprendido entre 90 y 92°, al igual que ocurre con las microclinas que se proyectan fuera de la banda de feldspatos no deformados. Estas microclinas "irregulares" sólo se han encontrado asociadas a las pegmatitas más evolucionadas T7 y en menor medida a las simples discordantes T6 más evolucionadas.

El contenido en ortosa ha sido determinado utilizando los métodos de Kroll y Ribbe (1983) y de Hovis (1986) (Tabla 3). Estos, basados en el volumen de celda, parecen ser más fiables, ya que: (1) la utilización del volumen promedia todos los errores (Kroll *et al.*, 1986; Hovis, 1986); (2) el volumen es independiente del grado de orden Al-Si (Crosby, 1971; Kroll *et al.*, 1986; Hovis, 1986)

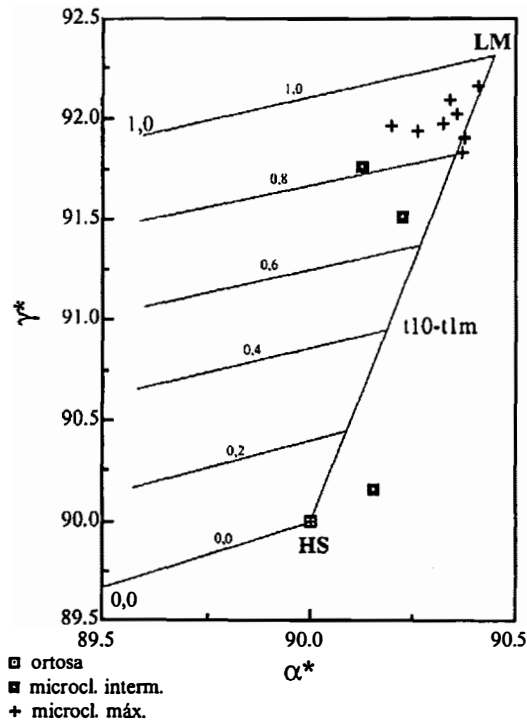


Fig. 3: Diagrama α^* - γ^* (expresados en grados). Los puntos de referencia HS (high sanidine) y LM (low microcline), así como las líneas para t10-t1m según Kroll & Ribbe (1983).

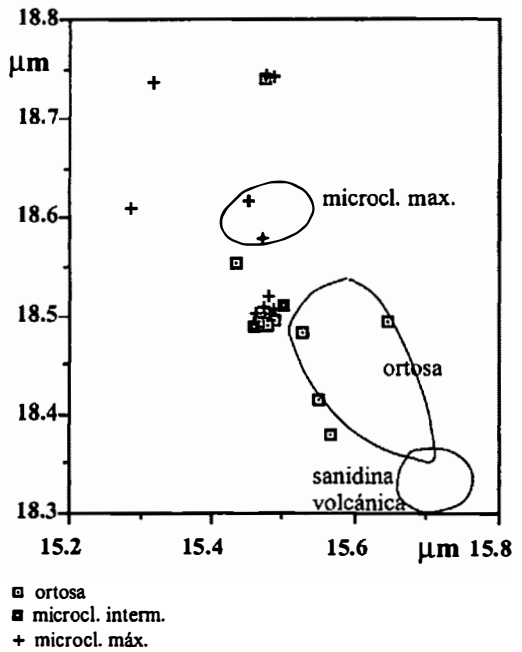


Fig. 4: Diagrama de Hafner & Laves (1957), con la relación entre las dos longitudes de onda de absorción para los feldspatos estudiados. Los distintos campos para los diferentes tipos de feldspatos según Černý & Chapman (1986).

y; (3) los parámetros de celda pueden estar más afectados por la deformación que el volumen (Smith, 1961; Yund y Tullis, 1983). Todas las muestras estudiadas presentan altos contenidos en ortosa, que oscilan entre 86,8 % y 100%, sin haberse encontrado relación alguna entre dicho contenido y el tipo de pegmatita o la zona del dique en la que se presenta el feldespato. Aunque existe una gran coincidencia entre los resultados obtenidos por los dos métodos utilizados, los valores de n_{Or} de las fases monoclinicas calculados por el método de Kroll y Ribbe (1983) son sistemáticamente un 4% mol en exceso respecto a los obtenidos por las ecuaciones de Hovis (1986). Esta diferencia ha sido descrita también en otros trabajos (Della Ventura *et*

al., 1992), en los que al igual que en nuestro caso, los valores obtenidos por el método de Hovis (1986) se ajustan más a los obtenidos por FRX e ICP (Roda *et al.* 1999). En relación con el contenido en elementos traza, existen diferencias significativas dependiendo del tipo de pegmatita. Los feldespatos asociados con las pegmatitas menos evolucionadas son los más pobres en Cs (7-28 ppm), Li (1-6 ppm), Rb (500-600 ppm) y Zn (1 ppm), y muestran las relaciones K/Rb más elevadas. Por el contrario, los feldespatos asociados a las pegmatitas litiníferas (T7) presentan los contenidos más altos en Li (29-218 ppm), Rb (2900-4700 ppm) y Cs (106-713 ppm), los menores en Ba (5-44 ppm) y las relaciones K/Rb más bajas (Roda *et al.*, 1993). Asimismo,

Tabla 4: Absorciones de infrarojos características de los feldespatos-K estudiados (*número del tipo de pegmatita como en la Fig. 1).

Tipo de pegmatita*	A(μm)	B(μm)
T1-1	15,477	18,498
T1-2	15,446	18,615
T1-3	15,523	18,495
T1-4	15,477	18,741
T3-1	15,477	18,498
T3-2	15,477	18,741
T3-3	15,477	18,498
T4-1	15,477	18,498
T4-2	15,473	18,519
T5-1	15,477	18,498
T6-1	15,477	18,498
T6-2	15,569	18,382
T6-3	15,480	18,498
T6-4	15,552	18,421
T6-5	15,477	18,741
T6-6	15,475	18,580
T6-7	15,647	18,498
T6-8	15,284	18,615
T7-1	15,470	18,491
T7-2	15,442	18,563
T7-3	15,477	18,498
T7-4	15,477	18,498
T7-5	15,494	18,512
T8-1	15,312	18,741

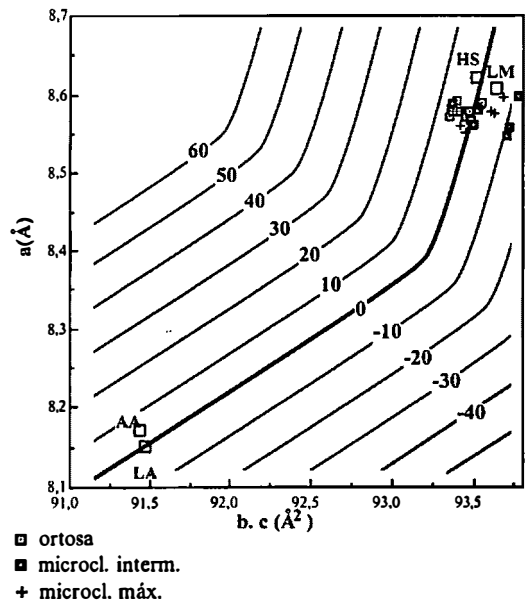


Fig. 5: Variación de a respecto de $b \times c$ en los feldespatos estudiados. Los feldespatos "normales" se proyectan sobre la banda gruesa, con un índice de deformación = 0. Las muestras con parámetros de celda deformados caen fuera de esta banda, siendo la distancia entre el punto y la banda una medida de la deformación. Diagrama de Kroll & Ribbe (1987), siendo: AA = analbita; LA = albita baja; HS = sanidina alta; y, LM = microclina baja.

los feldespatos de las pegmatitas simples discordantes (T6) más alejadas al granito de Lumbrales también muestran relaciones K/Rb bajas y los mayores contenidos en Zn (1-10 ppm). Respecto a los feldespatos asociados a las pegmatitas estanníferas (T8), su relación K/Rb muestra valores intermedios, mientras que sus contenidos en Ba (971 ppm) y Sr (536 ppm) son los más elevados (para más información vease Roda, 1993, Roda *et al.*, 1999).

Discusión

La existencia de feldespato-K con distintos grados de orden dentro del mismo cuerpo pegmatítico sin relación alguna con la evolución interna, refleja cierta heterogeneidad de los procesos subsolidus y una falta de equilibrio. Así, la preservación del feldespato monoclinico desordenado denotaría una descompresión relativamente rápida que impediría un mayor grado de orden y la inversión de la simetría; o bien, una baja actividad de procesos ulteriores capaces de liberar la deformación elástica y favorecer así la inversión. La presencia de ortosa con valores de $2t1=0.8\pm 0.1$, tal como ocurre en los feldespatos estudiados, denotaría unas temperaturas de cristalización relativamente altas. Según Stewart y Wright (1974), estos valores de $2t1$ son característicos de feldespatos formados durante los últimos estadios de cristalización de un magma granítico, dentro de un rango de temperaturas que oscila entre 625 a 750°C.

Por su parte, los procesos de difusión en feldespatos ordenados se bloquean entre 300 y 400°C, donde la microclina máxima parece permanecer estable. La presencia de feldespato triclinico más ordenado, según Brown y Parsons (1989, 1994), podría relacionarse con la presencia de fluidos hidrotermales y/o con esfuerzos tectónicos que favorecen los procesos de orden Al/Si, más que con una razón

de enfriamiento lenta. Otros autores sugieren que la preservación de feldespato desordenado puede deberse a la presencia de elementos químicos, tales como el Rb y el Cs, que impedirían el desarrollo de los procesos de orden (Gordiyenko y Kametsev, 1969; Afonina *et al.*, 1979). Por el contrario, en el caso de los feldespatos de La Fregeneda, encontramos que los feldespatos de las pegmatitas litiníferas T7, que son los más ricos en estos elementos, muestran grados de orden muy variables (Tabla 3). Tampoco se ha encontrado relación alguna entre el contenido en Ba y la triclinicidad de los feldespatos, a diferencia de lo observado por Makagon y Shmakin (1970).

La presencia de pertitas irregulares y manchas, albitización, extinción ondulante, kinking, etc, es indicativa de la actividad de una fase fluida y de fenómenos de deformación que tienden a favorecer los procesos de orden en feldespatos (Eggleton y Buseck, 1980). La coexistencia de microclina intermedia deformada con pequeños valores de $(t10-t1m)$ y microclina baja con altos valores de $(t10-t1m \approx 1)$ en la misma muestra de mano, puede deberse a la incapacidad de algunos feldespatos para liberar la energía de deformación acumulada durante la inversión (Eggleton y Buseck, 1980), y a un desarrollo desigual de los procesos de "recristalización deutérica" (Brown y Parsons, 1994). El feldespato potásico parece ser una fase especialmente sensible a la alteración deutérica, ya que debido a la coherencia reticular y al desajuste puede acumular grandes cantidades de energía elástica. Esta energía elástica almacenada aumenta la reactividad del feldespato, puede ser liberada durante dicha alteración y puede producir modificaciones texturales con el desarrollo de una importante porosidad y permeabilidad (Brown y Parsons, 1993). La alteración deutérica se da a temperaturas inferiores a 450°C en la mayoría de las rocas ígneas, y su intensidad depende de la disponibilidad de agua y de la cantidad de

energía elástica almacenada (Brown y Parsons, 1994). El cristal actúa como un sistema parcialmente abierto y reacciona con los fluidos ricos en agua presentes en la roca. La alteración tiene como consecuencia un incremento del tamaño de grano del feldespato, enmascaramiento de las texturas pertíticas, y cambios composicionales en la medida en que se producen fenómenos de albitización. Otro efecto importante es la formación de microporos rellenos de fluido (Burgess *et al.*, 1992, Brown y Parsons, 1994), lo que confiere un aspecto turbio al feldespato y, a su vez, el color gris en muestra de mano. Además, esta porosidad está asociada a una permeabilidad que puede jugar un papel importante en el intercambio químico entre la roca y los fluidos hidrotermales (Walker, 1990). En el caso de los feldespatos de las pegmatitas de La Fregeneda únicamente se encuentran feldespatos grises en las pegmatitas más evolucionadas, (pegmatitas litiníferas T7 y pegmatitas simples discordantes más lejanas al granito de Lumbrales T6). El color gris de estos feldespatos se debería, por tanto, a los microporos formados durante la actividad deutérica, que sería importante en las pegmatitas más evolucionadas T6 y T7. Esto estaría de acuerdo con el hecho de que estos diques respondan a un mayor fraccionamiento y un mayor enriquecimiento en volátiles, de manera que permitan que la alteración deutérica se desarrolle de forma más intensa que en el resto de pegmatitas menos evolucionadas. Los fluidos favorecerían a su vez el engrosamiento de las pertitas iniciales durante el estadio deutérico. Esto quedaría puesto de manifiesto claramente en los feldespatos grises de las pegmatitas T6 y T7, que aparecen surcados de pertitas tipo vena y mancha, así como de zonas en las que se observa albita "chess-board". El resto de los feldespatos, asociados a las pegmatitas menos evolucionadas (T1, T3, T4, T5 y T8), no están exentos de manifestaciones de la actividad deutérica pero siempre con una intensidad menor.

Las microclinas irregulares pueden ser

debidas también a recristalización deutérica (Brown y Parsons, 1994). Al igual que ocurre con los feldespatos grises de las pegmatitas más evolucionadas (T6 y T7), las microclinas irregulares también se asocian exclusivamente a estos diques, de manera que todo apunta a que es en estas pegmatitas, y gracias a un mayor enriquecimiento en volátiles, donde con mayor intensidad se desarrollaron los procesos de alteración deutérica.

Por otro lado, el contenido en algunos elementos traza es útil para establecer las relaciones petrogenéticas entre diferentes tipos de pegmatitas. La relación K/Rb del feldespato vs. el contenido de elementos litófilos tales como Li, Be, Cs, Sn, Nb, Ta, etc, muestra una correlación negativa con el desarrollo de la cristalización fraccionada. En este sentido, las pegmatitas menos evolucionadas son las concordantes simples (T4), y los diques de cuarzo-andalucita (T2), que muestran los valores K/Rb más altos. A continuación, con una fraccionación intermedia se observan las pegmatitas intragraníticas simples (T1), los diques y apófisis simples (T3) y los diques discordantes con feldespato potásico mayoritario (T5). Esta zona intermedia es seguida por otra de un mayor nivel de fraccionación, con las pegmatitas simples discordantes (T6), y finalmente, las pegmatitas más evolucionadas serían las litiníferas (T7), que son las más alejadas al granito de Lumbrales. Respecto a las pegmatitas ricas en Sn (T8), según sus valores de elementos traza y su relación K/Rb, mostrarían un grado de diferenciación intermedio, mientras que su mineralogía es propia de los términos más diferenciados en una secuencia pegmatítica dada. Todo ello sugiere que este grupo de pegmatitas no puede estar relacionado por una cristalización fraccionada simple con el resto de las pegmatitas. Por el contrario, el resto de las pegmatitas parecen estar genética y espacialmente relacionadas entre sí por procesos de cristalización fraccionada, lo que se corrobora con las características texturales y estructurales de los feldespatos.

Agradecimientos

Los autores agradecen las correcciones y sugerencias realizadas por un revisor anónimo.

Referencias

- Afonina, G. G., Makagon, V. M., Shmakin, B. M. (1979): A rapid method of defining the structural diagram for alkali feldspars in X-ray coordinates. *IGR.*, **23**, 73-81.
- Appleman, D. E. y Evans, H. T. Jr. (1973): Indexing and least-squares refinement of powder diffraction data. Job 9214. U. S. Geol. Surv., *Comp. Contrib.* **20**, U. S. Nat. Tech. Inf. Serv. Doc. PB2-16188.
- Bambauer, H. U.; Krause, Ch.; Kroll, H. (1989): TEM-investigation of the sanidine/microcline transition across metamorphic zones: the K-feldspar varieties. *Eur. J. Mineral.*, **1**, 47-58.
- Bernotat, W. H. (1982): Ein neues Mab für die Verzerrung der Kristallgitters in entmischten alkalifeldspaten (Abstr.), *Fortschr. Mineral.*, **60**(1), 43-45.
- Borg, I. Y. y Smith, D. K. (1969): Calculated X-ray powder patterns for silicate minerals. *Geol. Soc. Am.*, *Memoir* **122**.
- Brown, W. L. y Parsons, I. (1989): Alkali feldspars: ordering rates, phase transformations and behaviour diagrams for igneous rocks. *Min. Magaz.*, **53**, 25-42.
- Brown, W. L. y Parsons, I. (1993): Storage and release of elastic strain energy: the driving force for low-temperature reactivity and alteration of alkali feldspar. En: Boland JN, Fitz Gerald JD (eds) *Defects and processes in the solid state: geoscience applications. The McLaren Volume*: Elsevier, Amsterdam, 267-290.
- Brown, W. L. y Parsons, I. (1994): Feldspars in igneous rocks. En: "Feldspars and their reactions". I. Parsons ed. 449-499.
- Burgess, R.; Kelley, S. P.; Parsons, I.; Walker, F. D. L.; Worden, R. H. (1992): 40Ar-39Ar analysis of perthite microtextures and fluid inclusions in alkali feldspar from the Klokken syenite, South Greenland. *Earth Planet Sci Lett.*, **109**, 147-167.
- Černý, P. (1994): Evolutions of feldspars in granitic pegmatites. En: "Feldspars and their reactions". I. Parsons ed. 449-499.
- Černý, P. y Chapman, R. (1986): Adularia from hydrothermal vein deposits: extremes in structural state. *Can. Mineral.*, **24**, 717-728.
- Crosby, P. (1971): Composition and structural state of alkali-feldspars from charnockitic rocks on White-face Mountain, New York. *Amer. Mineral.*, **56**, 1788-1811.
- Della Ventura, G.; Di Lisa, G. A.; Marcelli, M.; Mottana, A.; Paris, E. (1992): Composition and structural state of alkali feldspars from ejecta in the Roman potassic province, Italy; petrological implications. *Eur. J. Mineral.*, **4**, 411-424.
- Eggleton, R. A.; Buseck, P. R. (1980): The orthoclase-microcline inversion: a high-resolution transmission electron microscope study and strain analysis. *Contrib. Mineral. Petrol.* **74**, 123-133.
- Goldschmidt, J. R. y Laves, F. (1954): The microcline-sanidine stability relations. *Geoch. Cosmoch. Acta.*, **5**, 1-19.
- Gordiyenko, V. V. y Kamentsev, I. Ye., (1969): Effect of large cations on structural ordering of potash feldspar. *GI.*, **6**, 180-192.
- Hafner, S. y Laves, F. (1957): Ordnung/Unordnung und ultrarotabsorption II.-Variation de lage und intensitat einiger absorptionen von feldespaten. Zur struktur von orthoclas und adular. *Z. Kris.*, **109**, 204-225.
- Hibbard, M. J. (1980): Indigenous source of late-stage and veins in granitic plutons. *Econ. Geol.*, **75**, 410-423.
- Hovis, G. L. (1986): Behavior of alkali feldspars: crystallographic properties and characterization of composition and Al-Si distribution. *Amer. Mineral.*, **71**, 869-890.

- Icenhower, J.; London, D. (1996): Experimental partitioning of Rb, Cs, Sr, and Ba between alkali feldspar and peraluminous melt. *Amer. Mineral.*, **81**, 719-734.
- Kontak, D. J.; Martin, R. F. (1997): Alkali feldspar in the peraluminous South Mountain batholith, Nova Scotia: trace element data. *Can. Mineral.*, **35**, 959-977.
- Kroll, H.; Ribbe, P. H. (1983): Lattice parameters, composition and Al, Si order in alkali feldspars. In: "Feldspar Mineralogy", 2nd edition. *Min. Soc. Am., Rev. Mineral.*, **2**, 57-99.
- Kroll, H.; Ribbe, P. H. (1987): Determining (Al, Si) distribution and strain in alkali feldspars using lattice parameters and diffraction-peak positions: A review. *Amer. Mineral.*, **71**, 1-16.
- Kroll, H.; Schmienmann, I.; von Cölln, G. (1986): Feldspar solid solutions. *Amer. Mineral.*, **71**, 1-16.
- Lentz, D. R.; Fowler, A. D. (1992): A dynamic model for quartz-feldspar graphic intergrowths from granitic pegmatites in the southwestern Grenville Province. *Can. Mineral.*, **30**, 571-585.
- Lofgren, G.; Donaldson, C. H. (1975): Curved and branching crystals and differentiation in comb-layered rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **49**, 309-319.
- London, D.; Morgan, G. B.; Hervig, R. L. (1989): Vapor-undersaturated experiments with Macusani glass + H₂O at 200 MPa, and the internal differentiation of granitic pegmatites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **102**, 759-773.
- López Plaza, M. (1982): Contribución al conocimiento de la dinámica de los cuerpos graníticos en la penillanura salmantino-zamorana. Tesis Doctoral. Univ. Salamanca, 333 p.
- López Plaza, M.; Carnicero, M. A. (1988): El plutonismo Hercínico de la penillanura salmantino-zamorana (centro-oeste de España): Visión de conjunto en el contexto geológico regional. En: "Geología de los granitoides y rocas asociadas del macizo Hespérico". Edit. Rueda, 53-68.
- López Plaza, M.; Martínez Catalán, J. R. (1988): Síntesis estructural de los granitoides Hercínicos del macizo Hespérico. En: "Geología de los granitoides y rocas asociadas del macizo Hespérico", Edit. Rueda, 195-210.
- Makagon, V. M.; Shmakín, B. M. (1970): Triclinicity of potash feldspars from muscovite pegmatites and their barium content. *Zap. Vsesoyuzn. Mineral. Obshch.*, **99**, 442-449.
- Martin, R. F. (1982): Quartz and the feldspars. En: "Granitic pegmatites in science and industry". *Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook*, **8**, 311-342.
- Peterson, J. S.; Lofgren, G. E. (1986): Lamellar and patchy intergrowths in feldspars: experimental crystallization of eutectic silicates. *Amer. Mineral.* **71**, 343-355.
- Ribbe, P. H. (1983): Feldspar mineralogy, 2nd edition. *Reviews in mineralogy*, **2**. Mineralogical Society of America, 362.
- Roda, E. (1993): Características, distribución y petrogénesis de las pegmatitas de La Fregeneda (Salamanca). Tesis Doctoral Univ. País Vasco, Spain, 200p.
- Roda, E.; Pesquera, A.; Velasco, F. (1993): Mica and K-feldspar as indicators of pegmatite evolution in the Fregeneda area (Salamanca, Spain). En: "Current research in geology applied to ore deposits", P. Fenoll Hach-Alí; J. Torres-Ruiz; F. Gervilla, eds., Granada, Spain, 653-656.
- Roda, E.; Pesquera, A.; Velasco, F.; Fontan, F. (1999): The granitic pegmatites of the Fregeneda area (Salamanca, Spain): characteristics and petrogenesis. *Mineral. Mag.* **63**(4), 535-558.
- Shmakín, B. M. (1979): Composition and structure state of K-feldspars from some U. S. pegmatites. *Amer. Mineral.*, **64**, 49-56.

- Smith, J. V. (1961): Explanation of strain and orientation effects on perthites. *Amer. Mineral.*, **46**, 1489-1493.
- Smith, J. V. (1974): Feldspar minerals, Springer-Verlag, Heidelberg, Vol. I, 627 and Vol. II, 690.
- Smith, J. V. (1983): Some chemical properties of feldspars. En: Feldspar Mineralogy (Eds. P. H. Ribbe). *Rev. Mineral.* **2**, 281-296.
- Smith, J. V.; Brown, W. L. (1988): Feldspar minerals, 2nd edition. Springer-Verlag, Berlin, 758.
- Stel, H. (1992): Diagnostic microstructures for primary and deformational quartz rods in graphic granite. *Amer. Mineral.*, **77**, 329-335.
- Stewart, D. B. y Wright, T. L. (1974): Al/Si order and symmetry of natural alkali feldspars, and the relationship of strained cell parameters to bulk composition. *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, **97**, 356-377.
- Uebel, P. J. (1977): Internal structure of pegmatites, its origin and nomenclature. *N. Jb. Miner. Mh.*, **131**, 83-113.
- Walker, F. D. L. (1990): Ion microprobe study of intragrain micropermeability in alkali feldspars. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **106**, 124-128.
- Witt-Eickschen, G.; Evangelakakis, C.; Seck, H. A.; Kroll, H.; Gurbanov, A. G. (1996): Ordering and exsolution processes in Or-rich alkali feldspar megacrysts from Eldzhurtinskiy granite (Caucasus). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **124**, 71-81.
- Wright, T. L. y Stewart, D. B. (1968): X-ray and optical study of alkali feldspar: I. Determination of composition and structural state from refined unit-cell parameters and 2V. *Amer. Mineral.*, **53**, 38-87.
- Yund, R. A. y Tullis, J. (1983): Strained cell parameters for coherent lamellae in alkali feldspars and iron-free pyroxenes. *N. Jb. Miner. Mh.*, 22-347.

Recibido: Marzo 2001

Aceptado: Junio 2001

First data on mineralogy and geochemistry of Tunisian Palaeozoic clays

Fakher JAMOUSSE¹, Alberto LÓPEZ-GALINDO², Samir KHARBACHI³, Fernando ROCHA⁴, Celso GOMES⁴, Joelle DUPLAY⁵, Rabah ALOUANI⁶ et Fouad ZARGOUNI⁷

- (1) Laboratoire Géoresource. INRS. BP 95, 2050 Hamam-lif, Tunisia
- (2) IACT. CSIC – Univ. Granada. Avda. Fuentenueva s/n, 18002-Granada, Spain,
- (3) SEREPT. 8 Rue Slimen Ben Slimen Manar II Tunis. Tunisia.
- (4) Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal
- (5) Centre de Géochimie de la Surface. 1 rue Blessig, F 67200 Strasbourg, France.
- (6) Département de Géologie. Fac. Sciences Bizerte. 7021 Zarzouna, Bizerte. Tunisia.
- (7) Département de Géologie. Fac. Sciences Tunis. 1060 Belvédère, Tunis. Tunisia.

Abstract: Oil drilling carried out on the Saharan platform of southern Tunisia showed the presence of Palaeozoic and Precambrian bedrock. The dominant lithology of the Early Palaeozoic consists of clays and sandstone, whereas the Later Palaeozoic is marked by marine series with presence of carbonates. Mineralogical studies of Palaeozoic clays showed predominance of illite, together with small amounts of kaolinite and chlorite. Geochemical analysis showed the presence of Fe_2O_3 and Na_2O , clearly associated with aluminosilicates. The flat pattern of rare earth elements normalized to NASC indicates a tendency to HREE impoverishment.

Keys Words: Clay minerals, Palaeozoic, Tunisia.

Resumen: Sondeos petrolíferos realizados en la plataforma sahariana al sur de Túnez han puesto de manifiesto la existencia de materiales precámbricos y paleozoicos. Las litologías dominantes en el Paleozoico inferior son pizarras y areniscas, mientras que el Paleozoico superior está constituido mayoritariamente por series marinas carbonatadas. El estudio de su composición mineral evidencia un predominio de illita, junto a cantidades relativamente importante de caolinita y clorita. Los análisis geoquímicos demuestran que el Fe_2O_3 y Na_2O están claramente asociados a los aluminosilicatos. La curva de distribución de las tierras raras normalizadas a NASC es esencialmente plana, exhibiendo una ligera tendencia al empobrecimiento en HREE.

Palabras clave: Arcillas, Paleozoico, Túnez

Introduction

With the aim of elaborate a map of the potentially useful clays in Tunisia, in the last few years one of the authors (F.J.) has begun a systematic survey of the materials, from Palaeozoic to Quaternary, of this country.

The region studied is situated towards the southern extreme of Tunisia in the Saharan platform domain (Figure 1), consisting of Precambrian granites and metamorphic bedrocks. These bedrocks are covered by sub-tabular clayey-sand Palaeozoic series. A Mesozoic series unconformably overlies the

Late Hercynian structure of the Saharan platform (Berkaloff *et al.*, 1933; Bonefous, 1963; Busson, 1967; Burrolet and Busson, 1983; Benzarti, 1992; Bédir, 1995; Bouaziz, 1995; Jamoussi, 2001). We studied the mineralogy and geochemistry of the Palaeozoic series revealed as a result of oil drilling carried out in southern Tunisia.

Geological setting

With the exception of the Permian deposit known as Jebel Tebaga, west of Mednine, the Precambrian and the Palaeozoic do not outcrop in Tunisia. However, the oil wells drilled in southern Tunisia cut through the different stages of the Palaeozoic (Memmi *et al.*, 1986; Ben Ferjani *et al.*, 1990) (Figure 2).

The Cambrian shows a thick sandstone series known as the Sidi Toui Formation. This unit lies unconformably on the crystalline and metamorphic bedrock. It constitutes the center of an elevated area running E-W known as the Dahar Arch (Memmi *et al.*, 1986).

Ordovician series are basically clayey-sandstone at bottom, evolving towards clayey-conglomerates at top (Jamoussi, 2001). The Ordovician has been subdivided in four formations (Sanhar, Kasbah Leguin, Bir Ben Tartar and Djefara) often separated by the important discontinuities (Memmi *et al.*, 1986).

The Silurian begins with a mainly clayey set of rocks, rich in organic matter and radioactive minerals known as the Tannezouft Formation. The series acquires a higher proportion of sandstone to become the Acacus Formation (Jaeger *et al.*, 1975).

The Devonian is located mainly south of the Dahar Arch, and very little to the north of same. This period marks a return to clayey-sandstone deposits and is subdivided into four units (the Tadrart, Ouan Kasa, Aouinet Ouenine and Tahara Formations). The last of these represents the Devonian - Carboniferous transition.

The Carboniferous marks a return to more straightforward marine conditions. It is located in southernmost Tunisia and the northeastern part of the Saharan platform. Three lithological units have been recognized in the Tournaisian - Early Moscovian period (the M'rar, Dembaba and Tiguentourine Formations) (Weyant and Massa, 1985).

The Permian is only found on the northern Saharan platform in the Jeffara trough where it can reach significant thickness.

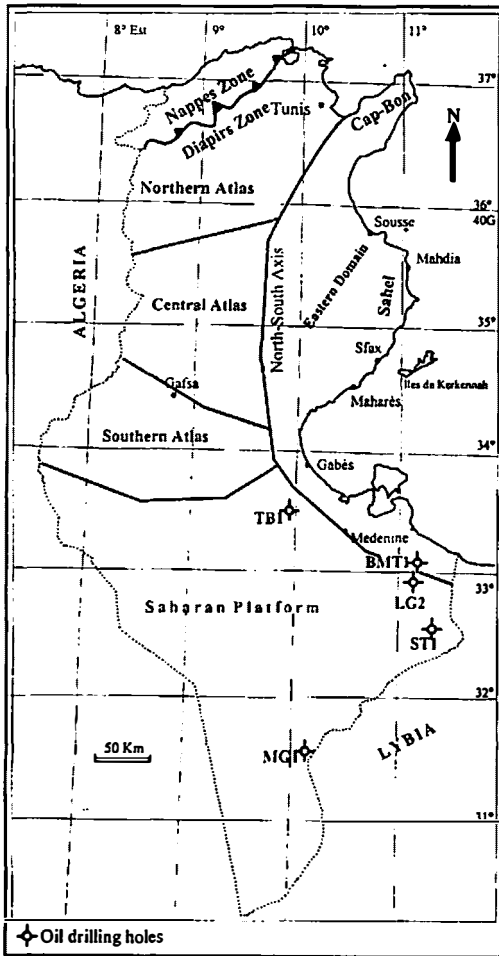


Figure 1: Situation map of the studied zone.
Figura 1: Mapa de situación de la zona estudiada.

CHRONOSTRAT.		LITHO.	DESCRIPTION			
AGES		FORMATIONS	LOG	THICKNESS	MEAN LITHOLOGY	SAMPLES
POST- PALEOZOIC						
PERMIAN	DORASHAMIAN to Higher DJULFRIAN	CHIEGUIMI		20/900 m	- Sand to sandstone fine to medium white - Claystone red	DJULFRIAN Toujane ou R. REP.
	Lower DJULFRIAN = MIDIAN	Medenine - Tebaga		150/ 4500m	- Bioclastic limestone grey, brown, locally dolomitic - Limestone argillaceous grey - Interbedded with: Clay grey to red Silt to fine sandstone Anhydrite	PFM 3 EN 1 1175 m
	Late MURREMIAN					PFM 2 14.2 718 m
	Late-Middle					PFM 4 118 m
	Middle Early					
	KUBERGANIAN					
Early	ARTINSKIAN SAKMARIAN ASSEUAN	Mdadab		20/ 1250 m	- Sandstone fine to medium - Bioclastic limestone grey - dolomitic - Clay grey and red - Silt to fine sandstone	PFM 1 1318 m
CARBONIFEROUS	GZHELIAN KASIMOVIAN	Taguine ourne		0/ 680 m	- Clay grey and red with anhydrite, conglomeratic sandstone - Limestone dolomitic + oolitic	
	MOSKOVIAN	KRCHAOU		50/ 600m	- bioclastic limestone + oolitic - Clay grey silty	CR 2 14.2 1405 m
	BASHKIRIAN	Dembalia		20/ 170 m	- Limestone dolomitic shaly - Clay grey silty and sandstone	
	SERPUKHOVIAN	Asoudjefar		0/ 140 m	- Clay grey black silty and micaceous - Interbed of sandylimestone with Brachiopodes	CR 1 15.1 978 m
	VISIAN	Mtar		100/ 400 m	- Sandstone fine - Clay grey silty	
	TOURNAISIAN			80/ 100 m	- Clay grey - Interbed of limestone and silt	CR 2 14.2 218 m
DEVONIAN	STRUNIAN	Tahara		80/ 150 m	- Clay grey silty and sandstone fine - Bioclastic limestone with Brachiopodes	
	FAMENIAN	Aound Oumme		50/ 135 m	- Clay silty with sand nodules of gypsum	
	FRASNIAN					IV
	GIVETAN					III
	COUVIAN	II		20/ 200 m	- Clay silty, Silt to fine sandstone - Interbed of limestone dolomitic sandstone	
	EMSIAN	Ouan Kassa		200/ 450 m	- Sandstone coarse to medium, moderate hard and conglomeratic	
SEKENIAN	Tadart					
SILURIAN	GEDINIAN					
	PRIDOLIAN	Acacus		200/ 700 m	- Clay grey to dark, locally silty and micaceous - Interbed of sandstone fine with glauconitic mica and oolites	CV 1 14.1 1447 m
	LUDLOWIAN					SUR 2 14.4 1143 m
	WEHLOCKIAN	Tannezouft		50/ 600 m	- Claystone grey to dark, silty with graptolites - Thin layers of sandstone in the top and the bottom	SR 1 15.1
SLANDOFERIAN			20/ 40 m		IF 2.5 m	
ORDOVICIAN	ASHGILIAN CARADOQIAN	Jellara		50/ 200 m	- Clay grey silty, micaceous and conglomeratic - Interbed of sandstone with argillous cement	
	LLANVIRNIAN	BIRBHENTARTAR		100/ 150 m	- Sandstone fine quartzitic with oolitic nodules - Clay grey silty	CR 2 14.2 1641 m
	ARENIGIAN	KASBAH LEIGUINE		50/ 130 m	- Sandstone fine to middle oolitic	
	TREMOADOCIAN	SANRHAR		65/ 300 m	- Sandstone fine to middle, white, quartzitic - Clay silty and micaceous	
MIDDLE	Late POTSDAMIAN	SIDJ TOUI		500/ 1020 m	- Quartzite white glauconitic and pyritic - Silt to fine sandstone micaceous - Clay and conglomerate with siliceous cement	CR 1 15.1 4191 m
	Middle ACADIAN					
	Early GEORGIAN					
PRECAMBRIAN		BASEMENT			- Granite	

Figure 2: Synthetic Log of the Palaeozoic in Tunisia.
Figura 2: Columna sintética del Paleozoico en Túnez.

The Tebaga Permian, only the peak of which outcrops northwest of Mednine, represents the only marine Permian outcrop in Africa (Chaouachi, 1988, Khessibi, 1985). In the Lower Permian, sedimentation is characterized by coastal or lagoonal facies, whereas towards the Middle Murghabian settled open sea facies are found. In the Upper Permian, subsidence becomes more pronounced and northern Jeffara was an active part of the Tethys. The Upper Permian is known as the Tebaga group both in outcrop and in wells and consists of three units from bottom to top (Memmi *et al.*, 1986): Lower Tebaga, Middle Tebaga (clayey-sandstone evolving to calcareous) and Upper Tebaga limestones (Oum el Afia red shale, Baten Béni Zid sandstone, lower Bioherme clays, upper Bioherme and Chiguimi sandstone) (Khessibi, 1985).

Permo-Triassic deposits from Haïrech in the Northern Atlas have been also studied for comparison. They consist of a thick set of slightly metamorphic pelitic sandstone up to 500 metres thick in outcrop. If we also take into account the data from wells sunk in 1954 (Gottis and Sainfeld, 1954) total thickness is 900 m. This is a regular series of sandstone and clay in thin beds. This clayey-dolomitic sequence is overlaid by Chemtou marbles, but there is no real stratigraphic contact between the two units (Adil, 1993; Alouani and Tlig, 1988; Alouani, 1991). These facies have recently been dated as Late Triassic by analogy with a cross section in Algeria dated with palynology (Soussi, 2000).

Methodology

Determination of mineral phases was carried out by X-ray diffraction at the INRST (Tunisia), using a Siemens Kristalloflex 810, Cu-K α radiation, and by the powder method and oriented aggregates treated with ethylene-glycol and heating to 550°C. Quantification of the different phases was carried out by the

classic method of area measurement of peaks and reflective power (cf. Mellinger, 1979; Pevear and Mumpton, 1989).

Major elements were analyzed by atomic absorption spectrometry, using a Perkin Elmer equipment located at the Office National des Mines de Tunisie. Trace and rare earth elements were measured in ICP-MS Perkin Elmer SCIEX Elan-5000 equipment, using Rh and Re as internal standards. Accuracy is 2% and 5% for 50 ppm and 5 ppm, respectively. The detection limits of the elements were 100 ppb for REE and Th, 5 ppm for transition elements and Cs, Rb, Sr, Ba and Pb, and 10 ppm for Li. These analyses were carried out at the Scientific Instrumentation Center (CIC) of the University of Granada.

Chemical microcomposition was studied using a Philips CM20 STEM equipped with EDX, also located at CIC. TEM microanalyses have been performed on several individual clay microparticles for each level, and the average crystal-chemical formulae of most representative clays in each core level have been calculated.

Results

A) Mineralogy

The obtained results are summarized in Table 1. The Cambrian-Ordovician has been studied in a few samples from well BMT1. The clay mineralogy is mainly made up of illite with a little kaolinite and chlorite.

Analysis of Ordovician samples from well LG2 showed them to be illite-rich, with some kaolinite and chlorite in the Lower Ordovician. Giblin and Cahen, (1982), studied the Ordovician in well samples from southern Tunisia, which showed predominance of illite together with some illite and chlorite.

The Silurian have been studied in samples from wells ST1 and MG1. These samples were illite-rich, together with kaolinite, while the chlorite content increases from Lower to Upper

Table 1: Mean mineralogical composition of Palaeozoic clays on the Saharan platform
 Tabla 1. Composición mineralógica media de las arcillas tunecinas en la plataforma sahariana

	Bulk mineralogy						Clay mineralogy				
	Phyllo	Cal	Dolo	Qua	Gyp	Feld	Sm	Ill	Kaol	Ill/Sm	Chl
Cambrian-Ordovician	34	<5	<5	46	0	18	0	77	13	0	10
Lower Ordovician	23	<5	<5	70	0	5	0	80	12	0	8
Lower Silurian	58	<5	0	39	0	<5	0	42	49	0	9
Upper Silurian	51	<5	0	44	0	<5	0	37	45	0	18
Lower Devonian	45	<5	<5	52	0	<5	0	80	12	0	8
Upper Devonian	55	0	0	38	0	7	0	77	13	0	10
Lower Carboniferous	50	0	0	45	0	5	0	75	14	0	11
Upper Carboniferous	38	0	30	31	0	<5	0	36	55	0	9
Lower Permian	20	0	74	5	0	<5	0	83	17	0	0
Upper Permian	59	<5	8	26	0	<5	0	75	14	0	11
Dkilet Toujan Permian	81	5	0	8	5	<5	11	45	18	21	6
Hirech Permian-Triassic	57	0	0	36	0	7	0	97	3	0	0

Silurian. Giblin and Cahen (1982) studied the Silurian in samples from wells LG1 and ST2, which showed a mixture of kaolinite, chlorite, illites and a little illite/smectite.

We studied samples of Devonian clays from well MG1. The mineralogical survey of these samples showed a predominance of illite with a some kaolinite and chlorite in both Lower and Upper Devonian. Devonian clays from Libya consist of kaolinite, mica (muscovite, illite), montmorillonite and chlorite (Sindelar and Jadrnicek, 1978). The mineralogical survey of Devonian clays in France (Chamley, 1988) showed that the diagenetic influence is limited.

The Lower Carboniferous has been studied from well BMT1 and the Upper Carboniferous from well LG2. Between the Lower and Upper Carboniferous we observed that decrease in illite content depends on the amount of kaolinite present. Giblin and Cahen (1982) studied the Lower Carboniferous in samples from well KR1. The clay mineralogy showed a mixture of kaolinite, chlorite, illite and illite/smectite.

We studied the Permian in samples from wells LG2, DSS1 and TB1. The Lower Permian was found to be in illite-rich, together with kaolinite. The Upper Permian is illite-rich, together with some kaolinite and chlorite.

We also studied samples of the outcropping Permian at Dkhilet Toujane, where we found a predominance of illite, with kaolinite, illite/smectite and some chlorite and smectite. Giblin and Cahen (1982) also studied the Permian deposits, finding them to be rich in illite and kaolinite, with a little chlorite and illite/smectite.

The different series from the Ordovician to the Permian show a predominance of quartz as mineral partner. We also observed the continuous presence of potassium feldspars.

B) Geochemistry

Major elements

The chemical analyses of the major elements (Table 2) were carried out on raw clay samples. With the exception of the Lower Permian, they show a rather constant SiO₂ content. Al₂O₃ contents range from 7.9% to 22.7%, and MgO from 0.34% to 5.14%. K₂O depends on illite content and shows a curve parallel to that of Al₂O₃. We observed that these clays are iron-bearing, with an iron content that varies from 3% to 11%.

Al₂O₃ presents an interrelationship with Fe₂O₃ (r = 0.64) and Na₂O (r = 0.62), which confirms that these elements are mainly

Table 2: Mean chemical composition of Palaeozoic samples
 Tabla 2. Composición química media de las muestras paleozoicas

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₄ ²⁻	LOI
Cambrian-Ordovician	61.98	18.72	5.58	0.17	1.28	0.88	5.78	0.00	3.26
Lower Ordovician	57.13	17.85	5.38	3.29	1.54	0.62	4.82	1.21	8.05
Lower Silurian	50.99	21.73	9.58	0.50	1.14	1.79	2.41	0.79	10.48
Upper Silurian	50.85	20.42	11.44	0.71	1.63	1.46	2.53	0.74	10.18
Lower Devonian	55.34	20.78	6.00	2.25	1.11	0.84	2.77	1.06	9.15
Upper Devonian	50.93	22.67	7.72	0.35	1.58	1.19	2.58	0.65	11.69
Lower Carboniferous	49.42	20.04	6.15	6.31	2.58	1.40	5.78	1.65	6.48
Upper Carboniferous	46.29	16.98	5.57	7.14	4.97	0.16	3.69	3.59	10.49
Lower Permian	15.40	7.90	3.43	20.16	14.59	0.15	1.88	0.00	34.76
Upper Permian	47.14	16.58	5.92	4.93	3.53	1.17	3.60	2.51	13.34
Diklet Toujan Permian	42.50	17.44	8.65	6.44	2.28	0.50	3.86	3.56	14.42
Hirech Permian-Triassic	72.91	12.68	4.14	0.18	0.34	0.54	4.22		2.76

contained in aluminosilicates. Al₂O₃, on the other hand, shows a weak interrelationship with K₂O (0.03).

Trace elements

The range of trace elements shows some consistency with overlying levels (Jamoussi, 2001) (Table 3). The only exception is the sample from the Hirech Permian-Triassic, which does not quite follow the same trend. This confirms that Lower Cretaceous series are the result of alteration of the Palaeozoic (Jamoussi, 2001).

On the other hand, Giblin and Cahen (1979) studied the geochemistry of some Palaeozoic levels in samples from wells drilled in southern Tunisia, finding that boron contents were invariably low in the Lower and Upper Carboniferous, thus indicating a strong continental influence on a fluvial or coastal margin domain.

Rare earth elements (REE)

Chemical analyses of rare earth elements were carried out on the same samples chosen for trace element analysis of (Table 4). The ions of more importance in geology are Ce⁴⁺ and Eu²⁺. The intensity of the cerium anomaly decreases as we approach coastal zones, in connection with the increase in continental detrital supply (Courtois and Hoffert, 1979).

Table 3: Average trace element content (ppm) of Palaeozoic clays

Tabla 3: Contenido en elementos traza medio (ppm) de las arcillas paleozoicas

	Cambrian-Ordovician	Lower Devonian	Upper Permian	Diklet Toujane Permian	Hirech Permian-Triassic
Li	34.5	111.0	118.2	54.0	5.3
Rb	330	129	217	151	108
Cs	19.4	10.9	17.9	8.1	3.7
Be	3.6	2.9	2.6	3.1	2.2
Sr	35	65	167	272	14
Ba	316	138	191	190	253
Sc	17.3	20.2	18.6	22.2	12.1
V	114.6	151.1	200.5	164.8	91.5
Cr	134.6	129.5	148.8	149.6	150.4
Co	5.8	12.0	6.4	10.7	1.4
Ni	24.0	54.9	42.8	66.4	34.9
Cu	7.6	26.6	14.5	13.6	2.3
Zn	43.8	65.2	48.7	65.1	1.7
Ga	35.2	35.5	35.9	28.4	17.7
Y	10.1	15.4	10.5	18.2	4.2
Nb	12.9	10.5	9.8	13.8	2.6
Ta	1.5	1.3	0.7	1.0	0.2
Zr	34.9	51.5	89.9	103.9	2.2
Hf	1.4	1.7	2.8	3.1	0.1
Mo	2.0	2.0	2.2	2.0	0.5
Sn	80.5	39.9	94.2	7.2	4.1
Tl	1.4	0.8	1.0	0.7	0.3
Pb	11.2	27.8	12.5	18.4	2.4
U	4.0	1.5	1.9	2.4	0.7
Th	19.8	17.8	10.1	14.4	7.0

The graphic representation of rare earth elements normalized to NASC shows a practically flat curve, with a trend towards impoverishment in heavy rare earth elements (HREE) (figure 3). Sample SP5, from the Hirech Permian-Triassic, presents a curve that is unlike any of the other levels. The rare earth element content varies from 0.08 to 1.51 times the NASC content.

Table 4: Average rare earth elements content of Palaeozoic clays

Tabla 4. Contenido medio en tierras raras de las arcillas paleozoicas

	Cambrian-Ordovician	Lower Devonian	Upper Permian	Dkilet Toujane Permian	Hirech Permian-Triassic
La	26.76	38.55	21.36	45.45	27.55
Ce	55.24	79.76	42.34	93.38	62.48
Pr	5.93	8.17	4.61	10.92	7.31
Nd	19.37	27.10	15.83	40.80	27.97
Sm	3.38	4.45	2.27	7.55	5.28
Eu	0.61	0.89	0.41	1.47	1.03
Gd	1.94	3.15	1.49	5.63	2.83
Tb	0.31	0.47	0.28	0.78	0.31
Dy	1.83	2.78	1.86	3.98	1.06
Ho	0.39	0.59	0.43	0.74	0.17
Er	1.15	1.66	1.28	2.00	0.38
Tm	0.18	0.27	0.21	0.28	0.05
Yb	1.10	1.75	1.34	1.86	0.30
Lu	0.17	0.27	0.23	0.28	0.04

Structural formulae

TEM microanalyses have been performed on several individual clay microparticles of some levels, and the average crystal-chemical formulae were calculated assuming that all chemical charges are compensated (Table 5). In illites iron is assimilated to trivalent iron, whereas for chlorites, it is assimilated to divalent iron.

Illite crystallinity:

Kubler (1969) proposed measuring the width of the (001) peak of illite at half-height, which would give the illite crystallinity index (Ic). This measure must be done in 2θ degrees. Dunoyer de Segonzac (1969) used values 3,5 and 5,5 of the crystallinity index to define 3 zones: (Ic > 5,5 diagenesis zone; 3,5 < Ic < 5,5 anchizone; Ic < 3,5 epizone). Taking into account the background of the x-ray diffractograms, these limits would be 0.406° and 0.638°.

We can observe an increase in the illite crystallinity index from more recent to older series. Therefore, the trend towards increase of the crystallinity index towards the bottom of the series clearly indicates the influence of burial. Palaeozoic samples are located in the diagenesis zone but closer to the anchizone. The only sample in the epizone is one from the Hirech Permian-Triassic, which confirms the metamorphism of this level (Alouani and Tlig, 1988).

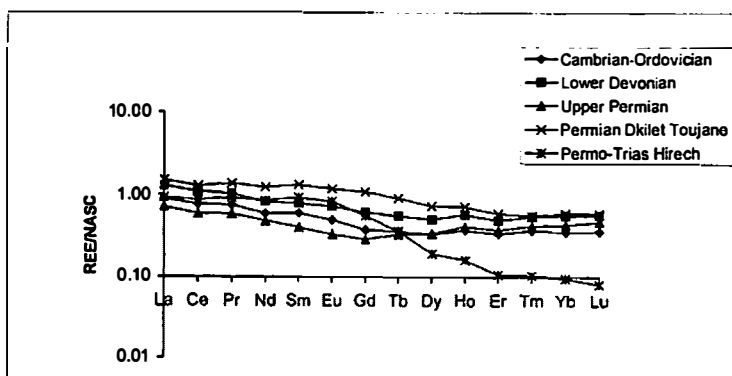


Figure 3: Curves of rare earth element distribution normalized to NASC in Palaeozoic samples.
 Figura 3. Curvas de distribución de tierras raras, normalizadas a NASC, de las muestras paleozoicas.

Table 5: Average structural formulae of Palaeozoic clays
 Tabla 5: Fórmula estructural media de las arcillas paleozoicas

Sample	Tetrahedral layer		Octahedral layer				Interlayer		
	Si	Al ^{IV}	Al ^{VI}	Mg	Fe	Ti	K	Na	Mg
Ordovician illite	3.16	0.84	1.73	0.11	0.20	0.00	0.75	0.00	0.05
Silurian illite	3.21	0.79	1.83	0.23	0.21	0.00	0.82	0.00	0.00
Silurian illite-paragonite	2.99	1.01	1.81	0.00	0.29	0.00	0.35	0.18	0.09
Permian chlorite	2.92	1.08	0.72	1.68	3.64	0.05	0.05	0.00	0.00
Permian illite	3.30	0.70	1.53	0.37	0.18	0.01	0.72	0.00	0.01

Conclusion

The aim of this study was to undertake the first complete analysis of Palaeozoic clays in Tunisia using samples taken from oils wells and outcrop samples. The clay mineralogy is predominated by illite, with varying amounts of kaolinite and chlorite. Geochemical analysis showed that Fe_2O_3 and Na_2O are contained in these aluminosilicates. The graphic representation of rare earth elements normalized to NASC gave a practically flat pattern showing a trend towards impoverishment in heavy rare earth elements. The crystallinity index suggests a diagenesis zone for almost all the Palaeozoic clays, with the exception of the Jebel Hirech Permian-Triassic samples.

Acknowledgements

This research is part of projects "Identification, cartographie et valorisation des matériaux utiles en Tunisie (SERST, Tunisia, and AECI 99TN0002, Spain) and DGI-BTE2000-0777 (Spain).

References

Adil, S. (1993). Dynamique du Trias dans le Nord de la Tunisie: bassin en relais multiples de décrochement, magmatisme et implications minières. *Thesis 3rd cycle*, Univ. Tunis II. 217 pp.
 Alouani, R. and Tlig, S. (1988). Métamorphisme

et dolomitisations successives dans deux mégoséquences superposées au Jebel Haïrech (Tunisie Nord occidentale). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **306**, 1373 - 1378.
 Alouani, R. (1991). Le Jurassique du Nord de la Tunisie. Marqueurs géodynamiques d'une marge transformante: Turbidites, Radiolarites, plissement et métamorphisme. *Thesis 3rd Cycle*, Univ. Tunis. 202 pp.
 Bédir, M. (1995). Mécanismes géodynamiques des bassins associés aux couloirs de coulissement de la marge Atlasique de la Tunisie. Seismo- stratigraphie, Seismo - tectonique et implications pétrolères. *Ph. D. Thesis*, Univ. Tunis II. 407 pp.
 Ben Ferjani, A., Burollet, PF. and Mejri, F. (1990). Petroleum geology of Tunisia. *Revue Etap*, 194 pp.
 Benzarti, R. (1992). Synthèse biostratigraphique de la série Paléozoïque des sondages du permis de Kirchaou. *3^{ème} Journées de Géologie Tunisienne*, 297-333.
 Berkaloff, E., Douvillé, H. and Salignac, M. (1933). Découverte du Permien du Djebel Tebaga. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **196** (1), 21-24.
 Bonefous, J. (1963). Synthèse stratigraphique sur le Gothlandien des sondages du Sud Tunisien. *R. Inst. Franç. Pétrole*, Paris. **18** (10), 1434-1447.
 Bouaziz, S. (1995). Etude de la tectonique cassante dans la plate-forme et l'Atlas saharien (Tunisie méridionale): évolution des paléochamps de contraintes et implications géodynamiques. *Ph. D. Thesis*, Univ. Tunis II. 485 pp.

- Burollet, P.F. and Busson G. (1983). Plateforme et bassins d'âge d'un actualisme exagéré. *Mém. CFP*, Paris.
- Busson, G. (1967). Le Mésozoïque Saharien. 1^{ère} partie: Extrême Sud tunisien. CNRS, Paris. *Série géologique*, 8. 1-194.
- Chamley, H. (1988). Minéralogie des argiles dans le Givetien de Ferques. (Boulonnais France). Nature et signification. Biostratigraphie du Paléozoïque. Bria édit. 37-42.
- Chaouachi, MC. (1988). Etude sédimentologique des séries du Permien supérieur du jebel Tebaga de Medenine Sud-Est de la Tunisie. Genèse, diagenèse et potentiel réservoir des corps récifaux. *Th. 3rd Cycle*, Univ. Tunis. 285 pp.
- Courtois, C. and Hoffert, M. (1979). Distribution des terres rares dans les sédiments superficiels du Pacifique Sud-est. *Bull. Soc. Géol. France*. XIX, 6, 1245-1251.
- Dunoyer de Segonzac, G. (1969). Les minéraux argileux dans la diagenèse passage au métamorphisme. *Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr.* 29. 320 pp.
- Giblin, P. and Cahen, H. (1982). Tunisie permien de Kirchaou. Résultats de géochimie minérales. *Geo / Lab. Pau. n°205/82 RP*. Rapport interne. SEREPT. 18 pp.
- Gottis, Ch. and Sainfeld, P. (1954). Observations générales sur le Trias de Tunisie des coupes types. *C.R. Somm. Soc. Géol. France*, 12, 262-266.
- Jaeger, H., Bonnefous J., and Massa D. (1975). Le silurien en Tunisie: ses relations avec le silurien de Libye nord-occidentale. *Bull. Soc. Géol. France*, 17, 68-76.
- Jamoussi, F. (2001). Les argiles de Tunisie: Etude minéralogique, géochimique, géotechnique et utilisation industrielles. *Ph. D. Thesis*. Univ. Tunis II. 437 pp.
- Khessibi, M. (1985). Etude sédimentologique des affleurements permien du Djebel Tebaga de Mednine (Sud Tunisien). *Bull. Centres Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine*, 9, 2, 427-464.
- Kubler, B. (1969). Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. Etat des progrès réalisés ces dernières années. *Bull. Centre Rech. Pau-SNPA*, 2, 385-397.
- Mellinger, R.M. (1979). Quantitative X-ray diffraction analysis of clay minerals. An evaluation. *SRC Rep. Saskatchewan Res. Council. G-79*, 1-46.
- Memmi, L., Burollet, P.F. and Viterbo, I. (1986). Lexique stratigraphique de la Tunisie. Première partie: Précambrien et Paléozoïque. *N. Serv. Géol. Tunisie*, 53. 63 pp.
- Pevear, D.R. and Mumton, D.R. (1989). Quantitative mineral analysis of clays. *CMS Workshop Lectures*, 1. The Clay Mineral Society, Colorado.
- Sindelar, J. and Jadrnicek, P. (1978). Studies of some clays in Libya. *II Symposium on the Geology of Libya*, Tripoli. Sect. 16-21, 993-999.
- Soussi, M. (2000). Le Jurassique de la Tunisie atlasique: stratigraphie, dynamique sédimentaire, paléogéographie et intérêt pétrolier. *Ph. D. Thesis*, Univ. Tunis II. Fac. Sc. Tunis. 661 pp.
- Weyant, M. and Massa, D. (1985). Conodontes du Carbonifère de Libye occidentale. *C.R. 9^o Congr. Int. Strat. Géol. Carbonifère*. Madrid. Vol. 1, 85-98.

Recibido: Marzo 2001

Aceptado: Junio 2001

Mineralogical characterisation of stream sediments from Portugal

Caracterización mineralógica de sedimentos de corrientes fluviales de Portugal

Fernando ROCHA⁽¹⁾; António FERREIRA⁽²⁾ & Manuel Serrano PINTO⁽¹⁾

⁽¹⁾ Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

⁽²⁾ Instituto Geológico e Mineiro, Alfragide, Lisboa, Portugal

Abstract : Portugal lacks consistent geochemical and mineralogical data documenting the present composition of the earth-surface environment. A low density geochemical survey of the whole country, taking topsoils and active stream sediments as sampling media is currently under way. Samples were collected at 653 sites with a sampling density of 1 sampling site / 135 km². In order to determine the mineral composition of the stream sediments, 140 samples (about 20% of that total number of samples) were analysed by X-ray diffraction. Average values for major structural units and main lithologic types and maps displaying the ACP factor scores of the X-ray results are presented. The results show some relationships between the mineralogical composition and the major geostructural units and also the rock-types. Factor 1 separates the sedimentary margins from Hesperic Massif (ZCI, ZOM and ZSP); factor 2, 3 and 4 discriminate the granitic rocks, the limestones and the amphibole-bearing rocks respectively.

Key words: Mineralogical characterisation; Stream sediments; Portugal.

Resumen: Portugal cuenta con pocos datos mineralógicos y geoquímicos que documenten la composición del actual ambiente superficial. Actualmente se está realizando la investigación geoquímica de baja densidad de todo el país, utilizando muestras de suelos y sedimentos de corrientes fluviales activas. Han sido recogidas muestras en 653 localidades, con una densidad de muestreo de 1 muestra/135 Km². Para determinar la composición mineralógica de los sedimentos, se han analizado 140 muestras (cerca del 20% del total) por difracción de rayos-x. Se presentan los valores medios de las grandes unidades estructurales y de los principales tipos litológicos, así como los mapas del factor ACP de los resultados de rayos-x. Los resultados muestran alguna relación entre las grandes unidades geoestructurales y los tipos litológicos. El factor 1 separa las cuencas sedimentarias del Macizo Hespérico (ZCI, ZOM y ZSP); los factores 2, 3 y 4 discriminan, respectivamente, las rocas graníticas, las calizas y las rocas amfibólicas.

Palabras clave: Caracterización mineralógica, sedimentos de corrientes fluviales, Portugal.

INTRODUCTION

Portugal lacks consistent geochemical and mineralogical data documenting the present composition of the earth-surface environment.

A low density geochemical survey of the whole country, taking topsoil and active stream sediments as sampling media at 653 sites, at a sampling density of 1 site / 135 km², is currently under way, following

recommendations of IGCP Project 259 "International Geochemical Mapping" for sampling, sample preparation and analysis (Darnley *et al.*, 1995).

Mineralogical investigations of stream sediments are quite recent. The first studies, in the fifties, suggested a good correlation between the mineral composition of fluvial deposits and that of the formations subject to erosion. This was particularly evident in what concerned the fine fractions, silt and clay. Recent studies confirm the essentially detrital character of fluvial clay suites, and give a more precise knowledge of their origin (Chamley, 1989). As for river suspended minerals, the same considerations can be put forward. Attempts have been made to summarise the mineralogical composition of lutite suspensions in some of the largest rivers in the world (Emeis, 1985; Konta, 1985). The topography of river basins strongly controls the upstream-downstream distribution of mineralogical associations. These associations can change strongly from the source-area downstream, reflecting the geologic formations successively eroded and drained.

The main objectives of this paper are: 1) to present results on the mineralogical composition of stream sediments from Portugal; 2) to find out if the areal variation of the mineral composition of the sediments shows any relationship with the main geostructural units or with the main lithologic units of the country. In two previous works (Ferreira *et al.*, 1999 a, b) some preliminary geochemical and mineralogical results were presented, intended for stream sediments characterisation.

MATERIALS AND METHODS

Composite samples of active stream sediments were collected in 653 sites (Fig. 1) at the outflow of basins, each sample representing a small basin (30 – 40 km²).

In order to determine the mineral

composition of the stream sediments, 140 samples out of the 653 referred to (about 20%) were randomly selected but proportionally representing areas of the major geostructural units and sub-units: Sedimentary Margins - Orlas, Hesperic Massif - MH, subdivided in Central Iberian Zone - ZC1, Ossa Morena Zone - ZOM and South Portuguese Zone - ZSP (Fig. 1); and also of the main rock types seen in Portugal: detritic formations - S. carbonate

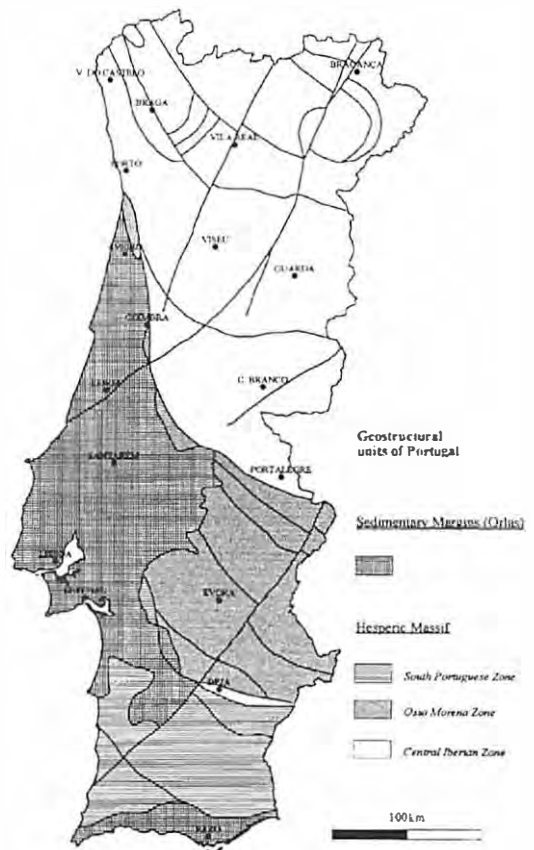


Figure 1 - Major geostructural units and sub-units of Portugal (showing sampling locations), based on Carta Geológica de Portugal, 1:1 000 000, IGM, 1992.

Figura 1 - Principales unidades y sub-unidades geoestructurales de Portugal (basado en el mapa Geológico de Portugal, 1:1 000 000, IGM, 1992). Se indican las localidades de muestreo.

formations - C, granitoids - G and metasedimentary rocks - X (Fig. 2).

Mineralogical studies were based particularly on X-ray diffraction (XRD) determinations, carried out in the <80 "mesh" (about < 180 (m) grain size fraction, using a Phillips PW 3040/60 diffractometer. The clay fraction (<2 (m fraction) was separated by sedimentation, according to the Stokes law. Oriented specimens for subsequent X-Ray diffraction analysis were then analyzed after drying, glycolation, and heating to 375 °C and

550 °C. All samples were analysed from 2° to 40° 2 θ , at 1° 2 θ /min, with Cu-K α radiation. The XRD reflections were evaluated with the Phillips X'Pert 1.2 and Profit software. For the semi-quantitative determination of clay and non-clay minerals, the relative content of each identified mineral was estimated on the basis of its characteristic peak area corrected by the corresponding reflective power recommended by Barahona (1974), Schultz (1964), Thorez (1976), Mellinger (1979) and Pevear and Mumpton (1989).

For each one of the main lithological units, the arithmetic mean of the analytical results for the stream sediments of the corresponding hydrographic basins was determined and lithological units were then inter-compared using the *t Student's* test at the 10% level of significance (Davis, 1986). As for geostructural units and sub-units, similar procedures were adopted.

Multivariate data analysis (R-mode factor analysis) of the mineralogical data has been carried out. The use of these statistical methods, as outlined by Imbrie & Van Andel (1964), Jöreskog et al. (1976), Davis (1986) and Reyment & Jöreskog (1993), allows a good characterisation of the data, reducing the complexity of the model and classifying the variables and samples into natural groups (Mezzadri & Saecani, 1989; Lopez-Aguayo & Gonzalez Lopez, 1995).

RESULTS AND DISCUSSION

The obtained XRD mineralogical results show that the siliciclastic minerals (such as quartz, calco-sodic and potassium feldspar, micas and kaolinite, among others with more discrete presence) are predominant. There are carbonates in smaller proportions, mainly calcite.

At Table 1 are shown the arithmetic mean (M) and standard deviation (s) of the mineralogical results determined for: a) the

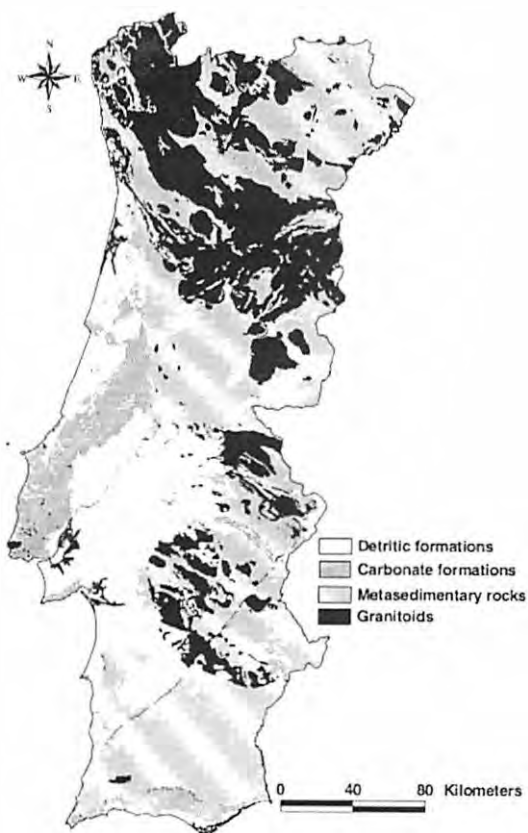


Figure 2 - Distribution of main rock types seen in Portugal, based on Carta Geologica de Portugal, 1:1 000 000, IGM, 1992.

Figura 2 - Distribución de los principales tipos litológicos en Portugal (basado en el mapa Geológico de Portugal, 1:1 000 000, IGM, 1992).

whole set of 140 samples; b) the sub-sets of samples corresponding to the rock types considered as predominant in the hydrographic basin: detritic formations - S, carbonate formations - C, granitoids - G and metasedimentary rocks - X (Fig. 2).

At Table 2 are shown the arithmetic mean (M) and standard deviation (s) of the mineralogical results determined for: a) the two sets of samples collected in each of the two main geostructural units, Hesperic Massif

- MH and Sedimentary Margins - Orlas (Fig. 1); the later unit including both Occidental and Meridional (Algarve) Margins; b) the sub-sets of samples collected in the sub-units of the Hesperic Massif: Central Iberian Zone - ZCI, Ossa Morena Zone - ZOM and South Portuguese Zone - ZSP (Fig. 1).

From the data shown at Table 1, the following considerations can be made:

a) the samples corresponding to carbonate regions are richer not only in Calcite but also

Table 1: Arithmetic mean (M) and standard deviation (s) of the mineralogical composition of stream sediments corresponding to the main lithological units seen in Portugal.

Media aritmética (M) y desviación standard (s) de la composición mineralógica de sedimentos de corrientes fluviales procedentes de las principales unidades litológicas de Portugal.

Minerals	Total		Lithologies							
	(140 samples)		Carbonate Formations (12)		Detritical Formations (23)		Granitoids (40)		Metasedimentary Rocks (62)	
	M	s	M	s	M	s	M	s	M	s
Micas	10.4	8.4	<u>2.4</u>	1.1	3.2	1.8	<u>12.5</u>	7.8	<u>13.2</u>	8.5
Kaolinite	3.5	2.9	<i>1.8</i>	1.4	0.9	1.5	2.7	1.4	<u>5.5</u>	3.0
Chlorite	1.3	1.5	<i>0.0</i>	0.1	0.0	0.1	1.2	1.0	<u>2.2</u>	1.6
Quartz	47.5	17.1	42.6	10.0	<u>65.8</u>	11.7	<u>30.4</u>	6.6	52.7	14.8
K-Feldspar	10.3	8.7	9.0	5.1	<u>16.1</u>	8.7	<u>16.6</u>	7.7	<u>4.6</u>	5.4
Plagioclase	16.0	10.5	<u>2.4</u>	1.9	9.7	7.9	<u>25.9</u>	8.1	14.5	8.1
Opal CCT	2.6	2.5	<i>1.0</i>	1.6	0.9	1.0	<u>4.2</u>	2.2	2.5	2.5
Zoolites	0.4	0.6	0.3	0.3	0.4	0.5	<u>0.8</u>	0.5	0.3	0.6
Calcite	4.1	10.6	<u>35.7</u>	13.9	0.8	0.9	1.5	1.6	0.7	1.5
Dolomite	1.7	2.6	<u>3.9</u>	4.2	1.7	1.3	1.9	<i>1.9</i>	1.3	2.8
Siderite	0.7	0.8	0.2	0.3	0.4	0.3	0.8	0.9	1.0	0.9
Magnesite	0.3	0.5	0.3	0.6	0.4	0.6	0.5	0.5	0.2	0.5
Pyrite	0.1	0.4	0.3	0.9	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3
Hematite	0.1	0.4	0.2	0.4	0.0	0.2	0.1	0.2	0.2	0.6
Amphiboles	0.6	2.2	0.0	-	0.1	0.4	0.8	2.3	0.8	2.5
Talc	0.0	0.2	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.1	0.3
Vermiculite	0.0	0.3	0.0	-	0.0	-	0.0	-	0.0	0.4
Smectite	0.1	0.6	0.1	0.3	0.0	-	0.0	-	0.0	-

Bold underlined - higher values, italic underlined - lower values, for each lithological unit.

3 of the samples were considered not to correspond to any of the main lithologies.

in Dolomite and depleted in Micas and Plagioclase;

b) those corresponding to detritical formations are richer in Quartz but presenting low contents of Kaolinite;

c) the samples related to metasedimentary rocks are richer in Kaolinite and Chlorite and

depleted in K-Feldspar;

d) finally, those related with granitoid rocks are richer in Plagioclase, Opal and Zeolites but presenting low contents of Quartz.

These results show a good general relationship of the mineralogical composition of the stream sediments with the main rock

Table 2: Arithmetic mean (M) and standard deviation (s) of the mineralogical composition of stream sediments corresponding to the main geostructural units of Portugal.

Media aritmética (M) y desviación standard (s) de la composición mineralógica de sedimentos de corrientes fluviales procedentes de las principales unidades geoestructurales de Portugal.

Minerals	MH		ZCI		ZOM		ZSP		Orlas	
	(107 samples)		(66)		(23)		(18)		(33)	
	M	s	M	s	M	s	M	s	M	s
Micas	<u>12.7</u>	8.3	<u>15.1</u>	8.3	7.4	6.1	10.8	6.9	<u>2.2</u>	1.6
Kaolinite	<u>4.3</u>	2.9	4.5	2.6	2.1	2.4	<u>6.1</u>	2.7	1.3	1.5
Chlorite	<u>1.7</u>	1.5	2.0	1.5	0.9	1.2	2.0	1.0	<u>0.0</u>	0.1
Quartz	<u>44.7</u>	16.9	41.2	17.7	44.0	12.5	58.3	12.0	56.8	14.7
K-Feldspar	<u>2.1</u>	8.6	11.1	9.1	9.1	7.7	<u>2.2</u>	2.0	14.0	8.3
Plagioclase	<u>18.7</u>	10.0	17.4	9.1	<u>24.5</u>	10.6	16.1	9.8	<u>7.5</u>	7.5
Opal C/CT	<u>3.1</u>	2.5	2.9	2.4	<u>4.5</u>	2.9	2.1	1.5	<u>0.9</u>	1.2
Zeolites	0.5	0.6	<u>0.7</u>	0.7	0.2	0.3	<u>0.0</u>	0.1	0.4	0.4
Calcite	<u>1.2</u>	2.0	1.2	1.6	1.8	3.1	<u>0.4</u>	1.1	<u>13.5</u>	18.9
Dolomite	<u>1.5</u>	2.5	1.8	2.6	1.6	2.7	<u>0.1</u>	0.4	2.5	2.9
Siderite	<u>0.9</u>	0.9	1.0	0.9	0.4	0.5	1.2	0.8	0.3	0.3
Magnesite	0.3	0.5	0.4	0.6	0.2	0.2	0.1	0.3	0.4	0.6
Pyrite	0.1	0.3	0.1	0.3	0.2	0.3	0.1	0.3	0.2	0.6
Hematite	0.1	0.5	0.1	0.4	0.0	-	0.3	0.7	0.1	0.3
Amphiboles	0.8	2.4	0.4	1.8	<u>2.4</u>	3.8	0.3	1.2	0.1	0.3
Talc	0.0	0.2	0.0	0.3	0.0	0.2	0.0	-	0.0	-
Vermiculite	0.0	0.3	0.0	-	0.1	0.6	0.0	-	0.0	-
Smectite	0.1	0.7	0.0	-	0.3	1.5	0.0	-	0.0	0.2

MH - Hesperic Massif; ZCI - Central Iberian Zone; ZOM - Ossa Morena Zone;

ZSP - South Portuguese Zone; Orlas - Sedimentary Margins.

Bold underlined - higher values, italic underlined - lower values, for each geostructural unit.

types. In most cases, these relationships correspond to what was expected, either positively (e.g., the higher contents of Calcite and Dolomite presented by the samples related to limestones and other carbonate rocks, or the increment of Quartz in those related to detrital sedimentary formations) or negatively (e.g., the depletion in Micas and Plagioclase presented by those samples collected in carbonate regions). However, in some cases the observed relationships are quite unexpected and need explanation; for instance, the relatively low content of Quartz shown by the samples related to granitoids is most probably due to the relative increment of Feldspars and Micas, still not degraded; similarly, the low contents of Kaolinite shown by those samples related to detrital sedimentary formations are due to the occurrence, at the source-areas, of a relatively low degree of chemical alteration; both situations point out to some control of the main alteration processes and morphoclimatic (morphological, such as the relief influence over the rate of erosion; climatic, such as the influence of rainfall and temperature over the degree of hydrolysis) conditions of the source-areas over the mineralogical composition of the stream sediments (Zuffa, 1985; Johnsson and Basu, 1993); actually, the granitoid-type source-area is characterised by the occurrence of high mountains, presenting heavy erosion rates.

On the other hand, the data shown at Table 2 indicates that:

1. the stream sediments collected over the Hesperic Massif (MH) present higher contents of Mica, Chlorite, Plagioclase, Kaolinite, Opal and Siderite and lower contents of Calcite, K-Feldspar, Quartz and Dolomite than those from the Sedimentary Margins;

2. when comparing the three sub-units of the Hesperic Massif, the stream sediments from the Central Iberian Zone (ZCI) present higher contents of Mica and Zeolites, those from Ossa Morena Zone (ZOM) are enriched in Plagioclase, Opal and Amphiboles, whereas the stream sediments from the South

Portuguese Zone (ZSP) are enriched in Kaolinite and depleted in K-Feldspars, Zeolites, Calcite and Dolomite;

3. the stream sediments from the Sedimentary Margins (Orlas) present relatively high contents of Calcite and low contents of Mica, Chlorite, Plagioclase and Opal.

These relationships are consistent with those established for the main rock types, and the geostructural units become quite well characterised and each one can be distinguished from the others.

A multivariate statistical approach to the mineralogical characterisation was done by Principal Components Analysis (PCA) of the whole set of 140 samples, taking into account the relative presence of Mica, Kaolinite, Chlorite, Quartz, K-Feldspar, Plagioclase, Opal, Calcite, Dolomite and Amphiboles. At Table 3 are shown the four first extracted Factors (those presenting eigen values higher than 1).

From the application of Principal Components Analysis to the mineralogical composition, computed for the analysed 140 samples of stream sediments, classified by main rock types (Fig. 3) the following considerations can be made:

1. there is good discrimination between the three sets of samples: i) the stream sediments related to sedimentary rocks (either siliciclastic - S or carbonate - C), ii) those related to metasedimentary rocks, and iii) those related to granitic rocks;

2. Plagioclase and Opal are associated to the stream sediments related to granitic rocks, whereas Mica, Chlorite and Kaolinite appear to be associated to those samples related to metasedimentary rocks and Calcite is closely associated to sedimentary rocks;

3. K-Feldspar is shown to be at an intermediate position between the granitoids and the sedimentary formations (pointing out to a lower maturity degree of at least some of the analysed samples);

4. similar position is shown by Quartz,

between the sedimentary formations (pointing out to a higher maturity degree of some of the analysed samples) and the metasedimentary rocks (pointing out to some degree of heterogeneity of the lithological composition of these rocks, some of them being more Quartz rich and less pelitic);

5. Calcite and Dolomite are closely related with the carbonate rocks, as expected;

6. Amphiboles play a particular role being linked to a small (7) number of samples,

related both to granitoids and to metasedimentary rocks.

From the application of Principal Components Analysis to the mineralogical composition, computed for the analysed 140 samples of stream sediments, classified by geostructural units (Fig. 4) it is possible to carry out the following considerations:

1. the samples related to the Sedimentary Margins (Orlas) are well discriminated from those related to the Hesperic Massif (ZCI,

Figure 3 – Principal Components Analysis of the mineralogical composition, computed for the analysed 140 samples of stream sediments, classified by main rock types.

Figura 3 – Análisis de componentes principales, obtenidos a partir de 140 muestras de sedimentos de corrientes, clasificados por principales tipos litológicos.

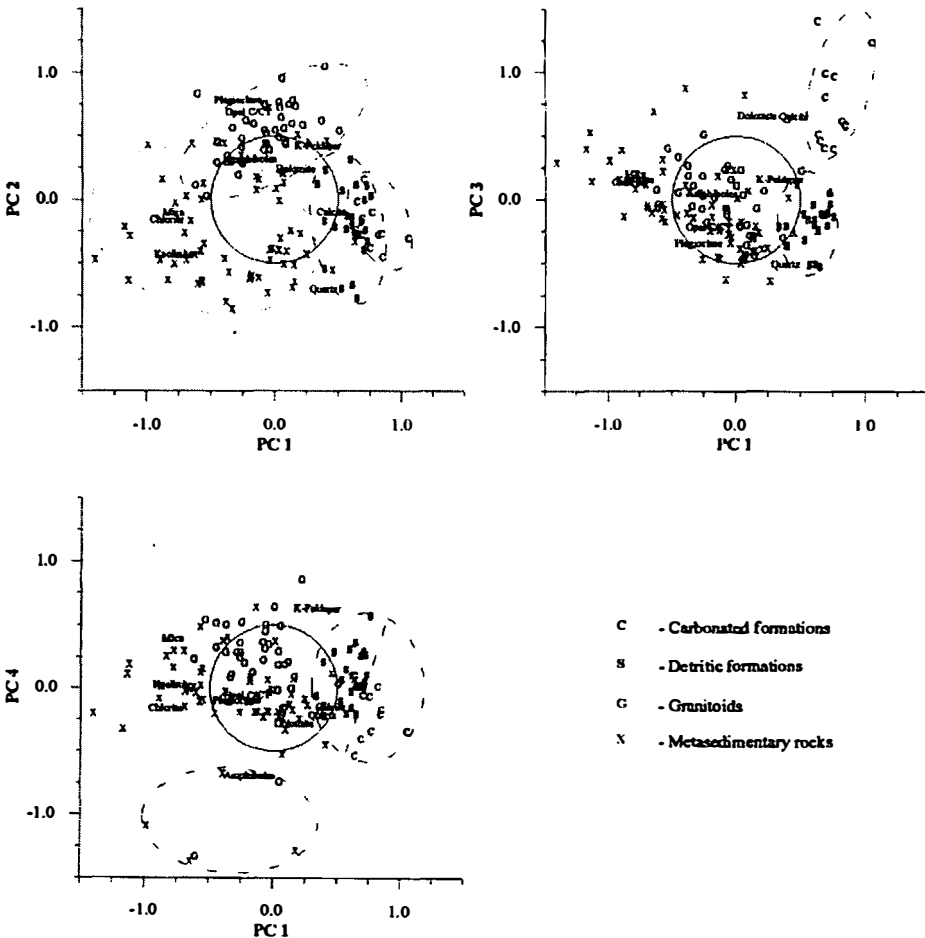


Table 3: "Loadings" of the first 4 factors extracted by PCA.

"Loadings" de los 4 primeros factores obtenidos por PCA.

	<u>Factor1</u>	<u>Factor2</u>	<u>Factor3</u>	<u>Factor4</u>
Mica	-0,788	-0,105	0,198	0,391
Kaolinite	-0,790	-0,433	0,155	0,021
Chlorite	-0,842	-0,156	0,134	-0,161
Quartz	0,382	-0,702	-0,506	-0,216
K-Feldspar	0,340	0,421	0,155	0,631
Plagioclase	-0,288	0,782	-0,344	-0,101
Opal C/CT	-0,207	0,687	-0,217	-0,057
Calcite	0,446	-0,098	0,649	-0,148
Dolomite	0,163	0,238	0,655	-0,285
Amphiboles	-0,185	0,315	0,043	-0,702
Explained Variance	<u>2,601</u>	<u>2,140</u>	<u>1,378</u>	<u>1,233</u>
% Explained Variance	<u>26,0</u>	<u>21,4</u>	<u>13,8</u>	<u>12,3</u>

ZOM and ZSP), due mainly to Calcite and, to a less extent, to Dolomite;

2. in what concerns the sub-sets of samples collected in the sub-units of the Hesperic Massif (Central Iberian Zone - ZCI, Ossa Morena Zone - ZOM and South Portuguese Zone - ZSP), those related to the Central Iberic Zone are well discriminated from the others, mainly through Mica and Chlorite; the samples related to the other two sub-units are not so well discriminated, although it is possible to say that Plagioclase is mainly related to stream sediments collected in the Ossa Morena Zone and Kaolinite to those of the South Portuguese Zone;

3. K-Feldspar is shown to be at an intermediate position between the Ossa Morena Zone and the Sedimentary Margins;

4. similar, but more complex, position is shown by Quartz, between the Sedimentary Margins and any of the three sub-units of the Hesperic Massif (once again, pointing out to

some degree of heterogeneity of the lithological composition);

5. Amphiboles appear related to samples collected both over the Central Iberian Zone and the Ossa Morena Zone.

The factor scores are shown on maps in Figure 5.

The joint analysis of the factor scores cartographic representation (Fig. 5), allow us to put in evidence that:

- factor 1 separates the Sedimentary Margins (Orlas) from the Hesperic Massif;
- factor 2 explain the granitoid domain, which is clearly separated from that one of the metasedimentary rocks;
- factor 3 explain the carbonate rocks domain, which is clearly separated from that one of the detritic sedimentary formations;
- factor 4 explain the Amphiboles rich rocks, occurring at the Central Iberian Zone (Morais and Bragança Massifs) and at the Ossa Morena Zone.

These considerations strengthened the mineralogical discrimination of the main lithologies and geostructural units. Actually, the mineralogical discrimination between the Sedimentary Margins (Orlas) and the Hesperic Massif is put in evidence in Fig. 5 by the expression of factor 1, which explains Mica, Kaolinite and Chlorite, in opposition to Calcite; these mineralogical parameters have been already referred to when discussing the analytical results presented at Table 2 as corresponding to the stream sediments collected on the Hesperic Massif (richer in Micas, Chlorite and Kaolinite and poorer in Calcite relatively to those related to the Sedimentary Margins). The mineralogical discrimination between the stream sediments related to granitoids and those related to metasedimentary rocks shown by the cartographic representation of factor 2 is quite natural taking notice that this factor explain Quartz in opposition to Plagioclase, Opal C/CT and K-Feldspar. Similar analysis can be put forward concerning the discriminating effect of

factor 3 regarding to the carbonate rocks and the detritic sedimentary formations, as this factor explains Calcite and Dolomite in opposition to Quartz. The cartographic representation of fac-

tor 4 is quite particular, expressing the occurrence of basic and ultra-basic rocks in the Central Iberian Zone (Morais and Bragança Massifs) and the Ossa Morena Zone.

Figure 4 – Principal Components Analysis of the mineralogical composition, computed for the analysed 140 samples of stream sediments, classified by geostructural units.

Figura 4 – Análisis de componentes principales, obtenidos a partir de 140 muestras de sedimentos de corrientes, clasificados por unidades geoestructurales.

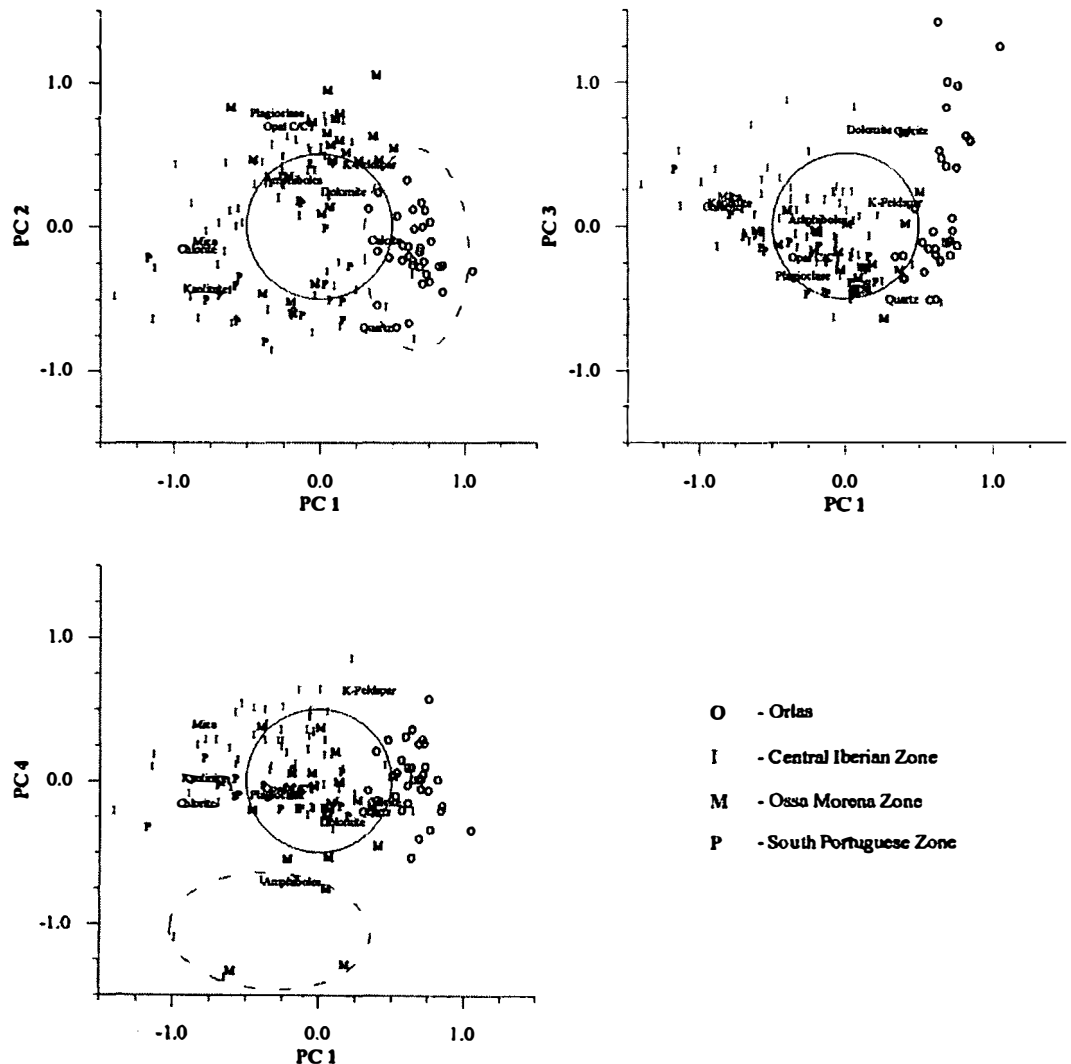
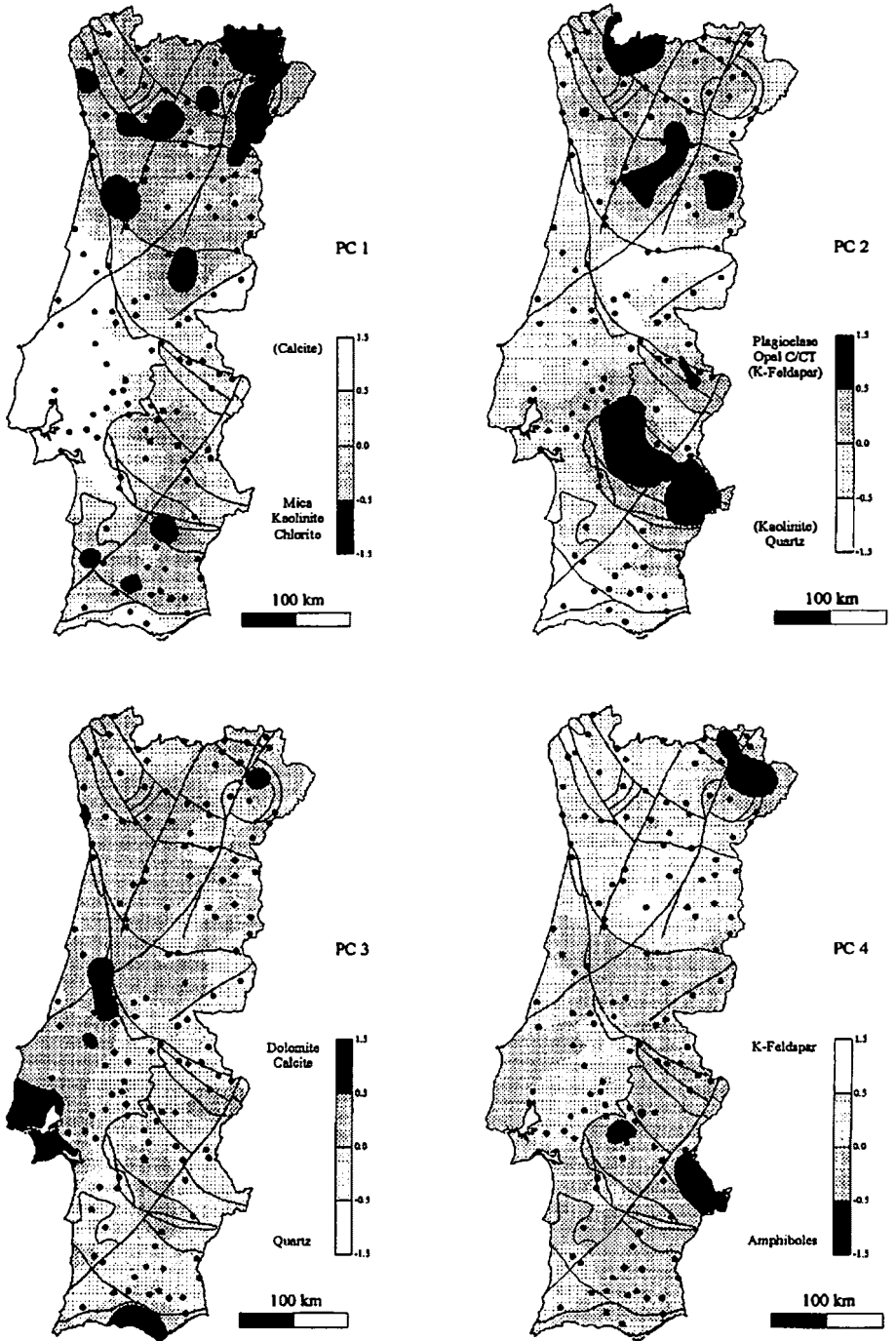


Figure 5 - Factor scores cartographic representation.
Figura 5 – Representación cartográfica de los factores.



CONCLUSIONS

The mineralogical results obtained so far show clear relationships between mineralogical composition and major geostructural units and also between mineralogical composition and main rock-types and point out to some local control of the main alteration processes and morphoclimatic conditions of the source-areas over the quantitative mineralogical composition of the stream sediments, in particular concerning the relative amounts of Quartz, Feldspars and Micas. The multivariate statistical approach applied (Principal Components Analysis) shows that factor 1 separates the sedimentary margins from Hesperic Massif (ZCI, ZOM and ZSP); factor 2, 3 and 4 discriminate the granitic rocks, the limestones and the amphibole-bearing rocks respectively.

REFERENCES

- Barahona, E. (1974) - *Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: evaluación de algunos ensayos de materias primas*. Ph.D. Thesis, Granada Univ., Spain, 398pp.
- Chamley, H. (1989) - *Clay Sedimentology*. Springer Verlag, Berlin, 623 p.
- Davis, J.C. (1986) - *Statistics and Data Analysis in Geology*. Wiley and Sons, New York: 646 pp.
- Darnley, A.G.; Björklund, A.; Bølviken, B.; Gustavsson, N.; Koval, P.V.; Plant, J.A.; Steinfelt, A.; Tauchid, M. and Xie Xuejing (1995) - *A global geochemical database for environmental and resource management. Recommendation for international geochemical mapping*. Final report of IGCP project 259, UNESCO Publishing.
- Emeis, K. (1985) - Particulate suspended matter in major world rivers - II: Results on the rivers Indus, Waikato, Nile, St. Lawrence, Yangtze, Parana, Orinoco, Caroni and Mackenzie. *Mitt. Geol.-Palaont. Inst. Univ. Hamburg*, **58**: 593-617.
- Ferreira, A.; Rocha, F. and Pinto, M.S. (1999a) - Mineralogical characterization of stream sediments from Portugal. Preliminary results. *Bol. Soc. Esp. Mineralogia*, **22-A**: 47-48.
- Ferreira, A.; Rocha, F. and Pinto, M.S. (1999b) - Geochemical and mineralogical indices applied to stream sediments from Portugal. *Anais V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, Soc. Bras. Geoquímica.
- Imbrie, J. and Van Andel, T.H. (1964) - Vector analysis of heavy-mineral data. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **75**: 1131-1156.
- Johnsson, M.J. and Basu, A. eds. (1993) - *Processes controlling the composition of clastic sediments*. Geol. Soc. Am. Spec. Paper **284**
- Jöreskob, K.G.; Klován, J.E. and Reymont, R.A. (1976) - *Geological Factor Analysis*. Elsevier, Amsterdam: 178 pp.
- Konta, J. (1985) - Crystalline minerals and chemical maturity of suspended solids of some major world rivers. *Miner. Petrogr. Acta*, **29A**: 121-133.
- López-Aguayo, F. and Gonzalez Lopez, M. (1995) - Fibrous clays in the Almazan basin (Iberian range, Spain): Genetic pattern in a calcareous lacustrine environment. *Clay Minerals*, **30**: 395-406.
- Machado, A.; Silva, A.P.; Rocha, F. & Gomes, C. (1995) - Contribuição da mineralogia das argilas para o estudo paleogeográfico das formações areno-pelíticas da Praia de Cortegaça (Ovar). *Memórias*, Mus. Lab. Miner. Geol. Porto, **4**: 647-652.
- Mellinger, R.M. (1979) - Quantitative X-ray diffraction analysis of clay minerals. An evaluation. Saskatchewan Research Council, Canada, *SRC Report G-79*: 1-46
- Mezzadri, G. and Saccani, E. (1989) - Heavy

- mineral distribution in Late Quaternary sediments of the southern Aegean sea: implications for provenance and sediment dispersal in sedimentary basins at active margins. *J. Sed. Petrol.* **59**: 412-422.
- Pevear, D.R. and Mumton, D.R. (1989) - Quantitative mineral analysis of clays. *CMS Workshop Lectures, 1*. The Clay minerals Society, Colorado (USA).
- Reyment, R. and Jöreskog, K.G. (1993) - *Applied Factor Analysis in the Natural Sciences*. Cambridge Univ. Press, Cambridge: 369 pp.
- Schultz, L.G. (1964) - Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 391-C*, 1-31.
- Thorez, J. (1976) - *Practical identification of clay minerals*. Ed. G. Leclotte, Belgique
- Zuffa, G.G. ed. (1985) - *Provenance of Arenites*. D.Reidel, Dordrecht, 408p.

Recibido: Mayo 2001

Aceptado: Junio 2001

**NEW MINERALS APPROVED IN 2000 BY THE COMMISSION ON NEW MINERALS
AND MINERAL NAMES INTERNATIONAL MINERALOGICAL ASSOCIATION**

Joel D. GRICE* (Chairman, CNMMN)

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

2000 PROPOSALS

IMA No. 2000-001

$\text{Cu}_2\text{Fe}^{+3}(\text{As}^{+5}\text{O}_4)(\text{As}^{+3}\text{O}_2)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

New-
structure type

Orthorhombic: *Pnma*

a 9.553, b 13.099, c 8.0640 Å

Pistachio green; vitreous; transparent

Biaxial (-), α 1.80(5), β 1.84(5), γ 1.86(5), $2V(\text{meas}) =$

65(5)°, $2V(\text{calc}) = 69(3)^\circ$

6.88(25), 6.161(90), 3.861(20), 3.231(40), 3.080(100),

2.700(25), 2.211(25)

IMA No. 2000-002

$\text{NaCu}_4(\text{AsO}_4)_3$

Alluaudite-wyllieite group;
structure

Monoclinic: *C2/c*

a 12.051, b 12.434, c 7.2662 Å, β 117.94°

Dark-blue; strong vitreous; translucent

Biaxial (-), α 1.76, β 1.92, γ 1.96, $2V(\text{calc}) 49.5^\circ$

6.22(13), 3.60(21), 3.43(100), 3.21(35), 2.791(24),

2.696(18), 2.683(30)

IMA No. 2000-003Cymrite-like;
structureHexagonal: $P6_3mc$

a 5.243, c 29.859 Å

Light-blue grey; vitreous; translucent

Uniaxial (-), ω 1.642, ϵ 1.59414.67(100), 3.883(100), 3.357(50), 2.988(60),
2.887(50), 2.616(70)**IMA No. 2000-004**Second natural bismuth
sulfateMonoclinic: $P2_1/n$

a 6.0118, b 13.3355, c 6.4854 Å, β 112.91°

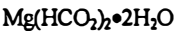
Light beige to light grey; vitreous; translucent
 η 1.785.453(42), 5.193(32), 5.115(37), 4.260(100),
3.335(42), 3.113(36), 2.915(22)**IMA No. 2000-005**

Mitrilatite type

Monoclinic: Cm

a 11.253, b 19.628, c 8.932 Å, β 100.05°

Dark red-brown to black; vitreous; translucent

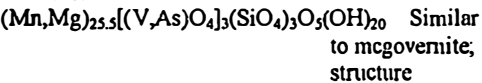
Biaxial (-), α 1.757, $\beta \approx \gamma > 1.80$, $\Delta_{\beta,\gamma} = 0.004$,
 $2V(\text{meas}) \sim 32^\circ$ 8.796(100), 5.654(31), 2.934(76), 2.886(23),
2.816(24), 2.769(39), 2.201(57)**IMA No. 2000-006**

Second natural formate

Monoclinic: $P2_1/c$

a 8.64, b 7.15, c 9.38 Å, β 98.0°

White; vitreous; translucent

Biaxial (+), α 1.465, β 1.486, γ 1.516, $2V(\text{calc})$
81(5)°4.90(9), 4.64(8), 4.30(7), 3.68(8), 3.40(10), 3.05(4),
2.87(4)**IMA No. 2000-007**Trigonal: $R\bar{3}c$

a 8.259, c 204 Å

Bright yellow to orange; vitreous; transparent

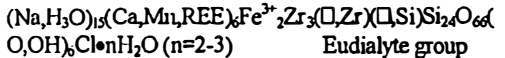
Uniaxial (-), η 1.7874.13(70), 3.46(60), 3.26(80), 2.86(100), 2.38(60),
2.35(50), 1.559(90)**IMA No. 2000-008**Similar to Li-A(BW) zeolite;
structureOrthorhombic: $P2_12_12_1$

a 9.9630, b 10.4348, c 4.7044 Å

Colourless; vitreous; transparent

Biaxial (-), α 1.561, β 1.563, γ 1.564, $2V(\text{meas})$ 51°,
 $2V(\text{calc})$ 70°
3.944(5), 3.495(8), 3.282(10), 3.149(4), 2.704(4),
2.293(4)**IMA No. 2000-009**Similar to kalsilite and beryllonite;
structureHexagonal: $P6_3$

a 13.8964, c 7.7001 Å

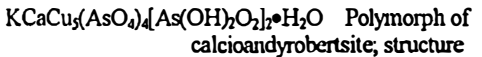
White, colourless in thin fragments; vitreous;
transparent or slightly turbidUniaxial (-), ω 1.591, ϵ 1.5823.86(6), 3.61(6), 2.780(10), 2.320(7), 2.216(9),
1.928(5), 1.721(7)**IMA No. 2000-010**

Eudialyte group

Trigonal: $R3m$

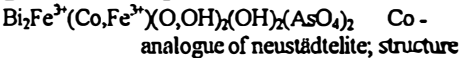
a 14.167, c 30.081 Å

Yellow; vitreous; transparent

Uniaxial (+), ω 1.612, ϵ 1.6156.41(41), 4.30(91), 3.521(57), 3.205(44), 2.963(92),
2.841(100), 2.588(37)**IMA No. 2000-011**Orthorhombic: $Pnma$

a 19.576, b 10.0536, c 9.921 Å

Intense blue; vitreous; transparent

Biaxial (-), α 1.715, β 1.730, γ 1.735, $2V(\text{meas})$ 55°,
 $2V(\text{calc})$ 60°7.064(70), 6.642(60), 4.810(70), 4.469(90), 3.950(60),
3.105(100), 2.748(90)**IMA No. 2000-012**Triclinic: $P\bar{1}$

a 9.156, b 6.148, c 9.338 Å, α 83.24, β

70.56, γ 86.91°

Brown; adamantine; transparent to translucent

Biaxial (-), α 2.02, β 2.09(calc), γ 2.12, $2V(\text{meas})$ 65°
8.757(55), 3.752(100), 3.552(55), 3.507(44),
2.901(96), 2.750(39), 2.667(72)

IMA No. 2000-014**Pd₃Pb₂S₂** Related to parkerite Ni₃Bi₂S₂Monoclinic: *C2/m**a* 11.673, *b* 8.323, *c* 8.419 Å, β 135.38°

Cream with a brownish tint (in reflected light in air); opaque; metallic

In reflected light (air): brownish; internal reflections not observed, anisotropy weak. *R*_{min} and *R*_{max}: 45.2 – 46.1% (460 nm), 46.3 – 47.2% (540 nm), 47.4 – 48.5% (580 nm), 49.3 – 49.8% (640 nm)
5.953(6), 4.144(10), 3.379(4), 2.917(9), 2.413(8), 2.365(7), 2.082(5)**IMA No. 2000-015****Na₃Sr(La,Ce)FeSi₆O₁₇** Nordite groupOrthorhombic: *Pcca**a* 14.440, *b* 5.191, *c* 19.86 Å

Colourless, pale brownish; vitreous; transparent

Biaxial (-), α 1.624, β 1.637, γ 1.644, 2*V*(meas) 60°, 2*V*(calc) 72°

7.20(40), 4.21(100), 3.323(82), 2.964(88), 2.873(99), 2.595(58), 2.442(44),

IMA No. 2000-016**(Ti,Fe,Mg,Mn)_{1-x}Ti₂O₅** Pseudobrookite groupOrthorhombic: *Pban**a* 9.765, *b* 3.732, *c* 9.957 Å

Dark grey

In reflected light (air): blue-grey, no internal reflections, anisotropic. *R*_{min} and *R*_{max}: 11.5 – 11.1% (460 nm), 10.3 – (10.3)% (540 nm), 10.1 – 10.2% (580 nm), 10.3 – 10.4% (640 nm)
3.47(7), 2.75(10), 1.965(3), 1.871(9), 1.727(9), 1.548(3)**IMA No. 2000-017****Na₁₁Ca₇(Fe³⁺,Fe²⁺)₂Zr₃Nb[Si₁₂₅O₇₃](OH,H₂O,Cl,O)₅**

Eudialyte group, structure

Trigonal: *R3m**a* 14.255, *c* 30.170 Å

Dark brown to brownish-black; vitreous; translucent

Uniaxial (-), ω 1.616, ε 1.620

6.43(39), 4.31(69), 3.218(56), 3.036(42), 2.977(81), 2.854(100), 2.602(44)

IMA No. 2000-018**VOSO₄(H₂O)₅** Polymorph of minasragite; structureOrthorhombic: *Pmm2₁**a* 7.246, *b* 9.333, *c* 6.210 Å

Bright blue to pale blue; vitreous

Biaxial(-), α 1.529, β 1.534, γ 1.534, 2*V*(meas) 2°, 2*V*(calc) 0°

4.70(100), 3.734(20), 3.322(50), 2.865(40), 2.602(30), 2.363(20), 2.030(20)

IMA No. 2000-019**Cu₅(UO₂)₆(SO₄)₃(OH)₁₆•14H₂O** Second natural uranyl-sulfateTriclinic: *P1* or *P1̄**a* 13.754, *b* 9.866, *c* 8.595, α 103.84, β

90.12, γ 106.75°

Greyolive; opaque

Biaxial (+), α 1.725, β 1.730, γ 1.787, 2*V*(calc) 33.8°
9.13(100), 7.09(26), 5.511(22), 4.566(80), 3.443(17), 3.367(15), 3.046(26)**IMA No. 2000-020****Fe₄[AsO₃OH]₅[AsO₂(OH)₂]₂•20 H₂O**

Orthorhombic

a 10.676, *b* 19.027, *c* 10.012 Å

White-beige; aggregates are earthy; opaque

η 1.615 (calc)

9.50(100), 9.31(85), 6.81(24), 5.45(23), 4.221(35), 3.586(39), 3.302(24)

IMA No. 2000-021**Ca₃(Si,Fe³⁺,Al)[SO₄][B(OH)₄](OH₂O)₆•12H₂O**

Ettringite group

Trigonal (pseudo-hexagonal): *P31c* (by analogy)*a* 11.14, *c* 20.99 Å

Light grey with violet shade; vitreous, earthy in aggregates; translucent

Uniaxial (+), ω 1.523, ε 1.532

9.70(8), 3.85(6), 3.040(8), 2.736(6), 2.596(10), 2.374(6), 2.121(9)

IMA No. 2000-022**Ca₂Mn²⁺Fe³⁺Si₄O₁₂(OH)(H₂O)₂** 4-membered silicate rings; structureTriclinic: *P1̄**a* 9.960, *b* 13.875, *c* 6.562, α 133.19, β 101.50, γ 66.27°

Dark brown (clusters), light brown (thinner crystals); vitreous

Biaxial (-), α 1.667, β 1.679, γ 1.690, 2*V*(meas) 89°, 2*V*(calc) 87°

9.07(100), 8.24(90), 5.00(30), 3.192(30), 3.126(70), 3.095(70), 2.781(60)

IMA No. 2000-023**Ba₆Fe³⁺Si₈O₂₃(CO₃)₂Cl₃•H₂O** Unique structureTrigonal: *P3m1**a* 10.740, *c* 7.0950 Å

Jet black to a dirty grey-brown; vitreous to adamantinite; opaque to translucent

Uniaxial (-), ω 1.723, ε 1.711

3.892(100), 3.148(40), 2.820(90), 2.685(80), 2.208(40), 2.136(40), 1.705(35)

IMA No. 2000-024

$\text{Na}_2\text{BeSi}_4\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 4-membered and 8-membered silicate rings; structure

Orthorhombic: $P2_12_12_1$

a 9.722, b 10.142, c 12.030 Å

Colourless, whitish; vitreous; transparent

Biaxial (+), α 1.499, β 1.507, γ 1.511, 2V(meas) 65°, 2V(calc) 70°

6.11(80), 5.97(100), 5.07(35), 3.46(45), 3.09(70), 3.06(50), 2.988(60)

IMA No. 2000-025

$(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Na}[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Thomsonite series zeolite; structure

Orthorhombic: $Pcmm$

a 13.050, b 13.123, c 13.241 Å

Colourless; vitreous; transparent

Biaxial (+), α 1.528, β 1.532, γ 1.540, 2V(meas) 62°, 2V(calc) 71°

6.63(7), 4.66(8), 3.49(9), 3.19(8), 2.960(10), 2.860(10), 2.691(10)

IMA No. 2000-026

$(\text{Mn}, \text{Li})_4(\text{Ta}, \text{Sn})_4(\text{Ta}, \text{Nb})_8\text{O}_{32}$ Wodginite group

Monoclinic: $C2/c$

a 9.5104, b 11.5196, c 5.1179 Å, β 91.221(48)°

Reddish brown; vitreous; translucent

$\eta > 2.0$

3.644(46), 2.976(100), 2.966(95), 2.465(36), 1.767(17), 1.715(23), 1.455(18)

IMA No. 2000-027

$\text{Sr}_4\text{TiTi}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}$ Perrierite group; structure

Monoclinic: $P2_1/a$ (pseudo $C2/m$)

a 13.848, b 5.626, c 11.878 Å, β 114.19°

Grey with a blue tiny; adamantite; transparent

Pale green with a yellow tint in thin section

3.62(60), 3.16(70), 3.09(95), 3.01(90), 2.96(95), 2.71(100), 2.17(90)

IMA No. 2000-028

$\text{Na}_7\text{K}_6\text{Ca}_{12}\text{Fe}_3\text{Zr}_6\text{Si}_{52}\text{O}_{144}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$ Eudialyte group; structure

Trigonal: $R3m$

a 14.249, c 60.969 Å

Pink; vitreous; transparent

Uniaxial (+), ω 1.598, ϵ 1.600

6.48(47), 4.345(81), 3.565(41), 3.249(57), 2.987(100), 2.861(70), 2.695(40)

IMA No. 2000-029

$\text{Cu}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2$ Similar to atacamite; structure

Monoclinic: $C2/m$

a 10.301, b 6.758, c 8.835 Å, β 111.53°

Pale blue; vitreous; transparent

Biaxial (-), α 1.724, β 1.745, γ 1.750, 2V(meas) 33°, 2V(calc) 52°

8.20(100), 5.52(100), 5.03(40), 2.883(80), 2.693(40), 2.263(40), 2.188(50), 1.767(40)

IMA No. 2000-030

$\text{CaMg}_3(\text{Al}_2\text{Mg})(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_3(\text{OH})$ Tourmaline group; structure

Trigonal: $R3m$

a 15.954, c 7.214 Å

Orange; vitreous; transparent

Uniaxial (-), ω 1.646, ϵ 1.624

6.38(50), 4.981(50), 4.596(50), 4.234(90), 3.978(100), 3.491(70), 2.969(80), 2.582(90)

IMA No. 2000-031

$\text{K}_2\text{Mn}(\text{Nb}, \text{Ti})_4(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Labuntsovite group; structure

Monoclinic: $C2/m$

a 14.551, b 14.001, c 15.702 Å, β 117.6°

Brown to pink; vitreous; translucent

Biaxial (+), α 1.683, β 1.692, γ 1.775, 2V(meas) 40°, 2V(calc) 38°

6.99(100), 6.43(25), 4.936(28), 3.227(89), 3.123(68), 2.607(25), 2.520(29)

IMA No. 2000-032

$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 22\text{H}_2\text{O}-1\text{A2}$ Synthetic equivalent

Triclinic: $P\bar{1}$

a 6.932, b 6.925, c 16.154 Å, α 82.21, β 89.70, γ 119.51°

Colourless; vitreous; transparent

Biaxial (-), α 1.459, β 1.470, γ 1.470, 2V(meas) 25°, 2V(calc) 0°

7.98(100), 5.32(63), 3.19(45), 2.896(33), 2.867(30), 2.728(32), 2.658(37)

IMA No. 2000-033

$(\text{Ba}, \text{Na}, \text{K})(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Mica group

Monoclinic: $C2/c$

a 5.2068, b 9.027, c 19.963 Å, β 95.87°

Light grey to silver; glassy; transparent

Biaxial (-), α (calc) 1.600, β 1.619, γ 1.622, 2V(meas) 43°

4.471(22), 4.302(21), 3.879(26), 3.730(27), 3.487(23), 2.596(46), 2.566(100), 1.504(63)

IMA No. 2000-034**(UO₂)₂CO₃(OH)₂•4H₂O** Unique compositionMonoclinic: *P2₁/c**a* 4.1425, *b* 14.098, *c* 18.374 Å, β 103.62°

Canary yellow; vitreous; transparent

Biaxial (-), α 1.583, β 1.669, γ 1.712, 2*V*(calc) 67.4°
8.95(65), 7.54(63), 4.546(96), 4.262(60), 3.463(62),
3.322(100), 3.029(85), 2.273(62)**IMA No. 2000-035****Na₂Ba₂FeTiSi₂O₇(CO₃)(OH)₃F** Unique structureTriclinic: *P1**a* 5.399, *b* 7.016, *c* 16.254 Å, α 102.44, β 93.18, γ 90.10°

Yellowish-brown; vitreous or pearly; translucent

Biaxial (+), α 1.671, β 1.694, γ 1.734, 2*V*(meas)
71°, 2*V*(calc) 76°

3.910(44), 3.186(100), 3.055(38), 2.797(29),

2.738(62), 2.695(32), 2.677(29)

IMA No. 2000-036**Zn₂Mg₂Fe₄Sb₂O₁₄(OH)₂**Isostructural with
nolaniteHexagonal: *P6₃/mmc*, *P6₃mc* or *P6⁻2c**a* 5.9899, *c* 9.353 Å

Black; submetallic; opaque

In reflected light: grey with no internal reflections,
anisotropy moderate. *R*_{min} and *R*_{max}: 12.21 - 13.62%
(460 nm), 11.78 - 12.92% (540 nm), 11.67 -
12.67% (580 nm), 11.39 - 12.25% (640 nm)
3.474(34), 2.994(43), 2.673(44), 2.522(100),
1.517(33), 1.497(54)**IMA No. 2000-037****Ca₁₉(AlMg)₁₃[SiO₄]₁₀[Si₂O₇]₄(F,OH)₁₀** F-analogue
of vesuvianite; structureTetragonal: *P4/mnc**a* 15.510, *c* 11.779 Å

Colourless to silky white; vitreous; transparent

Uniaxial (-), ω 1.702, ε 1.699
3.465(30), 3.040(30), 2.945(35), 2.743(90),
2.589(50), 2.453(100)**IMA No. 2000-038****(Fe,Ni)₂P** Isostructural with rhodarsenide;
structureOrthorhombic: *Pnma**a* 5.748, *b* 3.548, *c* 6.661 Å

Light straw-yellow; metallic; opaque

In reflected light: creamy with no internal
reflections, anisotropy distinct. *R*_{min} and *R*_{max}: 36.8
- 46.7% (460 nm), 39.2 - 48.2% (540 nm), 40.7 -
49.6% (580 nm), 43.0 - 51.9% (640 nm)
2.238(100), 2.120(80), 2.073(70), 1.884(50),
1.843(40), 1.788(40), 1.774(40), 1.758(40)**IMA No. 2000-039****Ca₂(C₂O₄)Cl₂•2H₂O**

New structure-type

Monoclinic: *I2/m**a* 6.933, *b* 7.372, *c* 7.446 Å, β 94.5°

Colourless; vitreous; transparent

Biaxial (-), α 1.565, β 1.645, γ 1.725, 2*V*(meas) 88°,
2*V*(calc) 86°

5.24(60), 3.670(30), 2.945(100), 2.905(50),

2.619(50), 2.516(40), 2.339(30), 2.323(30)

IMA No. 2000-040**Ca₁₉Mn³⁺(Al, Mn³⁺)₁₀(Mg, Mn²⁺)₂Si₁₈O₆₉(OH)₉** Mn-
analogue of vesuvianite; structureTetragonal: *P4/n* and/or *P4nc**a* 15.575, *c* 11.824 Å

Deep maroon-red; vitreous; transparent

Uniaxial (-), ω 1.731, ε 1.719

2.956(100), 2.756(87), 2.756(94), 2.753(60),

2.604(67), 2.598(66), 2.598(62)

IMA No. 2000-041**CaCe(Fe³⁺, Fe²⁺, Al)₃[SiO₄][Si₂O₇]O(OH)**Fe³⁺-analogue of allanite-(Ce); structureMonoclinic: *P2₁/m**a* 8.962, *b* 5.836, *c* 10.182 Å, β 115.02°

Black; vitreous to resinous; opaque to translucent

Biaxial (-), α 1.825, β 1.855, γ 1.880, 2*V*(calc)
48.2°

3.54(70), 2.93(100), 2.715(80), 2.637(70),

2.155(80), 1.908(70), 1.651(90)

IMA No. 2000-042**Mg₆Cr₂(OH)₁₆Cl₂•4H₂O**Hydrotalcite group;
structureTrigonal: *R3⁻m**a* 3.103, *c* 24.111 Å

Magenta to purple; vitreous to waxy; transparent

Uniaxial (-), ω 1.555, ε 1.535

8.04(100), 4.020(48), 2.624(3), 2.349(5), 2.007(6)

IMA No. 2000-044**Cu_{1.6}Pb_{1.6}Bi_{6.4}S₁₂** Bismuthinite-aikinite derivative;
structureOrthorhombic: *Pmc2₁**a* 4.007, *b* 44.81, *c* 11.513 Å

Grey; metallic; opaque

In reflected light: greyish white with no internal
reflections, anisotropy distinct. *R*_{min} and *R*_{max}: 39.15
- 48.36% (470 nm), 38.26 - 47.65% (546 nm),
37.23 - 47.14% (589 nm), 36.55 - 45.71% (650 nm)
3.631(99), 3.586(55), 3.552(85), 3.156(59),
3.136(95), 2.836(100)

IMA No. 2000-046 $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O}, \text{K}, \text{Sr}, \text{Ba})_x(\text{Ti}, \text{Nb})_y[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH}, \text{O}_2)_z \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Labuntsovitse group;
structureMonoclinic: *Cm* a 14.604, b 14.274, c 7.933 Å, β 117.40°

Colourless, white, light brown; vitreous; transparent to translucent

Biaxial (+), α 1.658, β 1.668, γ 1.770, 2V(meas) 25°, 2V(calc) 36°

7.01(44), 6.46(100), 4.991(28), 3.954(30), 3.236(98), 3.179(33), 3.160(38)

IMA No. 2000-047 $\text{Mg}(\text{V}^{5+}_2\text{O}_6) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Structural relationships to
munirite and rossiteMonoclinic: *C2/c* a 38.954, b 7.2010, c 16.3465 Å, β 97.602°

Light golden-brown; vitreous; translucent

Biaxial (-), α 1.612, β 1.674, γ 1.710, 2V(meas) 78°, 2V(calc) 73°

9.70(100), 8.12(60), 5.84(100), 4.061(50), 3.139(90), 2.920(60), 2.707(50)

IMA No. 2000-048 $\text{K}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}(\text{Cl}, \text{S})$ Cl-analogue of bartonite;
structureTetragonal: *I4/mmm* a 10.3810, c 20.614 Å

Black-brown; submetallic; opaque

In reflected light: yellowish-brown with no internal reflections, no anisotropy. R: 10.2% (460 nm), 13.1% (540 nm), 14.8% (580 nm), 17.1% (640 nm)
9.25(33), 5.97(65), 3.121(45), 2.986(100), 2.380(38), 2.374(57), 1.834(51), 1.830(82)**IMA No. 2000-049** $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}\text{F}_2$ Amphibole group;
structureMonoclinic: *C2/m* a 9.8471, b 18.0171, c 5.2681 Å, β 104.845°

Intense yellow, vitreous to resinous; transparent

Biaxial (-), α 1.606, β 1.617, γ 1.625, 2V(calc) 80.4°

8.40(57), 3.271(48), 3.125(100), 2.938(17), 2.807(33), 2.703(25), 1.894(18)

IMA No. 2000-050 $\text{KCCu}_7\text{O}_x(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_9$ Similarity to ilinskite;
structureHexagonal: *P6_3/mmc* a 8.7805, c 15.521 Å

Dark red, vitreous to metalloid; opaque to translucent

No optical measurements possible, η (calc) 1.804
7.78(100), 6.82(50), 4.391(80), 3.814(80), 3.066(70), 2.582(50), 2.501(60), 2.190(50)**IMA No. 2000-051** $\text{Ca}_2\text{ScSn}(\text{Si}_2\text{O}_7)_x(\text{Si}_2\text{O}_6\text{OH})$ Unique structureTriclinic: *C1* a 10.028, b 8.408, c 13.339 Å, α 90.01, β 109.10, γ 90.00°

Colourless to white; vitreous; transparent to translucent

 η 1.74

5.18(53), 3.146(100), 3.089(63), 2.901(19), 2.595(34), 2.142(17)

IMA No. 2000-D $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{La}, \text{Ce})_2\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{26}(\text{OH}, \text{O}, \text{F}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

Joaquinite group

Orthorhombic: probably *Ccmm* a 10.539, b 9.680, c 22.345 Å

Brown; silky; transparent

Biaxial (+), α 1.754, β 1.760, γ 1.797, 2V(meas) 40°, 2V(calc) 45°

5.58(67), 3.00(9), 2.95(17), 2.91(10), 2.80(100), 2.232(8), 1.596(13)

PROPOSALS APPROVED IN PREVIOUS YEARS

IMA No. 1999-033 $(\text{Ca}, \text{Y})_3\text{Al}[\text{PO}_3\text{OH}, \text{CO}_3](\text{CO}_3)_x(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Ettringite group,
structureHexagonal: *P6_3* a 10.828, c 10.516 Å

Colourless to white; vitreous; transparent

Uiaxial (-), ω 1.532, ϵ 1.503

9.38(100), 4.59(70), 3.77(50), 3.36(55), 2.491(80), 2.143(65)

IMA No. 1998-011 $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_{11}(\text{PO}_4)_2\text{O}_x(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

New-structure type

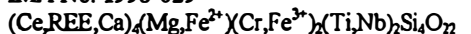
Monoclinic: *P2_1/n* a 16.950, b 11.650, c 6.2660 Å, β 90.000°

Dark green; vitreous; translucent

Biaxial (-), α 1.722, β 1.730, γ 1.737, 2V(meas) > 50, 2V(calc) 86°

9.61(53), 6.87(77), 5.83(89), 4.805(100), 3.787(62), 3.533(84), 2.868(66)

IMA No. 1998-029



Cr analogue of chevkinite-(Ce);
structure

Monoclinic: $C2/m$

a 13.397, b 5.697, c 11.041 Å, β 100.53°

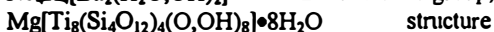
Black; resinous; translucent in thin fragments

In reflected light: grey with weak brown internal reflections, no anisotropy. R: 11.2% (470 nm), 10.9% (546 nm), 10.7% (589 nm), 10.3% (650 nm) 5.44(40), 3.62(35), 3.18(50), 3.15(40), 3.12(35), 2.849(40), 2.715(100), 2.160(45)

IMA No. 1998-050



Labuntsovite group;



structure

Monoclinic: $C2/m$

a 14.292, b 13.750, c 7.792 Å, β 117.03°

Colourless, yellowish, pink or light orange;

vitreous; translucent or transparent

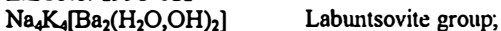
Biaxial (+), α 1.688, β 1.692, γ 1.802, 2V(meas)

37°, 2V(calc) 36°

6.94(51), 3.175(100), 3.093(57), 3.083(55),

3.024(51), 2.576(48)

IMA No. 1998-051



Labuntsovite group;



structure

Monoclinic: $C2/m$

a 14.249, b 13.791, c 7.777 Å, β 116.82°

Orange; vitreous; translucent or transparent

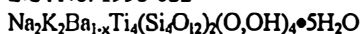
Biaxial (+), α 1.686, β 1.696, γ 1.835, 2V(meas)

32°, 2V(calc) 32°

6.95(56), 6.35(34), 3.169(100), 3.100(53),

3.032(53), 2.585(58)

IMA No. 1998-052



Labuntsovite group,
structure

Monoclinic: $C2/m$

a 14.216, b 13.755, c 7.767 Å, β 116.7°

Bright orange to reddish-orange; vitreous;

transparent

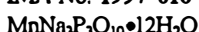
Biaxial (+), α 1.683, β 1.690, γ 1.820, 2V(meas)

37°, 2V(calc) 28°

6.93(26), 6.31(28), 3.16(100), 3.09(24), 3.02(25),

2.577(25)

IMA No. 1997-016



Monoclinic: $P2_1/m$

a 14.71, b 9.33, c 15.13 Å, β 89.8°

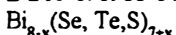
Colorless; vitreous; transparent

Biaxial (-), α 1.453, γ 1.459, 2v and β not measured

10.50(75), 7.36(100), 3.316(60), 3.162(50),

2.889(60), 2.391(48)

IMA No. 1988-047



Tetradymite group

Trigonal: $P\bar{3}m1$, $p3m1$, $p321$

a 4.292, c 87.18 Å

Steel-grey; metallic; opaque

In reflected light: light yellow, no internal

reflections, anisotropy moderate. R_{\min} and R_{\max} :

49.9 – 52.9% (470 nm), 50.6–54.5% (546 nm), 51.0–

54.6% (589 nm), 51.2–54.7% (650 nm)

7.35(27), 4.604(80), 3.354(18), 3.131(100),

2.291(29), 2.146(19), 2.112(18), 1.9377(43)

Estudio mineralógico-petrográfico y físico-mecánico de ladrillos macizos para su aplicación en intervenciones del Patrimonio Histórico

Giuseppe CULTRONE

Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada. Fuentenueva s/n, 18002 Granada

Se han estudiado las características tanto mineralógicas y petrográficas como físicas y mecánicas de ladrillos macizos (norma NBE-FL-90) y su correlación con el grado de durabilidad y calidad técnica para su utilización en proyectos de restauración del Patrimonio Arquitectónico.

Para alcanzar este conocimiento se ha procedido a establecer, en función del tipo de arcilla y de las temperaturas de cocción, los ladrillos que presentan el mejor comportamiento físico-mecánico. A partir de ellos se han preparado otros con distintos aditivos en baja proporción (calcita, dolomita, cloruro sódico y ceniza volante), con el fin de reproducir las características tecnológicas de ladrillos antiguos. Finalmente, se han ensayado y aplicado diferentes productos de conservación con el fin de mejorar su calidad.

Las materias primas para la elaboración de estos ladrillos proceden de dos localidades cercanas a Granada (España): Víznar y Guadix. La primera es rica en carbonatos, también en granos de tamaño de 1 mm, mientras que en la segunda predomina el cuarzo y no tiene carbonatos.

Las transformaciones de alta temperatura en los ladrillos sin carbonatos (tabla 1) incluyen el colapso y/o transformación del feldespato potásico de baja temperatura en sanidina, así como la formación de mullita

más sanidina a costa de la moscovita y/o ilita, a temperaturas > 800 °C. La mullita se forma por remplazamiento de la moscovita, siguiendo la orientación de los cristales de la mica. En el caso de ladrillos con carbonatos (tabla 1) se produce una fusión parcial, seguida por el desarrollo de una estructura "digitada" en la interfase de reacción carbonatos-silicatos, que favorece la formación de silicatos de Ca (y Mg) de alta temperatura. Gehlenita, wollastonita, diópsido y anortita se forman en esta interfase mediante la combinación de procesos de transporte de masa y procesos de reacción-difusión.

El contenido en óxidos de Fe es muy parecido en las dos materias primas, por tanto, el color más claro de los ladrillos de Víznar con respecto a los de Guadix se debe a la presencia de carbonatos que facilitan la formación de silicatos cálcicos como la gehlenita; el Fe presente queda "atrapado" en la estructura de estos minerales impidiendo la formación de hematites que es responsable del color rojo de los ladrillos (Maniatis *et al.*, 1981).

La presencia de granos de calcita afecta significativamente a la estabilidad de los ladrillos, ya que a temperaturas mayores de 700 °C se transforman en óxidos de calcio, que en presencia de agua (incluida la humedad ambiental) evoluciona a portlandita. Esta última fase necesita mayor espacio para cristalizar

Tabla 1. Resultados (en %) del análisis semicuantitativo de difracción de rayos X de las muestras sin cocer y de los ladrillos de Guadix (G) y Víznar (V) cocidos entre 700 y 1100 °C. Qtz = cuarzo; Phy = filosilicatos; Hem = hematites; Mul = mullita; Fs = feldespatos; Cal = calcita; Dol = dolomita; Wo = wollastonita; Di = diópsido; Gh = gehlenita; f = fases no cristalinas.

	Qtz	Phy	Hem	Mul	Fs	Cal	Dol	Wo+Di	Gh	f
G (sin cocer)	50	40	-	-	10	-	-	-	-	-
G (700 °C)	50	40	5	-	5	-	-	-	-	-
G (800 °C)	50	30	5	-	5	-	-	-	-	10
G (900 °C)	50	30	5	tr	5	-	-	-	-	10
G (1000 °C)	50	-	<10	tr	**5	-	-	-	-	35
G (1100 °C)	50	-	10	tr	**tr	-	-	-	-	<40
V (sin cocer)	40	30	-	-	10	15	5	-	-	-
V (700 °C)	40	30	-	-	10	15	<5	-	-	-
V (800 °C)	40	25	tr	-	10	tr	-	-	10	15
V (900 °C)	40	20	5	-	5	-	-	-	10	20
V (1000 °C)	40	-	5	-	*10	-	-	<5	10	<30
V (1100 °C)	40	-	5	tr	*15	-	-	<10	5	25

** : sanidina; * : anortita; tr : en trazas; - : no presente

que el óxido de calcio, e incluso este hecho se acentúa al carbonatar pasando a calcita, verificándose entonces la fisuración de las piezas cerámicas, proceso conocido como "rotura por caliche" (Laird y Wörcheater, 1956).

La capacidad de absorción de agua por parte de los ladrillos sin carbonatos (Guadix) disminuye al aumentar la temperatura de cocción. El comportamiento de los ladrillos con carbonatos (Víznar) es diferente, ya que presentan los valores más altos en correspondencia con las temperaturas comprendidas entre 800 y 1000 °C, por el desarrollo de fisuras en las piezas y la formación de un cierto volumen poroso, fruto de la descomposición del CaCO_3 . El hecho de que a 700 y a 1100 °C estos ladrillos presenten los valores más bajos se debe a la ausencia de fisuras y microporos: a 700 °C no se ha alcanzado todavía la temperatura de transformación de calcita a óxido de calcio y a 1100 °C el elevado grado de vitrificación contrarresta la fuerza de expansión ejercida por la portlandita.

Mediante microscopía electrónica de barrido se ha visto que a 700, 800 y 900 °C no

existen grandes diferencias entre los ladrillos en la forma de los poros: morfología angulosa y superficie rugosa. A 1000 °C las muestras sin carbonatos presentan poros redondos ("estructura celular"; Tite y Maniatis, 1975) y un elevado grado de vitrificación de la superficie, debido a la fusión parcial o total de las partículas arcillosas en la matriz y al escape de gases atrapados en las muestras. Por otra parte, la presencia de carbonatos en Víznar rebaja la temperatura de inicio de vitrificación de las arcillas y la textura desarrollada es estable durante un amplio intervalo de temperaturas, pero impide el desarrollo de una superficie vitrificada continua hasta que se alcanzan los 1100 °C.

Los ladrillos sin carbonatos no muestran cambios, con el paso del tiempo, en los valores de velocidad de ultrasonidos (V_p), mientras en los de Víznar se mide claramente una progresiva reducción de V_p . Después de 6 meses los valores se estabilizan, indicando que todo el óxido de calcio se ha transformado en portlandita. Las únicas muestras que no sufren variaciones de V_p con el tiempo son las

cocidas a 700 y 1100 °C por las razones ya explicadas anteriormente.

Por lo que atañe a los ladrillos con aditivos, el empleo de carbonatos favorece la persistencia de calcita a 800 °C e incluso a 900 °C en el material arcilloso de Víznar. Este hecho, además, causa un retraso en la aparición de silicatos y aluminosilicatos de calcio. Por otra parte, la sal ayuda a desarrollar fases amorfas, mientras la ceniza volante no da lugar a variación alguna a nivel mineralógico.

Los ladrillos con sal se caracterizan por una mayor estabilidad, como ha puesto de manifiesto el ensayo de ultrasonidos, también en el caso de las muestras de Víznar. Se deduce que el NaCl consigue prevenir (o retrasar) el fenómeno de "rotura por caliche".

En cuanto a los tratamientos, se han elegido para su aplicación dos consolidantes, el Rurewall Coat 20 (silicato orgánico) y el Paraloid B72 (resina acrílica), un hidrofugante, el Tegosivin HL 100 (resina de silicona), y un consolidante más hidrofugante, el Estel 1100 (silicato orgánico con polisiloxanos).

El Tegosivin impide, o por lo menos reduce fuertemente, la absorción del agua, mientras los demás productos proporcionan resultados más pobres. Los valores de absorción de agua más altos pertenecen a las probetas tratadas con Paraloid, ya que el producto no consigue penetrar en el interior de los ladri-

llos, y modificando su textura y porosidad respecto a los ladrillos no tratados.

Los ultrasonidos han permitido medir el grado de deterioro alcanzado por estos ladrillos tratados, cuando han sido sometidos a ensayos de envejecimiento acelerado. Se ha observado cómo, alrededor del tercer ciclo del ensayo de cristalización de sales, se verifica un aumento de la velocidad de ultrasonidos, que se puede explicar por el relleno de poros ocasionado por las sales en el interior de las muestras. Posteriormente, la velocidad se reduce, debido a que las sales, al cristalizar en espacios confinados causan la fisuración de las piezas originando un aumento de la porosidad. Los resultados han demostrado que el tratamiento con Tegosivin HL 100 ha sido el más eficaz.

Referencias:

- Laird, R. T. y Worcerster, M. (1956). *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **55**, 545-563
- Maniatis, Y.; Simopoulos, A. y Kostikas, A. (1981). *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 263-269
- NBE-FL-90 (1990). Muros resistentes de fábrica de ladrillo M.O.P.U.
- Tite, M. S. y Maniatis, Y. (1975). *Nature*, **257**, 122-123

- Directores:** Dr. Eduardo M. Sebastián Pardo (Universidad de Granada)
Dra. María José de la Torre López (Universidad de Jaén)
- Tribunal:** Dr. Manuel González López (Universidad de Zaragoza)
Dra. Josefa Capel Martínez (Universidad de Granada)
Dr. José Rodríguez Gordillo (Universidad de Granada)
Dra. Rosa María Esbert Alemany (Universidad de Oviedo)
Dr. Saverio Fiore (CNR, Università di Potenza, Italia)

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 garnetrich 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 potential 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 páginas impresas, así como las fotografías en color se cargarán a los autores una vez evaluado su coste.



Ficha de Inscripción

NombreApellidos.....

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 Fluídas ; Coleccionismo ; Otros

Firmas de 2 socios avalistas

Fdo.:

Fdo.:

Cuotas vigentes para el año 2001			
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:

Sr. Tesorero de la Sociedad Española de Mineralogía
Alenza 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 N°: (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).....

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)

Presidente:	Cesar Casquet Martin	Universidad Complutense, Madrid casquet@eucmax.sim.ucm.es
Vicepresidente :	Esteve Cardellach Lopez	Universidad Autonoma, Barcelona igmnl@cc.uab.es
Secretaria:	Magdalena Rodas Gonzalez	Universidad Complutense, Madrid rodas@eucmax.sim.ucm.es
Tesorero:	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
Angel Garcia Cortes	Fundacion Gomez Pardo, Madrid
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 Tomos Arroyo	I.T.G.E. ftaitge@iponet.es
Francisco Velasco Roldan	Universidad del Pais Vasco, Leioa nppverof@lg.ehu.es
