

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

COMUNICACIONES DE LAS PRIMERAS REUNIONES CIENTIFICAS

Madrid, 1–2, diciembre 1978

Homenaje a D. Joaquin Folch Girona

VOLUMEN EXTRAORDINARIO Nº 1

1979

Editor: E. Galan



COMUNICACIONES DE LAS PRIMERAS REUNIONES CIENTIFICAS DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Madrid, 1-2 diciembre 1978

(Homenaje a D. Joaquín Foch Girona)

Editor: E. Galán

VOLUMEN EXTRAORDINARIO NUM. 1 1979

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA Museo Nacional de Ciencias Naturales P° Castellana 84 MADRID – 6

Depósito Legal: M-17767-1979. I.S.B.N. 84-300-0985-X Imprime: Adosa . General Mola 210. Madrid-2

PRESENTACION

LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA, al editar este Primer Volumen Extraordinario con las Comunicaciones que se presentaron durante las Primeras Reuniones Científicas, cumple así uno de sus fines fundamentales: la difusión de los conocimientos e investigaciones científicas en el campo de la Mineralogía.

Al mismo tiempo, este libro quiere también servir de Homenaje al ilustre científico y coleccionista D. Joaquín Folch Girona, a quien estuvieron dedicadas estas Reuniones.

Las diez comunicaciones presentadas ofrecen claramente un amplio panorama de la investigación española actual en Mineralogía, que abarca los estudios cristalográficos y de caracterización de especies, los de mineralogénesis y de yacimientos de interés económico y la mineralogía general de rocas y su interés geológico. Han colaborado en estos trabajos catorce investigadores de Madrid, Bilbao, Granada, Oviedo y Zaragoza y en las Reuniones hubo una destacada asistencia de participantes.

Merece especial mención la conferencia introductoria titulada "Procesos de cristalización en la formación de yacimientos sedimentarios" que fue pronunciada por el Prof. G.C. Amstutz, Director del Instituto de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Heidelberg y cuyo contenido y exposición constituyó una verdadera "lección magistral". Lamentablemente no ha sido posible incluirla en este volumen por los problemas que supone el reproducir la extensa parte gráfica que acompañó a su disertación.

La Sesión de Apertura estuvo presidida por el Dr. Ing. José Sierra López, Director General de Minas e Industrias de la Construcción, mineralogista, investigador y especialista en yacimientos minerales, que nos honró con su presencia y cuyas palabras pronunciadas con este motivo reproducimos, dado su gran interés. Acompañaron al Dr. Sierra en la Presidencia, el Prof. Emilio Llorente, Director de la Escuela Superior de Ingenieros de Minas de Madrid (en cuya sede se celebraron las Reuniones), el Prof. Julio Rodríguez Martínez, Catedrático de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Autónoma de Madrid, el Prof. Vicente Sos Baynat, Vicepresidente de la S.E.M. y el Dr. Ing. Adriano García Loygorri, Director del Instituto Geológico y Minero de España. A todos ellos, y en nombre de la Sociedad, le agradezco su colaboración en estas Reuniones.

La SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA, al presentar este Volumen Extraordinario, espera contribuir al conocimiento científico de la Mineralogía y pretende dar a conocer de esta forma, los resultados de las Reuniones que periódicamente organice.

INDICE

PARTE I

SESION DE APERTURA DE LAS PRIMERAS REUNIONES CIENTIFICAS DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA		7
Apertura por el Director General de Minas e Industrias de la Construcción		9
Homenaje a D. Joaquín Folch Girona por el Vicepresidente de la S.E.M.		13
Síntesis de la Conferencia Inaugural del Prof. Amstutz por la Dra. Purificación Fenoll		15
PARTE II		
COMUNICACIONES CIENTIFICAS	x	17
Sesión 1 ^a : Yacimientos		
 Observaciones mineralógicas sobre el yacimiento de Santa Constanza (Jeres del Marquesado, Granada). Por R. Arana, N. Velilla, J. Torres-Ruiz y E. Sebastián 		21
 Génesis de los indicios Zn—Pb en el Ordovícico de la cuenca del río Ojailén (Puertollano–Ciudad Real). Aportación al estudio mineralógico–textural. Por R. Castroviejo Bolíbar 		31
 Estudio metalogénico del yacimiento Pb–Zn de Vera de Bidasoa (Nava- rra). Por A. Pesquera y F. Velasco 		43
 Mineralogía de los depósitos de sal de Remolinos (Zaragoza). Por F. Fer- nández-Nieto y E. Galán 		51
Sesión 2ª: Caracterización de Minerales		
– La hemimorfita de Reocín. Por J. García Iglesias		69
– Existencia de la cervantita como especie mineral. Por S. Mirete Mayo	0	77
- Sobre una mica crómica de Sierra Nevada (Cordillera Bética). Por J.D.		
The second se		

-	Sobre una moscovi	ta	con	b	ario	b d	e S	ier	ra	Ne	ada	(Cor	dil	lera	B	étic	:a).	Po	or			
	J.D. Martín Ramos	•		•			•	*	•		•	•	•		3			٠	•		÷	e.	103

Martín Ramos, M. Rodríguez Gallego y J.C. Burgos.

Pág.

93

Sesión 3^a: Otros Temas

-	Alteraciones termales de rocas metamórficas en el sector de Lanjarón (Gra- nada). Por F. López Aguayo, R. Arana, N. Velilla y M. Rodríguez Gallego.	113
-	Mineralogía de los cantos de rocas de la "Block Formation". Depresión de Granada. Por M. Ortega Huertas y M. Rodríguez Gallego.	123

PARTE I

SESION DE APERTURA DE LAS PRIMERAS REUNIONES CIENTIFICAS DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

APERTURA DE LAS PRIMERAS REUNIONES CIENTIFICAS DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

PALABRAS PRONUNCIADAS POR EL DIRECTOR GENERAL DE MINAS E INDUSTRIAS DE LA CONSTRUCCION

Exemos. e Ilmos. Sres., Sras. y Sres.:

He de confesar que cuando el Secretario del Comité Organizador de estas primeras reuniones de la Sociedad Española de Mineralogía, Carlos Vaquero, me escribió una carta diciéndome que hiciera el honor de presidir su sesión de apertura sentí, con absoluta sinceridad, que el verdaderamente honrado era yo por este ofrecimiento.

Por ello, no quería presidir este acto sin pronunciar unas breves palabras, aún consciente de lo apretado del mismo, y de la necesidad de no robar tiempo a los Profesores que a continuación intervendrán.

Por diversos motivos, me siento personalmente vinculado a la mineralogía y, como decía, muy honrado teniendo la oportunidad de ostentar esta presidencia. Se trata, en primer lugar, de las primeras reuniones de la Sociedad Española de Mineralogía, empeño éste cuya tardanza en producirse uno no acierta bien a comprender, pero cuya necesidad era absolutamente perentoria en una nación como España, tan rica en minerales y en hombres amantes de ellos.

Por otra parte, me hace feliz la idea de participar en el merecidísimo homenaje a D. Joaquín Folch Girona, ejemplo de vocación admirable, practicada a lo largo de 74 años, y que ha encontrado su expresión cristalina –que ha cristalizado, y pocas veces se puede utilizar con mejor oportunidad este término en ese maravilloso museo del número 180 de Vía Layetana de Barcelona, que hace ya muchos años tuve la oportunidad de conocer y de admirar. Siento también una gran satisfacción personal porque la conferencia inaugural sea pronunciada por el Profesor Amstutz, persona a la que me honro en conocer, no sólo personalmente, sino también a través del estudio de sus escritos en Europa, y en la América de habla española, donde su paso dejó una huella notable.

La diversidad de personas aquí presentes constituye una expresión clara de la riqueza de motivaciones que concitan la mineralogía y los minerales: investigadores; profesores; coleccionistas; y hombres de empresa, tanto industriales como comerciales. Personalmente, nunca me arrepentiré de haber dedicado los primeros años de mi formación al estudio de la mineralogía, tanto en España, como en Inglaterra y Francia. Ciertamente, es destacable la variedad de facetas o perspectivas desde las que cabe considerar a la mineralogía y a los minerales. La contemplación de estos incide en casi todos los ámbitos de estudio y de sentimiento del ser humano: la ciencia, la industria, la economía; pero también, la vocación, el arte y la cultura.

Así, pasamos de aspectos que pudiéramos considerar objetivos – científicos y económicos fundamentalmente – a aspectos esencialmente subjetivos y emocionales. Entre los primeros se encuentran, entre otros:

- Los del estudio científico del mineral en sí, dentro de la variada gama de las ciencias mineralógicas.
- Los estudios de las especies minerales, como elementos componentes de ese otro objeto geológico que es el yacimiento mineral. Los que nos hemos dedicado a su investigación, sabemos bien que no se puede comprender un yacimiento, no se puede conocerlo –para su estudio, investigación o explotación— sin comprender igualmente a esos individuos que lo componen, los minerales, y al medio en que nacieron, de la misma manera que no se puede pretender conocer y comprender a un país, sin conocer y comprender a los hombres que lo forman y al medio en que viven.
- También los aspectos económicos e industriales derivados del hecho de que la especie mineral, al igual que el yacimiento, al mismo tiempo que es un objeto geológico es también un objeto económico. En este sentido la explotación de las minas, a través de la mineralurgia, casi siempre concluye en la necesidad de llegar a aislar una o más especies minerales, bien sea para su aprovechamiento directo —es el caso de los minerales industriales— o para el aprovechamiento de los metales contenidos en ellos, a través de la metalurgia.

Pero como decía, al lado de estos aspectos, que podemos considerar más o menos objetivos, se dan también en la mineralogía otras motivaciones de tipo fundamentalmente subjetivo, emocional, y hasta mítico.

Precisamente fue el profesor Amstutz que hoy nos honra con su presencia, el que supo advertir, en relación con la mineralogía y con la metalogenia la presencia de los mismos fenómenos que Theillard de Chardin pusiera de manifiesto en relación con el hombre y con la Naturaleza. Me refiero, en particular, a esa tendencia del hombre, sin duda regresiva en la evolución del pensamiento humano, y consistente en buscar, ante la presencia de un hecho natural que nos impresiona subjetivamente –un mineral o un yacimiento mineral, por ejemplo—, como causas de su origen, antes las de orden esotérico, lejano u oculto, que las de tipo natural o inmediato. La inercia de ese fenómeno se encuentra sin duda presente en algunos aspectos de la contemplación de la mineralogía. De ella nace:

- En parte, la inquietud que alimenta la vocación, la curiosidad sistemática -tan difícil de definir como noble- del coleccionista, inquietud que es sin duda mezcla de arte y de ciencia, en cuanto tiene de aventura del espíritu humano impulsado esencialmente por la curiosidad.
- También nace de ella, en parte, en una primera fase, la entrada del mundo de los minerales en el dominio de las aficiones populares, de la cultura popular. Si en el pasado las sociedades más civilizadas se caracterizaban por su amor a los animales y a las plantas ahora se identifican también de una forma creciente por su amor a los minerales. Así, éstos se están convirtiendo cada día en mayor grado en objetos de respeto y de arte y, en consecuencia, de admiración, de ornamentación y de comercio.

En fin, afortunadamente, ambos aspectos, objetivos y subjetivos, perduran en mí: los minerales, como objeto tecnológico y económico son transitoriamente la parte fundamental de mi quehacer diario; los minerales como fenómeno científico y cultural me siguen enriqueciendo ocasionalmente. Este mismo martes tenía la suerte de regresar del Perú, tras acompañar a los Reyes de España, portando formas cristalinas –nuevas en mi colección– de tetraedrita, jamesonita, pirita, blenda, galena, estibina, y otros minerales.

Para terminar, vaya mi felicitación a la Sociedad Española de Mineralogía por el hecho de haberse constituido y de celebrar estas reuniones; deseo sinceramente que pronto alcance la madurez que Sociedades análogas han logrado en otros países, y que estas Primeras Reuniones, que ya se ven honradas con participantes de Italia, Estados Unidos y el Ecuador, alcancen la máxima representación nacional e internacional.

También quisiera deciros, a todos los que tenéis la oportunidad de concentraros ahora dos días en estos temas, que, a los que nos sentimos singularmente afectados por la especial trascendencia de los acontecimientos políticos y económicos que vive España, nos alivia mucho comprobar que también hay otra vida que continúa, que hay otras personas que se ocupan con más sosiego de otros temas, y que éstos no sólo no son menos importantes sino, sin duda, al menos tan nobles, y ciertamente más perdurables.

Muchas gracias.

JOSE SIERRA LOPEZ

HOMENAJE A D. JOAQUIN FOLCH GIRONA

Señor Presidente, Señoras, Señores, amigos:

Para mí, constituye un alto honor tener que hablar en estos momentos, en nombre de la Sociedad Española de Mineralogía, rindiendo caluroso homenaje público al admirado amigo Don Joaquín Floch Girona. Lo hago con gusto, aunque temeroso de no saber reflejar, con pocas palabras, los grandes merecimientos que le corresponden.

Don Joaquín Folch nació en Barcelona en 1892, donde realizó todos sus estudios fundamentales y profesionales. Obtuvo el título de Ingeniero Industrial y, muy joven, empezó a desarrollar sus actividades, distinguiéndose en la dirección de diversas empresas de industrias químicas.

Muy pronto puso su atención en la Geología y en la Mineralogía, dedicándose a la explotación de varios yacimientos, principalmente a la minería y metalurgia del plomo. Metido en estos afanes, fue el impulsor personal y el director de las minas del sector del Priorato.

El largo período de sus tareas de explotación le dieron motivo para conocer y estudiar directamente los suelos del gran mundo mineral y todas las intrincadas complicaciones que le acompañan. El talento de Folch supo aprovechar estas circunstancias y realizó numerosos estudios teóricos de mineralogía, con los que dio cima a sus primeras publicaciones, que, a partir del año 1912, continuaron después durante mucho tiempo. En sus escritos trató de la anatasa, smithsonita, calcitas, piritas, halloysita, galenas, azuritas, cianitas, ortosas, ...

Folch, unido de esta manera a la mineralogía, fue, al mismo tiempo, un entusiasta coleccionista de excepción. Sus colecciones fueron importantes desde los primeros momentos. En una lista de donantes de minerales al Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid, publicada en 1925, figura el nombre de Folch en tercer lugar, y precediendo a treinta nombres más, lo que significa la gran categoría que ya había alcanzado en estas fechas.

Con los años, sus colecciones fueron acrecentándose y adquiriendo renombre internacional. Su colección modelo actual, de muchísimos conocida, es notabilísima por las numerosas especies que contiene y por la importancia particular de los ejemplares. Es la más extraordinaria de nuestro país y parangonable con las mejores que puedan existir en Europa. Cuidadosamente escogida y dilatada en las procedencias geográficas. Es un archivo de alto valor científico, indispensable para consultar y esclarecer dudas.

Está instalada con todos los honores bajo los auspicios y dirección personal de Folch y sin intervenciones oficiales de ninguna clase. Los méritos de esta colección son incalculables.

Pero a Folch, no se le puede confundir con un simple coleccionista amateur, porque es un estudioso de la Mineralogía en todos sus aspectos; a él se le deben numerosas aportaciones científicas y numerosas informaciones de primera mano. No es un mineralogista exclusivamente de gabinete, es un científico activo de grandes inquietudes; incansable excursionista, perpetuo explorador de explotaciones mineras y de criaderos. Así, conoce toda España y ha hecho grandes recorridos por los Alpes suizos y austríacos. Ha visitado las grandes zonas mineras de los EE.UU., Canadá y México. Ha asistido a numerosos Congresos Geológicos Internacionales. Es miembro de muchas Sociedades de Mineralogía de Europa y de América; socio fundador de algunas; socio de mérito de otras.

El Sr. Folch, por todos sus méritos, ha recibido numerosas distinciones y numerosos premios relacionados con la mineralogía. Ultimamente, coincidiendo con el primer Centenario de la fundación del Museo Martorell, acaba de recibir la medalla de oro de la ciudad de Barcelona.

Don Joaquín Folch Girona nos acaba de distinguir aceptando este Homenaje de nuestra naciente Sociedad Española de Mineralogía. Ha permitido que nosotros le rindamos tributo de admiración poniendo su nombre a la cabeza de nuestra entidad como socio especial.

El caso del Sr. Folch es un ejemplo vivo de lo que es capaz de realizar un talento y una voluntad puestos al servicio de una causa noble, aun encontrándose solo y sin respaldos oficiales. Su nombre es una guía para nuestra sociedad y nuestros socios.

Ante Don Joaquín Folch podemos exclamar: iHe aquí un ejemplo de vida bien empleada!

En nombre de todos los Socios y del presidente ausente, reciba nuestro más emocionado homenaje y el testimonio de nuestra más entusiasta admiración.

VICENTE SOS BAYNAT

SINTESIS DE LA CONFERENCIA INAUGURAL

El Prof. Dr. G.C. AMSTUTZ, Director del Instituto de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Heidelberg, pronunció la conferencia inaugural sobre el tema "Procesos de cristalización en la Formación de yacimientos sedimentarios".

Por razones de índole técnica no ha podido publicarse en este volumen dicha conferencia.

El Prof. Amstutz trató de la descripción detallada de criterios de carácter mineralógico y cristalográfico, así como de otros criterios basados en la lógica de relaciones y en la estadística, con objeto de confrontar algunas teorías transformistas que todavía existen y tienden a interpretar ciertos yacimientos congruentes como producto de un metasomatismo general.

Para descubrir algunos de estos criterios utilizó, principalmente, rasgos y procesos de cristalización, ofreciendo una selección de ejemplos derivados de los trabajos realizados por el grupo de investigación metalogenética de la Escuela de Minas de Missouri y del Instituto de Mineralogía y Petrología de la Universidad de Heidelberg. Dichos ejemplos los agrupó en tres tipos fundamentales basándose en:

- a) Secuencia de cristalización.
- b) Cristalización concrecionada.
- c) Cambios en los rasgos primarios del tipo de recristalización en sentido lato.

En relación con la secuencia de cristalización, describió varios casos de cristalización diagenética y ritmitas de deposición, en relación con yacimientos de facies detrítica, de facies de rocas carbonatadas y en karst mesozoicos y recientes.

De cristalización concrecionada fueron típicos los ejemplos de concreciones glomesocristalinas y ooideas de diversos yacimientos tanto españoles como extranjeros.

Por último citó unos pocos ejemplos más sobre cambios de rasgos primarios del tipo de recristalización metasomática, estilolitos y procesos de seudomorfismo.

Todos los casos citados, de rasgos texturales y procesos de cristalización en sedimentos, fueron de gran interés, y demostraron que probablemente no hay ningún aspecto mineralógico de importancia que no sea aplicable a los problemas genéticos que contribuyen a la formación de los yacimientos en rocas sedimentarias.

PURIFICACION FENOLL

PARTE II

COMUNICACIONES CIENTIFICAS

SESION 1ª: YACIMIENTOS

OBSERVACIONES MINERALOGICAS SOBRE EL YACIMIENTO DE SANTA CONSTANZA (JERES DEL MARQUESADO, GRANADA)

Por

R. Arana*, N. Velilla, J. Torres-Ruiz y E. Sebastián

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada y Sección de Mineralogía del Instituto Nacional de Geología, (C.S.I.C.) en Granada.

RESUMEN

En esta nota se estudian los aspectos geológicos y mineralógicos del yacimiento de Santa Constanza. La mineralización es filoniana, con un estrecho control estructural.

La mena está formada principalmente por calcopirita, cobres grises, pirita, calcosina, covellina, bornita, cobre nativo, siderita, etc., con cuarzo y barita como minerales de la ganga.

Hay una primera zona de enriquecimiento supergénico de sulfuros (con calcosina, covellina, bornita, etc.) y una segunda de gossan o montera de hierro (con óxidos e hidróxidos de hierro, malaquita, etc.) bien diferenciadas.

La mineralización es hidrotermal de baja temperatura y está afectada por varios sistemas modernos de diaclasas.

ABSTRACT

Geological and mineralogical aspects of Santa Constanza ore deposit are studied. The mineralization has a vein character and it is structurally controlled.

The ore is composed by chalcopyrite, fahlore group, pyrit, chalcopyrite, covellite, bornite, native copper, siderite, etc., with quartz and baryte as ganga minerals.

Two well-defined zones have been established inside the ore body: a first zone of secondary sulphide enrichment (with chalcocite, covellite, bornite, etc.) and a second one of gossan or iron hat (with iron oxide and hydroxide minerals, malachite, etc.).

The mineralization has a low-temperature hydrothermal character and has been affected by several systems of joints.

1.- INTRODUCCION

En la comarca de Jeres del Marquesado, al norte de Sierra Nevada y cerca del límite con la provincia de Almería, se puede diferenciar un amplio sector que comprende importantes mineralizaciones de hierro o de hierro y cobre. Estos dos grupos están representados de una parte por el yacimiento de Alquife y el Coto de Las Piletas, ambos en explotación, y de otra por los yacimientos de los términos de Jeres del Marquesado, Lanteira y Aldeire, inactivos desde las últimas décadas. En detalle se reconocen varios tipos de yacimientos, tanto por su morfología, químismo, proceso genético, edad o rocas encajantes. Esto refleja una intensa actividad mineralizante en determinadas épocas y una estrecha relación con la historia geológica de esta región.

En esta nota se establecen las principales características del yacimiento de cobre de Santa

^(*) Dirección actual: Departamento de Geología Facultad de Ciencias. Universidad de Murcia.

Constanza, el más importante de este sector dentro del grupo de hierro y cobre, con afinidad filoniana. Asímismo, se ofrecen datos complementarios, litológicos y tectónicos, sobre los materiales encajantes.

2.- ANTECEDENTES

Las minas de Santa Constanza, así como otras próximas, fueron ya explotadas por los romanos, por su contenido en cobre y plata, pero después han permanecido largo tiempo inactivas hasta el auge de la minería del sureste español, a mediados del pasado siglo. Se dispone de varios registros sobre labores mineras, datos de explotación, producción y transporte en distintas épocas. En conjunto reflejan grandes oscilaciones en las cifras de producción, entre 30 y 50 Tm diarias. Las instalaciones que ahora se observan, ya en ruinas, corresponden a los años cuarenta y ponen de relieve la importancia que ha tenido este centro minero.

GUARDIOLA y SIERRA (1925) en su estudio sobre los Hierros de Almería y Granada, clasifican estas mineralizaciones como epigenéticas filonianas con "cobre negro sulfurado menos argentífero y apenas antimoniacal". ALBACETE MENDICUTI (1945) ofrece datos muy completos sobre el desarrollo de la mineralización en profundidad y sobre las instalaciones mecánicas a boca de mina. Indica una ley del 22 por ciento en cobre para la zona de cementación —a unos 60 m de la superficie— y una media del 3 por ciento para los niveles superiores. La concentración de minerales de cobre se realizaba en un lavadero próximo, que podía tratar diariamente de 35 a 60 Tm de mineral bruto para dar un concentrado del 25 al 28 por ciento en cobre.

El yacimiento de Santa Constanza se recoge también en el Mapa Metalogenético a escala 1:200.000 (1973). Figura como un yacimiento filoniano de Cu, Sb y Ag, de origen hidrotermal sin diferenciar.

ARANA (1973) precisa nuevos datos sobre las paragénesis desarrolladas, relación con la tectónica local y condiciones de formación.

3.— SITUACION GEOGRAFICA, LABORES MINERAS Y CONTEXTO GEOLOGICO

Las minas de Santa Constanza están situadas al suroeste de la Hoja 1011 (Guadix) del Mapa Topográfico Nacional 1:50.000, a una altura entre 1.250 y 1.280 m. Las coordenadas geográficas correspondientes son: 3° 02' 10" W y 37° 11' 53" N. El acceso se realiza por la carretera de Guadix a Jeres del Marquesado; a unos 2 Km de éste se encuentra una pista que conduce a las antiguas explotaciones. En la figura 1 se incluye un esquema de situación, con la topografía de la zona y las principales labores mineras. En la fotografía 1 se ofrece un aspecto general de las mismas.

Hay varios pozos situados sobre el terreno con una diferencia de cotas de unos 30 m, alineados aproximadamente en dirección E–W y con una profundidad entre 50 y 150 m. La explotación ha sido de interior en toda la zona y puesto que el pozo principal está impracticable, la única entrada a las labores la constituye una rampa escalonada de unos 30 m de longitud y 50° de pendiente, que conduce a la planta superior de explotación. Las condiciones de observación son muy limitadas ya que las galerías están parcialmente obstruidas, pero se deduce que todas las labores estaban comunicadas, tanto lateral como verticalmente.

La roca de caja está muy alterada localmente, con desarrollo de minerales laminares y depósitos superficiales de yeso y carbonatos de cobre. En la fotografía 2 se observa una costra de yeso en las paredes de una galería interior.



ESOUISTOSIDAD

Fig. 1.– Situación geográfica de las mineralizaciones. A, micasquistos con granate y biotita; B, aluvial.

En el nivel superior se aprecia con detalle la disposición de la masa mineralizada, explotada parcialmente. En esta cota aparece un filón discordante con la esquistosidad principal de la roca de caja, con potencia entre 0,5 y 2 m, dirección comprendida entre N10 y N 20^oW y un buzamiento entre 55 y 60^oE (fotografía 3). Los contactos están muy alterados y en parte brechificados (fotografías 3 y 4). Asimismo, se encuentran fragmentos de brechas dentro del filón. La propia masa mineralizada está afectada por los mismos sistemas de diaclasas que aparecen en las rocas encajantes.

El control de la mineralización es exclusivamente estructural. Aunque en superficie no se aprecian fracturas, la situación de las labores hace pensar en la existencia de fallas escalonadas que repiten un lote de filones paralelos hacia el sureste.

Respecto al contexto geológico, GUARDIOLA y SIERRA (1925) consideran estos materiales como micacitas del estrato cristalino. FALLOT et al. (1960) estudian la relación de estas rocas con las de la Mischungszone, teniendo en cuenta su naturaleza y buzamiento. Deducen su analogía con la serie de Sierra Nevada y no encuentran pliegues ni accidentes de orientación atribuible a la orogénesis hercíniana o varisca. DIAZ DE FEDERICO (1971) estudia un amplio sector al sur de Jeres del Marquesado y asigna los materiales encontrados a las unidades Caldera y Sierra Nevada, s. str., con caracteres similares a la región occidental.

4.- ROCAS ENCAJANTES

En un estudio reciente, los micasquistos grafitosos de esta zona se atribuyen a la unidad de la Ragua, dentro del Mando del Veleta (PUGA et al., 1974). Es la unidad estructuralmente más baja de Sierra Nevada y alcanza su mayor desarrollo en la comarca del Marquesado, con potencias del orden de 6.000 m según la esquistosidad más patente. Presenta una gran monotonía litológica: micasquistos, micacitas, niveles de cuarcitas y una representación más reducida de metabasitas y serpentinitas. Hay varios tipos de micasquistos y micacitas según la abundancia relativa de granate, cloritoide, biotita y feldespato. Las cuarcitas son especialmente abundantes hacia el techo de la serie.

En las proximidades de la zona mineralizada los micasquistos son biotíticos, con cantidades variables de grafito y granate. Son abundantes las intercalaciones de cuarcitas y los lechos de cuarzo, con estructuras en "boudinage". En toda el área es muy frecuente la presencia de filones hidrotermales de cuarzo, concordantes con la esquistosidad principal y con potencias superiores a 1 m.

Los micasquistos de la zona mineralizada están formados por cuarzo, moscovita, paragonita, biotita, clorita, granate, grafito, zircón, turmalina y menas metálicas (magnetita y piríta, parcialmente alteradas).

El cuarzo es el mineral mayoritario y aparece en granos irregulares de 100 a 300 micras, con textura en mortero.

Moscovita y paragonita (identificada por difracción de rayos X) se disponen en lechos que definen la esquistosidad más patente de la roca, así como en cristales aislados entre los granos de cuarzo.

Biotita y clorita (var. penninita) se encuentran íntimamente asociadas en pequeños cristales de 200 a 500 micras, orientados según la esquistosidad principal o como porfidoblastos de mayor tamaño que cortan a la misma. El centro de los cristales suele estar ocupado por clorita y los bordes por biotita; ésta parece haberse formado en una fase posterior a expensas de la clorita preexistente.

El granate es muy abundante; pertenece a la serie almandino-espesartita y se encuentra como porfidoblastos hipidiomorfos a xenomorfos de hasta 1 mm de diámetro. Los granates están muy fracturados y parcialmente alterados a clorita y óxidos de hierro; contienen numerosas inclusiones de cuarzo, moscovita, grafito y menas metálicas, orientadas según una esquistosidad anterior.

El grafito es un componente característico de estas rocas, a las que confiere una tonalidad oscura. Se concentra especialmente entre los haces de mica.

Turmalina y zircón son minerales minoritarios en el micasquisto. Aparecen en pequeños cristales, por lo general inferiores a 100 micras, dispersos en la roca.

Los óxidos de hierro forman cristales y pequeños haces, alargados según la esquistosidad o impregnan fisuras y oquedades. La pirita muestra secciones idiomorfas o subidiomorfas, parcialmente corroídas y alteradas a óxidos de hierro. El proceso es mucho más evidente al estudiar estas muestras por luz reflejada.

Las rocas de este sector han sufrido una compleja historia metamórfica, representada por un metamorfismo de bajo grado, polifásico y plurifacial, descrito por PUGA y DIAZ DE FE-DERICO (1978).

5.- RESULTADOS Y DISCUSION

5.1.- Generalidades

Se ha hecho un muestreo en las rocas encajantes y en la masa mineralizada en varios cortes del nivel superior y en diversas rampas. Las muestras se han estudiado por luz transmitida y reflejada y -tras una separación mineral por los métodos clásicos- por difracción de rayos X.

En el yacimiento aparece una zona inferior con un marcado enriquecimiento supergénico y otra de oxidación, por encima de la anterior; cada una se caracteriza por una asociación mineral específica.

Las especies más abundantes en el yacimiento son siderita, calcopirita y goethita. En la zona de cementación se encuentran además, cobres grises —con términos muy próximos a tetraedrita—, calcosina, covellina, bornita, arsenopirita, pirita y cobre nativo. En la zona de oxidación predominan malaquita y óxidos de hierro con un estado de hidratación variable y cristalinidad muy débil. Abundan igualmente las pátinas de yeso, desarrolladas sobre la roca encajante y debidas a precipitación de las aguas de infiltración.

Las principales características de las menas y los procesos de alteración y reemplazamiento, se han establecido a partir del estudio por luz reflejada.

5.2.- Aspectos mineralógicos

La primera etapa mineralizante viene representada por siderita, calcopirita, cobres grises, arsenopirita, pirita, esfalerita y cuarzo. El contenido en siderita y calcopirita es notablemente superior a los restantes y en algunas zonas los rellenos parecen monominerálicos. La segunda etapa mineralizante es cuantitativamente menos importante y afecta sobre todo a siderita y calcopirita, que rellenan los espacios libres de la trama anterior, junto a cuarzo y barita como minerales de la ganga. Tras este depósito tiene lugar un complejo episodio de alteración de minerales para dar lugar a sulfuros de enriquecimiento supergénico, así como al desarrollo de óxidos de hierro en la zona superior.

A continuación se indican los principales rasgos de las menas.

5.2.1.- Siderita

Es el mineral más abundante en todas las mineralizaciones filonianas de Sierra Nevada y está presente en las diversas paragénesis descritas en las mismas. En Santa Constanza la siderita aparece relativamente fresca en las labores profundas y prácticamente transformada en goethita en el gossan, donde incluso se han perdido sus característicos rasgos morfológicos.

El tamaño de grano es grande en los cristales de la primera generación, de uno a varios mm y generalmente menor en la fase tardía, ocupando los intersticios de la trama.

La transformación de siderita en óxidos de hierro constituye un proceso complejo, condicionado por las condiciones ambientales; de ahí que sea mucho más patente en los niveles superiores. Al principio se produce una alteración del carbonato en fisuras y en las superficies de exfoliación por soluciones ácidas, procedentes de la descomposición inicial de los sulfuros. El hierro liberado mígra a otras zonas o precipita en los huecos del entramado romboédrico como un depósito amorfo o con débil cristalinidad en forma de capas muy delgadas, a veces con aspecto coloidal y paralelas a los bordes de grano y a las fisuras y cavidades existentes (fotografía 5).

En algunos cristales de siderita se observa una película blanca y brillante que rodea el borde y los delimita, formada por óxidos de manganeso, producidos por reemplazamiento del carbonato o por concentración tardía (fotografía 8).

De las posibles fases formadas por alteración de la siderita, la más estable en condiciones atmosféricas es la goethita. En efecto, es el óxido de hierro dominante en los niveles superiores; se encuentra no sólo en los bordes de grano sino en amplias cavidades de la trama. Generalmente aparece en microcristales fibroso-radiados y cono-radiados, con débil reflectividad y marcada anisotropía. En las zonas más alteradas se observa una gradación de tonos grisáceos con fuertes reflexiones internas rojas.

En algunas muestras estudiadadas, la alteración del carbonato ferroso es más compleja y se diferencian varias láminas de distinta tonalidad entre los cristales alterados: óxidos de manganeso, "limonita", goethita y hematites; esta última se encuentra siempre en la zona más interna y presenta una reflectividad mayor y anisotropía débil a moderada.

En los casos de transformación más avanzada de la siderita, ya no se respeta la morfología romboédrica del carbonato y se desarrollan formas cavernosas, globulares y otras irregulares.

5.2.2.- Calcopirita.

Es el sulfuro más abundante en el yacimiento y paragenético con siderita en las dos etapas mineralizantes principales. El tamaño de grano es variable, generalmente superior al del carbonato y con cierta tendencia al idiomorfismo, sobre todo en los cristales de la última generación. Especialmente interesantes son las inclusiones de cuarzo en secciones prismáticas o basales, con bordes netamente definidos (fotografía 7). Esta generación de cuarzo en pequeños cristales idiomorfos está ampliamente representada en todas las mineralizaciones filonianas de Sierra Nevada (ARANA, 1973) y corresponde al desarrollo principal de la etapa hidrotermal.

La calcopirita es claramente anisótropa y suele estar maclada. En algunas zonas del filón se individualizan bandas centimétricas de calcopirita, pero es más frecuente en diseminaciones más o menos ricas con el carbonato ferroso.

La alteración de la calcopirita se desarrolla en los límites de grano y en las fisuras y oquedades de los cristales. Esto da lugar a la formación de calcosina, covellína, malaquita, bornita y cobre nativo. La calcosina forma una pequeña banda concéntrica con los bordes de calcopirita; asociada a ella aparecen pequeños cristales fibrosos de covellina, con fuerte anisotropía (fotografía 6). La mayor parte del espacio intergranular está ocupado por goethita, de origen tardío y con una cristalinidad generalmente muy débil.

52.3. – Pirita, arsenopirita, bornita y cobres grises

Son minerales claramente minoritarios en el yacimiento y se encuentran diseminados en la trama de calcopirita y siderita o en pequeñas inclusiones. Pirita, arsenopirita y cobres grises corresponden a la etapa mineralizante principal y presentan una marcada tendencia al idiomorfismo. Están atravesados por numerosas fisuras, por las que se inicia su alteración, generalmente a óxidos de hierro.

La bornita se encuentra en algunos huecos y procede de la alteración de calcopirita y cobres grises. Es de tonos rosa pálido, sin pleocroísmo de reflexión y totalmente isótropa.

5.3.- Aspectos tectónicos

En la etapa distensiva de relajación, subsecuente a los últimos estadios de la orogenia alpina, s. str., se producen varios sistemas de fallas que afectan sensiblemente a estos materiales, condicionando en muchos casos el curso de arroyos y barrancos. A partir de 536 medidas de diaclasas se han elaborado dos diagramas de distribución, que se presentan en las figuras 2 y 3.



Destaca el gran predominio de diaclasas verticales a subverticales y, aunque hay una notable dispersión en las direcciones, se advierte un máximo principal de dirección N 130–135^o E y otros secundarios; por orden de importancía son: N 15–20^o E, conjugado con el anterior, con predominio de buzamientos subverticales hacia el E; N 100^o E, subvertical y N 170–175^o E, con buzamientos subverticales hacia el W.

La dirección de la mineralización, N 10° W, se puede relacionar aproximadamente con la dirección del diaclasado N 5-10° W, aunque el buzamiento en ambos casos es netamente diferente. Hay además un lote de diaclasas desarrollado paralelamente a la esquistosidad principal, que no se ha incluido en los diagramas.

Existe una congruencia aceptable entre estas medidas y las realizadas en otros sectores de Sierra Nevada. También se puede establecer una comparación aproximada con las obtenidas en materiales más recientes (neógenos y cuaternarios) en la zona del Negratín de la Depresión de Guadix-Baza (ESTEVEZ et al., 1978).

Para estos autores, los esfuerzos que dieron lugar a los sistemas de Negratín tuvieron lugar durante el Cuaternario medio y algunos incluso posteriores. Por correlación aproximada se podría aplicar una edad similar a las diaclasas del sector de Santa Constanza.

5.4.- Edad y origen de las mineralizaciones

Las paragénesis encontradas en la mineralización —que indican condiciones de temperaturas medias a bajas—, así como las relaciones que existen con las estructuras metamórficas —sin texturas heredadas— nos permiten establecer que el proceso mineralizante tuvo lugar en la etapa distensiva, anteriormente mencionada. Es en esta etapa cuando se crean las condiciones favorables para que se instale una mineralización, mediante una red de fracturas. Por otra parte, la formación de los fluidos mineralizantes, probablemente por segregación metamórfica, debe corresponder a una etapa final del metamorfismo, en unas condiciones de temperatura sensiblemente inferiores a las que reflejan las facies metamórficas presentes. En efecto, el estudio de inclusiones líquidas en sulfuros primarios indica una temperatura de formación de 170°C (ARANA, 1973).

En el área de estudio no existen fenómenos endógenos con los que se podrían relacionar las mineralizaciones existentes. Este es un hecho generalizado en otros yacimientos filonianos del área de Sierra Nevada, para los que se ha propuesto un origen por segregación metamórfica o secreción lateral (ARANA, 1973). En todos los casos, las relaciones con la roca encajante son similares a las que aquí se describen.

El proceso mineralizante ha debido ocurrir en dos o más episodios principales, poco separados en el tiempo. El desarrollo de la zona de enriquecimiento secundario, así como la oxidación de los minerales primarios de hierro y cobre, es un hecho evidentemente tardío.

Cabe indicar, por último, que según datos de PUGA y DIAZ DE FEDERICO (1978) para el área de Sierra Nevada, los últimos estadios de la orogenia alpina s. str. tuvieron lugar en el Mioceno inferior. La mineralización sería, pues, de una edad similar.

6.- BIBLIOGRAFIA

- ALBACETE MENDICUTI, M. DE (1945).— El distrito minero de Granada. La España Minera y Metalúrgica. Dirección General de Minas. Madrid.
- ARANA, R. (1973). Investigaciones mineralógicas en Sierra Nevada (Cordilleras Béticas, España). Tesis. 2 vols. + 40 láms. Secr. Publ. Univ. Granada
- ARANA, R. (1977).- Nuevos datos sobre el yacimiento de La Estrella (Sierra Nevada, Cordilleras Béticas). Tecniterrae, 17, 18-35.
- DIAZ DE FEDERICO, A. (1971).— Estudio geológico de un área al sur de Jeres del Marquesado (Zona Bética, Granada). Cuad. Geol., 2, 89–114.
- ESTEVEZ, A.; LOPEZ GARRIDO, A.C. y SANZ DE GALDEANO, C. (1978).— Estudio de las deformaciones recientes en el sector del Negratín (Depresión de Guadix-Baza). Reunión sobre la Geodinámica de la Cordillera Bética y Mar de Alborán. Granada 12-14 Mayo, 1976, 165-192.
- FALLOT, P.; FAURE-MAURET, A.; FONTBOTE, J.M. y SOLE SABARIS, L. (1960).- Estudios sobre las series de Sierra Nevada y de la llamada Mischungszone. Bol. Inst. Geol. Min. España, LXXI, 345-557.
- GUARDIOLA, R. y SIERRA, A. DE (1925).— Hierros de Almería y Granada, 1, 178–179. Mem. Inst. Geol. Min. España. Criaderos de hierro de España, t. V. Madrid.
- I.G.M.E. (1973).- Mapa Metalogenético de España, E. 1:200.000. Hoja 84-85 (Almería-Garrucha). Ministerio de Industria. Madrid.
- PUGA, E.; DIAZ DE FEDERICO, A. y FONTBOTE, J.M. (1974).— Sobre la individualización y sistematización de las unidades profundas de la Zona Bética. *Estudios Geol.* 30, 543–548.
- PUGA, E. y DIAZ DE FEDERICO, A. (1978). Metamorfismo polifásico y deformaciones alpinas en el Complejo de Sierra Nevada (Cordillera Bética). Implicaciones geológicas. *Reunión sobre la Geodinámica de la Cordillera Bética y Mar de Alborán*, Granada, 12–14 Mayo, 1976, 79–114.



Fotografías:

- 1. Vista parcial de las antiguas explotaciones de Santa Constanza.
- 2. Alteraciones de la roca encajante en el interior de una galería. En tonos más claros se observan unas pátinas de yeso.
- 3. A la izquierda, filón de siderita parcialmente oxidada, discordante con la roca de caja.
- Aspecto general de la masa mineralizada, en el centro, con algunos fenómenos de arrastre en las paredes. Se observan igualmente algunas diaclasas.
- Alteración avanzada de siderita a goethita. En la parte central se observa un relleno tardío de cuarzo. Luz reflejada, un polarizador.
- Alteración de tetraedrita (gris claro, en el centro) y calcopirita (blanco-grisáceo) a calcosina, covellina y goethita en bordes de grano y fisuras. Luz reflejada, un polarizador.
- Cristales idiomorfos de cuarzo (gris oscuro) envueltos por calcopirita, alterada en los contactos. Abajo (en gris intenso), oxidación avanzada de siderita. Luz reflejada, un polarizador.
- Aspecto general de una siderita, parcialmente alterada en los bordes de grano. Es muy patente la anisotropía del carbonato. A la izquierda se observa un cristal subidiomorfo de calcopirita, de una generación anterior. Luz reflejada, un polarizador.

GENESIS DE LOS INDICIOS Zn-Pb EN EL ORDOVICICO DE LA CUENCA DEL RIO OJAILEN (PUERTOLLANO-CIUDAD REAL): APORTACION DEL ESTUDIO MINERALOGICO-TEXTURAL

Por

R. Castroviejo Bolíbar

Laboratorio de Metalogenia (E.N.A.D.I.M.S.A.) Serrano, 116 – (MADRID-6)

RESUMEN

Se estudian diversos indicios de blenda y galena, asociados a un nivel cuarzoso en calizas ordovícicas dolomitizadas, los cuales localmente dan lugar a enriquecimientos notables. Sus condiciones de yacimiento muestran similitudes con los depósitos del tipo Mississippi Valley, aunque en el presente caso hay series vulcanosedimentarias, cuyas relaciones con la mineralización no están totalmente aclaradas todavía.

Tras un rápido esbozo geológico, se establece la paragénesis, prestando especial atención al estudio textural, que pone de manifiesto abundantes rasgos de cristalización diagenética, aunque ha habido removilizaciones posteriores, ligadas a la tectónica. Finalmente, con los datos disponibles, se propone una interpretación genética.

ABSTRACT

Several sphalerite-galena mineralizations are studied, some of which are of local importance. They are bound to a quartz-rich level in Ordovician dolomitised limestones. Their occurrence shows certain similarities to Mississippi Valley-Type deposits, but in this case some volcanic and vulcano-sedimentary rocks appear, whose relationship with the ores has not been fully explained yet.

After a short introduction to the geology of the area, the ores are studied. Textures, replacements, intergrowths, etc. were given special atention. They show evidence of diagenetic crystallization. There is also evidence of later remobilizations, due to tectonics. Possible genetic interpretations are discussed and a provisional model is proposed.

1- INTRODUCCION

Los indicios que nos ocupan, situados en distintos puntos a lo largo de la cuenca del río Ojailén (Fig. 1), están siendo investigados por un equipo de la Empresa Nacional ADARO de Investigaciones Mineras. Aunque todavía quedan numerosos aspectos por esclarecer, se presentan datos que pueden concretar ya algunas ideas acerca de su génesis.

Dichos indicios, que han sido objeto de un reciente trabajo (RIOS y CLAVERIAS, en prensa), consisten en ligeras diseminaciones y en enriquecimientos de blenda y de galena, asociados a un nivel cuarzoso —de potencias variables, pero inferiores a 10 m— que se encuentra en el techo de la llamada "Caliza Urbana"; por encima del mismo aparecen unos potentes bancos pizarrosos (Pizarra Castellar, Ashgilliense Inf.).



Situación permisor Alfil-Lo Erilla



Fig. 1.- Situación de la zona estudiada,

El conjunto forma un sinclinorio de eje NW-SE, plegado durante la Orogenia Herciniana, en el que predominan los buzamientos subverticales.



Fig. 2.- Roca volcánica muy alterada: restos de palgioclasa albitizada en matriz de sericita y carbonatos, con diminutas agujillas de rutilo y cubos de pirita (más o menos limonitizados) diseminados. Muestra PO-49, luz transmitida, N//, 125 X.



Fig. 3.- Roca volcánica -diabasa- mejor conservada: plagioclasa albitizada, clorita y carbonato, con opacos y agujillas de anfíbol diseminados y feldespato potásico intersticial. La textura ofítica se conserva todavía. Muestra PO-52, luz transmitida, NX, 125 X. Es de destacar que en niveles próximos a los mineralizados aparecen --entre otras rocas-- areniscas feldespáticas o subarcosas, con granos poco calibrados y poco rodados en general. También aparecen restos muy alterados de rocas volcánicas (Figs. 2 y 3) --posiblemente



Fig. 4.- Roca vulcano-sedimentaria (arenisca tobácea carbonatada) con fragmento (oscuro) de origen volcánico constituido por una matriz criptocristalina con poros rellenos de clorita. Muestra 0.-49, luz transmitida, N//, 130 X.

diabasas – y algunos trechos vulcano-sedimentarios (Fig. 4): tobas arenosas, cuarzarenitas tobáceas... frecuentemente con cemento carbonatado, con texturas volcánicas residuales.

Todo ello sugiere que el medio de deposición fue una cuenca inestable. Los estudios sedimentológicos (FERNANDEZ-LUANCO y MARTIN, 1978) indican además un clima cálido (calizas arrecifales, etc.).

El metamorfismo es muy débil (orientación de las micas; no aparecen minerales índice), pero todas las formaciones tienen la impronta de una intensa tectónica, a escala macro-, mesoy microscópica (Fig. 5).



Fig. 5.—Falla con relleno de galena en la "Caliza Urbana"; el sentido del desplazamiento está indicado por las flechas. Indicio "Pala".



Fig. 6.– Lumaquela mineralizada: blenda (oscura) sustituye a conchas fósiles y rellena fracturas.

2.- METALOGENIA

2.1.- Paragénesis

La paragénesis es muy sencilla: blenda —generalmente dominante— y galena, con algo de smithsonita y cerusita (secundarias) y con pirita, calcopirita, calcosina y covelina subordinadas. Pirita predomina sobre los demás en algunos casos y no es raro encontrarla diseminada en la roca, marcando de vez en cuando la superficie de estratificación. Suelen abundar los minerales titaníferos de baja temperatura (rutilo, esfena) y los óxidos de hierro descendentes; éstos dan a veces al nivel mineralizado un color ocre característico. En la roca de caja aparece también, ocasionalmente, grafito. La ganga es dolomita-ankerita y/o cuarzo.

Sólo aparecen mineralizados los niveles o zonas que han sufrido dolomitización, aunque la mena vaya frecuentemente asociada a cuarzo (comp. Fig. 7a con Figs. 7 b–c–d–e).

2.2.- Observaciones

Las texturas son variadas. Es especialmente llamativa la que aparece en un nivel de lumaquela mineralizada (Figs. 6 y 7), con sustitución de conchas fósiles por blenda, por galena (en menor medida) y por pirita-calcopirita (casi nunca). Este proceso va asociado a dolomitización y a la silicificación diagenética de las conchas. La blenda también forma diseminaciones y pequeñas masas más o menos tectonizadas —adquieren a veces el aspecto de jirones— y algunas veces rellena fracturas (Fig. 6). La galena predomina como relleno de vetillas o fracturas a diferentes escalas —potencias desde el orden del mm. hasta varios cm.— y está asociada a veces a fallas (Fig. 5). Los demás sulfuros suelen aparecer diseminados.

Veamos ahora con mayor detalle algunos aspectos texturales, manifiestos sobre todo en blenda, que es el sulfuro más abundante. Las frecuentes inclusiones mutuas e intercrecimientos entre blenda, galena y ganga apuntan a una cristalización más o menos simultánea (Fig. 8) en el caso más general. Dicha cristalización tuvo lugar durante la diagénesis, puesto que los sulfuros incluyen cristales diagenéticos de cuarzo, pero también son incluidos por ellos (Figs. 9, 10 y 11).

Por otra parte, los bordes de reacción, las sustituciones y las corrosiones de los sulfuros indican que ha habido cambios físico-químicos post-diagenéticos (o, en todo caso, posteriores a



- Fig. 7.- Procesos de mineralización:
 - a) Roca estéril: conchas de calcita (no dolomitizadas) en matriz calcítico-arenosa. Muestra 0–19, luz transmitida NX.
- b·c·d-e) Procesos diagenéticos de mineralización en conchas fósiles:
 - b) Concha silicificada y dolomitizada, con mineralización incipiente (galena, blanca) intersticial. Cuarzo: gris, relieve. Dolomita-ankerita: gris más claro. Galena forma también pequeñas inclusiones en cuarzo y dolomita. Muestra OP-R, luz reflejada, N//.
 - c) Cuarzarenita carbonatada, con mineralización de blenda asociada a la silicificación de conchas fósiles (obsérvese la forma de la concha sustituida por cuarzo, blanco, y blenda, oscura). Muestra O-1-e, luz transmitida, N//.
 - d) Mineralización incipiente: Concha dolomitizada (gris) con núcleo de blenda (oscura) en matriz arenosoarcillosa. Muestra 0-6, luz transmitida, N//.
 - e) Concha totalmente sustituida por blenda (oscura) en matriz cuarzodolomítica, con sombras de presión marcadas por la recristalización de cuarzo. Muestra 0–1–g, luz transmitida, NX.

la fase principal diagenética de cristalización de sulfuros), que han desplazado las condiciones de equilibrio iniciales (Figs. 12 γ 13).

Finalmente, son evidentes también las muestras de actividad tectónica en todo el conjunto, como ya se ha dicho. Por lo que respecta a la mena, se observa que la galena tiene –como es sabido– mayor plasticidad y se moviliza más fácilmente (Fig. 5), mientras que la blenda es más resistente, por lo que preserva mejor su carácter pretectónico (se dispone en jirones, adaptados o no a la incipiente esquistosidad, da lugar a sombras de presión, etc.; Figs. 7e, 14 y 15), carácter que sólo algunas veces puede observarse en el primer mineral (Fig. 16).

2.3.— Interpretación genética

Las observaciones precedentes obligan a considerar dos fases principales en la génesis de estos yacimientos (diagenética y de removilización tectónica), manifestadas en las texturas de los sulfuros y de la ganga, lo que permite establecer ya su secuencia de cristalización (Fig. 17).

I Fase: diagenética

Es sabido que que la paragénesis de sulfuros de Cu-Pb-Zn es frecuente en sedimentos. Los iones de estos metales son solubles en disoluciones ácidas y precipitan al aumentar el pH (en términos generales y prescindiendo de detalles: zonalidades debidas a diferentes solubilidades, etc.). Suponiendo la presencia de los citados metales en los niveles mencionados, dado que la solubilidad de sus sulfuros es mucho menor que la de las formas oxidadas (p. ej. carbonatos) que inicialmente pueden haberse formado, se producirá la precipitación de los sulfuros (galena, blenda, calcopirita) tan pronto se libere SH₂, o más bien S⁻ (por reducción de sulfatos: acción bacteriana, por ejemplo).

De esta manera se separan los iones cuyos sulfuros tienen menor solubilidad (p. ej. Pb-Zn-Cu), mientras que otros como Fe y Mn permanecen en forma de silicatos o carbonatos, a no ser que haya exceso de azufre.

La asociación con la dolomitización puede deberse a dos factores convergentes:

- Las condiciones físico-químicas que suele implicar son aptas para la precipitación de estos iones.
- 2) El proceso de dolomitización aumenta la porosidad de la roca y, con ello, la posibilidad de circulación de disoluciones mineralizadas, de redistribuciones de los metales como respuesta a gradientes térmicos o de presión, etc. Al mismo tiempo da lugar a un espacio que puede quedar disponible para la precipitación de los sulfuros.

La sustitución selectiva de conchas y otros restos fósiles por blenda, sólo en rocas dolomitizadas, corrobora esta interpretación, así como las impregnaciones de sulfuros en la matriz dolomítica.



Fig. 8.– Intercrecimientos entre blenda (gris, relieve), dolomita (gris claro) y cuarzo (blanco), que se penetran e incluyen mutuamente. Muestra 0–1–f, luz transmitida, N//, 125X.

Il Fase: tectónica

Se ha indicado ya la existencia de una intensa actividad tectónica en la zona.

La mineralización, evidentemente, no ha podido sustraerse a sus efectos, lo que ha dado lugar a cierto enmascaramiento de las características iniciales del yacimiento: removilización de la mena al establecerse un gradiente de solubilidades de origen tectónico, y precipitación de la misma en las zonas abiertas, en fallas, etc.

Este proceso es mucho más manifiesto en la galena (mineral característico por su movilidad) que en la blenda, produciéndose así una redistribución selectiva de carácter tectónico. Aun así, la existencia de dos tipos de blenda (acaramelada y ferrífera) podría también ser una manifestación de estas dos fases distintas.





Fig. 9.— Blenda (gris) con inclusiones diagenéticas de cuarzo (blanco) en matriz cuarzo-dolomítica. Obsérvese el contorno hexagonal de cuarzo incluido en blenda (a, N//), el cual ha crecido alrededor de un núcleo detrítico (b, NX). Muestra 0-1-f, luz transmitida, 125X.



Fig. 10.— Galena (negro), blenda(gris-oscuro, relieve), cuarzo (blanco) y dolomita (gris claro). Inclusiones diagenéticas de cuarzo (secciones de prisma hexagonal) con bordés rectilíneos en contacto con galena e indentados en contacto con blenda. Muestra 0-4, luz transmitida, N//, 125X.



Fig. 11.— Masa (negra) de blenda y cuarzo (blando o gris), el cual contine inclusiones (negras) del primer mineral y de galena, aprisionadas al crecer el grano durante la diagénesis; obsérvense en el grano de cuarzo dos primitivos núcleos detríticos, alrededor de los cuales se han ido formando diversas zonas de crecimiento (marcadas por inclusiones de productos arcillosos, poco visibles en la fotografía). Matriz de cuarzo y dolomita. Muestra 0-4, luz transmitida, NX, 45X.



Fig. 13.- Blenda (gris, relieve) y galena (negra) corroídas por dolomita de segunda generación (blanca, límpida) la cual conserva restos de galena y de blenda. Matriz de dolomita (1^a generación, color gris claro) y sericita, con granos de cuarzo detrítico. Muestra 0-4, luz transmitida, N//, 125X.





Fig. 12.— Corrosión de blenda (pardo, relieve alto) por dolomita (blanco), originándose una segunda generación de este mineral, que se distingue de la primera por su color más límpido; ambas generaciones están separadas por unas líneas oscuras (inclusiones) que corresponden probablemente al antiguo contorno de los cristales de blenda. Smithsonita, de color pardusco (con relieve menor que blenda). La dolomita incluye algo de cuarzo (detrítico). Muestra 0–26, luz transmitida, N//, 130X. Fig. 14.— Esquistosidad incipiente —marcada por la orientación de muscovita (color blanco-amarillento)—, deformada por un cristal (premetamórfico) de blenda (color pardo, relieve), a la que acompaña cuarzo (blanco). Más blenda diseminada, marcando posible superficie So. Muestra OP-1 (H), luz transmitida, N//, 30X.

Evidentemente estas reactivaciones afectan también a la ganga. Así no es raro ver bordes de reacción entre mena y ganga, blenda sustituida por dolomita (tigs. 12 y 13)... así como abundantes vetillas que dan cierto aspecto hidrotermal al conjunto.

Estamos ahora (fig. 17) en condiciones de explicarnos la existencia de diversas generaciones de cuarzo (detrítico, diagenético, removilizado) y dolomita (*) (de la primera dolomitización, esparítica recristalizada y removilizada tectónicamente; ésta acompaña a la galena filoniana y puede también corroer a blenda). Finalmente, aparece también una generación póstuma de calcita, en vetillas diminutas, y de caolín (fig. 16).

SERIE	DE	CRISTALIZACION

		I	II	DESCENDENTES						
Minerales	Detríticos	Diagénesis (*)	Removilización (Tectónica)	Cementación	Oxidación					
Blenda			-							
Galena		-								
Pirita										
Calcopirita		-	-							
Smthsonita			-7	-	(()					
Calcosina										
Covelina				-						
Cuarzo	-									
Dolomita- ankerita		?								
Limonita										

Fig. 17.-Serie de cristalización de los principales minerales de la mena y de la ganga.

(*) Incluyendo posibles aportes volcánicos



Fig. 15.— Cristal de blenda (negro) que ha dado lugar a "sombras de presión" marcadas por la cristalización (orientada) de cuarzo y dolomita en matriz sericítica. Muestra OP-1 (H), luz transmitida, NX, 45X.



Fig. 16.— Fragmento, tectonizado de galena (negra) con inclusiones diagenéticas de cuarzo (blanco, secciones hexagonales y prismáticas), en masa de caolinita no afectada por la tectónica. Muestra OP-2 (H), luz transmitida, N//, 80X.

3.- CONCLUSIONES

Como se acaba de ver, blenda y galena estaban ya presentes durante la diagénesis. Esto implica que se partía de un medio sedimentario altamente enriquecido en Zn y Pb, o bien que hubo aportes (pre-diagenéticos o diagenéticos tempranos) de dichos metales.

Las observaciones sobre el entorno geológico (erosión intensa; medio sedimentario restringido; clima cálido; vulcanismo) son compatibles con ambas posibilidades: procesos de preconcentración sedimentaria (erosión de macizos continentales, enriquecimiento por evaporación en cuencas restringidas) y aportes metálicos por emanaciones volcánicas. Cabe por tanto, la actuación de uno de estos mecanismos o la convergencia de ambos (los datos de que se dispone por el momento no son suficientes para resolver este problema; es de esperar que el estudio de elementos traza y otros trabajos previstos puedan aclararlo).

Es de notar que estos yacimientos recuerdan en multitud de aspectos a los de tipo "Mississippi Valley" (compárese, por ejemplo, la descripción que precede con las características de dichos yacimientos, tal como las resume BROWN, 1970) y muestran también ciertas similitudes con los descritos por BOIS, POUIT y cols. (1976) en el anticlinorio de Pierrefitte (Pirineos centrales franceses), cuyo interesante modelo genético "hidrotermal y sedimentario" da cuenta de la relación con el vulcanismo (**).

4.- BIBLIOGRAFIA

- BOIS J.P. y POUIT, G. con la colab. de GROS Y., GUERANGE B. y PICOT P. (1976).— Les minéralisations de Zn (Pb) de l'anticlinorium de Pierrefitte: un exemple de gysements hydrothermaux et sédimentaires associés au volcanisme dans le Paléozoique des Pyrenées centrales. Bull. B.R.G.M. 2^{éme} série, Section 11, 6, 543-567.
- BROWN, J.S. (1970). Mississippi Valley Type lead-zinc ores. (A review and Sequel to the "Behere Symposium"). *Mineral. Deposita*. 5, 103-119.
- FERNANDEZ LUANCO M.C. y MARTIN L. (1978).— Estudios sedimentológicos en el Ordovícico de la cuenca del Río Ojailén. Informe interno ENADIMSA.
- RIOS S. y CLAVERIAS P. (en prensa). Nota acerca de indicios estratiformes de Zn-Pb, en el Ordoviciense Superior del extremo S.E. de la Meseta Hercínica española. Bol. Geol. y Min.

AGRADECIMIENTO

El autor agradece al Instituto Nacional de Industria y a la Empresa Nacional Adaro de Investigaciones Mineras, S.A. su permiso para la publicación del presente trabajo. Asimismo agradece: su colaboración a S. Ríos, P. Claverías, L. Martín, M.C. Fernández-Luanco, C. Vaquero y M. Insúa, la discusión de diversos aspectos petrográficos a A. Argüelles y la preparación de muestras para su estudio microscópico a M. Mora, todos ellos de ENADIMSA.

^(*) Más exactamente dolomita-ankerita. No se han analizado sistemáticamente las muestras de ganga, pero en una muestra estudiada por difracción de Rayos X –C. Vaquero (Servicio de Mineralogía, ENADIMSA) – se ha comprobado que la ganga era ankerita.

^(**) No obstante, no parece probable que en nuestro caso las fracturas y sus mineralizaciones sean sin-sedimentarias, ya que la diferente distribución de la mineralización (galena como relleno de fracturas, o vetillas, blenda diseminada) sugiere más bien un proceso de removilización selectiva que una deposición a partir de disoluciones homogéneas.
ESTUDIO METALOGENICO DEL YACIMIENTO Pb-Zn DE VERA DE BIDASOA (NAVARRA): MINA MODESTA

Por

A. Pesquera y F. Velasco

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias. Universidad de Bilbao. Apdo, 644. Bilbao.

RESUMEN

Se estudia el yacimiento Pb-Zn de Modesta, Vera de Bidasoa (Navarra). Está enclavado en terrenos paleozoicos cerca del contacto con el granito. Se han distinguido tres fases: una hidrotermal, principalmente mineralizadora, de siderita, cuarzo, esfalerita, galena, fluorita, etc.; una segunda fase, también hidrotermal, de removilización; y una tercera de alteración supergénica. Se discuten algunos parámetros físico-químicos de la génesis y se describe la evolución del yacimiento.

ABSTRACT

The Pb-Zn ore deposit de Modesta, Vera de Bidasoa (Navarra) is studied. This mineralization is located in paleozoic terrains near of granitic contact. There are three different periods of deposition: the first one, the hidrothermal period, present an economic interest with siderite, quartz, sphalerite, galene, fluorite, etc.; the second one is also hidrothermal with ore removilization; and the last phase is a supergene alteration. The conditions of the genesis and the evolution of this deposit have been discussed.

1.- INTRODUCCION

La mina Modesta se encuentra situada en los Pirineos occidentales, próxima a la frontera y a la localidad de Vera de Bidasoa (figura 1). La mineralización plombo-cincífera encaja en pizarras, cuarcitas y conglomerados, similares a los estudiados por CAMPOS (1976) al Oeste del río Bidasoa. Trabajos posteriores efectuados por HEUSCHMIDT (1977) en la zona de Vera, confirman que se trata de la misma serie estratigráfica, conocida como sucesión esquistosa de Cinco Villas. Consiste en una formación flyschoide, perteneciente a la facies "Culm" del Paleozoico superior. Su estructura es compleja debido a las diversas fases de plegamiento que han actuado sobre ella, y su espesor, difícil de precisar, puede ser del orden de 2.000 metros.

Teniendo en cuenta que las calizas de Aranaz representan la serie subyacente y que ésta ha sido datada por HEDDEBAUT (1973) como Carbonífero bajo (Viseense-Namuriense), se puede decir que la sucesión esquistosa de Cinco Villas representa el Westfaliense; aunque es posible que sus términos basales formen parte de Namuriense.

Por regla general, esta sucesión comprende a diferentes términos petrográficos, como son: pizarras, calizas, conglomerados y cuarcitas. Es frecuente que estas rocas exhiban dos esquistosidades, según las cuales se orientan y recrecen los minerales, coexistiendo a la vez con otros que están desorientados y que cortan a la esquistosidad. El análisis microscópico nos sugiere la



Fig. 1.— Localización geológica de Mina Modesta, al Norte de Vera de Bidasoa, en el borde NE del stock granítico de Peñas de Haya (esquema cartográfico según Campos, 1976).

existencia de un metamorfismo regional de grado bajo que se manifiesta como recristalización de los minerales preexistentes, sin que se produzca un aumento considerable en el tamaño de los granos. Sobre éste, en zonas próximas al contacto con el granito, se ha desarrollado una aureola metamórfica que ha permitido la formación de minerales propios de la facies de corneanas hornbléndicas (cordierita, andalucita). Estas rocas pueden faltar en los bordes NW y SE del batolito, como resultado de laminaciones tectónicas, encontrándose claramente desarrolladas en los extremos SW y NE del granito.

En las inmediaciones de Mina Modesta hemos observado únicamente pizarras de tonalidades oscuras con algunos niveles intercalados de conglomerados y cuarcitas. Tenemos que hacer constar también la presencia de diques de diabasa que han sufrido una fuerte alteración hidrotermal, cuyo resultado ha sido una cloritización y propilitización de la roca volcánica. La evolución tectónica de estos materiales paleozoicos ha sido objeto de estudio por diversos autores (LAMARE, 1956; HEDDEBAUT, 1973; CAMPOS, 1976; HEUSCHMIDT, 1977). Todos coinciden en mostrar la existencia de varias fases de deformación hercínicas y otras tantas alpinas: dos fases hercínicas $-F_1$ y F_2 – y dos alpinas F_3 y F_4 para CAMPOS (1976) y cuatro fases hercínicas de dos (tres?) alpinas, según HEUSCHMIDT (1977). De acuerdo con el primero, la fase II genera dos sistemas de pliegues conjugados de direcciones NE-SW (P_{2c}) y NW-SE (P_{2b}), existiendo una gran similitud en sus direcciones entre estos últimos y los pliegues correspondientes a la fase III de Heuschmidt. El problema de la correlación entre las citadas fases de deformación con las fracturas y etapas de mineralización está aún por resolver. Podemos apuntar la hipótesis de que la circulación de las soluciones hidrotermales tuvo lugar subsecuentemente a la formación de los pliegues P_{2a} , ya que la "mise en place" del stock granítico se realizó con posterioridad a la F_1 y P_{2a} de la orogenia herciniana. Es importante resaltar la presencia de la gran falla de Modesta, de dirección N-S, situada al Oeste de la zona minera.

La morfología actual del vacimiento es compleja en cuanto que la actividad tectónica ha provocado la formación de fracturas, fallas, y en puntos muy localizados, procesos de milonitización. Las masas mineralizadas han perdido la continuidad de las formas primitivas, adoptando un aspecto caótico, de tal forma que siguen a veces fracturas N-S, y otras, siguiendo directrices NE-SW y dando formas subtriangulares, con una geometría arrosariada a grosso modo.

2.- DESCRIPCION MINERALOGICA

El estudio mineralógico ha puesto de manifiesto la existencia de cuarzo, clorita, carbonatos (siderita, ankerita, dolomita, calcita), arsenopirita, pirita, marcasita, pirrotina, esfalerita, calcopirita, galena, freibergita, bournonita, fluorita, baritina y otros minerales procedentes de la alteración supergénica de los ya citados.

El cuarzo

Aparece en todas las etapas de depósito, rellenando fracturas, huecos y formando parte de las estructuras bandeadas junto con algunos sulfuros, fluorita, etc. En ocasiones, los agregados de cuarzo adoptan formas lenticulares, envueltas en una estructura de flujo, generada por un metamorfismo dinámico localizado (figura 2-A). No es raro encontrarlo como idioblastos que contienen numerosas inclusiones de pirita, perteneciendo ambos a una fase de removilización.

Los carbonatos

Son muy abundantes en estas mineralizaciones, destacando por su mayor porcentaje la sideríta y la calcita. También se encuentran entre la ganga, dolomita y ankerita, que se han podido diferenciar claramente, en lámina delgada, siguiendo el método de tinción con Magneson II SOUBIAS, 1973). El análisis químico de la siderita revela una composición bastante constante en todo el yacimiento, correspondiendo el valor medio de su composición a 43 por ciento de Fe, 4,5 por ciento de Mn, 0,38 por ciento de Ca y 0,62 por ciento de Mg, según nuestros resultados y de acuerdo con HEUSCHMIDT (1977). Puede comprobarse que la siderita es ligeramente manganes/fera. De la misma manera que el cuarzo, adopta formas lenticulares, además de porfiroclastos en las brechas mineralizadas.

La arsenopirita

Es relativamente rara. Aparece en granos muy pequeños de tamaño inferior a 0,03 mm. Presenta hábito estrellado y en general una fuerte tendencia a dar cristales automorfos. Siempre la encontramos diseminada en ganga.

La pirita

Tamaños de grano muy variables, desde agregados submicroscópicos a cristales centimétricos. Lo frecuente es que aparezca como pirita cataclástica, totalmente fracturada; también rellenando fisuras o bien como cristales idioblásticos o ipidioblásticos (figura 2–C) con inclusiones de galena principalmente. Es característico de este yacimiento la presencia de pirita de grano muy fino que KALLIOKOSKI (1971) denomina "pirita nebulítica" (figura 2–B) presente en zonas muy localizadas, en donde la tectónica post-mineral ha sido muy intensa. Asociada a calcopirita y galena, esta pirita materializa una textura de flujo (milonitización) englobando formas lenticulares de cuarzo y siderita, fuertemente deformados.

La esfalerita

Junto con la galena son los minerales más importantes desde el punto de vista económico. Posee diferentes coloraciones en función de su contenido en hierro. Hemos podido distinguir dos tipos fundamentalmente: uno de color marrón-oscuro, con un porcentaje en hierro que oscila entre el 7 y el 7,8 por ciento aproximadamente, y otro, de tonos más claros, con un contenido en hierro atómico inferior al 3 por ciento.

La esfalerita hidrotermal primaria se diferencia de la removilizada en que esta última se presenta normalmente limpia de inclusiones de pirrotina y calcopirita. La oscura está igualmente afectada por los fenómenos de deformación cataclástica (figura 2–B).

La pirrotina

Se asocia a la esfalerita y a la pirita. En el interior de la esfalerita desarrolla texturas de exsolución siguiendo la orientación de los planos de exfoliación (figura 2–D), revelando en ocasiones cierta deformación plástica de los granos de esfalerita. Esto podría ser interpretado como que la exsolución fue provocada, en parte, por los esfuerzos tectónicos.

Según ARNOLD (1966–69) se trata de una pirrotina monoclínica, tal como demuestra la presencia en los diagramas de difracción de rayos–X, de picos dobles, correspondientes a las reflexiones (202) y (202), en lugar de uno sólo (102) que correspondería a una pirrotina hexagonal. La mezcla de fases, hexagonal y monoclínica, tampoco ha sido puesta de manifiesto mediante técnicas de ataque, usando una solución saturada de ácido crómico en agua.

La calcopirita

A pesar de su escasez volumétrica, se encuentra con relativa frecuencia en este yacimiento. Forma texturas de exsolución en el interior de algunas esfaleritas, rellena pequeñas fracturas en el seno de la mineralización, ocupa espacios intergranulares y otras veces se adapta a los bandeados primarios, impregnando los granos. Hemos podido observar, después de atacar con ácido nítrico, que a veces presenta naclas lamelares.

La fluorita

Por lo general de aspecto masivo y colores claros (blanca); raramente la hemos encontrado con colores amarillo-verdoso. En ocasiones muestra una textura sacaroide, producto de la intensa brechificación. Es relativamente abundante en las texturas bandeadas, aumentando su proporción a medida que nos alejamos del contacto con el granito, en detrimento de los sulfuros y la siderita. En la figura 2–E puede observarse el aspecto de estas texturas bandeadas.



- Fig. 2.- A) Formas lenticulares de cuarzo, carbonatos y esfalerita envueltos en un agregado de grano fino de pirita y calcopirita. X80.
 - B) Formas lenticulares de esfalerita (gris) envueltas por "pirita nebulítica". En las microfallas se ha removilizado la calcopírita y galena. X 80.
 - C) Cristales idioblásticos de pirita (blanco) con numerosas inclusiones de galena, en calcopirita. X 160.
 - D) Exsolución de pirrotina (blanco) en esfalerita (gris) según direcciones de exfoliación. Ganga en negro, X 160.
 - E) Estructura bandeada de la mineralización primaria, compuesta por fluorita, calcita, esfalerita, calcopirita y galena. El bandeado está afectado por microfallas y fisuras en donde se han depositado las menas removilizadas.
 - F) Inclusiones de freibergita (gris oscuro) y pirita (blanco) en galena. Ganga en negro. X 250.

La galena

Siempre muestra una estructura masiva, deformada y en general adaptándose al resto de los minerales. Al microscopio pueden observarse numerosas inclusiones de freibergita (figura 2–F) de tamaño inferior al milímetro; rara vez hemos observado inclusiones de calcopirita. Además de estas fases, HEUSCHMIDT (1971) ha señalado la presencia de bournonita. El alto contenido en plata de esta galena (aproximadamente 1.000 gr/Tm) se explica por la relativa abundancia de inclusiones de freibergita. La galena producto de removilización está exenta de inclusiones.

3.- DISCUSION

El yacimiento plombo-cincífero de Modesta posee una historia compleja. Ha sido afectado por algunas fases de deformación hercínicas y otras alpinas, principalmente de fracturación post-mineral, implicando la circulación de soluciones que han removilizado las menas en mayor o menor escala, según la proximidad a los accidentes tectónicos. Esta profusión de texturas y estructuras, difíciles de sistematizar, prestan un grado de subjetivismo a cualquier interpretación. No obstante, hemos confeccionado el diagrama de sucesión que proponemos en las figuras 3 y 4. En ellos podemos distinguir una fase hidrotermal principal, ligada a los fenómenos hidrotermales post-intrusivos, la cual no se desarrolló de una manera continua, sino en dos etapas mineralogénicas, bajo control tectónico. Posteriormente tuvo lugar una segunda fase hidrotermal, fundamentalmente removilizadora, en la que también hemos podido distinguir diversas etapas de remoción. Y finalmente una fase de alteración supergénica de poca importancia.

En la fase I, de cuarzo, siderita, pirita, esfalerita, calcopirita, galena, freibergita y fluorita, la presencia de pirrotina de exsolución y los datos de termometría disponibles, nos indican que se trata de una mineralización hidrotermal de medias temperaturas: 200–350°C (mesotermal).

	FASE I		FASE	II	FASE III	
Etapas	(HIDROTER	MALISMO)	(RENOVI	LIZACION)	(ALTERACION	
	I	II	I	II	1	
Cuarzo				4.4		
Clorita			12111			
Carbonatos						
Arsenopirita	-					
Pirrotina	-	-				
Pirita				-		
Marcasita	-		1.1	1.00		
Esfalerita	-			-		
Calcopirita	1.1.1.1			-		
Galena				-		
Freibergita		-	1.1.1			
Pournonita		-				
Pluorita				-	-	
Baritina		1 m 1				
Minerales de alteración	1.0			1.1		



Esta se desarrolló en un régimen de débiles presiones -prácticamente superficial- compatible con el desarrollo de una alteración propilítica en las diabasas que en ocasiones hacen de roca encajante. Teniendo en cuenta los trabajos de HOLLAND (1965), BARTON y TOULMIN (1966) y SCOTT y BARNES (1971), podemos sugerir que las fugacidades de azufre y anhídrido carbónico fueron relativamente altas ($f_{S2} = 10^{-12} \ 10^{-13}$ bars; $f_{CO2} = 1$ bar) mientras que la fugacidad de oxígeno fue extraordinariamente baja ($f_{O2} = 10^{-36} - 10^{-38}$ bars). La evolución del pH posiblemente variaría desde condiciones ligeramente ácidas a alcalinas. En esta mineralización hemos distinguido dos etapas, depositándose en la primera de ellas siderita y cuarzo principalmente, con cantidades subordinadas de sulfuros, mientras que en la segunda etapa se depositó el grueso de la mineralización de interés económico: esfalerita, galena, fluorita y calcopirita.

La fase II que removiliza la mayor parte de los minerales previamente depositados se encuentra situada sobre todo en las proximidades de los accidentes tectónicos, siendo de una importancia menor. Por analogía con otras mineralizaciones del mismo tipo estudiadas en el área de Arditurri, además de la ausencia de exsoluciones en la esfalerita y de inclusiones de sulfosales en la galena, se trataría de un proceso hidrotermal de baja temperatura (menor de 100°C; epitermal). En esta fase no consideramos un posible aporte químico; creemos que todos los elementos redisueltos volvieron a depositarse prácticamente *in situ*. La importancia económica de esta fase mineralizadora es, por tanto, muy pequeña.





La fase III se traduce exclusivamente en el desarrollo de minerales supergénicos, al ser expuesto este yacimiento a la acción de la atmósfera: goethita, sulfuros de cobre, baritina, cuarzo, melnikovita, marcasita, etc.

Estas mismas fases mineralizadoras han sido observadas en el distrito minero de Arditurri (Guipúzcoa) situado en le borde SW del macizo granítico (Olandieta, Oportuna, etc.) manifestándose algunas variaciones en el contenido de algunos minerales: menor proporción de calcopirita y mayor abundancia de fluorita y baritina.

La sucesión observada evoluciona siguiendo la trayectoria "normal" en este tipo de yacimientos. Se observa un cierto "telescoping" que se manifiesta por la presencia de paragénesis ricas en siderita y cuarzo del lado del granito, mientras que a medida que nos alejamos del borde del granito las paragénesis se hacen cada vez más ricas en fluorita y baritina. Esta zonalidad se observa, tanto a la escala del filón como a la escala del campo filoniano (Porvenir, Amistad, Real Compañía, etc.).

De estos estudios se desprende claramente el carácter epigenético de las mineralizaciones. Queda como problema no resuelto el papel del granito y los esquistos carboníferos respecto a la mineralización. La posibilidad de que sean los esquistos carboníferos los portadores del plomo y cinc, utilizando la intusión granítica como motor o agente removilizador, nos parece muy sugerente. Sin embargo, también es probable que hayan sido las soluciones hidrotermales liberadas durante la consolidación del magma las que originaron estos depósitos.

4.- BIBLIOGRAFIA

- ARNOLD, R.G. (1966). Mixtures of hexagonal and monoclinic pyrrhotite and the measurement of the metal content of pyrrotite by X-ray diffraction. *Amer. Mineral*, 51, 1221– 1227.
- ARNOLD, R.G. (1969). Pyrrhotite phase relations below 304 ± 6°C at 1atm. total pressure. Econ. Geol. 64, 405–419.
- BARTON, P.B. and TOULMIN, P. (1966).— Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S System. *Econ. Geol.*, 61, 815–849.
- CAMPOS, J. (1976).— Estudio geológico del Pirineo vasco al W del río Bidasoa. Tesis Doctoral, Univ. de Bilbao.
- HEDDEBAUT, C. (1973).— Etudes géologiques dans les massif paléozoiques Basques. Thése Université des Sciences et Technique de Lille, France.
- HEUSCHMIDT, B. (1977).— Le gite Plombo-Zincifere de Modesta (Navarre, Espagne) et ses controles tectoniques. Thése Université Claude Bernard de Lyon, France.
- HOLLAND, H.D. (1965).- Same applications of thermochemical data to problems of ore deposits. II. Econ. Geol., 60, 1101-1166.
- KALLIOKOSKY, J. (1965).— Metamorphic features in North American massire sulfide deposits. Econ. Geol., 60, 485–505.
- SCOTT, S.D. and BARNES, M.L. (1971).- Sphalerite geothermometry and geobarometry. Econ. Geol., 66, 653-669.
- SOUBIAS, D. (1973).— Reconoissance macroscopique et microscopique des carbonates naturels par une méthode de coloration simple. Bull. Centre Rech. Pau – SAPA, 7-1, 285-289.

MINERALOGIA DE LOS DEPOSITOS DE SALES DE REMOLINOS (ZARAGOZA)

Por

C. Fernández-Nieto y E. Galán

Dpto, Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza.

RESUMEN

Los depósitos de sales de Remolinos (Zaragoza) son estratiformes con amplio desarrollo lateral, al menos 100 m. de potencia, y con unas reservas seguras de 150 millones de Tm. y recursos cinco veces mayores. Están localizados en la Fm. Zaragoza (yesos, arcillas, margas) del mioceno continental de la Cuenca del Ebro.

Los depósitos de halita están formados por ciclos compuestos de una base pelítica rica en anhidrita y halita recristalizada, seguida de halita, con notable contenido en anhidrita nodular, e impurezas de dolomita, cuarzo y minerales de la arcilla. La potencia media del ciclo es de 10 cm. La riqueza en halita varía entre el 85 por ciento, en los níveles explotados, y el 60 por ciento. Se ha detectado en la serie un nível de glauberita con 3,2 m. de potencia.

La formación de estos depósitos ha tenido lugar en una cuenca endorreica, bajo climá árido. La sedimentación comienza con materiales terrígenos y precipitación de yeso, sobre el que posiblemente crece anhidrita, y continúa con la precipitación de halita. La repetición de estos episodios está en relación con los aportes continentales y la lenta subsidencia de la cuenca. El yeso, por diagénesis precoz, pasaría a anhidrita, y el agua cargada de sulfatos produciría anhidrita nodular por reemplazamiento de halita. Las aguas ricas en sulfatos y cloruros, que no tienen ocasión de circular, pueden reaccionar con la anhidrita para dar glauberita (epidiagénesis).

ABSTRACT

The Remolinos salt deposits are of stratiform type with a wide development parallel to the original stratification, al least with 100 m thick and with 150 million tons, of proved reserves and more than 750 million tons, of resources. They are located in the Zaragoza Formation (gypsum, clays, marls) belonging to the continental Miocene of the Ebro basin.

The halite deposits are formed by cycles composed of a pelitic base rich in anhydrite and recrystalizated halite, followed of halite with notable amount of nodular anhydrite and dolomite, quartz and clay minerals as minor components. The cycle has an average thickness of 10 cm. The halite richness varies between $85^{\circ}/_{\circ}$ (mined beds of 6 m thick) and $60^{\circ}/_{\circ}$. A bed of glauberite with 3.2 m thick has been detected in the saline series.

The formation of these deposits took place under arid climatic conditions in a endorheic basin. The sedimentation began with detrital materials and with the gypsum precipitation. Then anhydrite could grow over gypsum (epitaxial grow) and latter halite was formed. The repetition of these episodes is in relation with the continental supplies and the slow subsidence of the basin. Gypsum transformed into anhydrite by early diagenesis and waters rich in sulfates formed anhydrite by replacement of halite. Waters rich in sulfates and chlorides, without possible circulation, formed glauberite from anhydrite (epidiagenesis).

1.- INTRODUCCION

La sal común, sal gema o sal de roca es uno de los recursos minerales más valiosos dentro de los materiales industriales evaporíticos. Es comparable en su economía con la del carbón, el hierro, el azufre o las calizas. Sus variadas posibilidades de uso dentro de la industria química, y su utilidad en agricultura, industrias alimenticias, reblandecimiento de aguas, conservación de carreteras o eliminación de nieve y hielo hacen que este mineral industrial sea indispensable en la actividad humana. Por otra parte, y como uso indirecto, los depósitos de sales tienen un gran interés para ser usados como almacenadores de residuos industriales e incluso residuos radiactivos en cavidades subterráneas creadas artificialmente (PIERCE y RICH, 1962). En este sentido, los depósitos de sal pueden tener aún más valor por su capacidad de almacenamiento que por la sal extraída o potencialmente beneficiable.

Los recursos mundiales de sal son virtualmente ilimitados y la mayoría de los países son productores de sal. Cerca del 15 por ciento de las áreas continentales contienen niveles de sales marinas (entre las que predomina la sal común), que pueden ser explotables por excavación o por disolución (KOZARY et al., 1968). Aún mayores son las reservas de sal común contenidas en el agua del mar y en salinas. El explotar unos u otros recursos está condicionado por su localización geográfica y por el transporte a los centros industriales, dado el bajo precio unitario de este producto.

En España los recursos de sal común son muy grandes, pero no han sido evaluados hasta el momento. Los depósitos explotados son de tres tipos: a) salinas, b) manantiales salinos y c) sal gema (fósil).

Las salinas de aguas marinas son frecuentes en las costas mediterráneas y del Atlántico meridional, favorecidas por el clima cálido de estas regiones. La salina más importante es la de Torrevieja (Alicante). La producción de las salinas constituye entre el 20 y el 50 por ciento de la producción nacional.

La sal de manantial se produce preferentemente en afloramientos triásicos (Keuper), bien a partir de aguas de infiltración o por medio de circulaciones artificiales. Existen explotaciones de carácter local e intermitentes en Zaragoza, Huesca, Alava, Albacete, Córdoba, Cuenca, Guadalajara, Murcia, Jaén, Sevilla, Granada, Madrid, Valencia, Navarra, etc., tanto en materiales triásicos como terciarios. La sal beneficiada apenas alcanza el 1 por ciento de la nacional.

Los yacimientos de sal gema más importantes son los de Polanco y Cabezón de la Sal (Santander), el área de Remolinos y Torres de Berrellén (Zaragoza), y Ubeda (Jaén) (Fig. 1). También, con menor interés y explotación intermitente, existen los de Pinoso (Alicante), Poza de la Sal (Burgos) y otros de las provincias de Cádiz, Castellón, Granada y Málaga, cuya producción apenas alcanzan las 500 Tm. año.

Entre estos yacimientos se deben incluir además los depósitos de sales potásicas de Barcelona y Navarra que producen sal gema de forma secundaria pero en volumen que puede ser importante, equiparable al de Remolinos.

Los yacimientos de sal de Remolinos, como los de sales potásicas y sódicas de Cataluña y Navarra son estratiformes, mientras que los de Santander, Alicante y otros, son domos salinos, y por lo tanto aparecen como masas irregulares. Para los primeros, el metalotecto estratigráfico es el Mioceno Continental (si bien para las sales asociadas a potasas es el Priaboniense) y para los domos salinos el metalotecto estratigráfico es el Keuper. En conjunto, la producción de sal en España es superior a los 3 millones de Tm/año (Estadística Minera, 1976). El yacimiento de mayor producción es el de Santander con más de 1,3 millones de Tm. La producción del área de Remolinos es del orden de las 100.000 Tm., pero su capacidad es mucho mayor y fácilmente podría quintuplicarse esta cifra.



Los depósitos de sales de Remolinos han sido objeto de estudio por ABADD (1908), ARRECHEA (1956), LLAMAS (1955) y RIBA y MALDONADO (1969) que describen la situación de los yacimientos y su estructura, incluso a nivel de mineralización. Recientemente, ORTI CABO y PUEYO (1977) han realizado un detallado estudio petrogenético de la formación salina atribuyéndole un origen continental, si bien opinan que la presencia de anhidrita nodular asociada a la sal gema es diagenética.

El objeto de esta nota es el estudio aún inédito de la mineralogía de los niveles de sal, tanto los explotados como los subyacentes muestreados mediante un sondeo.

2.- LOCALIZACION GEOGRAFICA Y GEOLOGICA DE LOS DEPOSITOS SALINOS

Remolinos está situado a unos 35 Km. al NW de Zaragoza (hoja 322 del M.T.N. 1:50.000) en la margen izquierda del río Ebro (Fig. 1). En sus alrededores y en las cercanías de Torres de Berrellén existen minas, indicios y denuncios de sales sódicas. Inclusive, parece que en términos de Gallur y Tauste también se explotó sal en el siglo pasado. Las sales de Remolinos, eran conocidas, y quizás explotadas y exportadas a Roma, en tiempos de la dominación romana. Actualmente sólo hay cuatro explotaciones activas circunscritas al término de Remolinos, aunque en el Mapa Metalogénico de España (hoja 32) y en el Mapa Previsor de Mineralizaciones de Potasas y Sal Común, se reseñan hasta 11 explotaciones, algunas improductivas, en el área de Remolinos—Torres de Berrellén. De ellas destaca la mina La Real, tanto por su producción como por su larga historia, evidenciada en parte por la abundancia de galerías y labores mineras.

Estos depósitos salinos estratiformes, de amplio desarrollo lateral y al menos 100 m. de potencía (comprobado mediante sondeo) están intercalados en el mioceno continental del sector central de la cuenca del Ebro.

El estudio litoestratigráfico llevado a cabo por QUIRANTES (1969) en el terciario continental de esta región, puede servir de base para situar geológicamente los depósitos salinos. QUIRANTES describe varias formaciones yesíferas y calcáreas para el área de Remolinos, concretamente las denominadas Fms. Remolinos y Alfocea, de yesos, y Castellar y Castejón, calcáreas. Al sur y este de Zaragoza, distingue otras dos formaciones de yesos, las Fms. Mediana y Retuerta, que empalman lateralmente con las anteriores del sector de Remolinos, cortadas sólo por la red hidrográfica. Según RIBA et al. (1971) todas las formaciones evaporíticas pueden ser englobadas dentro del término Formación de Yesos de Zaragoza, o simplemente Formación Zaragoza, quedando así las formaciones descritas por QUIRANTES con categoría de miembros. De acuerdo con esta descripción litoestratigráfica, los niveles salinos forman parte de la Formación Zaragoza y las explotaciones descritas se sitúan concretamente en la denominada por QUIRANTES Fm Remolinos, constituida por yesos, arcillas y sales. En la figura 2 se muestra la localización del área de Remolinos en un esquema litoestratigráfico simplificado.

La Fm. Zaragoza pasa en sentido vertical a formaciones calcáreas que significan la culminación del relleno continental de la cuenca del Ebro. Lateralmente pasa a formaciones detríticas o a formaciones carbonatadas pero los límites con ellas no son netos.

Según QUIRANTES los miembros yesíferos de Alfocea y Remolinos se pueden datar como Burdigaliense o Vindoboniense Inferior mientras los miembros calcáreos de Castellar y Castejón corresponderían al Mioceno Superior (Vindoboniense Superior, Pontiense s.l.). Pero el único criterio paleontológico existente para datar estas series es el hallazgo de una mandíbula de Caenotherium, precisamente en la explotación de la mina La Real de Remolinos que ha sido estudiado por CRUSAFONT y datado como Burdigaliense (LLAMAS, 1959).

La Fm. Zaragoza en el área de las minas de Remolinos, tiene una potencia visible entre 80 y 100 m. y está constituida por tres niveles de yesos nodulares (de 20-30 m) separados por capas de arcillas de tonalidades rojas de escasa potencia. Por encima del tercer nivel de yesos aparecen varios niveles de arcillas y margas rojas y grises (cada vez más potentes) con algunas bandas de yesos nodulares, que culminan con calizas.

La mineralización de halita se sitúa hacia el techo del segundo nivel de yesos nodulares. El nivel explotado es de unos 6 m. de potencia si bien la mineralización se extiende hacia techo y muro mezclado con otros materiales. En este mismo nivel de yesos, aparece, cerca del techo, otro episodio muy rico en cloruros, de apenas 2 m. de potencia, que a veces ha sido objeto de explotación.

Encima de este segundo nível de yesos se encuentra un banco de arcillas margosas en el que resaltan tres lechos, denominados por ABADD "las tres vetas de yeso", alternantes también con margas. Estos lechos de yeso, de apenas 3 m. de potencia en su conjunto, compuestos de yeso nodular y carbonato microcristalino, se mantienen a modo de horizonte guía por todo el área de Remolinos. Su localización sirve incluso como criterio minero para situar la posición de la sal. La prospección de cloruros se inicia a partir de la base de "las tres vetas de yeso".

Las sal gema aflora muy pocas veces y cuando se localiza está prácticamente lavada en superficie dejando sólo unos resaltes oscuros de yeso y arcillas. Las bocas de galerías son los mejores puntos de observación y seguimiento del banco salino explotado. Un claro ejemplo se tiene al SW de Remolinos, 1 Km. antes del pueblo, al lado derecho de la carretera de Alagón a Remolinos, donde se puede observar una bocamina abandonada en el tramo intermedio de yesos, como asimismo los demás niveles de yesos, arcillas y margas y "las tres vetas de yesos". Una fotografía ilustrativa de este paraje aparece en el trabajo de ORTI CABO y PUEYO (1977). La figura 3, tomada de este mismo artículo y ligeramente modificada, representa un corte muy ilustrativo de la secuencia litoestratigráfica descrita.



Fig. 2.- Esquema geológico del área de Remolinos.

Es preciso aclarar que en la explotación donde se ha estudiado el depósito de sal gema, mina La Real, y en los 100 m. de sondeo efectuados a partir de la misma no aparece yeso, sino sólo anhidrita. No obstante, fuera de la explotación, a cielo abierto, la base de la halita es yeso nodular como asimismo su techo. De ahí que, si bien desde el punto de vista litoestratigráfico estamos de acuerdo con los diferentes autores que han descrito la situación de este yacimiento (ABADD, 1908, LLAMAS, 1959; RIBA y MALDONADO, 1969, QUIRANTES 1971), en que la sal gema se encuentra en un nivel de yesos, desde el punto de vista mineralógico ese nivel es de yesos cuando aflora, pero es fundamentalmente de anhidrita y sal en el interior.

El problema que esto plantea será discutido después de la exposición de los datos experimentales.



Fig. 3.— Esquema de la secuencia litoestratigráfica del área de Remolinos (según ORTI CABO y PUEYO, 1977, modificada).

3.- DESCRIPCION DE LA MINERALIZACION Y MATERIALES ESTUDIADOS

Para el presente estudio se ha muestreado el frente de explotación de la mina La Real que tiene 6 m. de potencia, así como el sondeo realizado en la misma, que a partir del muro del nivel explotado, alcanza 100 m. (1). Además, se ha estudiado la sal comercial antes de su enriquecimiento, considerada como un promedio de la obtenida en estas explotaciones, con el fin de conocer su interés económico.

En el frente explotado se pueden distinguir de techo a muro los siguientes cuerpos, de acuerdo con la nomenclatura minera local:

- Cobertera.
- Cuerpo alto, de 2,80 m.
- Cuerpo medio o de "los cinco palmos" con 1-1,2 m.
- Cuerpo hondo, de 2 m.

La cobertera apenas es visible en los frentes pero constituye el techo de las galerías. Su potencia es de unos 7 m. y está formada por una mezcla de sal con arcillas, carbonatos y anhidrita.

Los cuerpos alto y hondo son los más ricos en halita blanca y por consiguiente los preferentemente explotados. El cuerpo intermedio contiene halita gris con nódulos de anhidrita, y pasa hacia el cuerpo hondo de forma gradual.

Los autores agradecen a D. Roberto Torres, Director Técnico de S.A. Pura Sal las facilidades para efectuar este muestreo.



El cuerpo alto y el intermedio están separados por un nivel de anhidrita y margas de unos 2-40 cms. Este nivel de despegue se repite varias veces en la vertical del frente, pero con potencias milimétricas, y sólo merece ser considerado, además del citado anteriormente el situado a unos 1,80 m. del techo, (Fig. 4). Tanto la sal del cuerpo hondo, como la que se encuentra en el cuerpo alto por encima de este segundo nivel de despegue, se denomina "flor" en la nomenclatura minera, mientras que la sal gris se denomina "selección".

La localización de las muestras en este frente se ha situado en el gráfico de la figura 4. Asimismo, el muestreo efectuado en los testigos del sondeo está representado en la columna de la figura 5. Se ha tomado como nivel cero la base de la explotación, para mayor comodidad en las referencias, pero la explotación de la mina La Real se encuentra a unos 320 m. de altitud.

En el frente, se ha observado un gran número de ritmos de halita con nódulos de anhidrita, separados por niveles, a veces milimétricos, de estos materiales mezclados con arcillas y carbonatos. Según RIBA y MALDONADO (1969), en el cuerpo alto hay de 22 a 26 ritmos, 11 en el íntermedio y 16 en el inferior, pero se ha observado que estas cifras varían de uno a otro frente. La potencia de los cuerpos también varía en detalle de uno a otro corte, llegándose incluso a unir los denominados primer y segundo nivel de despegue, por la casi total desaparición de la parte inferior del cuerpo alto, denominado "banquera". El promedio de los ritmos es de 10 cm de potencia, variando desde el milímetro a los 30 cm.

La halita es blanca, transparante y localmente, por impurezas, puede ser más o menos gris, azulada o incluso rosada, y se presenta en cristales macroscópicos (desde el milímetro al centímetro). Una descripción petrográfica de detalle de la halita y anhidrita y sus interrelaciones puede verse en el trabajo ya mencionado de ORTI CABO y PUEYO.

En las zonas fisuradas de circulación de fluidos aparecen reprecipitaciones de halita en grandes cristales cúbicos de hasta 12 cm. de arista, transparentes y con exfoliación perfecta, que denominan los mineros "sal de compás".

Es frecuente observar una microtectonización de detalle en los bancos de halita y también ha sido observado un suave plegamiento del conjunto de yesos – sales, y una red de fracturas. Esta situación puede estar provocada por fenómenos de disolución de sal, migraciones, y paso de anhidrita a yeso producidos por las aguas infiltradas.

LLAMAS (1959) observó que el banco de sal explotado no se encontraba siempre a igual altitud lo que puede explicarse en parte por estos fenómenos de disoluciones y recristalizaciones que producen movimientos de hundimientos y abombamientos, acompañados a veces de fracturas. QUIRANTES (1971), habla de una estructura tipo domo, "domo de Remolinos", sobre la zona de las minas.



Fig. 5.- Columna litológica y composición mineralógica del sondeo efectuado en la Mina La Real.

4.- METODOS DE ESTUDIO

Todos los materiales recogidos han sido caracterizados por difracción de rayos X (método del polvo) en un aparato Phillips PW 1130–1050–1370, usando radiación de Cu y filtro de Ni y trabajando a 25 mA y 25 kV. Los minerales de la arcilla se han estudiado en agregados orientados y han sido sometidos a tratamientos con etilenglicol, dimetilsulfóxido y calentamientos a 300° y 550°C, en función de su mineralogía.

Se ha realizado una estimación cuantitativa por difracción de rayos X de las fases mayoritarias, halita y anhidrita, por el método de standard interno, usando calcita como standard. Para mayor rapidez se han obtenido las curvas de calibrado correspondientes, partiendo de mezclas bien homogenizadas con proporciones variables de halita, anhidrita y calcita. La halita y anhídrita pertenecen al depósito en estudio. La primera corresponde a un nivel puro de halita controlado por rayos X, IR y análisis químico, y la anhidrita se ha obtenido de otro nivel consistente en una mezcla de halita y anhidrita, después de lavar totalmente la halita con agua destilada hasta ausencia de cloruros, y controlada posteriormente por rayos X.

Las mexclas y proporciones empleadas han sido:

	HALITA	ANHIDRITA	CALCITA
MEZCLA 1	80	0	20
MEZCLA 2	60	20	20
MEZCLA 3	40	40	20
MEZCLA4	20	60	20
MEZCLA 5	0	80	20

En la figura 6 se representan las ecuaciones de regresión de las rectas obtenidas por el método de mínimos cuadrados que relacionan I CINa / I Calcita e I CINa / I Anhidrita en función del porcentaje de halita en las mezclas. Las intensidades se han calculado midiendo las alturas de los efectos de difracción a 2,82 Å para la halita, a 3,49 Å para la anhidrita y a 3,03 Å para la calcita.



Fig. 6.- Curvas de calibrado de las mezclas Halita-Anhidrita y Halita-Calcita y ecuaciones de regresión.

El error probable en ambos casos es inferior al 10 por ciento. Por otra parte y para conseguir mayor rapidez en las determinaciones cuantitativas se han calculado las relaciones de intensidad entre halita-anhidrita y halita-calcita, ambas en proporciones 1:1. En las gráficas anteriores, estos valores corresponden al 40 por ciento de halita en el caso halita—anhidrita (Mezcla 3) y al 20 por ciento de halita en el de la mezcla con calcita (Mezcla 4). Se obtiene un poder reflectante para la halita de 2,49, mientras que el de la halita respecto a la anhidrita es de 1,06. En consecuencia:

MINERALES	REFLEXION	ESPACIADO	PODER REFLECTANTE
Halita	200	2,82	2,49
Anhidrita	002	3,49	2,32
Calcita	104	3.03	1

Para los demás minerales presentes en las muestras: dolomita, cuarzo, ilita y clorita se han usado los datos obtenidos por AYLLON (1975), SCHULTZ (1964) y POZZUOLI, MATTIAS y GALAN (1972), referidos a calcita como 1 para la reflexión a 3,03 Å.

La halita y la sal comercial se han caracterizado además por IR. Los espectros se han obtenido en un aparato Perkin-Elmer modelo 282, usando Nujol como diluyente.

El análisis químico cualitativo de los elementos mayoritarios y minoritarios de la halita se ha efectuado por fluorescencia de rayos X en un aparato Phillips semiautomático, modelo PW-1410-1140.

Se ha realizado un análisis químico cuantitativo (1) sobre la halita pura, para determinar sus impurezas y sobre la sal comercial para conocer su calidad, de acuerdo con los resultados del análisis cualitativo por FRX. El Fe se ha determinado por fotocolorimetría con ácido sulfosalicílico; el Al y el Mg por espectrometría de absorción atómica; los óxidos de potasio y litio por fotometría de llama; el Br y el I por volumetría de precipitación, separando previamente el cloro como complejo férrico mediante una resina aniónica del tipo Dowek 1, la microvaloración de estos dos elementos se hace en conjunto aprovechando su diferencia de solubilidad frente al ión plata, y el óxido de bario por fluorescencia de rayos X empleando una matriz de CINa, con 8 por ciento de SO₄ Ca y 4 por ciento de CO₃ Ca.

5.- RESULTADOS

5.1.- Composición mineralógica de los materiales

Las figuras 4 y 5 muestran los resultados del análisis mineralógico por difracción de rayos X en función de la profundidad y litología.

En las columnas se ha suprimido la representación en detalle de los numerosos ciclos existentes y sólo se han situado los niveles de despegue más importantes. Por otra parte, se han agrupado todos los minerales accesorios como un conjunto.

Del estudio mineralógico se deduce que las fases encontradas han sido halita, anhidrita, calcita, dolomita, cuarzo y minerales de la arcilla.

Los bancos de sal están compuestos siempre por halita y anhidrita. En el frente de explotación, la riqueza en halita es más elevada que en niveles más bajos. Los porcentajes de halita oscilan entre 65 y 100 por cien si bien normalmente no sobrepasan el 85 por ciento. El resto es anhidrita y sólo excepcionalmente, y en cantidades no superiores al 5 por ciento, se encuentran otros minerales (dolomita, cuarzo, ilita, interestratificados).

Los autores agradecen al Dr. F.J. VALLE del Instituto de Cerámica y Vidrio del C.S.I.C. de Madrid la realización de estos análisis y su interés en el tema.

La proporción de sales respecto del total, es superior al 85 por ciento en el frente, mientras que en los 100 m inferiores esta proporción no llega al 70 por ciento. Esto va unido, además, a una disminución porcentual de la halita en la asociación halita-anhidrita, en la que la halita oscila entre el 35 y el 85 por ciento (valor medio 60 por ciento). Excepcionalmente aparece un nivel de 1 m de potencia hacia los 20 m del muro de la explotación, con un contenido del 100 por cien en halita.

Los niveles grises intercalados con la halita son predominantemente de anhidrita (> 50 por ciento) con carbonatos, cuarzo, arcillas y trazas de halita. No obstante, en profundidad la composición de estos niveles se va haciendo más rica en cuarzo, dolomita y especialmente en minerales de la arcilla, que pueden llegar hasta el 60 por ciento. Los filosilicatos de la arcilla son fundamentalmente ilita y clorita, pero también se han identificado interestratificados a base de ilita, con montmorillonita, vermiculita y clorita.

Hay que señalar la presencia de un potente banco de glauberita de 3,2 m de potencia con una riqueza mineralógica del 100 por cien, situado al final de la secuencia halítica prospectada y descansando sobre un potente banco arcilloso.

5.2.- Caracterización de la halita

La halita perteneciente al nivel -20, mineralógicamente pura, se ha analizado cualitativamente por fluorescencia de rayos X, y de acuerdo con estos resultados se ha procedido al análisis cuantitativo de las impurezas más significativas. Los resultados han sido los siguientes:

Fe	> 0.004⁰/₀	к —	→ 0.0096 ^o /o
Mg	+ 0.0006 ⁰ /o	Br	→ 0.009 ^o /o
Ca	• 0.014 ⁰ /o	1	→ 0.002 ⁰ /o
Ba	► 0.003 ^o /o		

Las impurezas de Br, I y K pueden estar en la red de la halita, ya que no se ha detectado la existencia de silvina. El Ca y Ba corresponden a impurezas de anhidrita en proporciones inferiores a 0,05 por ciento. El Mg debe formar parte de impurezas de dolomita (< 0,01) porque tampoco se han detectado carnalita o bischofita. El Fe debe estar en forma de óxido ya que son muy improbables las impurezas de arcillas al no haberse encontrado Si y Al por fluorescencia de rayos X, ni por determinaciones específicas. La pureza de la muestra es superior al 99 por ciento.

El espectro de infrarrojos es típico de halita. Sólo aparece una gran banda de absorción que comienza sobre los 650 cm⁻¹ y que hacia los 400 cm⁻¹ tiene una intensidad del 100 por cien (absorción total). No se observa ningún otro efecto de absorción.

La proporción de bromo/cloro en la halita es muy baja, propia más bien de una fase salina continental (VALYASHKO, 1972, HOLSER, 1966). Sin embargo, esta proporción es mayor que en el caso de la muestra analizada por ORTI CABO y PUEYO (1977), cuyo valor la sitúa claramente en el dominio continental. Partiendo de la base de que ambos análisis son correctos, la muestra por nosotros caracterizada tiene una cierta "marinidad" que puede estar conectada con el hecho de ser más profunda en la serie, con la posibilidad de que las aguas que dieron lugar a su formación procedan del lavado de materiales marinos o con contaminaciones habidas durante la realización del sondeo, que se hizo con agua saturada de sal.

En la actualidad se está haciendo un estudio de la distribución del Br en los materiales de que disponemos para conocer la evolución de la cuenca, teniendo en cuenta las posibilidades de contaminación.

5.3.- Caracterización de la sal comercial

La sal comercial presenta la siguiente composición mineralógica:

Halita	 83º/o
Anhidrita	 12º/o
Dolomita	 2º/0
Yeso —	 40/0

La aparición de yeso en un material que en el frente de explotación no lo contenía, sólo se puede explicar mediante el paso de anhidrita a yeso por hidratación, en contacto con la humedad ambiental.

Esta muestra comercial, como ya se indicó, es una media del material bruto extraído de las canteras antes de ser procesado.

El análisis por infrarrojos pone en evidencia la presencia de anhidrita, caracterizada por bandas entre 1100 y 1150 cm⁻¹, y una banda a 1020 cm⁻¹, ya que las bandas de absorción a frecuencias menores (680–500 cm⁻¹) se confunden con el gran canto de absorción de la halita. Las pequeñas bandas observadas a 3560 y 3420 cm⁻¹ se pueden adjudicar a las impurezas de yeso.

El análisis químico de este material es el siguiente:

AI		Ba	0.089°/o
Fe	→ 0.08 ⁰ /o	к	0.099 ⁰ /o
Mg	→ 0.22 ⁰ /o	Li	0.014º/o
Ca	→ 3.75 ⁰ /o	H ₂ O (200°C) →	0.80º/o

De acuerdo con las fases mineralógicas determinadas se puede deducir a partir de este análisis un 11,54 por ciento de SO_4Ca , un 1,68 por ciento de dolomita, y entre 1 y 2 por ciento de arcilla (en función del K y Al, y pensando en ilita como mineral más importante de acuerdo con el análisis difractométrico). Parte del SO_4Ca está como yeso (pérdida de agua a $200^{\circ}C$), por lo que en total las impurezas pueden valorarse en un 15 por ciento, con lo que la riqueza en CINa de la muestra comercial está próxima al 85 por ciento, resultado que es concordante con el deducido difractométricamente.

6.- DISCUSION E IDEAS MINERALOGENETICAS

Los depósitos de sales de Remolinos presentan una mineralogía muy simple a base de halita y anhidrita, como asociación común y prácticamente única. El episodio de glauberita es significativo pero no se vuelve a repetir, ni aparece en paragénesis con la halita y la anhidrita. Por otra parte, el yeso no aparece en la asociación.

Las relaciones halita-anhidrita demuestran que hubo en parte un reemplazamiento de la primera por la segunda. También se observa como la anhidrita nodular se aloja preferentemente en los niveles pelíticos, donde aparece además halita recristalizada, similar a la del tipo "sal de compás".

El ciclo está compuesto de una base pelítica rica en anhidrita y halita recristalizada y un cuerpo, ocho o diez veces más potente de halita más o menos impurificada con anhidrita nodular y ligeras impurezas de dolomita, cuarzo y minerales de la arcilla.

La sedimentación de estas sales se ha producido en unas condiciones de cuenca continental endorreica, de acuerdo con QUIRANTES (1969). Para la precipitación de este tipo de sales en condiciones endorreicas se necesita un clima árido (BORCHERT y MUIR, 1964, pág. 180). En estas circunstancias los sulfatos predominan en el medio frente a los carbonatos, como asimismo el Na y el Ca.

En el caso que nos ocupa es posible la formación de glauberita primaria (BRAITSCH, 1971), sin embargo, el hecho de que la glauberita sea un episodio aislado y no se repita junto con los demás ciclos halita-anhidrita y que esté justamente sobre un nivel poco permeable de margas arcillosas, sugiere la posibilidad de que se haya formado como un producto temprano de un metamorfismo retrógado de soluciones ricas en SO₄Ca - Cl Na sobre anhidrita.

La formación de glauberita marcaría así la existencia de una fase de retrodiagénesis en sus primeros estadios.

La formación de un ritmo pelita-anhidrita-halita significa la sedimentación de material terrígeno (carbonatos, cuarzo, arcillas) junto con anhidrita y posteriormente, por empobrecimiento en sulfatos y mayor concentración salina de la salmuera, la precipitación de halita. Este episodio se repite con una cierta periodicidad que no puede ser relacionada con períodos anuales, sino más bien con las posibilidades de aportes por la red de drenaje que concluye en la cuenca, y con la aridez del clima. Al mismo tiempo hay que pensar en una lenta subsidencia de la cuenca. La precipitación se produce entonces en un medio salobre restringido parecido al de una salina, con aportes más o menos periódicos, que ocasiona redisoluciones y reprecipitaciones y nuevos materiales terrígenos.

Uno de los problemas que se plantea es la forma en que precipita el sulfato cálcico. De acuerdo con las condiciones físico-químicas experimentales de formación de anhidrita, cabe la posibilidad de que el sulfato cálcico se forme directamente como anhidrita en presencia de soluciones saturadas de Cl Na, a temperaturas próximas a los 25°C. (JAUZEIN, 1974).

ORTI CABO y PUEYO (1977) sugieren, en base a los tipos de estructuras que presenta la anhidrita, que la de tipo nodular es diagenética mientras que aquellas con estructuras microcristalinas, decusadas y fasciculares es primaría. Consideran que la anhidrita nodular fue formada bajo condiciones de diagénesis temprana en ambiente tipo sabkha, como consecuencia de un reemplazamiento de la halita por circulación de una salmuera más diluida que sería también la causa de la halita tipo "sal de compás". En el modelo genético que estos autores proponen para esta cuenca, suponen una sedimentación central de sales sódicas que hacia los bordes es de sulfato cálcico nodular, producido por diagénesis temprana. La zona de tránsito entre ambas sería de anhidrita de reemplazamiento. En este esquema las relaciones geométricas de la asociación halita—anhidrita serían las de un cambio lateral de facies y no de alternancias en sentido vertical.

La idea es sugestiva y verosímil pero no se cuenta en la actualidad con datos suficientes para su comprobación. Puede suponerse sin embargo, que el sulfato cálcico en un primer estadio, cuando se incluye en la serie pelítica, procede de una salmuera rica en cloruro sódico pero no saturada y precipita como yeso, que no necesita para producirse una concentración en sulfatos tan alta como la anhidrita (salvo a temperaturas superiores a 40° C, JAUZEIN, 1974). Este yeso en tal ambiente es metaestable y si con la evaporación la salinidad se hace mayor $(SO_{\frac{1}{4}}; Cl^-; Na^+; Ca^{++})$, puede empezar a cristalizar anhidrita sobre el yeso, como un fenómeno epitáxico, proceso que requiere menor energía de nucleación que en el caso de una nucleación homogénea.

Con el empobrecimiento en sulfatos y concentración de la salmuera comienza la precipitación de la halita y se completa el cíclo, que empezó con la sedimentación de materiales detríticos.

Durante el hundimiento de la cuenca, y mientras se forman nuevos ciclos en condiciones análogas (aunque cada vez más ricos en halita), se produce la deshidratación del yeso metaestable que pasa a anhidrita en una etapa de diagénesis precoz (anhidrita alojada en niveles pelíticos). Esta transformación, lleva consigo una disminución de volumen, siempre que el agua pueda escapar y circular durante la reacción. La pérdida de volumen es del 38 por ciento respecto al volumen del yeso, lo que ocasiona una fisuración de los materiales suprayacentes por la que puede circular el agua eliminada.

Este agua lleva una alta concentración en sulfato cálcico, y al atravesar la halita produce el reemplazamiento de la misma por anhidrita en algunas zonas (anhidrita nodular implantada en la halita). Posteriormente, el agua rica en Cl Na deposita halita en el nivel pelítico superior (sal de compás).

La halita secundaria puede también producirse por reprecipitación, a partir de aguas meteóricas infiltradas que laven el cuerpo halítico.

Las aguas ricas en sulfatos y cloruros situadas en profundidad, entre materiales plásticos e impermeables (sales y arcillas), pudieron reaccionar con la anhidrita presente para dar glauberita (epidiagénesis).

Cuando finaliza la fase evaporítica halítica, por cambios en la salinidad de la cuenca, continúa una sedimentación de sulfatos que, en ausencia de salmueras concentradas, precipita fundamentalmente como yeso.

Los carbonatos y minerales de la arcilla presentes en la secuencia son de origen detrítico. Estos últimos han sufrido procesos de agradación debido a la alta actividad química del medio, formándose interestratificados con vermiculita y montmorillonita a partir de ilita y clorita que son los minerales heredados.



La figura 7 representa las ideas mineralogenéticas anteriormente expresadas.

La Fm. Zaragoza queda así constituida de techo a muro, por yesos, sales halíticas, anhidrita, glauberita y margas arcillosas. Los niveles pelíticos son menos frecuentes hacia el techo, pero a partir de los depósitos de yeso situados en el techo de la formación comienzan a ser de nuevo importantes y con carácter margoso calcáreo, lo que implica el final de las condiciones endorreicas y el paso a un régimen exorreico (RIBA et al., 1971).

Hacia los bordes de la cuenca, la Fm. Zaragoza se indenta con formaciones detríticas. Por otra parte, los niveles de anhidrita en su exposición aérea, aparecen como yesos debido a una hidratación meteórica superficial, más o menos profunda en función de las redes de drenaje actuales y de la fracturación, producida ésta durante las fases de deformación post-pontienses, por los fenómenos de halocinesis y por la contracción volumétrica de los niveles sulfatados inferiores.

Finalmente, y respecto al interés económico, cabe señalar que estos depósitos poseen unas reservas mínimas de 150 millones de Tm. y unos recursos que fácilmente quintuplican estas reservas. La calidad de la sal en los frentes de explotación es buena, con sólo anhidrita como impureza más significativa. La ley del yacimiento en los frentes explotados es superior al 80 por ciento y no existen diferencias en la riqueza de las denominadas sales "flor" (cuerpo hondo y parte superior del cuerpo alto) y los otros niveles intermedios.

7.- BIBLIOGRAFIA

ABADD M. (1908).- Estadística Minera y Metalúrgica. Madrid.

- ARRECHEA y ARRECHEA J. (1946).— El vacimiento de sal gema de Remolinos. Rev. Min. y Met. 66. Madrid.
- AYLLON M. (1974). Análisis cuantitativo por difracción de rayos X de algunos minerales accesorios de la arcilla, según el método de stándard interno. Tesis Doctoral. Facultad de Geología. Universidad Complutense de Madrid.
- BORCHERT H. and MUIR R. (1964).— Salt deposits. The origin, metamorphism and deformation of evaporites. Van Nostrand Co. Ltd. London.

BRAITSCH O. (1971). – Salts deposits. Their origin and composition. Springer Verlag. Berlin. ESTADISTICA MINERA DE ESPAÑA (1976). – Ministerio de Industria. Madrid.

- HOLSER W.T. (1966).- Bromide geochemistry of salt rocks. In: J.L. RaU (Ed.) Proc. 2nd. Symposium on Salt. Cleveland. Northern Ohio. Geological Society, 2, 248-275.
- JAUZEIN A. (1974.- Les donnés sur le systeme CaSO₄.2H₂O et leurs implications geologiques. Rev. Geogr. phys. Geol. dynam. 16, 153-163.
- KOZARY M.T., DUNLAP J.C. and HUMPHREY W.E. (1968).— Incidence of saline deposits in geologic time, In MATTOX R.B. and others, (Ed.). Saline deposits. Geol. Soc. America. Spec. Paper, 88, 43–45.
- LLAMAS MADURGA M.R. (1959).— Las minas de sal de Remolinos (Zaragoza) y la geología de sus proximidades. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. 57, 33-48.
- ORTI CABO F. y PUEYO MUR J.J. (1977).— Asociación halita bandeada—anhidrita nodular del yacimiento de Remolinos, Zaragoza (Sector Central de la Cuenca del Ebro). Nota Petrogenética. Rev. Inst. Inv. Geol. Díp. Prov. Barcelona, 32, 167–202.
- PIERCE W.G. and RICH E.I. (1962).— Summary of rock salt deposits in the United States as possible storage sites for radiactive waste deposits. U.S. Geol. Survey Bull. 1148, 91.
- POZZUOLI A., MATTIAS P.P. e GALAN E. (1972). Mineralogia di sedimenti abruzzesi. Periodico Mineral. 41, 611–655.
- QUIRANTES J. (1969).— Estudio sedimentológico y estratigráfico del terciario continental de los Monegros. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- QUIRANTES J. (1971). Memoria de la Hoja núm. 322, Remolinos, del mapa Geológico de España a escala 1:50.000. I.G.M.E. Madrid.
- RIBA O. y MALDONADO A. (1969).— Las minas de sal de Remolinos. Guía de excursiones de la V Reunión del Grupo Español de Sedimentología. Pamplona-Zaragoza, 4 pp.
- RIBA O., MALDONADO A., PUIGDEFABREGAS C.; QUIRANTES J. y VILLENA J. (1971). – Memoria de la hoja núm. 32, Zaragoza, del mapa Geológico de España a escala 1:200.000. I.G.M.E. Madrid.
- SCHULZ L. (1964).— Quantitative interpretation of mineralogical composition from x-ray and chemical data for Pierre Shale. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 391–c, 31 pp.
- VALYASHKO M.G. (1972). Scientific works in the field of geochemistry and the genesis of salt deposits in the U.S.S.R. In *Geology of saline deposits*. Proc. Hanover Symp. 1968, 289–311. UNESCO. Paris.

SESION 28 : CARACTERIZACION DE MINERALES

Soc. Esp. Mineralogía, Vol. Extra 1, (1979), 69-75

LA HEMIMORFITA DE REOCIN

Por

J. García Iglesias

Escuela Técnica Superior de Minas de Oviedo

RESUMEN

Se estudian muestras de hemimorfita del yacimiento de Reocín, utilizando técnicas de difracción de rayos X y microscopia de transparencia y de reflexión.

Se observan formas del sistema rómbico que se asemejan más a cristales de la clase Bipiramidal que a la Piramidal, en la que se viene incluyendo este mineral.

Se establecen relaciones entre color y presencia de inclusiones sólidas en los cristales y se determina la naturaleza de tales inclusiones, siendo muy útil para tal fin el confeccionar "probetas pulidas" y estudiarlas mediante microscopía de reflexión.

ABSTRACT

Hemimorphite samples from Reocin Deposit have been studied by X-ray difraction and microscopy (transmitted and reflecting light).

Rhombic system forms more alike to Dipyramidal Class crystals than to the Pyramidal ones can be observed.

Relations between color and presence of solid inclusions in the crystals have been established and the nature of such inclusions has been determined. For that purpose it has been very useful to prepare polished specimens and to make use of the reflecting microscope.

1.- INTRODUCCION

El presente estudio se centra en el estudio de muestras de Hemimorfita de buena calidad, halladas en el yacimiento de Reocín (Santander), en una zona en que las actuales explotaciones a cielo abierto descubren una mineralización primaria de sulfuros, sobre las que ya actuó suficientemente la alteración supergénica. Como consecuencina, se formaron abundantes minerales secundarios, entre ellos el que nos ocupa.

Mediante el análisis por difracción de rayos X, se confirmó su supuesto carácter de Hemimorfita.

El presente artículo da a conocer la existencia en Reocín de este mineral, del que hasta ahora no se habían citado hallazgos en cristales de buena calidad; y se describen algunas propiedades mineralógicas significativas, que permiten un mejor conocimiento de esta especie.

2.- ASPECTOS RELATIVOS AL YACIMIENTO

Nos hallamos ante un yacimiento suficientemente conocido, por lo que no parece necesario entrar en su análisis detallado. Sólo se describirán algunos aspectos que ayuden a situar la Hemimorfita dentro del mismo, y a entender su génesis. Los interesados en el tema pueden consultar la bibliografía especializada (MONSEUR, 1966).

2.1.- Caracteres generales

El yacimiento de Reocín está constituído por unas mineralizaciones estratiformes de cinc y algo de plomo, repartidas en varios niveles que, simplificando, se pueden reducir a tres. Estos niveles se encajan en un grueso paquetede dolomías "aptenses", incluidas en la serie cretácica del sinclinal de Santillana, en cuyo flanco sur afloran, a unos 5 km al Suroeste de la ciudad de Torrelavega. Las capas buzan suavemente hacia el Norte y han sido sometidas a fenómenos de meteorización, cuya profundidad, dado el alto nivel de la superficie de aguas freáticas en la región, ha sido moderada.

En base a la meteorización cabe hablar de tres zonas bien diferenciadas:

- Zona superficial, o zona de "calaminas" sobre la que se han realizado los trabajos iniciales de Reocín, en los comienzos de las explotaciones mineras. Es una zona en la que los sulfuros primarios han desaparecido prácticamente por alteración supergénica, dando las masas de oxidados de mineralogía compleja que constituyen las "calaminas".
- 2) Zona intermedia, o inmediatamente inferior, en la que se conservan aún sulfuros, pero en donde también existen ya minerales de alteración. En teoría es la zona que está en fase de oxidación progresiva, y cuyo límite inferior lo determinaría el nivel hidrostático. Su tránsito hacia la zona de oxidación total o zona 1) es un tránsito gradual, al igual que su tránsito a la zona siguiente.
- Zona por debajo del nivel hidrostático, en condiciones reductoras y con los sulfuros primarios intactos. Inexistencia de minerales de alteración supergénica. Recíprocamente, su tránsito a la zona 2) es también gradual.

2.2.- Localización de la Hemimorfita

Las muestras estudiadas se recogieron en la zona intermedia, hoy accesible gracias a las explotaciones a cielo abierto que actualmente se realizan. En estas labores se observan desde zonas muy alteradas, con escasos sulfuros residuales y abundantes productos secundarios de oxidación, hasta zonas con predominio de sulfuros primarios, aunque casi siempre con un cierto grado de oxidación.

La hemimorfita parece preferir zonas en donde el grado de alteración no es muy acusado. Forma costras o agrupaciones de cristales, desde soldados y compenetrados a diseminados. Se implanta tanto en fracturas y grietas, como en huecos y geodas. Se asienta bien sobre las paredes de las fracturas, tanto encima de sulfuros como de dolomía; también sobre los cristales de dolomita que tapizan las geodas de las capas de mineral; y por último sobre otros minerales de alteración supergénica, como la hidrocincita, o sobre masas de "calamina" indiferenciada y terrosa.

Como es evidente, las zonas de "calamina" –incluidas las antiguamente beneficiadasposeerían cantidades apreciables de este mineral, que es un componente típico de las zonas de alteración de yacimientos de cinc. Pero bien por ser de pequeño tamaño, o por hallarse ahogado y enmascarado dentro de los componentes "terrosos" de tales calaminas, no era visible para los míneros de entonces. Lo que parece evidente es que la zona más favorable para hallar buenos ejemplares de hemimorfita se corresponde con la zona de oxidación escasa a moderada, en la que se sitúan los actuales trabajos de explotación a cielo abierto.

3.- ESTUDIO MINERALOGICO DE DETALLE

3.1.- La Sucesión

El mineral estudiado es un mineral tardío, formado en la fase de alteración supergénica de la Esfalerita de las "capas".

En relación con otros minerales acompañantes, su sucesión no es fácil de establecer. En ocasiones se forma directamente sobre una Esfalerita en fase de alteración, o se implanta sobre la Dolomita típica de la mineralización primaria, por lo que parece que la Hemimorfita sería un mineral muy precoz de la fase de alteración; también en ese sentido apunta el hecho de que se observan cristales de Hemimorfita, cubiertos de otros productos de alteración supergénica –como la Hidrocincita— o atacados y cubiertos por sulfatos derivados de sulfuros aún en fase de alteración. Pero también hay casos en que la Hemimorfita se asienta sobre la misma Hidrocincita, o sobre masas de "calamina" ocre y terrosa, lo que indicaría que aquéllas se formaron con anterioridad a la Hemimorfita, y que ésta es más tardía.

3.2.- Aspectos cristalográficos

La Hemimorfita –cuyo nombre hace referencia al carácter hemimórfico que suelen presentar sus cristales– es un mineral típico del sistema "ortorrómbico", considerándose representativo de la clase "Piramidal Rómbica", de elementos de simetría 1 A₂, 2 P. (HURLBUT, 1971).

Sin embargo, los cristales aquí estudiados presentan una morfología externa en la que parecen existir los elementos de simetría siguientes: C, $3A_2 \ y \ 3P$ (centro de simetría, 3 ejes binarios y 3 planos de simetría). Ello estaría en acuerdo aparente con una correspondencia a la clase "Bipiramidal Rómbica" de nuestros cristales. Insistimos sin embargo en que el difractograma de rayos X correspondiente se identifica perfectamente con el que indica el JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARS (1971).

Los cristales adoptan tres tipos fundamentales de morfología:

- Cristales formados por la combinación del pinacoide basal (001) y los prismas de primer y segundo orden a los que corresponden prácticamente las notaciones respectivas (012) y (101), (figuras 1 a, 2 y 3).
- 2) Cristales que, además de los elementos anteriores, poseen dos planos suplementarios, "m" y "n", cuyas notaciones respectivas, según medidas efectuadas, serían aproximadamente (16, 10, 0) y (10, 19, 0) (figuras 1 c, 5 y 6).
- Cristales en los que sólo existe uno de los planos anteriormente citados, combinándose con el pinacoide basal y los dos prismas de primer y segundo orden. (figuras 1b y 4).

Las medidas de ángulos efectuadas arrojan los siguientes valores medios aproximados:

C (001) \land O (101) = 49° 48' ; C (001) \land d (012) = 64° 28';: m (16,10,0) \land n (10,19,0) = 31° 36'

El desigual desarrollo en el crecimiento de los planos descritos puede dar origen a formas aberrantes, de aparente falta de simetría. Ese es el caso de cristales con desarrollo excesivo de uno de los planos "d", que puede hacer pensar en cristales formados por "pinacoide basal", "prisma de segundo orden" y plano (0 kl), con un grado de simetría muy inferior (ver figura 7b).

El tipo más normal es el de cristales tabulares, pero el desarrollo de las caras del prisma de segundo orden les da un carácter de cristales prismáticos, como se refleja en figuras 7a y 7b, así como en la figura 6.

Los cristales suelen presentarse formando asociaciones radiadas normalmente debidas a la implantación en una raíz común, pero sin orientaciones fijas ni regulares (ver figura 2). En ocasiones, los cristales aparecen compenetrados íntimamente, formando grupos en los que la orientación no es cualquiera: en concreto se dan casos como los reflejados en las figuras 7 c y d en los que cabe pensar sean maclas de contacto, bien múltiples bien simples. Las múltiples tendrían como plano de macla el plano del "pinacoide"; en cambio, en las simples sería un plano del "prisma de primer orden".

3.3.- El color y sus causas

El color de los cristales varía: desde incoloros y transparentes a verdes oscuros y muy opacos. También existen cristales transparentes de tonos amarillentos, verdosos y azulados (figuras 2 y 3).









Fig. 3.– Cristales de Hemimorfita sobre Hidrocincita. Escala: barra = 1 mm.



Fig. 4.- Forma análoga a la de la figura 1 b. Escala: dimensión máxima Fotografía=1,5 mm.



Fig. 6.- Cristal prismático, con todos los planos pre-sentes. Comparar con figura 1 c. Escala: dimensión máxima fotografía = 1,5 mm.



Fig. 5.- Forma análoga a la figura 1 c. Escala: dimensión máxima de la Fotografía =1,5 mm.



Fig. 8,- Cristal visto por transparencia. Se aprecia una clara disposición zonada de inclusiones opacas muy abundantes, a las que se deben los tomos oscuros, Escala: Longitud campo = 1,5 mm.



(C.)







(c)

Fig. 7



Fig. 9.— Sección pulida, vista con luz reflejada y transmitida simultáneamente. Zonalidad de crecimiento, y sulfuros - brillantesdíspuestos orientados. Escala: longitud campo = 0,2 mm.



Fig.10.– Zonalidad de cristal acusada por diferencias de dureza al pulido. Foto tomada con luz reflejada e interferómetro de polarización Escala: longitud campo = 1,5 mm.

Existe cierta relación entre esas características y el entorno inmediato en que se presentan los cristales de Hemimorfita: los cristales incoloros y más transparentes aparecen sobre cristales de dolomita; también son bastante transparentes los que aparecen sobre "calamina" o "Hidrocincita". En cambio, los verde-oscuros y casi opacos, se hallan normalmente en presencia de zonas con sulfuros en fase de alteración.

El estudio por luz transmitida de los cristales hace ver que la transparencia guarda relación inversa con la abundancia de inclusiones sólidas.

El estudio por difracción de rayos X., que revela el carácter de Hemimorfita del mineral estudiado, no permite deducir el tipo de mineral que constituye esas inclusiones. Sin embargo ello es fácil de estudiar mediante la microscopia de reflexión, que se revela como una técnica muy idónea para este fin. Con el empleo de esta técnica se constata que las inclusiones sólidas son predominantemente inclusiones de Esfalerita de tamaño variable: desde submicroscópicas al orden del mm. Llegan en ocasiones a formar una verdadera nube, siendo tanto más abundantes cuanto más oscuros y menos transparentes son los cristales de Hemimorfita (figuras 8 y 9).

La conclusión es que el color probablemente se ve condicionado por las inclusiones sólidas del mineral, en concreto inclusiones de sulfuros.

También se revela la zonalidad de crecimiento de los cristales en las secciones pulidas, a causa de las diferentes durezas de pulido, que presentan las zonas (ver figura 10); lo cual indica una heterogeneidad en la composición del cristal, que es fácil justificar en base a la mayor o menor abundancia en tales zonas de las inclusiones sólidas citadas.

4.- CONCLUSIONES

Los cristales de Hemimorfita encontrados en Reocín presentan una morfología externa y unos elementos de simetría aparentes que los asemejan a cristales de la "Clase Bipiramidal Rómbica" y no da la "Piramidal Rómbica".

El color y la transparencia dependen de los minerales o zonas en que se forman, siendo debidas —la pérdida de transparencia y los colores—a la abundancia y naturaleza de inclusiones sólidas.

En concreto, los cristales más opacos y oscuros, que son siempre de tonalidad verdosa, presentan una gran abundancia de inclusiones de sulfuros, predominantemente Esfalerita.

Para determinar la naturaleza de dichas inclusiones, el microscopio de reflexión es una técnica muy útil, que permite resolver el problema.

5.- BIBLIOGRAFIA

HURLBUT, (Jr.), C.S. (1971).- Dana's Manual of Mineralogy. John Wiley & Sons. Inc. New York.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARS (1971).— Index (Inorganic) to the Powder Diffraction file.

MONSEUR, G. (1966). – Contribution à l'étude sédimentologique et génétique du gisement plombo – zincifère de Reocín (Espagne). – Academie Royale des Sciencies d'Outre Mer Classe des Sciences Techniques – N.S. XVI, 5, Bruselles.

EXISTENCIA DE LA CERVANTITA COMO ESPECIE MINERAL

Por

S. Mirete Mayo

I.N.B. Quevedo - Madrid

RESUMEN

Existe gran confusionismo acerca de las especies minerales que como producto de oxidación de la estibina aparecen en la naturaleza y que reciben el nombre genérico de "Ocres de Antimonio". Una de ellas es la cervantita, el Sb₂O₄ rómbico, descubierto en la localidad de Cervantes, provincia de Lugo (España). La existencia de este mineral está en controversia, por lo que el presente trabajo tiene por objeto demostrar su existencia, al haber sido detectada su presencia en muestras de yacimientos españoles de antimonio. En conclusión, se demuestra que esta especie mineral existe efectivamente en paragénesis con la estibiconita y senarmontita y forma con ellas los llamados ocres de antimonio.

Así mismo se han comprobado los frecuentes efectos de diadoquia en la estibiconita y se han determinado las fórmulas mineralógicas de estos ocres de antimonio naturales.

ABSTRACT

The chemical and crystallographical study of antimony ochers from different Spanish localities shows the existence of two anhydrous oxides of antimony; one of them is cubic and can be identificable with the mineral senarmontite (Sb_2O_3) , the other has the same difraction pattern of the synthetic orthorrombic Sb_2O_4 , and responds very well with the mineral cervantite, found in Cervantes (Spain), by Dufreney in 1845. Together with these minerals, other more abundant hidrated oxide with structure of pyrochlore type is also detected.

In conclusion, against the thesis of different authors, cervantite is a mineral specie with identical crystallographic characteristics of the Sb_2O_4 , which must be added to the list of the other natural anhydrous oxides of antimony, senarmontite and valentinite, both polymorphous of Sb_2O_3 . Stibiconite must be considered as a different from cervantite mineral specie, since both structure (pyrochlore type) and composition (Sb_2O_4 , xH₂O) have her proper identity.

1.- INTRODUCCION

El estudio de los procesos de oxidación de los sulfuros metálicos, presenta un gran interés desde el punto de vista económico por aportar datos sustanciales acerca de las condiciones de formación de las zonas de enriquecimiento de gran número de elementos metálicos.

Bajo este punto de vista, la estibina (S_3Sb_2) es uno de los sulfuros menos estudiados quizá debido al número y complejidad de sus productos de oxidación (ocres de antimonio), acerca de cuya estructura cristalina y composición química existen en la actualidad serias dudas. Hasta la fecha son muy pocos los estudios mineralógicos y cristaloquímicos efectuados sobre estas especies minerales, debido en gran parte a la dificultad de encontrar muestras bien crista-lizadas, ya que la mayoría de las veces se presentan en forma de masas terrosas que recubren la estibina o bien la reemplazan pseudomórficamente, como ocurre en los ejemplares procedentes de los yacimientos de Cuencamé y San Luis de Potosí (México).

En la tabla I quedan recogidos estos datos junto la localidad de procedencia y la nomenclatura tanto de origen como la utilizada para diferenciarla a lo largo del trabajo. El aspecto de una de estas muestras se puede ver en la figura 1.

Nomenclatura de origen	COLOR	TEXTURA	PROCEDENCIA	Nomenclatura para el trabajo	
Nº 1400 MNCN	amarillo	granuda	Lugo	Lu	
N ⁰ 19093 MNCN	blanquecina	grano fino	Ain Xerma (Arg)	Aux	
N ⁰ 14045 MNCN	amarillenta	grano fino	Pontevedra	P	
N ⁰ 22089 MNCN	amarillenta	grano compacto	Losacio	Li	
N ⁰ 18268 MNCN	marrón	terrosa	Losacio	La	
Nº 1180 MNCN	marrón	terrosa fina	Losacio	12	
N ^D 21064 MNCN	amarilla	muy compacta	Ateca	c	
Nº 251 Col P.	amarilla	grano fino	Valle de Alcudia	VA	

TABLA I

La dureza de estas muestras varía entre 4 y 6 en la escala de Mohs, de acuerdo con la compacidad, textura y contenido en sílice. La densidad varía en función del contenido en impurezas de cerusita y cuarzo, no siendo en ningún caso inferior a 5 ni superior a 6.

En 1952, B. MASON y J. VITALIANO tras un estudio químico y cristalográfico exahustivo de muestras de ocres de antimonio procedentes de varias localidades, llegaron a la conclusión de que los únicos ocres de antimonio anhidros conocidos como especies minerales son las variedades polimorfas del Sb₂O₃, senarmontita, cúbica y valentinita (exitela), ortorrómbica.

Por otra parte, según dichos autores la naturaleza ofrece dos únicas fases de mayor oxidación. Una de ellas cristaliza en el sistema cúbico, con estructura de tipo pirocloro y su composición varía dentro del rango expresado por la fórmula: (Sb, Ca, Cu, Pb, Ag)_y Sb_{2.x} (O, Oh, F H₂O)₆₋₇ siendo y = | y 1 > x > O. Los nombres adoptados para definir este grupo de minerales dependen del tipo de catión predominante en sustitución del Sb³⁺: estibiconita (Ca), partzita (Cu), bindehimita (Pb) y estefaldita (Ag). La segunda fase se presenta cuando el antimonio se asocia con cationes de pequeño radio dando origen a una red tetragonal con estructura de trirutilo de composición: (Fe, Mg)_{1-y} Sb_{1-x} (O, OH)₄₋₆.

Esta tesis niega pues la existencia del Sb_2O_4 natural ortorrómbico conocido de antiguo con el nombre de "cervantita". (Nombre asignado por haberse encontrado en la localidad española de Cervantes, en la provincia de Lugo).

En contradicción con estos resultados, GUNDER, PATZOLD Y STRUNZ describen en 1962 un mineral procedente de Brosina (Yugoslavia), ortorrómbico, isoestructural con la estibiotantalita, de composición Sb₂O₄ y al que denominan cervantita.

NOVIKOVA (1958) entre los diferentes ocres de antimonio que cita en el estudio de un yacimiento de este metal, no menciona la cervantita; por el contrario, GADZHEVA, PAULO-VICH y ST MAREVA (1960) lo citan como mineral secundario de antimonio al igual que KALENOV (1960) y KRAMCHENKO (1959).

SHLAIN (1963) realiza un estudio estructural comparativo entre el Sb₂O₄ ortorrómbico, es decir, cervantita.

SOBOTKA (1966) señala que la senarmontita y valentinita son los únicos productos de oxidación de los sulfuros metálicos de antimonio. Por el contrario ROGER (1969) menciona la cervantita como mineral secundario en los yacimientos de Briou de Massiac.



Fig. 1.- Ocres de Antimonio recubriendo a estibina. Muestra VA. Almuradiel (Ciudad Real).

A estos trabajos puramente mineralógicos, conviene añadir los de GOLAKRISHNAN y MANOHAR (1969), que con SPASKI y ROGERS (1965) estudian las condiciones de formación y estructuras de estos minerales de antimonio y preferentemente de la cervantita, de la que llegan a determinar su estructura. En realidad, esto no es más que una muestra del confusionismo existente acerca de la existencia de este mineral y en general sobre las paragénesis de los ocres de antimonio.

El objeto del presente trabajo es aportar datos químicos y cristalográficos suficientes, que ayuden a esclarecer la naturaleza de los ocres de antimonio y en especial a demostrar la existencia de la cervantita como especie mineral. Para ello se han utilizado muestras de ocres de antimonio procedentes de diferentes yacimientos españoles.

2.— PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Materiales

En el presente trabajo se han utilizado nueve muestras de ocres de antimonio que han sido previamente seleccionadas de acuerdo con su textura, propiedades físicas (dureza, densidad, etc.) y tonalidad.

Los minerales granudos suelen ser compactos, opacos y carentes de brillo. Los colores van desde amarillo-blanquecino hasta pardo, siendo el más frecuente el primero; sin embargo no es extraño encontrar en una misma muestra, mezcla de colores desde un amarillo claro hasta un marrón oscuro.

Los criaderos de Losacio (Zamora) fueron descubiertos en 1840, se encuentran en el Cerro de las Cogullas y en ellos se aprecian varias vetas de antimonio de 15 a 60 cm que aparecen entre las leptonitas descompuestas del cámbrico superior, en una faja de 200 metros de larga que suman más de dos metros de mineral. En superficie, el yacimiento está compuesto por óxidos y ocres de antimonio, y a partir de los 20 metros se convierten en antimonita.

En Galicia, además de los yacimientos de Cervantes, existen otros en la provincia de Lugo y Pontevedra. También existen importantes yacimientos de ocres de antimonio en Ateca (Zaragoza), donde el mineral primario, antimonita, se encuentra asociado a galena, lo que supone que la oxidación y consiguiente aparición de ocres no recubra totalmente las muestras y sea difícil encontrarlos puros.

En el Valle de Alcudia, concretamente en el término de Almuradiel, y más al sur en Espiel (Córdoba), es donde en la actualidad se encuentran los más importantes criaderos de ocres de antimonio de España.

El origen de estas mineralizaciones es hidrotermal, mostrando una zonalidad normal en relación con el batolito de los Pedroches.

2.2.- Técnicas de estudio

Se ha usado la difracción de rayos-X, método del polvo, para conocer las paragénesis minerales de estas muestras de ocres de antimonio y posteriormente realizar un refinamiento de las constantes de celdilla de cada una de las especies minerales de Sb encontradas.

Los elementos químicos tanto mayoritarios como minoritarios presentes, se han analizado y detectado cualitativamente por medio de fluorescencia de rayos X, realizándose el análisis cuantitativo de dichos elementos por absorción atómica.

También a manera de comprobación para algunos elementos, se han realizado ensayos mineralógicos de vía seca.

2.3.- Resultados experimentales.

2.3.1. – Estudio por difracción de rayos X

Para una mayor precisión de los resultados experimentales obtenidos se ha calibrado el aparato con cloruro sódico, que ha servido además como stándard interno para hacer las correcciones necesarias en cada diagrama. Para la interpretación se han utilizado las fichas ASTM.

Como se puede apreciar en las tablas IV, V, VI, VII, VIII, IX, X y XI la presencia de estibiconita es costante en todas las muestras analizadas. La "cervantita" aparece en todas las muestras excepto en la L_1 . La senarmontita no aparece en algunas muestras y es curioso observar que no lo hace cuando o bien la estibiconita o bien la cervantita abundan. Aparece cuarzo como impureza en casi todas las muestras y en la L_2 es abundante la cerusita.

Con los datos de la difracción en polvo se ha podido realizar el refinamiento de las constantes de celdilla de los minerales que aparecen en cada muestra, mediante un ajuste por mínimos cuadrados.

Para el cálculo se ha utilizado un programa para ordenador y de esta manera se han obtenido las constantes de celdilla afectadas de su consiguiente error o desviación típica stándard (DS). (Tablas II y III).

Muestra	Estibiconita	Senarmontita		
Lu	10,38 DS 0,144	11,12 DS 0,360		
AX	10,28 DS 0,063	11,15 DS 0,070		
P	10,26 DS 0,076	11,14 DS 0,023		
LI	10,39 DS 0,144	11,15 DS 0,000		
L2	10,41 DS 0,069	11,15 DS 0,000		
L3	10,24 DS 0,065	11,15 DS 0,070		
С	10,43 DS 0,060	11,18 DS 0,014		
VA	10,23 DS 0,015			
Valor medio de a	10,32 Å	11,14 Å		

TABLA II
Valores de la constante de celdilla para las especies cúbicas
o estibiconita y senarmontita

TABLA III Valores de las tres constantes de celdilla de la especie rómbica cervantita

Muestra		а			b			C	
Lu	5,33	DS	0,23	4,83	DS	0,051	12,27	DS	0,025
AX	5,41	DS	0,04	4,80	DS	0,04	11,81	DS	0,10
P	5,44	DS	0,13	4,82	DS	0,13	11,82	DS	0,58
L1			No re	finada, n	o ha	y suficien	tes d		
L2	5,44	DS	0,04	4,80	DS	0,04	11,74	DS	0100
L3	5,46	DS	0,25	4,80	DS	0,07	11,74	DS	0,88
С	5,49	DS	0,05	4,80	DS	0,09	11,58	DS	1,12
VA	5,44	DS	0,29	4,82	DS	0,10	11,81	DS	0,30
Valores medios	5	.45 /	A.		4,81	Å	1	1,74	Å

Realizando el proceso a la inversa se obtuvieron los espaciados calculados. (Tablas IV, V, VI, VII, VII, IX, X γ XI). Se puede observar en las tablas que aparecen espaciados calculados comunes a varias especies minerales (a dos en la mayoría de los casos). Esto es debido a que están presentes los (hkl) correspondientes a las distintas especies, es decir que existen minerales distintos que dan reflexión para un mismo espaciado (o espaciados muy próximos) y corresponden a distintos índices.
2 0°	d (obs) Å	ļr	Estibi d (cal	conita)hkl	Senari d (cal	nontita)hkl	Cuarzo h k l
14,81	5,99	2	5,999	111			
20,80	4,25	3,5					100
26,60	3,34	3,5					101
29,75	3,00	100	2,999	222			
34,46	2,60	25	2,597	400			
36,10	2,48	2			2,488	042	
42,40	2,12	1	2,121	242			
45,45	1,99	4	1,999	151			
49,55	1,83	30	1,837	044			
51,80	1,76	1,5			1,759	062	
58,86	1,56	22	1,566	622			
42,70	1,29	3	1,298	800			
82,99	1,19	7,5	1,192	662			
83,00	1,16	7,5	1,165	840			

TABLA IV Difracción de Rayos X Resultados correspondientes a la Muestra <u>L1</u>

En algunas tablas aparecen los ángulos y espaciados observados del patrón de calibrado C1Na para comparación dentro de la misma, que está presente en la muestra en un 2 por ciento.

TABLA V Difracción de Rayos X Resultados correspondientes a la Muestra <u>P</u>

2 0°	d (obs) Å	Ir	Estibi d (cal)	conita h k 1	Cerva d (cal)	ntita h k 1	Senarn d (cal)	nontita h k 1
13,75	6,43	5					6,436	111
14,96	5,93	58	5,924	111				
18,68	4,47	5			4,473	011		
25,85	3,44	8			3,453	111		
27,70	3,21	25					3,218	222
28,82	3.09	60	3,093	311				
29,16	3,06	4			3,081	112		
30,13	2,96	100	2,962	222				
30,71	2,81	28		CLORUF	O SODICO) (Patrón	de calibrad	0).
32,08	2,73	4					2,787	400
32,50	2,72	2			2,717	200		
33,71	2,65	12			2,662	113		
34,98	2,56	18	2,565	400				
37,18	2,41	8			2,416	020		
38,18	2,35	4	2,354	331				
40,18	2,24	1			2,237	203		
45,45	1,99	5		CLORUF	O SODICO	(Patrón	de calibrado	o).
45,92	1,97	13	1,974	115	1,980	511	1,970	044
48,62	1,87	8			1,870	024		
50,20	1,81	29	1,813	044				
51,00	1,78	6			1,785	221		
52,71	1,73	11	1,734	531	1,786	205		
54,57	1,68	3			1,682	311	1,680	622
55,93	1,64	1,5			1,642	223	1,643	163
59,02	1,56	4	1,564	711			1,561	533
59,72	1,54	19	1,546	622			1,545	064
61,60	1,48	5	1 491	444			1,589	264
62,21	1,47	5	1,401	444	1,477	008		
62,54	1,43	12	1,436	171	1,433	133		
64,77	1,41	2,5			1,409	322		
71,50	1,33	6	1,335	173			1 220	000
73,86	1,28	1,5	1,282	800	1 200	020	1,278	175
76,20	1,26	0,5			1,260	010	1,207	110
80,40	1,18	0,5	1,184	175	1,207	013		
81,68	1,17	6	1,177	662				
84,32	1,14	5	1,147	840			1,149	293
86,61	1,12	0.5	1,126	191				

2 0°	d (obs) Å	Ir	Estibi d (cal)	conita hkl	Cerva d (cal)	ntita hkl	Senarn d (cal)	nontita h k l	Cuarzo h k l
13,75	6,45	2	1.1.1				6,441	111	
14,93	5,93	50	5,935	111			100		
20,89	4,25	5							100
23,10	3,85	1							
25,85	3,44	1			3,439	111			
26,64	3,34	10			and the second				101
27,69	3,21	18					3,220	222	
28,80	3,09	44	3,099	311			3,094	032	
30,90	2,96	100	2,967	222					
31,71	2,81	13	1.1.1.1.1.1	CLOR	URO SO	DICO IP	atrón de	calibrado	1.
32,08	2,78	5					2,789	400	
33,77	2,65	1			2,655	113			
34,89	2,56	22	2,570	400	1.493.0				
36,57	2,45	1			2,461	202			
38,12	2,35	4	2,358	331	2,359	210			
37,38	2,40	1	0.00		2,404	020			
39,47	2,27	0,5			2,282	114			
40,30	2,23	0,5			2,231	203	2,231	050	
42,44	2,12	1			2,120	015			
43,08	2,09	0,5	2,098	242					
45,45	1,99	2		CLOR	URO SO	DICO (P	atrón de	calibrado	1
45,83	1,97	6	1,978	151	1,972	115	1,974	044	
48,79	1,86	1			1,864	024	1,859	060	
50,15	1,81	34	1,817	044					
50,23	1,81	6					1,809	161	
52,60	1,73	9	1,737	531			1,742	054	
51,50	1,78	1,8	1,789	144					
54,53	1,68	4					1,682	622	
57,25	1,60	0,5	1,605	054					
58,88	1,56	4,5	1,567	533	1,563	2206			
58,97	1,56	3			1,563	206	1,562	711	
59,60	1,55	14	1,549	622	1,552	313			
59,70	1,54	6			1,547	032	1,547	064	
62,52	1,48	5,5	1,483	444	1,484	033	1,490	264	
64,71	1,43	5	1,439	171					
64,83	1,43	4	1,439	171					
70,25	1,33	5,5	1,338	173	1,338	127	1,333	365	
73,63	1,28	3	1,285	800	1,286	400	1,288	135	
75,68	1,25	0,5	1,255	373	1,253	028			
84.12	1,14	5	1,149	840	1,149	043	1,150	293	

Tabla VI Difracción de Rayos X Resultados correspondientes a la Muestra AX

En las demás especies donde no se ha realizado el refinamiento (cuarzo, cerusíta, etc.), los espaciados son los que aparecen en el diagrama, es decir los observados, y los (hkl) serán los que correspondan a dicho espaciado consultanto el fichero ASTM.

De cualquier forma la existencia de un espaciado calculado común a varias especies, a partir de uno o varios observados, no supone la duda de la existencia de una de las dos especies, sino la presencia de las dos en la muestra.

2 ∂°	d (obs) Å	lr	Estibi d (cal)	conita h k l	Cerva d (cal)	ntita h k l	Cuarzo h k l	Cerusita h k l
20,83	4,26	16					100	
24,75	3,59	8			3,595	110		111
24,45	3,49	3						021
26,62	3,34	100					101	
29,61	3,01	50	3,011	222				
31,70	2,82	10	C	LORUR	O SODIC	O (Patró	n de calibrade	0)
34,35	2,60	15	2,607	400				
34,80	2,59	5						200
36,47	2,45	8					110	
39,43	2,28	5					102	
40,25	2,23	3					203	
42,41	2,12	5	2,129	242			200	
43,43	2,08	2						221
45,42	1,99	5	CINa (I	Patrón)	2,000	204		
45,74	1,98	3					440?	202
47,80	1,86	7						113
49,43	1,84	10	1,844	044				
49,85	1,83	10	1,838	044				
50,08	1,82	17						
54,82	1,67	3					202	
55,32	1,65	2						240
58,68	1,57	16	1,572	622				051
59,87	1,54	10					211	
61,50	1,53	3						
66,16	1,40	1						
67,68	1,38	5					212	
68,08	1,37	5					203	
68,22	1.37	5					203	
73,41	1,28	3					104	
75,59	1,25	3					302	
77,65	1,22	2	1,229	066				
80,08	1,19	4	1,196	662				
81,36	1,18	1					114	
83,75	1,15	1					311	
90,76	1,08	4					312	

TABLA VII Difracción de Rayos X Resultados correspondientes a la Muestra C

2.3.2.- Ensayos Mineralógicos

Es interesante reseñar los resultados de los ensayos mineralógicos que se han realizado sobre estos minerales sin otro objeto que el de comprobar los que en 1844 hizo LUIS DE LA ESCOSURA sobre unas muestras del Cerro de las Cogullas en Losacio. Se ha comprobado efectivamente que estos minerales, tanto a la llama de oxidación como a la de reducción, el bórax adquiere y conserva un color amarillo claro mientras está caliente que desaparece al enfriarse o cuando se satura de mineral a la llama de oxidación.

También se ha comprobado que en tubo cerrado estas muestras sufren una volatilización muy lenta, casi nula en la mayoría de las analizadas. Por el contrario, tomando una muestra de valentinita pura, esta volatilización se produce de una manera muy rápida; lo cual está de acuerdo con los resultados cualitativos descritos anteriormente en el sentido de que la valentinita no existe en las muestras estudiadas.

2 0°	d (obs) Å	lr.	Estibi d (cal	conita) h k l	Cerva d (cal	antita) h k l	Senamontita d (cal) h k l	Cuarzo h k l	Cerusit h k l
14,60	6,02	2	6,012	111					
20,00	4,42	6							110
20,80	4,25	2,5						100	
24,70	3,59	35			3,600	110			111
25,40	3,49	48			4				021
25,83	3,44	1,5			3,442	111			
26,60	3,34	0,5						101	
28,44	3,13	2	3,139	311					
29,00	3,07	12		(* * * * * * * * * * * * * * * * * * *	3,069	112			002
29,65	3,01	100	3,006	222	-6.5.7.7				
33,82	2.64	10			2.650	113			102
34,40	2.60	33	2,603	400	Marrie 1	012			
35.50	2.52	5	26.30						112
36.10	2.48	10							130
37 70	2.38	0.5	2 389	331					100
38 80	2 31	02	-,000		2 320	211			
40.70	221	2			-,				220
42 50	2.12	1	2 125	242					040
42 82	2.11	à	-,		2 109	015			0.0
43 40	2.08	8			2,100	010			221
45 10	2 00	5	2 004	151					041
45 25	1 99	15	2,004 CI	OBUR	o sonic	O IPat	rón de calibrada)		041
45 70	1.98	3	0.	Londin	0.00010	o ti ati	on de canbrador.		202
46.90	1.03	8							122
49,30	1.88	7							132
48 97	1.85	à			1 858	024			113
49.40	1.84	35	1 840	044	1 842	214			119
50.70	1 79	15	1,040	044	1,800	220			
50,70	1,15	1,5			1,000	211			222
54 10	1 60	0.2			1,792	210			
54.93	1.67	2			1,657	216			
58 10	1.58	3	1 599	252	1 582	017			241
58 74	1,50	27	1,560	622	1,000	0.17			241
60.56	1.57	1	1,009	022	1 522	121			Sec.
63.01	1 47	7	1 602	111	1 509	216			104
03,01	1,47	1	1,503	499	1,506	210			043
66,23	1,41	1,5							060
70,87	1.32	2							204
72,60	1,30	4	1,301	080	1,301	233			
80,02	1,19	3	in the second	Contra a	1,200	040			
80,27	1,19	8	1,194	662	1,195	414			
81,18	1,18	0,5	1.1.2.1	2.07	1,183	420			
82 37	1.16	6			1,166	141			

TABLA VIII Difracción de Rayos X Resultados correspondientes a la Muestra L2

2.3.3.- Análisis Químicos

Los resultados obtenidos en los análisis químicos, tanto cualitativos por espectroscopia de fluorescencia de rayos X como cuantitativos por absorción atómica, son sumamente interesantes pues indican la presencia de elementos en pequeña proporción dentro de las estructuras de estos minerales y dan pie para realizar una discusión de tipo cristaloquímico.

2 0°	d (obs) Å	lr	Estibi d (cal	conita) h k l	Cerva d (cal	ntita) h k l	Senarm d (cal)	ontita h k l	Tripuhyta h k l
14,96	5,925	48	5,913	111	5,897	002			
19,90	4,46	10			4,453	011			
25,82	3,44	27			3,452	111			
27.14	3,28	40							110
28,88	3,08	96	3,088	311	3,079	112			
29,25	3,04	9	C.C.C.C.		3,044	013			
30,22	2,95	100	2,956	222	2,949	004			
33,77	2,65	19			2,659	113			
35.01	2,56×	38	2,560	400	-				103
37,32	2,40	20	2,404	202					
38.26	2.35	5	2,349	331					
38.77	2.32	6			2,329	211			
40,27	2,23	9	2,235	142					113
41.02	2,19	3	747577		2,201	120			
45.98	1.97×	13	1,971	151	1,975	115			
48.82	1.86×	25			1,863	024			
50.34	1.81*	30	1.810	044	1,819	016			
51,20	1,78	24	1,783	144	1,784	221			
52,81	1,73	2	1,731	531					
53.21	1.71*	30	0.000		1,726	116			213
53.98	1.69*	15			1,704	310			
56,05	1,63*	30			1,637	312			220
59,15	1,56×	10	1,562	711	1,563	313	1,561	531	
59,80	1,54×	20	1,544	622	0.5.2				
63,05	1,47*	14	1,478	444	1.474	008			310
65,05	1,43	20	1,434	171	1,433	225			
67.70	1.38*	5			1,382	230			303
70.58	1.33*	10	1.333	173	1,331	402			
71.00	1.32	6	10.000		1.325	035			
74.00	1.28×	3	1,280	080	1,283	412			
75.72	1.25	3	1,251	373	1,256	028			
81.85	1.17*	7	1,174	662	1,174	140			
82.97	1.16	3	444.4		1,164	422			
84.45	1.14*	5	1,143	840					

TABLA IX Difracción de Rayos X Resultados correspondientes a la Muestra L3

x (Posible senarmontita)

(no posible senarmontita)

Los resultados cualitativos de los elementos tanto mayoritarios como minoritarios están reflejados en la Tabla XII. Como se puede apreciar la aparición de los seis elementos reseñados es constante en todas las muestras, exceptuando las anomalías de las muestras P y VA en la falta de Ag y Pb, respectivamente.

Para el análisis cuantitativo por absorción atómica ha sido necesario realizar la disolución de las muestras en ácido clorhídrico, pero para algunas de ellas, por ejemplo la VA y L₁ ha sido necesario emplear una mezcla de anhídrido perclórico o bromhídrico, con lo que se obtenía una disolución que a los pocos momentos del ataque comenzaba a formar grumos, como geles blancos, que solamente a elevadas temperaturas desaparecían. El llevar la disolución tan caliente al aparato de absorción atómica planteaba un serio problema ya que falseaba el resultado; lo

2 0°	d (obs) Å	Ir	Estibi d (cal	conita)hkl	Cerva d (cal	antita) h k l	Senarr d (cal	nontita) h k l	Cuarzo h k l
14,78	5,99	60	5,994	111					
20,88	4,25	10							100
25,87	3,44	5			3,447	111			
26,65	3,34	53							101
28,50	3,13	7	3,130	131					
29,77	2,99	100	2,997	222					
34,52	2,59	55	2,595	400					
35,17	2,44	4							110
39,48	2,28	3							102
40,31	2,23	3							111
42,48	2,12	2,5							200
42,58	2,12	3	2,119	242					
45,80	1,97	3					1,979	440?	201
49,61	1,83	62	1,835	044					
50,12	1,81	10							
52,00	1,75	3	1,754	531					
54,90	1,67	3	1.0						202
58,97	1,56	60	1,565	622					
59,98	1,54	7							211
61,88	1,49	20	1,498	444					
64,05	1,45	2	1,453	1717					113
67,76	1,38	4							212
68,18	1,37	4							203
68,33	1,37	4							203
69,49	1,35	1	1,351	173					
72,83	1,29	5	1,297	800					
75,70	1,25	2	11 A A A A A A A A A A A A A A A A A A						302
80.54	1,19	20	1,190	662					

TABLA X Difracción de Rayos X Resultados correspondientes a la Muestra Lu

mismo que llevarla con dichos geles en suspensión, que podían ser sales de algún elemento y no ser recontadas por el aparato, con lo cual el resultado para cierto elemento (antimonio como más tarde se comprobó), sería falseado. Se decidió con mucha precaución aprovechar el momento en que la disolución no estaba demasiado caliente y al mismo tiempo los geles no habían aparecido, con lo que se obtuvieron buenos resultados.

Los calentamientos, por necesitar hacerse muy lentamente, fueron hechos en baño de arena hasta los 200º aproximadamente que es cuando desaparecía el gel. Los resultados en tanto por ciento en peso están recogidos en la tabla XIII.

Para calcular las pérdidas por calcinación las muestras han sido calentadas en un horno manteniéndolas a 920^o durante tres horas y media (1).

No se ha sobrepasado esta temperatura con el fin de evitar los posibles procesos de óxido-reducción que tienen lugar a temperaturas más elevadas y que podían falsear los resultados (contenidos en OH estructurales).

⁽¹⁾ Previamente las muestras fueron calentadas en una estufa a 100º durante tres horas.

2 0°	d (obs) Å	lr	Estibi d (cal)	conita) h k l	Cerva d (cal)	ntita h k l
14,96	5,92	5	5,910	111	5,911	002
19,86	4,47	15			3,453	111
25,83	3,44	27			4,466	011
28,95	3,08	100	3,084	311	3,081	112
30,27	2,95	65	2,953	222		
33,77	2,65	22			2,661	113
36,28	2,47	2			2,473	202
37,27	2,41	22			2,412	020
40,25	2,24	5			2,240	203
45,46	1,99	3			2,002	204
48,74	1,86	32			1,868	024
51,14	1,78	25			1,785	221
52,95	1,72	20			1,728	116
53,96	1,69	10			1,699	310
56,01	1,64	10			1,641	223
63,01	1,47	7	1,476	444	1,476	008
64,98	1,43	10	1,433	171	1,436	133
70,96	1,32	7	1,332	173	1,329	035
75,47	1,25	7			1,259	028
83,03	1,16	7			1,164	037

TABLA XI Difracción de Rayos X Resultados correspondientes a la Muestra VA

TABLA XII Análisis químico cualitativo por FRX

Muestra	Elen	nentos mayori	tarios	Elem	entos minori	tarios
	Sb	Pb	Ca	Fe	Cu	Ag
Lu	×	x	×	x	×	x
AX	x	×	×	x	x	х
P	×	×	×	×	×	-
L1	х	x	x	×	×	×
L2	×	×	×	×	×	×
L3	×	x	x	×	×	×
Ca	×	×	×	×	×	ж
VA	x	-	×	×	x	×

Las pérdidas de peso se han considerado como pérdidas de agua (H_2O^*) excepto en aquellos casos en que debido a la presencia de cerusita, es necesario efectuar la corrección correspondiente al CO₂ que se desprende durante la descomposición térmica de este mineral. Las pérdidas de peso sufridas por las muestras se dan en la tabla XIV.

Muestra	Ca	Cu	Fe	Ag	Pb	Sb	Si
Lu	1,9	0,08	0,086	0,048	23,6	35,7	8,41
Ax	5,5	0,03	0,074	0,003	0,15	50	1,62
P	3,67	0,02	0,11	-	0,10	69,4	-
L1	1,5	0,15	1,02	0,041	29,6	36	4,37
L2	1,58	0,18	0,16	0,32	42	29,40	1
L3	1,8	0,08	3,52	0,003	0,25	69,3	
С	1,2	0,32	0,105	0,016	25,1	21	12,62
VA	0,03	0,03	1,137	0,002		73,5	

TABLA XIII Análisis químicos por absorción atómica. (x)

(x) Los resultados están expresados en tanto por ciento en peso.

TABLA XIV

Muestra	^o /o pérdida total peso (x)	^o /o pérdida de peso H ₂ O ⁺	^o /o pérdida de peso H ₂ O
Lu	4,00	3,75	0,25
Ax	6,58	5,95	0,23
P	7,85	6,89	0,96
L1	9,50	5,99	3,51
L2	6,08 (*)	0,20	0,88
L3	5,55	5,09	0,46
C	5,96	4,96	1,00
VA	4,27	3,52	0,75

TABLA XV

Comparación de los resultados obtenidos de

las medidas de las constantes de celdilla

Autores		cervant	tita	valentinita	estibiconita
Gründer et al.	a ₀ = 4,78	; bo = 5,4	3; c _o = 11,73		
Gopala Krishnan y Manohar	a ₀ = 4,81	; b ₀ = 5,43	3; c _o = 11,76	$a_0 = 4.91; b^0 = 5.42; c_0 = 12.46$	
Mason y Vitaliano		-	-	-	a = 10,26
Kalenov	-	-	-	-	a= 10,40
Nosotros	ao = 4,81	; bo = 5,4;	$3; c_0 = 11,75$		a = 10,32

3.- INTERPRETACION Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS

3.1.- Resultados del estudio difractométrico

Del estudio por difracción de rayos X, se han obtenido una serie de espaciados d calculados, que confrontados con los de las fichas ASTM, coinciden con los correspondientes a las especies minerales estibiconita, cervantita y senarmontita, además de cuarzo y cerusita.

Así pues a la vista de estos resultados, se puede confirmar la existencia de cervantita como especie mineral independiente y no sinónimo de la estibiconita, ya que aparecen espaciados calculados muy claros en la difracción que pertenecen a dicha especie y en algunas muestras, como se ha visto anteriormente, se han calculado sus constantes de celdilla, que no difieren mucho con las medidas hechas por otros investigadores para el Sb₂O₄ sintético o natural (Tabla XV).

En todas las muestras de ocres de antimonio que se han analizado aparece como especie más frecuente la estibiconita y lo que MASON y VITALIANO (1952) creían valentinita es cervantita, ya que en ninguna de las muestras aparece dicho mineral. Por lo tanto estibiconita es la especie mineral más frecuente entre los óxidos de antimonio.

GOPALAKRISHNAN y MANOHAR (1969) a partir de diagramas hechos a este tipo de muestras suponen una interpenetración de las redes recíprocas de valentinita y cervantita, indicando que cuando el cristal de valentinita está oxidado completamente da un cristal híbrido de las dos especies. Esto podría ser una solución conciliatoria entre la interpretación de MASON y VITALIANO y la que aquí se propone, pero siempre y cuando existieran fases puras de las dos especies, sin embargo, en ninguna de las muestras de cualquiera de los dos trabajos han aparecido vestigios de las dos especies conjuntamente. Aunque como hemos visto anteriormente lo cierto es que existe cervantita pues se forma a partir de la senarmontita (GOPALAKRISHNAN y MANOHAR, 1969) y esta especie está presente en nuestras muestras, no así en las de MASON y VITALIANO.

Los resultados obtenidos del presente estudio están pues de acuerdo en parte con los obtenidos por GRUNDER, PATZOLD y STRUNZ (1962), que trabajando sobre muestras de Yugoslavia y Bolivia, rehabilitaron el nombre de cervantita para el ocre de antimonio (Sb_2O_4). Al parecer en las muestras que estudiaron la única especie abundante encontrada fue cervantita.

Los resultados que se comparan en la Tabla XV, dan una idea de que los obtenidos en este trabajo no difieren grandemente de los que obtuvieron otros autores. Según NOVIKOVA (1958), los primeros productos de oxidación de la estibina son la estibiconita y la hidrorromeita, aunque también encontró en las muestras del yacimiento de Dzhizhikrut valentinita y senarmontita. Por el contrario GADZHEVA, PAULOVICH y MAREVA (1960) señalan como minerales secundarios en los depósitos de Rhodopes la hidrorromeita e hidrocervantita.

IVKOVIC y PETROVIC (1959) denotan la presencia de Sb_2O_5 y Sb_2O_4 en los depósitos de Zajaca. KALENOV (1960) acepta la existencia de la cervantita pero señala que en unas muestras de Asia Central sólo detectaron estibiconita y valentinita.

KRAMCHENKO (1959) en muestras de los depósitos de Tereksai observó la gradual alteración de estibina a cervantita y otros óxidos de antimonio más complejos. Según este autor la cervantita aparece en masas terrosas desarrolladas sobre estibina, que incluso la incluye y la modela pseudomórficamente y señala además la presencia de stibiconita mezclada con ellas. Los resultados obtenidos por KRAMCHENKO son parecidos a los nuestros, pero difieren en cuanto a la abundancia de cervantita en las muestras. En las muestras analízadas en el presente trabajo los mayores porcentajes pertenecen a la estibiconita.

3.2.- Composición química de los ocres de antimonio

Puesto que la difracción de rayos X muestra que en ciertos casos los ocres de antimonio se encuentran mezclados con otros minerales, tales como cuarzo y cerusita, los resultados de los análisis químicos expresados en la tabla XIII han de ser corregidos convenientemente.

Es importante considerar que en los ocres de antimonio, este elemento se presenta simultáneamente en los estados de valencia III y V. Dado que las técnicas a emplear no han podido diferenciar ambos estados de valencia, se ha considerado que el antimonio se encuentra en su totalidad como pentavalente, es decir como Sb₂O₅.

Como consecuencia de todas estas consideraciones, la composición media de los ocres de antimonio presentes en cada una de las muestras queda reflejada en la Tabla XVI y las fórmulas mineralógicas correspondientes se han expresado en la Tabla XVII.

TABLA XVI Composición química media de los ocres de antimonio presentes en las muestras (+)

01

	70 cm peso										
Muestra	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	Ag ₂ O	PbO	Sb_2O_5	он				
Lu	3,35	0,12	1,53	0,05	31,5	58,8	3,75				
Ax	9,46	0,03	0,13		0,49	81,9	7,32				
P	4,92	0,02	0,16		0,38	88,0	6,58				
Li	2,34	0,21	1,63	0,04	35,68	53,41	6,68				
L2	3,58	0,37	0,37	0,55	31,44	63,36	0,32				
L3	2,36	0,009	4,72		0,25	27,9	4,80				
0	2,85	0,64	0,25	0,03	42,9	46	8,1				
VA	0,4	0,03	0,19			97,8	3,62				

(+) El agua H₂O⁻ ha sido descontada.

TABLA XVII

Muestra	Fórmula Mineralógica
Lu	(Ca0 30Pb0 71Sb5+ 87Fe0 09Cu0 01)O4 42OH2
AX	(Ca0,63Pb0,01Sb5,89Fe0,005Cu0,001)O4OH3
P	(Ca0.28Pb0.005Sb5184Fe0.007Cu0.001)O4.14OH3
L	(Ca0,18Pb0,78Sb5,61Fe3,09Ag0,002Cu0,01)O3OH3
L2	(Ca0,37Pb0,81Sb2,25Fe0,03A90,03Cu0,03)O6OH0,2
L3	(Ca0.16Pb0.005Sb5+14Fe3+20Cu0.005)O4.89OH2.11
C	(Ca0.05Pb0.05Sb1 40Fe0 2Ag0.001Cu0.01)O2.6OH4
VA	(Ca0 028Sb5+45Fe0 009Cu0 001)05 53OH1 67

4.- CONCLUSIONES

1°) En las ocho muestras de ocres de antimonio estudiadas, los minerales encontrados por orden de abundancia han sido: la estibiconita, la cervantita, la senarmontita y la trifuyita. En desacuerdo con los resultados de MASON y VITALIANO (1952), la valentinita no estaba presente en ninguna de las muestras, lo cual es lógico si se piensa que de los dos polimorfos naturales del Sb₂O₃ la senarmontita es la forma estable por debajo de los 573°.

La trifuyita sólo ha aparecido en una de las muestras en la que el contenido en hierro era elevado.

2°) Estas especies minerales se presentan todas en paragénesis formando masas generalmente de aspecto terroso amarillento y que se denominan con el nombre genérico de "Ocres de Antimonio".

En ocasiones estas masas sustituyen pseudomórficamente a los cristales de estibina.

3°) Las experiencias realizadas revelan que los ocres de antimonio tienen una amplia variabilidad en su composición química, debido a que el antimonio se presenta como trivalente y pentavalente en la estructura de la estibiconita, siendo frecuente que la forma trivalente esté parcial o totalmente sustituida isomórficamente por Ca²⁺, Pb²⁺, Ag¹⁺, Cu²⁺ y Fe³⁺.

5.- BIBLIOGRAFIA

- ESCOSURA, L. de la (1844).- Los minerales de antimonio. Boletín Oficial de Minas. Núm. 5, 93 p.
- GADZHEVA, PAULOVICH y MAREVA (1960).- Supergene antimony minerals in the southwest Rhodopes". Spisanie-Bulgar Geol Deuzhestrvo. 21 (2), 61-74.
- GOPALAKRISHNAN, P.S. y MANOHAR, H. (1969).- Single-Crystal transformation of orthorrombic antimony and tetroxide to orthorrombic antimony trioxide. *Curr. Sci. July 5*, 38. 13, 306-308.
- GRUNDER, W.; PATZOLD, H. y STRUNZ, H. (1962).- Sb₂O₄ como mineral Cervantita . Neues Jhrb Minb. Mh. 93–98.
- IVKOVIC, V. y PETROVIC, V. (1960).- Pentavalent antimony oxide in the Zajaca antimony ores. *Revista Tehnika (Belgrade)*. 14,1205-7.
- KALENOV, A.D. (1960).— Details of the composition of Sb minerals in the oxidation zone . Deklady-Akad-Nauk SSR Bo.130, 1322–4.
- KHRAMCHENKO, S.I. (1959).— Secondary Antimony minerals in the Terecksai deposit. Sbornik Nauch-Trudov. Irkutsk Nauch-Isaledovatel Inst Redkikh Metal. 8, 74–79.

MASON, B. y VITALIANO, J. (1952).— Stibiconite and Cervantite. Amer. Mineral. 37, 982.

- NOVIKOVA (1958).— Antimony oxide minerals of the Dzhizhikrt Mercury antimony deposits. AKAd-Nauk Tadzhik SSR. 2, 13-27.
- ROGER (1969).— Sobre la mineralogia y vacimientos de antimonio del distrito de Brioude Massiac. Bull. Soc. Franc. Min. Crist. 92, 76–85.
- SHLAIN, L.D. (1963).- Estibiconita. Tr. Mineralog-Muzeya. Akad Nauk SSSR . 14, 259-61.

SPASKY, A.C. and ROGERS (1965).— Structure of SbNbO₄, Sb₂O₄ and SbTaO₄. Chem. Commun 123, 611–13.

SOBOTKA, L. (1966).— Occurrence of senarmontite and valentinite in the lodes of policany at Kutna Hara. Acta Univ. Carolineae Geol. 223–34.

SOBRE UNA MICA CROMICA DE SIERRA NEVADA

Por

J.D. Martín Ramos⁽¹⁾; M. Rodríguez Gallego⁽¹⁾; J.C. Burgos⁽²⁾

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada y Sección de Mineralogía del Dpto. de Investigaciones Geológicas de Granada (C.S.I.C.).

(2) Dpto. Geotectónica. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada .

RESUMEN

Una mica de color verde esmeralda, procedente de un afloramiento de marmoles de Sierra Nevada (Cordillera Bética) con signos evidentes de metasomatismo, presenta una composición y estructura que difieren sustancialmente de las de una fuchsita típica. Los datos de análisis químico, difracción de rayos-X y propiedades ópticas indican la posibilidad de considerar una nueva sub-especie de composición intermedia. Se discute y justifica la génesis de este mineral en su entorno geológico.

SUMMARY

Emeralds green chromian mica occurs in metamorphosed and metasomatosed limestones related to serpentinic rocks of Sierra Nevada (Betic Cordillera). The chemical analysis shows that the amount of interlayered Ca and octahedral Mg are anomalously high for a fuchsite. The basal spacing and the bo values are also differents from the ones generally accepted for this chromian muscovite. Optical and structural data are given and the genesis is discussed.

1.- INTRODUCCION

Las micas de cromo son típicas de determinados ambientes geoquímicos, como los que se dan en las cuarcitas auríferas y en las rocas ultrabásicas, aunque su aparición es relativamente menor que la de otros minerales del mismo grupo.

Se han descrito muchas moscovitas y fengitas de cromo (fuschsitas, maripositas) en zonas metamórficas (LEO, 1965; GUPTA, 1967; CHATERJEE, 1968; etc.). También se ha hecho referencia a una flogopita cromífera de ese mismo origen que ha sido propuesta como nueva subespecie (CHANG-PAO-KWEI y LIN-KUO-CHENG, 1974).

En Sierra Nevada (Cordillera Bética, España) se han descrito fuschsitas metamórficas asociadas a mármoles (PUGA, 1971) y serpentinas (PEREZ DEL VILLAR, 1972), pero debido a las especiales características de sus afloramientos se carece de descripciones detalladas en lo que concierne a sus datos estructurales. La mica que es objeto de esta nota, presenta las mismas características ópticas y organolépticas que las señaladas con anterioridad en Sierra Nevada y coinciden plenamente con las de una fuchsita normal, pero los datos de difracción de rayos-X han puesto en evidencia ciertas diferencias en lo referente a los parámetros cristalográficos (MARTIN RAMOS, 1976). Los análisis químicos sugieren por otra parte, un contenido anómalamente alto en Ca y Mg que nos conducen a la posibilidad de considerar una nueva subespecie mineral de composición intermedia dentro del grupo de las micas.

La presente nota es un avance de un trabajo más extenso que persigue la determinación de la estructura de este mineral, del que en la actualidad se dispone de una cantidad muy pequeña de muestra.

2.- LOCALIZACION

Los cristales utilizados en este estudio se recogieron en las proximidades del Cerro del Almirez (Fig. 1), a unos 11 Kms. al norte de Lanjar de Andarax (Almería), hoja núm. 1928 (Aldeire) del M.T.N. 1:50.000.

La mica, junto con cristales de actinolita, tapiza algunas superficies de fractura, en lentejones de mármol con fenoblastos del mismo anfíbol. Estos afloramientos son de reducido tamaño (15 a 20 metros de longitud y 0,5 a 1 metro de potencia) y se encuentran incluidos en masas de peridotitas, más o menos serpentinizadas, en las proximidades del contacto con los micasquistos encajantes.

Las rocas pertenecen a la denominada Mischungzone (BROUWER, 1926), conjunto superior de los dos que constituyen el complejo Nevado—Filábride (EGELER, 1969), que es a su vez el más bajo de los tres que forman las zonas internas de la cordillera Bética. Más recientemente, PUGA et al (1974) como resultado de sus investigaciones en Sierra Nevada Occidental y Central, han definido este conjunto como Manto del Mulhacén y lo han subdividido a su vez en dos unidades de carácter general: Unidad de las Sabina (la superior) y unidad de la Caldera (la inferior). A la última de ellas (denominada localmente Unidad de Mairena por PUGA, DIAZ DE FEDERICO y FONTBOTE, 1974), pertenecen las rocas que consideramos aquí.

3.- CRISTALOGRAFIA

3.1.- Descripción Morfológica

Los cristales de mica están muy bien formados y pueden alcanzar hasta milímetro y medio de diámetro a lo largo de los planos basales, aunque resultan minoritarios dentro de la paragénesis.

Presenta formas {001} muy bien desarrolladas, {010} y {110}. Se ha observado la macla de eje [310], con planos de composición (001), que confiere al cristal una simetría aparente rómbica o trigonal que a la luz de los datos de difracción de rayos X corresponderían a los grupos espaciales C 2/m 2/m 2/m, P3₁ 12 ó P3₂ 12.

3.2.- Propiedades ópticas

Pleocro ísmo: $N_x = azul$ $N_y = verde claro$ $N_z = verde azulado claro$ Refringencia: (luz blanca) $N_x = 1,562$ $N_x = 1,594$ $N_z = 1,601$ Birrefringencia: 0,039

$$2V_x = 33^{\circ} 36' \text{ (luz blanca)}$$

 $2V_x = 32^{\circ} 24' \text{ (luz azul)}$
 $2V_x = 36^{\circ} 12' \text{ (luz roja)}$

Dispersión: Inclinada, R > V

El plano de los ejes ópticos es paralelo a (010) y el eje "y" de la indicatriz óptica coincide con el "b" cristalográfico. Se trata de una mica de segundo orden (Fig. 2),



Fig. 1.— Situación geológica y geográfica. Esquema de la Cordillera Bética: a) terrenos postorogénicos, b) zonas externas, c) zonas internas, AC) área cartografiada. Cartografía del sector del Centro del Almirez: Manto del Veleta (punteado) 1 =

Micaesquistos grafitosos con feldespato, cloritoide y biotita. 2 =Cuarcitas feldespáticas. *Manto del Mulhacén (unidad de la Caldera)* 3 =Micaesquistos con distena y cloritoide. 4 = Micaesquistos feldespáticos con antíbol. 5 = Peridotitas piroxénicas. 6 = Mármoles (A y B = afloramientos donde se encuentra la mica estudiada). Cota 2519: Cerro del Almirez.



Fig. 2.— Relación entre los ejes cristalográficos, hábito y ejes de la indicatriz óptica. El ángulo x°c se ha medido sobre diversas láminas aisladas de mica. El ángulo z°a y la posición del plano de ejes ópticos se han calculado a partir de los datos de difracción de rayos X.

3.3.- Datos de análisis químico

Se han efectuado según la técnica descrita por LANGMYHR and PAUS (1968), en un vaso "Autoclave-2 Perkin – Elmer". Las determinaciones se han llevado a cabo con un espectrofotómetro de absorción atómica UNICAM SP 1900.

Además se ha efectuado un análisis mediante el método de LINARES y HUERTAS (1973). La concordancia de los resultados entre ambos métodos ha sido excelente.

Los resultados obtenidos se indican en la tabla l.

Cargas ⁺ /Capa	Núm. Cationes	°/o	
	1,38	7,86	K20
	0,11	0,40	Nago
Interlaminares 2,00	0,25	1.71	ÇaÕ
	<0,01	0,01	BaO
	<0,01	0,01	Rb ₂ O
	1,18	8,59	MgO
	Fe ³⁺ 0,15 (2) Fe ²⁺ 0,04 (2)	1,83	Fe203(1)
	0,00	0,00	MnO
Octaedricos 11,95	0,01	0,03	Ligo
	0,36	3,35	Cr203
	0,02	0,17	TiO ₂
	0,00	0,00	SrO
Tetraédricos 30,18	AI ^{VIII} 2,65 AI ^{IV} 1,82	27,60	AI203
	6,18	44,51	SiO2
	3,87	4,21	H20*
44,13		100,62	Total

Tabla I.- Análisis químico (para 24 oxígenos)

(1) Hierro total expresado como óxido férrico

(2) Distribución más probable.

La fórmula obtenida en base a 24 oxígenos es: $[Si_{6,18}AI_{1,82}]O_{20}[AI_{2,65}Cr_{0,36}Fe_{0,15}^3Fe_{0,04}^2Mg_{1,18}][Ca_{0,25}Na_{0,11}K_{1,38}](OH)_{3,87}$

Se observa:

a) Marcado carácter fengítico Si/AI^{IV} = 3,40

b) Cationes dioctaédricos abundantes

 $\frac{núm. \text{ cationes divalentes capa octaédrica}}{núm. \text{ cationes total capa octaédrica}} = \frac{1,22}{4,38} = 0,28$ ^o/o posiciones divalentes: 20,3 ^o/o
^o/o posiciones trivalentes: 52,7 ^o/o
^o/o huecos = 27 ^o/o

sobre un total de 6 posiciones octaédricas.

c) Composición interlaminar entre moscovita sódica y margarita:

$$\frac{Ca}{K + Na} = 0,17$$

La composición química corresponde pues a una mariposita cálcica-magnésica, que es un término muy poco frecuente, dentro del grupo de las micas.

3.4.- Datos de difracciones de Rayos X

La celdilla unidad es monoclínica y su símbolo de difracción 2/m C c, ya que se cumple que h + K = 2n en las reflexiones hkl (red tipo C) y l = 2n en las de tipo h0l (plano de deslizamiento tipo c paralelo a (010)). Si suponemos que la mica es centrosimétrica, el grupo espacial es el C 2/c, que la asimila al politipo 2 M₁ de este grupo de minerales.

Las dimensiones del retículo se han calculado por métodos de cristal único (Weissenberg) y por difracctrometría de polvo:

> $a_{o} = 5,312 \pm 0,005 \text{ Å}$ $b_{o} = 9,035 \pm 0,001 \text{ Å}$ $c_{o} = 19,9269 \pm 0,005 \text{ Å}$ $\beta = 95^{\circ} 00' \pm 18'$ $c_{o} \times \text{sen } \beta = 19,8511 \pm 0,005 \text{ Å}$

Volumen de la celdilla = 952,7321 ± 1,5 \cdot 10⁻⁸ Å³

Pm = 804, 323 (para 24 oxígenos)

Z = 2

densidad calculada = 2,8047 g/cm³ densidad medida = 2,8 g/cm³ (I(quidos densos)

La red recíproca asociada se ha representado parcialmente en las figuras 3, 4, 5 y 6 y los datos de espaciados se indican en la tabla II. La Fig. 7 muestra el diagrama de agregado orientado.



Fig. 3. – Reconstrucción parcial de la red recíproca asociada a la mica crómica en el nivel h0l, obtenida a partir de un diagrama Weissenberg. La ausencia de reflexiones con l=impar, demuestran la existencia de un plano de deslizamiento tipo "c" paralelo a (010). La presencia sistemática de las reflexiones con h+k=2n en este nivel y en los siguientes, indican que la red es de tipo "C".



Fig. 5.— Reconstrucción parcial de la red recíproca asociada a la mica crómica en el nivel h21. (El nivel h21 es idéntico al aquí representado, Este nivel se encuentra situado a 0.3410 Å⁻¹ sobre el correspondiente a las reflexiones h01 (a 4.517 Å en la red real).



Fig. 4.— Reconstrucción parcial de la red recíproca asociada a la mica crómica en el nivel h11. El nivel h11es idéntico al aquí representado. Los ángulos α^{*} y γ^{*} miden 90° Este nivel se encuentra situado a 0.1705 Å⁻¹ sobre el correspondiente a las reflexiones h01 (a 9.035 Å del plano (010) en la red real).



Fig. 6.— Reconstrucción parcial de la red recíproca asociada a la mica crómica en el nivel h3I, El nivel h3I es idéntico al aquí representado. Este nivel se encuentra situado a 0.5114 Å^{-1} sobre el correspondiente a las relexiones h0I, (a 3.012 Å en la red real).



Fig. 7.- Diagrama de agregado orientado. Para el cálculo de espaciados se ha utilizado cuarzo como estándard interno.

Reflexión	Š	φ	v	d (Å)	Reflexión	5	φ	ν	d (Å)
002/002	.155	0	.155	9,938	130/130	1.1			
004/004	.310	0	.310	4,969	130/130	.182	.511	.542	2.840
006/006	.464	0	.464	3,320	131/131	0.000		1.00.00	
008/008	.621	0	.621	2,481	131/131	294	511	590	2.613
0010/0010	.778	0	.778	1,980	132/132				
0012/0012	.933	0	.933	1.6511	132/132	.302	.511	.594	2.592
0014/0014	1.089	0	1.089	1.4146	133/133			1999	
0016/0016	1.244	0	1.244	1.2383	133/133	.324	.511	.605	2,546
0018/0018	1,400	0	1,400	1,1004	134/134		1.4 - 5 - 1	1 COLOR	
0020/0020	1,556	0	1,556	.9900	134/134	.421	.511	.662	2.327
0022/0022	1.711	0	1.711	.90035	135/135			0.02	
0024/0024	1.867	0	1.867	82512	135/135	484	.511	704	2.189
200/200	.579	0	.579	2.661	136/136			17.0	
202/202	.616	0	.616	2.501	136/136	.551	.511	.751	2.050
204/204	690	õ	690	2 233	100/100	1,001			2.000
206/206	792	õ	792	1.945	040/040	0	682	682	2 259
202/202	592	ő	592	2 602	041/041			.002	2.200
204/204	647	0	647	2 381	041/041	065	682	685	2 249
206/206	739	0	739	2.084	042/042	.000	.002	.005	2.240
200/200	.755	U	.133	2.004	042/042	155	687	600	2 203
110/110	192	170	240	6 195	042/042	.100	.002	.035	2.205
111/111	.102	.170	.243	0.165	043/043	222	602	720	2 120
111/111	200	170	252	1 270	043/043	0232	,002	.120	2.150
112/112	.500	.170	.392	4,376	044/044	310	697	740	2.056
112/112	224	170	265	4 315	044/044	.510	.002	1749	2.050
112/112	.324	•1 <i>1</i> 0	,505	4.215	045/045	207	600	704	1 065
113/113	202	170	400	2 500	045/045	.387	.082	184	1.905
113/113	.393	.170	.428	3.599	046/046	101	600	0.05	1 000
114/114	401	170	40.1	2 1 20	046/046	.404	.082	.825	1.868
114/114	.401	-170	.491	3.138	1101110			240	C 100
115/115	620	170	FOF	2 725	110/110	.182	.17	.249	6.182
110/115	.539	170	.505	2,125	111/111	004	4.7	240	4 500
116/116	001	170	004	0.407	111/111	.294	.17	.340	4.533
116/116	.601	.170	.024	2,467	112/112	202		047	4 440
200/200		244	070	0.000	112/112	.302	.17	.347	4.446
220/220	.5//	.341	.672	2.293	113/113	224		200	4.740
221/221			0.75	0.004	113/113	.324	.17	.366	4,210
221/221	.582	.341	.675	2.284	114/114	4.74		454	0.000
222/222	500		000		114/114	.421	-17	.454	3,396
222/222	.592	.341	,683	2.255	115/115	404	4.7	540	2.005
223/223			-	0.005	115/115	.484	.17	.513	3.005
223/223	.61/	.341	.705	2.185	116/116				0.000
224/224					116/116	.551	.17	.577	2.669
224/224	.647	.341	.731	2.106	000/000				
225/225					020/020	0	.341	.341	4.517
225/225	.341	.759	.759	2.030	021/021				
226/226	554	553	12.5.5	242.05	021/021	.065	.341	.347	4,438
226/226	,739	.341	.814	1.893	022/022		Cash-		
					022/022	.155	.341	.347	4.113
130/130	.182	.511	.542	2.840	023/023				
131/131					023/023	.232	,341	,412	3.735
131/131	.308	.511	.597	2.582	024/024				
132/132					024/024	.310	.341	,461	3.343
132/132	.324	.511	.605	2.546	025/025				
133/133					025/025	.387	.341	.516	2.987
133/133	,393	.511	.645	2.390	026/026				
134/134					026/026	.464	.341	.578	2.675
134/134	.461	.511	.688	2.238	027/027				
135/135					027/027	.541	.341	.639	2.409
135/135	.539	,511	.743	2.074	028/028				
136/136					028/028	,621	.341	.709	2.174
1001100	601	511	789	1 953	029/029				

Tabla II.- Datos para la construcción de la red recíproca

Reflexión	Ś	φ	p	d (Å)	Reflexión	ŝ	φ	ν	d (Å)
029/029	.698	.341	.777	1.983	243/243			100	
0210/0210					243/243	,655	.682	.946	1.628
0210/0210	.778	.341	.849	1.8135	244/244				
0211/0211					244/244	.690	.682	.970	1.588
0211/0211	.855	.341	.920	1.6740	245/245				
0212/0212				C. D. 5.14	245/245	.739	.682	1.006	1.532
0212/0212	.933	.341	.993	1.5508	246/246				
					246/246	.792	.682	1.045	1.477
220/220									
220/220	.579	.341	.672	2.293	241/241				
221/221		13.00			241/241	.582	.682	.897	1.718
221/221	.598	.341	.688	2,238	242/242				
222/222					242/242	.592	.682	.903	1.706
222/222	.616	.341	.704	2.188	243/243				
223/223					243/243	.617	.682	.920	1.675
223/223	.655	.341	.738	2.087	244/244				
224/224			1.00.00		244/244	.647	.682	.940	1.639
224/224	.690	.341	.770	2.002	245/245				
225/225					245/245	.678	.682	.962	1.602
225/225	.739	,341	.814	1.892	246/246				
226/226					246/246	.739	.682	1.006	1.532
226/226	.792	.341	.862	1.787					
a vala Ta					060/060	0	1.364	1.023	1.506
240/240					080/080	0	1.364	1.364	1.129
241/241				1.000				and C.	10100
241/241	.598	.682	.907	1.698	1007000			1.100	
242/242	1414		10.00		400/400	1.158	0	1.158	1.330
242/242	.616	.682	.919	1.676	600/600	1.737	0	1.737	0.887

Tabla II.- Datos para la construcción de la red recíproca (Continuación)

La síntesis unidimensional de Fourier sobre el eje c, ha permitido obtener una primera aproximación de las posiciones de los planos formados por los distintos átomos de la red según [001].

Los signos de los coeficientes se han deducido a partir de los correspondientes a una estructura de tipo moscovita s. str. (MARTIN RAMOS y RODRIGUEZ GALLEGO, 1977):

lones	z	Distancia en Å
Al, Cr, Mg	0,000	0,000
0, OH, F	0,035	0,695
Si, Al	0,151	2,998
0	0,172	3,414
K, Ca	0,250	4,963

Las medidas obtenidas sugieren una fuerte desviación con respecto a las distancias normales existentes en otras micas, en especial con las observadas en las capas octaédricas, que nos indican un aplastamiento en la dirección del eje c cristalográfico de los poliedros de coordinación de orden 6. Al mismo tiempo debe haber una fuerte elongación a lo largo del eje b_o dado que el valor medido (9,035Å) es muy alto para un mineral dioctaédrico como el que nos ocupa. Las distancias observadas entre los cationes interlaminares y los oxígenos basales de la capa tetraédrica, también son inferiores a las normales. En conjunto se puede asegurar que presenta una estructura muy distorsionada.

4.- GENESIS

La distribución del cromo en las rocas magmáticas se correlaciona claramente con la secuencia de cristalización (GOLDSCHMIDT, 1954), de tal manera que entra a formar parte como trivalente en las cristalizaciones más tempranas, en forma de cromitas, otras espinelas y redes silicatadas. Así, las rocas olivínicas y piroxénicas contienen cantidades de cromo que oscilan entre 1.000 y 4.000 p.p.m. En las rocas de tipo gabro, las cantidades presentes son ya muy inferiores (100 a 400 p.p.m.) y en las de tipo neutro o ácido son insignificantes. Por tanto, parece lógico atribuir la presencia del cromo a las peridotitas circundantes.

No obstante, el proceso de solubilización del cromo para que entre a formar parte de las fases hidratadas presenta problemas importantes según su estado de valencia. Sin embargo, la alteración general a que han estado sometidas las peridotitas (serpentinización), nos habla de una hidrólisis importante que en menor escala ha podido movilizar pequeñas cantidades de este elemento a partir de los minerales silicatados (piroxenos, anfíboles, etc.). Pasaría así a formar parte de otras fases posteriores que rellenarían las diaclasas existentes en los mármoles incluidos dentro de la peridotita.

La presencia del cromo trivalente en la estructura de una mica tiene además una justificación cristaloquímica, pues su radio iónico (0,69Å) es comparable a los que presentan los cationes de coordinación octaédrica de los filosilicatos (Al 0,50; Fe³⁺ 0,64; Fe²⁺ 0,76; Mg 0,65Å: PAULING 1960). Por otra parte, la estructura electrónica del cromo trivalente permite la coordinación 6 (TANABE and SUGANO 1954) en cristales complejos, y la distancia Cr-O (1,97 a 2 Å: DOUGLAS 1957 y NEWNHAM et al. 1962) es compatible con las observadas en los octaedros de coordinación de las micas donde entra a formar parte, aunque no se descarta por ello su entrada en las capas tetraédricas en forma di o trivalente (BURNS, 1975).

Este mismo proceso de isomorfismo se ha observado en cloritas (kammerita), augitas, anfíboles, epidotas y granates (uvarovitas).

5.- BIBLIOGRAFIA

BROUWER, H.A. (1926).- Zur Geologie der Sierra Nevada. Geol. Rundsch. 17, 118-137.

- BURNS, R.G. (1975).- Crystal field effects in chromium and his partitioning in the mantle. Geo. Cos. Acta. 39, 857-864.
- CHANG-PAO-KWEI and LIN KUO-CHENG (1974).- Chrome phlogopite a new subspecies of flogopite. Geochimica 1, 71-74.
- CHATERJEE, N.D. (1968).— Chromian phengite in an ankerite marble from the Suse Valley, Western Italian Alps. N. jb. Mh. 3/4, 103-107.
- DOUGLAS, R.M. (1957).- The crystal structure of HCrO₂. Acta Crystalogr. 10, 423-427.
- EGELER, C.G. and SIMON, D.J. (1969).— Sur la tectonique de la zone Betique. Nort—Holland Publishing Co. Amsterdam—London.

GOLDSHMIDT, V.M. (1954). - Geochemistry. Oxford at the Clarendon Press. 545-554.

- GUPTA, M.P. (1967). An X-ray investigations of green mica in Khondalita from Auranga– Koel Valley, Palaman, Bihar, India. *Mineral. Mag.* 36, 591–603.
- HUERTAS, F. y LINARES, J. (1973).- Análisis químicos de rocas. C.S.I.C. Granada (Inédito).

- LANGMYHR, J.F. and PAUS, F.E. (1968). Determination of cations in minerals and rocks by atomic absorption. *Anal. Chim. Acta.* **43**, 397–508.
- LEO, G.W., ROSE, H.J. and WARR, J.J. (1935).- Chromian muscovite from the Serra de Jacobina, Bahia, Brazil. Amer. Mineral. 50, 392-402.
- MARTIN-RAMOS, J.D. (1976).- Las micas de la Cordillera Bética (zonas internas). Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- MARTIN-RAMOS, J.D. y RODRIGUEZ-GALLEGO, M. (1978). Variación de las intensidades de las reflexiones basales en el sistema moscovita-moscovita férrica-annita-flogopita en difractometría de rayos X. An. Quím. 74, 235-241.
- NEWNHAM, R.E., DeHAAN, Y.M. Refinement of the α -Al₂O₃, Ti₂O₃, V₂O₃ and Cr₂O₃ structures. *Z. Krist.* 117, 235–239.
- PAULING, L. (1960).- The nature of chemical Bond. Ithaca, Cornell University Press.
- PEREZ DEL VILLAR, L. (1972). Estudio geológico del área comprendida entre la Rambla del Raposo y del Agua. Tesis de Licenciatura. Universidad de Granada (Inédito).
- PUGA, E. (1971).- Investigaciones Petrológicas en Sierra Nevada Occidental. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- PUGA, E., DIAZ DE FEDERICO, A. y FONTBOTE, J.M. (1974).— Sobre la individualización y sistematización de las unidades profundas de la Zona Bética. Estudios Geol. (Tomo homenaje al Prof. Martín Vivaldi). 30, 543-548.
- TANABE, Y and SUGANO, S. (1954). On the absorption spectra of complex ions. J. Phys. Soc. Japan. 9, 753-760.

AGRADECIMIENTO

Expresamos nuestro profundo agradecimiento al Dr. F. Huertas y al Sr. R. Delgado del C.S.I.C. de Granada por la realización y elaboración de una gran parte de los datos de análisis guímico.

SOBRE UNA MOSCOVITA CON BARIO DE SIERRA NEVADA (CORDILLERA BETICA)

Por

J.D. Martín Ramos y M. Rodríguez Gallego

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

RESUMEN

Se describe una mica rica en Ba procedente de un afloramiento de anfibolitas del Complejo de Sierra Nevada. Se incluyen datos ópticos, de análisis químico, celdilla unidad, maclas y estructurales. Se discute la influencia del Ba sobre las intensidades de las reflexiones basales en difracción de rayos X.

SUMMARY

Barium mica occurs in an amphibolitic rocks in the "Sierra Nevada" complex (Spain). Optical data, chemical analysis, unit cell, twinning and structural data are given. The barium contribution to basal intensities in X-ray diffraction is disscused.

1.- INTRODUCCION

Las oechateritas son moscovitas poco frecuentes con estructura de tipo 1M (HEINRICH and LEVINSON, 1955; MC CAULEY and NEUNHAM, 1973) que presentan la particularidad de tener bario entre los cationes interlaminares. Existen otras micas ricas en bario de tipo biotita y flogopita como la annandita (PATTIARATCHI, AARI and SAHAMA, 1967), dentro del grupo de las trioctaédricas. La chermykita (ANKINOVICH, 1972) es una mica 2M₁ rica en bario y vanadio (este último en coordinación octaédrica) extremadamente rara. Existe en definitiva una gama completa de micas que contienen bario en mayores o menores proporciones, aunque no es frecuente su aparición.

El efecto que produce el bario, cuando se introduce en la estructura de la mica, consiste principalmente en la reducción del espaciado interlaminar, a causa de su radio iónico (1,34 Å) que le proporciona una elevada densidad de carga frente al potasio (radio iónico 1,33 Å), al que sustituye con facilidad (KRAUSZ, 1974). Por otra parte, debido a su elevado número de electrones (número atómico 56) influye drásticamente sobre las intensidades de las reflexiones basales en difracción de rayos X (YOSHII, TOGASHI and MAEDA, 1973). Según estos autores, un incremento en bario supone un aumento en la intensidad de las reflexiones primera y tercera, y una disminución de la intensidad de la segunda, para el caso de las flogopitas con bario. En este estudio obtenemos resultados diferentes, como se verá después.

La mica que estudiamos aquí pertenece a un afloramiento de anfibolitas granatíferas de la unidad de la Caldera (PUGA, 1974), cuya situación geológica y geográfica se muestra en la figura 1. Presenta la particularidad de contener una pequeña cantidad de bario entre sus capas interlaminares, lo que supone una excepción a considerar dentro del estudio general que sobre las micas de Sierra Nevada llevamos a cabo.



Fig. 1, – Situación geográfica y geológica de la muestra estudiada (Ba). 1 = Unidad de Sierra Nevada (Manto del Veleta) 2 = Manto del Mulhacén (Unidad de la Caldera) 3 = Manto del Mulhacén (Unidad de las Sabinas) 4 = Mantos alpujárrides indiferenciados.

2.- DESCRIPCION

2.1.- Morfología y paragénesis

Los cristales de mica están muy bien formados y pueden alcanzar hasta 5 mm de diámetro a lo largo de los planos basales. Presenta formas {001 }muy bien desarrolladas, {010 } y {110 }. Se ha determinado la macla de eje [310] con plano de composición (001), que está presente incluso en los cristales más pequeitos. Se ha detectado igualmente crecimiento en hélice según la dirección [001], puesto de manifiesto por fotografía Laue de transmisión. Tanto el maclado [310] como el crecimiento en hélice influyen enormemente sobre la magnitud del ángulo 2V de los ejes ópticos, ya que los índices de refracción $N_y y N_z$ de cristalitos sucesivos, se distribuyen al azar. Esto se ha tenido en cuenta al efectuar las medidas en el microscopio petrográfico, de tal forma que el cálculo del ángulo 2V y de los índices de refracción se ha convertido en una operación extraordinariamente delicada.

Las láminas de mica están orientadas al azar dentro de la anfibolita, aunque hay una cierta orientación preferencial debida a la presencia de planos de esquistosidad anteriores a su formación, que ocurrió en la fase postcinemática alpina S_{+2} en la que se llega a alcanzar la isograda de la estaurolita (MARTIN RAMOS, 1976). La paragénesis observada al microscopio petrográfico es: granate, hornblenda verde azulada, biotita, moscovita, rutilo, titanita y magnetita. Es frecuente observar láminas de biotita y moscovita alternantes. En otras ocasiones la biotita sustituye a la moscovita con formas arborescentes y ramificadas según direcciones [UV0]. Se observan además geles de óxido férrico producidos por exolución de la moscovita y situados entre láminas sucesivas de esta (figura 2). Este fenómeno puede deberse a la oxidación del hierro de las capas octaédricas (primitívamente en estado ferroso) con el consiguiente exceso de cargas positivas, que se soluciona con la expulsión de un ión férrico por cada tres ferrosos oxidados.



Fig. 2.— Fotografía microscópica (x 100) en luz transmitida y nícoles cruzados. El cristal de moscovita situado hacia el centro de la fotografía presenta exoluciones de óxidos de hierro que se sitúan sobre los planos basales y los tiñen de rojo. Otros minerales: granate (negro) anfíbol(hornblenda).

2.2.- Propiedades ópticas

Los datos que se presentan corresponden a los obtenidos sobre cristales aislados y en lámina delgada. En el caso de láminas aisladas, se han elegido los cristales de espesor mínimo y ángulo 2V máximo, a fin de evitar en lo posible el maclado y el crecimiento en hélice:

> $N_x = 1,565$ $N_y = 1,595$ (mínimo valor medido) $N_z = 1,602$ (máximo valor medido) Birrefringencia = 0,03

 $\begin{array}{l} 2V_x=37,4^{O} \mbox{ (luz blanca)} \\ 2V_x=38,2^{O} \mbox{ (luz roja)} \\ 2V_x=36,8^{O} \mbox{ (luz azul)} \\ 2V_x \mbox{ aparente}=30 \mbox{ a } 37,4^{O} \mbox{ (luz blanca)}. \\ Dispersión \mbox{ fuerte: } R>V \end{array}$

Orientación: El plano de los ejes ópticos es perpendicular a (010) y el eje "z" de la indicatriz óptica coincide con el "b" cristalográfico. Es una mica de primer orden (figura 3).



Fig. 3.— Orientación de la indicatriz óptica respecto de las direcciones cristalográficas.

2.3.- Análisis químico

Se ha efectuado con la ayuda de un espectrofotómetro de absorción atómica UNICAM SP 1900, sobre disgregaciones efectuadas en un vaso "Autoclave-2" de PERKIN-ELMER.

A causa de los procesos de oxidación observados con el microscopio petrográfico y la imposibilidad de excluir los geles de óxido férrico de la muestra de mica aislada, consideramos que la totalidad del hierro se encuentra en estado ferroso, por lo que la composición química deducida se refiere a la mica primitiva, es decir a la anterior al proceso de oxidación. De todas formas, el óxido férrico en forma de gel ocupa un volumen respecto de la moscovita bárica de un 0,012 por ciento, según análisis modal, cantidad mínima que no influye sustancialmente sobre las determinaciones. Los resultados obtenidos se indican en la tabla l.

La fórmula referida a 24 oxígenos es:

(K1,33Na,34Ba,10Ca,07) (Si6,22Al, 79) O20 (Mg,34Al3,17Fe,39Ti 09) (OH)4,26

	0/0	Catión/fórmula		Cargas/capa
K20	7,72	1,33		
Nago	1,29	0,34		2,01
Rb20	0,00	0,00		
Cs ₂ O	0,00	0,00		
CaO	0,48	0,07		
BaO	1,90	0,10	Interlaminares	
MgO	1,70	0,34		
FeO	3,48	0,39		
MnO	0,03	< 0,01		
LigO	0,01	< 0,01		
Cr203	0,02	< 0,01		11,33
TiO ₂	0,85	0,09		
V203	0,00	0,00		
SrO	< 0,01	< 0,01		
		3,17	Octaédricos	
AI203	31,60	1,79		
				30,25
sio ₂	. 46,21	6,22	Tetraédricos	
H ₂ 0*	4,74	4,26		4,26
Total	99,76			47,85

TABLA 1 Análisis Químico (En base de 24 oxígenos)

2.4.- Difracción de rayos X

La celdilla unidad es monclínica y su símbolo de difracción 2/m C-c, ya que cumple que h + k = 2n en las reflexiones hkl (red tipo C) y l = 2 n en las h0l (plano c paralelo a 010). La macla [310] está presente en la mayoría de los cristales, lo que ha contribuido a dificultar enormemente los cálculos y a multiplicar el número de registros realizados. Las figuras 4 y 5 corresponde a fotografías de Weissenberg de los niveles 0kl 1kl de un cristal con eje de giro y traslación paralelos al "a" cristalográfico.

Las dimensiones del retículo se han calculado asimismo por métodos de cristal único (Weissenberg y oscilante) aunque también se ha utilizado la difractometría de polvo:

 $\begin{array}{l} a = 5,197 \pm 0,05 \ \mbox{\AA} \\ b = 9,002 \pm 0,02 \ \mbox{\AA} \\ c = 19,811 \pm 0,01 \ \mbox{\AA} \\ \beta = 94,4^{\circ} \pm 0,3^{\circ} \\ \mbox{Volumen celdilla} = 926,8258 \pm 10^{-5} \ \mbox{\AA}^3 \\ \mbox{Peso molecular} = 811,668 \ \mbox{g/mol} \\ \mbox{Z} = 2 \\ \mbox{Densidad} = 2,909 \ \mbox{g/cc.} \ \mbox{(datos de difracción de rayos X)} \\ \mbox{Grupo espacial C2/c} \\ \mbox{Politipo 2 M}_1 \end{array}$





Fig. 4.— Nivel 0k1 de la moscovita. Se observa muy bien el eje c* con la secuencia de reflexiones 001. a 90⁰ de c* está el eje b* que presenta reflexiones 020, 040, 060, 080, etc. No aparecen las reflexiones 011, 031, 051, etc. Las reflexiones 001 están desdobladas (aparecen manchas equivalentes a los lados) debido a que el cristalito utilizado se encuentra ligeramente doblado alrededor del eje b*. Las reflexiones 0k1 y 0k1 son simétricas. Cámara de 57,3 mm de diámetro, Radiación CuK α, Traslación/rotación = 2 mm/grado.

Fig. 5.- Nivel 1kl de la moscovita. Las reflexiones 10l presentan extinción, así como las 12l, 14l, 16l, 18l, etc.

La síntesis unidimensional de Fourier sobre el eje "c", ha permitido obtener una primera aproximación de las coordenadas "z" de los planos formados por los distintos átomos de la red:

z	Distancia en Å
0,000	0,000
0,057	1,133
0,140	2,782
0,168	3,380
0,250	4,967
	z 0,000 0,057 0,140 0,168 0,250

Puede observarse que las distancias entre los diferentes planos corresponden a las de una moscovita típica, excepto las existentes entre los oxígenos basales de los tetraedros y los cationes interlaminares, que están reducidas. En menor proporción se encuentran disminuidos los espesores de las capas octaédricas. Esta variación puede explicarse por la presencia de bario interlaminar, que crea un 5 por ciento de huecos en las posiciones ocupadas por el potasio, debido a su mayor valencia. Esto, unido a su elevada densidad de carga, determina un acercamiento entre láminas sucesivas y un giro de los tetraedros, con la consiguiente distorsión y aplastamiento de los octaedros de la capa gibsítica.



Fig. 6.- Diagrama de agregado orientado de la moscovita con bario.

La figura 6 muestra un diagrama de agregado orientado de esta mica. La reflexión 008 coincide probablemente con otra de tipo hkl, cuya intensidad relativa es muy alta, debido a que la muestra no está absolutamente orientada (ocurre en otras oechateritas). En la figura 7 puede observarse el diagrama teórico de agregado orientado (Radiación CuK α_1 , infinitos planos reflectantes) deducido a partir de los datos de análisis químico y coordenadas atómicas calculadas. La concordancia entre ambos diagramas es absoluta, salvo para la reflexión 008, lo que puede explicarse con la consideración de una posible reflexión hkl coincidente, como ya indicamos más arriba. Del estudio teórico de las variaciones de intensidades de las reflexiones basales respecto del contenido en bario, se observa que la más afectada es la 00 10, que crece enormemente al aumentar el contenido en este elemento. La reflexión 008 apenas sufre un ligero incremento, mientras que las 002 y 004 disminuyen su intensidad (figura 7).



Fig. 7.— Diagrama teórico de la moscovita con bario. La coincidencia con el experimental es excelente. Los trazos indicados con K señalan la intensidad teórica de las reflexiones basales si todo el bario se sustituyera por potasio (2 K por cada Ba).

3.- BIBLIOGRAFIA

ANKINOVICH, S.G. (1972). – Chermykhite, a new barium-vanadinne mica from Northwestern Kanetan. Zapiski Uses Mineral Obsch. 101, 451–458.

- Mc CAULEY, J.W. and NEWNHAM, E.E. (1973).— Structure refinament of a barium mica. Zeis. Krist. 137, 360–367.
- HEINRICH, E.W. and LEVINSON, A.A. (1955).- Studies in the mica group; X-ray data on roscoelite and barium-muscovite. *Amer. Mineral*, **40**, 1132-1141.

KRAUSZ, K. (1974).- Potassium-barium exchange in phlogopite. Can. Mineral, 12, 394-398.

MARTIN-RAMOS, J.D. (1976).- Las micas de la Cordillera Bética (zonas internas). Tesis doctoral. Universidad de Granada.

- PATTIARATCHI, D.B., SAARI, E. and SAHAMA, TH. G. (1967).— Anandite, a new barium iron silicate from Wilangedera, North western Province, Ceylon. *Mineral. Mag.* 36, 1–9.
- PUGA, E., DIAZ de FEDERICO, A. y FONTBOTE, J.M. (1974).— Sobre la individualización y sistematización de las unidades profundas de la Zona Bética. *Estudios Geol.* XXX, 543–548.
- YOSHII, M., TOGASHI, Y. and MAEDA, K. (1973).- On the intensity changes of basal reflection to barium content in manganese phlogopites and Kinoshitalite. *Bull. Geol. Surv. Japan.* 24, 543-550.

SESION 38 : OTROS TEMAS

ALTERACIONES TERMALES DE ROCAS METAMORFICAS EN EL SECTOR DE LANJARON (GRANADA)

Por

F. López Aguayo, R. Arana*, N. Velilla y M. Rodríguez Gallego

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias. Universidad de Granada, y Sección de Mineralogía del Instituto Nacional de Geología (C.S.I.C.) en Granada.

RESUMEN

Las rocas metamórficas —principalmente micasquistos granatíferos— próximas a los cursos de aguas termales de Lanjarón, están parcialmente alteradas. Paralelamente a estos procesos, aparecen depósitos de sulfatos, por acción directa de estas aguas, representados por ferrinatrita, mendozita, kornelita, metasideronatrita, hidrobasaluminita, basaluminita, goldichita, yeso y natrojarosita. Se discute la secuencia mineral y las posibles condiciones genéticas.

ABSTRACT

Matamorphic rocks —mainly granatiferous micaschists— related to the spring waters of Lanjarón (Granada) are partially alterated. Both albitization and kaolinitization processes are well developed. Simultaneously, sulphate deposits built up by the direct action of these waters occur, with the following mineralogy: ferrinatrite, mendozite, kornelite, metasideronatrite, hydrobasaluminite, goldichite, gypsum and natrojarosite are formed. The mineral sequence and possible genetic conditions are discussed.

1.- INTRODUCCION

En las proximidades de Lanjarón y junto al Barranco del Salado se encuentran frecuentes manifestaciones de eflorescencias, costras abigarradas y travertino en la zona de influencia de algunos manantiales termales de aguas minero-medicinales. Estos depósitos, de espesor generalmente centimétrico, recubren materiales metamórficos parcialmente alterados junto al contacto de dos importantes complejos tectónicos: nevadofilábride y alpujárride.

Los primeros análisis de varias muestras de este sector revelaron una mineralogía compleja, sobre todo entre los depósitos recientes, y evidenciaban una influencia directa de las aguas, tanto en la alteración de los materiales metamórficos —esencialmente micasquistos con granate— como en la naturaleza de las costras y eflorescencias, constituidas básicamente por sulfatos complejos de hierro y aluminio.

La extensión superficial de estas manifestaciones es reducida, como se observa en el esquema de situación de la figura 1. Se ha procedido a un muestreo detallado para identificar las diversas especies representadas y reconstruir los procesos teóricos de formación. En esta nota se recogen ambos aspectos.

La existencia de estas eflorescencias se conoce desde hace tiempo, así como su vinculación con aguas termales ferruginosas (AREVALO y BACA, 1876), pero hasta el momen-

^(*) Dirección actual: Departamento de Geología. Facultad de Ciencias, Universidad de Murcia.

to no se ha hecho un estudio de esos materiales. Algunos de los minerales del grupo de los sulfatos de hierro y aluminio se describen por primera vez en España.



Fig. 1.- Situación geográfica y geológica.

Explicación de los signos. Unidad de Soportújar: A₁, micasquistos; A₂, anfibolitas; A₃, ortogneises. Unidad de Lanjarón: B, micasquistos; C, mármoles conglomeráticos. Manto de Alcázar: D₁, filitas y cuarcitas; D₂, calizas y dolomías. Travertino y derrubios, E.

(Cartografía geológica y terminología de unidades adaptada de DIAZ DE FEDERICO y PUGA, 1976 y de ALDAYA, 1969).

El recuadro comprende la zona de alteraciones.

2.- MATERIALES ESTUDIADOS

2.1.- Rocas

Al norte de Lanjarón afloran principalmente rocas metamòrficas del complejo de Sierra Nevada y de los mantos alpujárrides. La geología es compleja en detalle debido a la superposición de estructuras de corrimiento y aún no se conoce totalmente.

El complejo de Sierra Nevada comprende en este sector las unidades de Soportújar y Cáñar (DIAZ DE FEDERIO y PUGA, 1976). La unidad tectónicamente más baja es la de Soportújar, constituida por micasquistos feldespáticos con anfíbol, granate y epidota, junto con algunas intercalaciones de ortogneises, anfibolitas y mármoles. A esta unidad se superpone la de Lanjarón, compuesta por micasquistos de tonos claros con granate y algunas intercalaciones de mármoles cipolínicos hacia la parte superior de la serie. Sobre la unidad de Lanjarón aparecen dos pequeños afloramientos de mármoles conglomeráticos. Al sur y al oeste de los materiales descritos afloran los mantos alpujárrides (con calizas, dolomías, filitas y cuarcitas) y una formación de travertino, sobre la que se asienta la ciudad de Lanajarón (1).

Las rocas parcialmente alteradas por influencia de las aguas termales pertenecen a la unidad de Lanjaron. Son micasquistos formados por cuarzo, mica incolora, granate, clorita, biotita, grafito, pirita, magnetita, turmalina, rutilo, zircón, apatito y albita; le acompañan pequeñas cantidades de goethita, formada por oxidación de otros minerales de hierro.

Cuarzo y mica incolora forman del 70 al 75 por ciento de la roca, ambos en proporciones similares. El cuarzo está orientado y localmente presenta una textura en mortero; el tamaño de grano varía entre 50 y 500 micras. La mica incolora alcanza un tamaño máximo de 700 micras y se dispone en haces orientados que definen, junto al cuarzo, la esquistosidad más patente de la roca. Asociados con estos haces se encuentran grafito y menas metálicas.

El granate corresponde a la serie almandino-espsartita y es muy abundante; ocasionalmente alcanza un tamaño de 2 mm y aparece en porfidoblastos con numerosas inclusiones orientadas de cuarzo, rutilo, mica incolora, grafito y zircón, que a veces pueden ocupar hasta el 80 por ciento del cristal, dando lugar a texturas esqueléticas.

En general se encuentra fracturado y alterado en mayor o menor grado, con una ureola de clorita, sericita y menas metálicas. A veces la transformación es muy avanzada y sólo persisten pequeños restos de granate en un entramado de clorita y sericita.

La clorita se encuentra en las zonas de menor presión relativa –sombras de presión– al abrigo de porfidoblastos o bien como agregados fibroso-radiados, distribuidos desigualmente en la roca. Parte de la clorita procede de la transformación del granate.

La biotita es un mineral de origen tardío y poco abundante; se origina a partir de filosilicatos preexistentes.

Los restantes minerales del micasquisto, turmalina, rutilo, zírcón, apatito, albita y óxidos de hierro, son minoritarios y se encuentran dispersos en la roca. En algunas muestras aparecen nódulos centimétricos de pirita granuda, parcialmente alterada. En los ejemplares más compactos, se observa por luz reflejada su asociación con arsenopirita y la transformación de ambos en óxidos de hierro, tanto en los bordes de grano como a partir de las fisuras y huecos de la trama.

La textura del micasquisto es complicada en conjunto, ya que presenta un desarrollo de varias esquistosidades de flujo y de crenulación superpuestas, debido a la existencia de varias fases de deformación y recristalización, producidas durante el metamorfismo regional que sufrieron estos materiales.

2.2.- Minerales de alteración y eflorescencias

La alteración más intensa de los micasquistos se observa en el talud del camino forestal que pasa junto al Barranco "El Salado". El espesor visible de rocas alteradas oscila según la topografía, entre 50 cm. y 3 m. Se aprecia un cambio en la tonalidad y estado de agregación de las rocas, con aparición de eflorescencias de colores amarillo, naranja y rojizo muy llamativos.

El origen de este travertino está en relación con las aguas minero-medicinales y ha sido objeto de un estudio aparte por los mismos autores.

En las figuras 2 y 3 se muestran dos aspectos de estas zonas de alteración; en tonos más claros se aprecian las eflorescencias depositadas sobre las rocas alteradas.



Fig. 2.- Aspecto de un afloramiento de micasquistos alterados.



Fig. 3.– Alteraciones sobre materiales esquistosos. En tonos más claros se aprecian las eflorescencias de sulfatos.

En la tabla I se recogen los resultados del análisis mineralógico por difracción de rayos X de las diferentes muestras estudiadas. A partir de esos datos, se pone de manifiesto que los principales minerales de alteración son albita y caolinita y, en menor proporción, natrojarosita, yeso y óxidos de hierro. Con carácter local aparece también montmorillonita.

MUESTRA	Ab.	Q.	к.	Mosc.	Parag.	Clor.	Yeso	Mont.	Natrojar.	Goet.	Granat.	Turmal.
L - 1	MA	MA	A	MA	1	1	E	-	1.81	1	-	-
L - 2	E	MA	A	MA	A	A	-	-	-	-	A	-
L – 4	MA	A	A	E	-	E	E	-		-	-	-
L - 5b	MA	MA	E	A	E	-		-		-	-	-
L - 5v	A	MA	A	MA	A	_	1	-	-	-	-	-
L - 6	MA	E	MA	E		A	Τ.	E	1	-	-	-
L - 7	MA	MA	E	E	-	-	E	-	140	-	-	-
L - 3a	MA	Е	A	A	-	-	-	-		-	-	
L = 4a	MA	E	A	-	-	-	E	-	E	A	-	-
L - 8a	MA	A	A	E	-	E	-	-	-	-	-	-
L - A	A	1	MA	A	-	-	1	<u> </u>	-	A	-	-
L – B	MA	Е	A	E	-	-	E	-	E	1	-	-
L-C	MA	A	E	L	-	-		-	-	14	-	-
L - D	E	MA	E	MA	E	1	1.1		-	-	E	-
L-E	E	MA	E	MA	E	1	-	-	-	-	E	-
L-F	E	MA	T.	MA	E	1	-	-	-	-	E	-
L - G	A	MA	E	MA	A	E	-	-	-	-	E	-

TABLA I Composición mineralógica de la muestra total

Ab, Albita; Q, Cuarzo; K, Caolinita; Mosc, Moscovita; Parag, Paragonita; Clor, Clorita; Mont, Montmorillonita; Natrojar, Natrojarosita; Goet, Goethita; Granat, Granate; Turmal, Turmalina; MA, muy abundante; A, abundante; E, escaso; I, indicios; –, ausente.

TABLA II	
composición mineralógica de las fracciones menores de 20 μ y 2 μ	enores de 20µ y 2µ

MUESTRA	Ab	Q	к	Mos.	Clor.	Mont, Na.	Natrojar.	Yeso
L-1<20µ	MA	А	MA	A	-	-	- r	-
L-4<20µ	A	A	MA	E	-	-	E	1
L-5<20µ	MA	A	MA	MA	-	-	4	1
L-6<20µ	A	0	MA	E	A	E	1	-
L-7<20µ	MA	MA	A	E	4	~	Έ	E
L-5<2µ	E	Е	MA	E	-	-	-	-
L-6<2µ	-	1. Sec. 1	MA	E	E	MA	- L	-
$L - 7 < 2\mu$	÷	MA	MA	1		E	E	-

Ab, Albita; Q, cuarzo; K, Caolinitā; Mos, Moscovita; Clor., Cloritā; Mont. Na, Montmorillonita; Natrojar, Natrojarositā. MA, muy abundante; A, abundante; E, escaso; L, indicios; -, ausente.

En un análisis más exhaustivo de las fracciones menores de 20 micras y de 2 micras, respectivamente, realizado sobre las muestras que presentaban un mayor grado de alteración, se confirmaron todos los resultados indicados. En la tabla II se resumen estos datos.

En relación con las eflorescencias que tapizan la zona de alteración, se analizaron cuatro muestras, cuya composición mineralógica se recoge en la tabla III. Destaca en todos los casos una gran complejidad en cuanto al número y tipo de especies mineralógicas, si bien se trata siempre de sulfatos de hierro, aluminio, sodio y potasio con distinto grado de hidratación.

TABLA III Composición mineralógica de los depósitos superficiales

MUESTRA	Ferrin.	Mend.	Metas.	Korn.	Natroj.	Hidrob.	Basal.	Gold.	Yeso	Q.	Ab.	К.
L-C	i.	(e)	-	1	E	-	-	~	MA	-	E	1
L-3	MA	MA	E	E	E	E	E	A	-	E	-	-
L-9a	A	E	E	A	-	-	1	MA	A	E	MA	1
L-6a	-	-	-	A	A	E	E	-	-	-	MA	1

Ferrin, Ferrinatrita; Mend, Mendozita; Metas, Metasideronatrita; Korn, Kornelita; Natroj, Natrojarosita; Hidrob, Hidrobasaluminita; Basal, Basaluminita; Gold, Goldichita; Q, Cuarzo; Ab, Albita; K, Caolinita. MA, muy abundante; A, abundante; E, escaso; I, indicios; -, ausente.

Mineral	Composición	Simetría	Observaciones	
Ferrinatrita	$(SO_4)_3$ FeNa $_3 \cdot 3H_2O$	3	Se descompone rápidamente en agua fría.	
Mendozita	(SO ₄) ₂ AINa. 11H ₂ O	2/m	Soluble en agua (110—146 g/100 cm ³). Insoluble en agua fría. Soluble en agua. Insoluble en agua (jarosita de hi dronio Ps = 2,63. 10 ⁻⁷⁶) * Poco soluble en agua (0,208 g/ 100 cm ³).	
Metasideronatrita	(SO4)4Fe2Na4(OH)2. 3H2O	mmm		
Kornelita	(SO4)3Fe2. 7H20	2/m		
Natrojarosita	(SO ₄) ₂ Fe ₃ Na(OH) ₆	3 m		
Yeso	SO ₄ Ca. 2H ₂ O	2/m		
Hidrobasaluminita	(SO4)A14(OH)10. 36 H2O	?	Se transforma en basaluminita.	
Basaluminita	SO4AI4(OH) 10. 5H2O	Hexagonal ?		
Goldichita	(SO ₄) ₂ FeK. 4 H ₂ O	2/m	Soluble en agua.	
	* Datos de LA CUADRA y L	IMPO (1977)		

TABLA IV Caracterización de los sulfatos

En la tabla IV se recogen algunas características químicas y cristalográficas de estos minerales. Su identificación se ha realizado mediante difracción de rayos X, utilizando las reflexiones más características y no comunes entre las diferentes especies y comparando con las correspondientes fichas de la A.S.T.M. Lo frecuente es que aparezcan mezcladas varias especies, como queda especialmente reflejado en el diagrama de polvo de la figura 4.



Fig. 4.- Diagrama de polvo de una muestra de eflorescencias.

En el grupo de los sulfatos de aluminio y de aluminio y sodio, las reflexiones más características son: hidrobasaluminita, 12,6 Å; basaluminita, 9,4 Å; mendozita, 4,23, 3,98 y 3,65 Å. Para los sulfatos de hierro y de hierro, sodio y potasio, destacan: kornelita, 10,0 y 7,04 Å; ferrinatrita, 7,80, 3,64 y 2,83 Å; metasideronatrita, 7,80 y 3,66 Å y goldichita, 10,30 Å.

Tanto la alteración de las rocas como las eflorescencias que superficialmente tapizan esta zona, están en relación con el manantial de aguas minero-medicinales "El Salado", cuya composición química se recoge en la tabla V.

3.- DISCUSION Y CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede establecer que en los materiales estudiados se desarrollan dos procesos diferentes. De una parte, la alteración de las rocas del complejo de Sierra Nevada, en las que tiene lugar fundamentalmente una albitización y una caolinización y de otra, la formación superficial de sulfatos de hierro, aluminio, sodio y potasio, con diferente estado de hidratación y relacionados directamente con la composición química de las aguas del manantial "El Salado".

Considerando los diferentes sulfatos determinados (tabla IV), se puede explicar su formación por procesos de capilaridad en las zonas de surgencia del agua. En función de la distinta

TABLA V

Composición química de las aguas del Manantial "El Salado" (Lanjarón) *

Cationes		
Na	0,7316	g/I
К*	0,1161	g/I
NHA	0,0004	g/I
Mg	0,0766	g/I
Ca2	0,4516	g/1
Fe3	0,0261	g/I
AI3+	0,0005	g/I
Aniones		
CI-	2,3075	g/i
SO4	0,1489	g/I
CO3H	0,8525	g/l
CO3	No se aprecia	
NO3-	No se aprecia	
Otros elementos:		
SiO ₂ libre	0,0291	g/I
Mn ²⁺	0,0030	g/I
Residuo seco a 100°C	5,9022	g/I
Residuo seco a 600°C	4,7221	g/I
pH	5,8	
Conductividad eléctrica a 25ºC	9530μ Ω	

(*) Datos facilitados por Aguas de Lanjarón, S.A. (Granada). solubilidad de estas especies, probablemente puedan aparecer diferentes sulfatos de acuerdo con las variaciones estacionales de los valores de la evapotranspiración.

La concentración de los iones Na⁺, Fe⁺⁺ y SO₄²⁻ en el agua de este manantial es muy constante y se sitúa alrededor de 10^{-1,50} para sodio, de 10^{-3,33} para el hierro, de 10-2,53 para potasio y de 10-2,81 para el anión sulfato, lo que permite explicar la presencia de todos los sulfatos encontrados. VOLCHANOVA et al. (1974) indican que en las zonas de oxidación de yacimientos de sulfuros al SW de Bulgaria aparecen minerales del grupo de la copiapita y de la coquimbita -grupos similares a los que aquí se estudian- y están en relación con el clima seco de la zona y en función de la posición del nivel freático local. Aunque el encuadre geológico es distinto en los materiales que nosotros tratamos, ya que los sulfatos aparecen en relación con la composición química de las aguas, sí es aceptable la hipótesis climática, que condiciona, en su caso, un mayor o menor grado de evaporación del agua en los procesos de capilaridad antes mencionados.

No se puede establecer claramente el mecanismo de formación de estos sulfatos ya que faltan datos seguros sobre su solubilidad y condiciones de pH durante su formación. No obstante, podemos indicar que SCHARIZER (1906) y SKRABAL (1904) (1) los sintetizan en medios ricos en sulfúrico, y en consecuencia, con pH muy bajos.

Asimismo, tampoco se puede establecer claramente la secuencia de formación, pues si bien la ferrinatrita se puede sintetizar a partir de sideronatrita por acción de soluciones concentradas de ácido sulfúrico, también la ferrinatrita en aire húmedo se transforma con el tiempo en sideronatrita (SCHAIRER, 1906) (2). Por otra parte, se justifica perfectamente la coexistencia de ambas especies ya que la razón Na₂O/Fe₂O₃ es casi siempre superior a 2, por lo que, según este mismo autor, pueden cristalizar ambos compuestos.

Al examinar la abundancia relativa de los distintos minerales (Tabla III), parece más probable que la metasideronatrita y ferrinatrita se formen simultáneamente, así como que el contenido de este último mineral sea superior, en función de la razón Na/Fe de estas aguas.

En relación con la mendozita –NaAl $(SO_4)_2$. 11 H₂O– aunque su aparición se debe también a la composición química del agua, debe estar ligada parcialmente a la presencia de alumínio libre, generado en los procesos de alteración de los silicatos.

La kornelita, por su parte, se origina en los mismos procesos de formación que los otros sulfatos de hierro y sodio y posiblemente como resultado de la descomposición de la ferrinatrita.

⁽¹⁾ Recogidos en Mellor, J.W. (1947) y en Palache et al. (1951).

⁽²⁾ Citado en Mellor (1947),
Por último, y en relación con la presencia de hidrobasaluminita, basaluminita y goldichita, los procesos deben ser similares a los ya indicados para la kornelita, sin que se pueda establecer claramente el mecanismo de formación, aunque en esencia no debe diferir de los propuestos para los sulfatos de hierro y sodio.

En cuanto a la alteración de las rocas del complejo de Sierra Nevada, como se deduce de la tabla I, se trata de procesos desarrollados sobre micasquistos granatíferos. En estas rocas se pueden observar inicialmente procesos de retrometamorfismo, reflejados en la transformación de granates a cuarzo, micas y cloritas, por lo que la presencia real de tales granates es poco importante.

Los procesos desarrollados corresponden a una albitización y a una caolinización, a favor de minerales tales como paragonita, moscovita y clorita; también se puede incluir el granate, aunque en este caso, en menor proporción. En relación con el mecanismo de alteración más probable, se supone que en primer lugar se ha desarrollado una albitización, seguida de caolinización, aunque también es posible que los dos procesos hayan ocurrido con carácter simultáneo.

Entre las reacciones probables que pueden dar origen a ambos minerales, se destacan las siguientes:

1.
$$NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2Na^{+} + 6SiO_4H_4 \rightarrow 3NaAlSi_3O_8 + 2H^{+} + 12H_2O_{-}$$

2.
$$K Al_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 3Na^{\dagger} + 6SiO_4H_4 \rightarrow 3NaAlSi_3O_8 + 2H^{\dagger} + 12H_2O + K^{\dagger}$$

3.
$$2KAI_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2H^+ + 3H_2O \rightarrow 3AI_2Si_2O_5(OH)_4 + 2K^-$$

4.
$$2NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2H^* + 3H_2O \rightarrow 3Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^*$$

5.
$$2N_aAlSi_3O_8 + 2H^* + 9H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^* + 4SiO_4H_4$$

6. NaAlSi₃O₈ + Al³⁺ + 5H₂O
$$\rightarrow$$
 Al₂Si₂O₅(OH)₄ + Na⁺ + SiO₄H₄ + 2H⁺

Las cuatro primeras reacciones establecen las transformaciones de micas en albita y caolinita, mientras que las dos últimas representan la transformación de albita en caolinita.

Como se deduce de las reacciones propuestas, las condiciones de pH en la transformación a albita, se contraponen a las de formación de caolinita, por lo que es más lógico suponer que la aparición de estos dos minerales sea sucesiva, es decir, que hay dos procesos que se superponen.

La composición de las aguas que dan lugar a los procesos de alteración, cae en la actualidad dentro del campo de estabilidad de la caolinita, de acuerdo con los diagramas de estabilidad propuestos por HUANG (1974), como se indica en la figura 5. Este hecho apoya también la hipótesis propuesta de procesos sucesivos de alteración, primero a albita y después a caolinita.

Otro proceso de alteración que también ha podido ocurrir es la transformación de los granates en albita y caolinita, que se puede representar teóricamente mediante la siguiente reacción, suponiendo un término almandino puro:

$$\begin{aligned} 3(\text{SiO}_4)_3\text{Al}_2\text{Fe}_3 + 2\text{Na}^* + 16\text{H}^* + \text{SiO}_4\text{H}_4 & \rightarrow 2\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \\ &+ 9\text{Fe}^{**} + 6\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Esta reacción es más problemática, sin duda, ya que hay pocos datos acerca de alteraciones de este tipo. No obstante, la desaparición del granate en el proceso de alteración y la existencia de natrojarosita en muchos micasquistos alterados, sólo se puede justificar en base al aporte de hierro procedente de alguno de los minerales presentes. Por otra parte, la presencia de este sulfato representa el desarrollo de medios muy ácidos (LOPEZ AGUAYO, et al., 1977), lo que justificar a la reacción propuesta.



Salado" en relación con el diagrama bilidad albita-caolinita.

Tampoco conviene olvidar que en estas rocas existen diseminaciones de magnetita y pirita, que en estos procesos son susceptibles de transformación; asimismo, las cloritas también se alteran y el hierro liberado puede proceder de uno o varios de los minerales anteriores.

La aparición de montmorillonita en una de las muestras, permite suponer que también se desarrollan procesos de transformación de albita en caolinita, con paso intermedio a este mineral. Este proceso se justifica a partir del diagrama de LINN-recogido por GARRELS y CHRIST, 1965- del que se deduce que las condiciones en que se produce la alteración pueden variar localmente, en relación con los otros procesos indicados.

4.- BIBLIOGRAFIA

- ALDAYA, F. (1969).- Los Mantos Alpujárrides al Sur de Sierra Nevada. Tesis Doctoral. Universidad de Granada.
- ARANA, R.; LOPEZ AGUAYO, F.; VELILLA, N. γ RODRIGUEZ GALLEGO, M. (1978).— Mineralizaciones de hierro en el travertino de Lanjarón (Granada). Vol. homenaje al Prof. Solé Sabaris. Barcelona (En prensa).
- AREVALO y BACA, J. (1876).- Datos geológicos y físicos del Valle de Lanjarón. (Provincia de Granada). Bol. Com. Mapa. Geol. España., vol. III, 251–253. Madrid.
- CALDERON y ARANA, S. (1910).— Los minerales de España. t. II. Junta Ampl. Est. Inv. Cient. Madrid.
- CRESBON, F. (1964).— Contribution à la minéralogie des sulfates de fer hydratés. Bull. Soc. Franc., Min. Crist., 87, 125–143.
- DANA'S SYSTEM OF MINERALOGY (1951).— 7. Ed. Vol. II (Editors: Ch. Palache, H. Berman and C. Frondel). John Wiley and Sons, Inc. New York.
- DE LA CUADRA, A. y LIMPO, J.L. (1977). Estudio del sistema Fe –SO₄H₂ –SO₄. Su apliación en hidrometalurgia. *Revista de Metalurgia*.13, (2).
- DIAZ DE FEDERICO, A. y PUGA, E. (1976).— Estudio geológico del complejo de Sierra Nevada entre los meridianos de Lanjarón y Pitres. *Tecniterrae*, núm. 9, 1–10.
- FANG, J.H. and ROBINSON, P.D. (1970).- Crystal structure and mineral chemistry of hydrated ferric sulphates: I. The crystal structure of coquimbite. *Amer. Mineral* 55, 1534– 1540.
- GARRELS, R.M. and CHRIST, Ch. L. (1965).- Solutions, Minerals, and Equilibria. p. 363. Harper & Row, New York.
- HUANG, H. (1974).- Stabilities of kaolinite and halloysite in relation to weathering of feldspars and nefeline in aqueous solution. Amer. Mineral. 59, 365-371.
- LOPEZ AGUAYO, F.; LA IGLESIA, A.; DOVAL, M. and MENENDEZ, F. (1977). New data on stability of Alunite and Jarosite. Proc. 8th. Int. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite. Madrid-Rome, A-4, 13 pp.
- MELLOR, J.W. (1947).— A comprehensive treatise on Inorganic and Theoretical chemistry. vol. XIV. Fe (Part III). Co. 336–355. Longmans, London.
- MEREITER, K. (1976).- Die Kristallstruktur des Ferrinatrits, Na₃Fe (SO₄)₃. 3H₂O. Tschermarks Min. Petr. Mitt., 23, 317-327.
- VOLCHANOVA, E.; KALCHEVA, A. & SCHUMLYANSKI, V. (1974).— On the minerals in the oxidation zone of the hydrothermal mineralization in the area of Mount Kozhouh. *Bulg. Geol. Soc.* 35, 334–338.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Cuesta Montero, Director Técnico de Aguas de Lanjarón, S.A., por la información y las facilidades que gentilmente ha prestado en la realización de este trabajo. Soc. Esp. Mineralogía, Vol. Extra 1, (1979), 123-137

MINERALOGIA DE LOS CANTOS DE ROCAS DE LA "BLOCK FORMATION". DEPRESION DE GRANADA

Por

M. Ortega Huertas y M. Rodríguez Gallego

Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Fac. Ciencias. Univ. de Granada y Sección de Mineralogía del Inst. Nac. de Geología (C.S.I.C.). Granada

RESUMEN

En este trabajo se resumen los resultados obtenidos sobre los siguientes aspextos de la "Block Formation"; el conocimiento amplio de la mineralogía de los cantos de rocas; la asignación de los mismos a las unidades litológicas de origen; el estudio detallado de los minerales laminares; su comparación con las rocas del área fuente y los fenómenos sufridos por dichos cantos durante su transporte y con posterioridad a su depósito.

ABSTRACT

This work summaries the knowledge about the mineralogy of the "Block Formation" (Basin of Grenade). The mineralogy of conglomerate pebbles is studied and an attempt to asignate these materials to the original lhitological units is corried out. From the exhaustive study of layer silicates and its comparation with the ones in the parent rocks can be obtained criteria to establish the pebbles weatherling during their transport and their evolution after their setting.

1.- INTRODUCCION

La "Block Formation" está constituida por niveles de conglomerados que alternan con otros niveles detríticos más finos (areniscas, arenas, limos y arcillas). En algunos afloramientos (Río Torrente, Nigüelas, Carretera de Motril y Dílar–Gójar) aparecen intercalados diversos paleosuelos rojos mediterráneos.

Los cantos de rocas alcanzan, a veces, un volumen que llega a ser de varias decenas de metros cúbicos.

Estos materiales fueron definidos como "Block Formation" por VON DRASCHE (1878). Con posterioridad han recibido otras denominaciones: "Formación de Torrente "(LHENAFF, 1965) y "Formación de Pinos Genil" (GONZALEZ DONOSO, 1967).

Este trabajo constituye parte de la Tesis Doctoral de uno de nosotros (M.O.H.) y se enmarca en un plan de investigación más amplio que abarca el estudio de otros materiales análogos de la Depresión de Granada.

2.- LOCALIZACION

Los materiales estudiados se sitúan en los sectores N, NE y SE de la Depresión de Granada, según el esquema de GONZALEZ DONOSO (1967), (Figura 1).



Fig. 1.- Localización de los afloramientos estudiados.

 Collado de Puerto Lobo (CPL), 2. Carretera de Víznar (CV).
Güéjar Sierra (GS).
Güéjar Sierra Este (GSE).
Monachil (M).
Balzaín (B).
Dílar-Gójar (DG).
Nigüelas (N).
Río Torrente (RT).
Chite (CH).
Carretera de Motril (CM).

Para ellos puede establecerse una edad ¿Messinense? —Plioceno como síntesis de las diversas opiniones de los distintos autores. Los afloramientos estudiados —situados en la figura núm. 1— son los siguientes: Sector Norte (Carretera de Víznar, CV; Collado de Puerto Lobo, CPL); Sector NE (Gějar Sierra Este, GSE; Güéjar Sierra, GS; Monachil, M; Balzaín, B; Dílar—Gójar, DG); Sector SE (Nigüelas, N; Río Torrente, RT; Chite, CH y Carretera de Motril, CM).

3.- TIPOS DE ROCAS. MINERALOGIA. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

3.1.- Rocas de los sectores SE y NE.

A partir del estudio óptico, en luz transmitida, se han distinguido los siguientes tipos de rocas, cuya mineralogía se resume en la Tabla I.

Mineralogía	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Anfíboles		×			×				×		
Carbonatos						×	×		x	x	
Cloritas		×	× –	×	×		×	×	×	×	
Cloritoide									x		
Cuarzo		×	x	×	×	· ×	8	х	x	х	×
Epidotas					×						
Fd. Na-K											
Microclina						×					
Ortosa						×					
Pertitas						×					
Plagioclasa (AbOlig.)	×	x	×		×				×		
Grafito								×	×		
Granates		×	×			×		×	×		
Minas metálicas		×								x	
Ox y/o hid, Fe				×			×		×		
Rutilo		×	х.	x					×		
Micas											
Biotita marrón			x	×			×	×	×		
Micas incoloras		×	x	x		x	×		×		
Piroxenos			×							×	
Serpentina										×	
Titanita			×	×				×	×	1.4	
Turmalina						×	×	1	×		×
Zircón				×	×		1.3-		×		

TABLA I Mineralogía de los diferentes tipos de rocas. Sectores SE y NE

1 = Albititas; 2. Anfibolitas; 3. Cuarcitas; 4. Cuarzoesquistos; 5. Epidotitas; 6. Gneises; 7. Mármoles;
8. Micacitas; 9. Micasquistos; 10. Serpentinitas; 11. Turmalinitas.

Señalamos, a continuación, las características ópticas de algunos minerales.

Anfiboles.

- El anfíbol determinado en distintos tipos de micasquistos corresponde al término *Tschermakita* y presenta las siguientes propiedades ópticas:

- En las anfibolitas se presenta la Tschermakita con los siguientes caracteres:

En diversas muestras, aparece un anfíbol zonado con las características que se indican seguidamente:

Núcleo: Z[°]c = 14-20^o 2V_x = 56-58^o Birrefringencia: 0,013-0,0165
N_x: incoloro (algo verdoso) - amarillento (casi incoloro)

N_v: verde claro-verdoso muy pálido

N_z: verde azulado-verdoso azulado muy pálido

Cummingtonita-Tschermakita pobre en calcio

- Borde: Z $c = 16-20^{\circ}$ $2V_x = 52-68^{\circ}$ N_x : incoloro-amarillo claro N_y : verde-verde oliva N_z : verde azulado

Tschermakita

Epidotas

Corresponden a los términos siguientes:

- Pistacita: $2Vx = 86^{\circ}$ N_x: amarillento, casi incoloro N_y: amarillento, casi incoloro

- Clinozoisita:

 $2V_z = 80^{\circ}$ Birrefringencia: 0,042 N_x : incoloro

N_v: aproximadamente incoloro

Nz: amarillo claro

La serpentina, determinada mediante difracción de rayos X, corresponde al término antigorita.

Birrefringencia: 0,015-0,016

En la figura 2 se resumen los porcentajes relativos de los diversos tipos de rocas en cada uno de los afloramientos estudiados.

Como se desprende del análisis de dicha figura, los micasquistos son las rocas más abundantes. Se ha considerado importante analizar la distribución relativa de los diferentes tipos de micasquistos, resumida en la figura 3.

En los afloramientos de Río Torrente y Carretera de Motril, existen micasquistos y mármoles con mineralizaciones de hierro. La ganga la constituyen los minerales característicos de estos tipos de rocas; la mena está formada por hematites en la que se observan exsoluciones de *ilmenita* con orientaciones según (0001), goethita y siderita. La hematites y goethita —en general—sustituyen xenomórficamente al carbonato; otras veces rellenan fracturas.

Estas rocas son similares a las encontradas por TORRES RUIZ (1975) en el ámbito del complejo nevadofilábride, al N. de Sierra Nevada y S. de la Sierra de Baza, siendo –en ambos casos – estas menas posteriores a las esquistosidades visibles en las muestras.

3.2.- Rocas del Sector Norte

En este sector se deja sentir la influencia de diferentes complejos litológicos: materiales subbéticos, alpujárrides y maláguides (figura 4).

— Materiales subbéticos. Corresponden a rocas carbonatadas, que se han clasificado como: biopelmicritas, intrabiomicritas, pelbiomicritas, intrapelbiomicritas, biomicritas y dolomías brechificadas. En ellas aparecen equinodermos, pelecípodos, radiolarios y espículas de esponjas. En algunos casos (pelbiomicritas) la matriz está recristalizada a microesparita; otras veces (intrabiomicritas) la roca está brechificada y atravesada por fracturas tectónicas tardías rellenas de carbonato cálcico recristalizado.





ig. 3.— Abundancia relativa de los típos de micasquistos. Sectores SE y NE.



Fig. 4.— Esquema geológico de los complejos litológicos que influyen más directamente en los afloramientos del sector Norte. (Según cartografía de NAVARRO VILA, 1976).

 Mioceno superior y Cuaternario.
Complejo maláguide.
Manto de la Plata (complejo alpujárride).
Manto de Carbonales (complejo alpujárride).
Manto de la Alfaguara (complejo alpujárride).
Unidad de la Mora (complejo alpujárride).

C.V.: Cogollos Vega Al.: Alfacar Viz.: Víznar

Las rocas del complejo maláguide son metagrauvacas y grauvacas.

- Materiales alpujárrides. Los cantos de rocas alpujárrides pertenecen a los mantos de La

Plata, de Carbonales y de La Alfaguara (según la nomenclatura de NAVARRO VILA, 1976). Los tipos de rocas encontrados son: filitas con biotita, mármoles, micasquistos de grano fino con biotita, micasquistos con estaurolita, micasquistos con biotita y andalucita y micasquistos con biotita y granate.

Los porcentajes relativos en que se encuentran cada uno de estos complejos se observan en la figura 5.



Fig. 5.– Distribución cuantitativa de los diversos complejos litológicos en las series del sector Norte.

3.3.- Minerales laminares

Nos referiremos, en este apartado, a la paragonita, moscovita y clorita.

3.3.1.- Paragonita.

Se trata de un mineral heredado, presente en todas las muestras de los sectores SE y NE. En estos casos proponemos como posibles mecanismos de origen en el área fuente, los siguientes:

- a partir de caolinita y albita (WINKLER, 1967)
- a partir de caolinita, cuarzo y albita (WINKLER, 1967)

1 caolinita + 2 Cuarzo → 1 Pirofilita + 1 H₂O

Si la pirofilita se halla en presencia de albita, al prosperar la acción metamórfica, reaccionará del siguiente modo:

Pirofilita + Albita → Paragonita + Sílice

Los afloramientos de estos sectores están influenciados, exclusivamente, por los materiales del complejo de Sierra Nevada (mantos del Veleta y del Mulhacén).

Por el contrario, aunque la paragonita ha sido citada en secuencias alpujárrides (GON-ZALEZ et al., 1970; OROZCO, 1972 y GALLEGOS, 1975) —sobre todo en las series de cobertera permowerfenense—, no se ha detectado en ninguna de las muestras del sector Norte, estudiadas en este trabajo.

En nuestra opinión, esta ausencia está claramente relacionada —en unos casos— con el relativamente alto grado de metamorfismo encontrado (andalucita-biotita-estaurolita). Con esta paragénesis, la paragonita es inestable en el gradiente geotérmico que se supone han sufrido estas rocas (entre 550 y 600°C para un margen de presión comprendido entre 3,5 y 5,5 Kb., HOLDAWAY, 1971).

Este último valor viene indicado por la presencia de andalucita como único silicato de aluminio (HOLDAWAY, 1971). La formación de albita más andalucita puede ser debido —al menos en parte— a la transformación de la paragonita (CHATERJEE, 1975).

		TABL	A	11			
Términos	de	cloritas	de	los	cantos	de	rocas

Afloramiento	1	2	3	4	5	6	7	8
Nigüelas		x				×		
Río Torrente		×		×		×	×	
Carretera de Motril						×		
Güéjar Sierra Este						×		
Güéjar Sierra		8		×		х		
Monachil				×	×	×	×	
Balzaín						×		×
Dílar-Gójar						x	×	
Carretera de Viznar	×	×	×			×		
Collado de Puerto								
Lobo		8		x		x		×

1. Brunsvigita; 2. Clinocloro; 3. Clinocloro-Brunsvigita; 4. Ripidolita; 5. Ripidolita-Brunsvigita;

6. Sheridanita; 7. Sheridanita-Clinocloro; 8. Sheridanita-Ripidolita.



Fig. 6.– Gama de valores de cristalinidad (índice de Kubler) en moscovita de cantos de rocas.

En aquellas muestras de menor grado de metamorfismo, la ausencia de paragonita no puede explicarse más que por controles composicionales (GUIDOTTI, 1968); es decir, en tales rocas la composición química global no es suficientemente rica en Al₂O₃ y/o Na₂O como para permitir la aparición de paragonita como fase independiente o en coexistencia con otras micas (moscovita) o aluminosilicato y albita.

Estos resultados son concordantes con las investigaciones de TORRES ROLDAN (1974, 1978) y de MARTIN RAMOS (1976) en determinadas áreas de materiales alpujárrides.

3.3.2. - Moscovita.

En la figura 6 se resume la gama de valores de *cristalinidad* encontrados (índice de Kubler).

La figura 7 esquematiza los histogramas de frecuencia de cristalinidad en las distintas series estudiadas.



Fig. 7.– Histogramas de frecuencia de cristalinidad en moscovitas de los cantos de rocas.

En base a dichas figuras pueden hacerse las siguientes consideraciones:

- en todos los casos, el índice de Kubler se halla comprendido entre 1,0 y 2,3 mm.
- no se observa relación entre la variación del grado de cristalinidad y la distancia al área fuente.
- los valores de cristalinidad encontrados para la moscovita de estos cantos son análogos a los hallados por MARTIN RAMOS (1976) para muestras "in situ" pertenecientes al complejo de Sierra Nevada.

En relación al grado de paragonitización de la moscovita de los cantos de rocas conviene compararlo con el que presenta este mineral en los niveles detríticos (del conglomerado o más finos) y en los paleosuelos (figura 8).



Como se desprende del análisis de la mencionada figura, la gama de valores es muy similar en todos los casos aunque la moscovita de los cantos de rocas presenta una mayor homogeneidad. De todas maneras, y a pesar de que existen algunos valores superiores a 0,50, puede asegurarse que la máxima frecuencia se sitúa entre 0,12 y 0,25.

Aunque los trabajos de GUIDOTTI (1966) establecen que la moscovita puede tener hasta un 30 por ciento de sodio sin que se desarrolle paragonita como fase independiente, en nuestro caso (y para los sectores SE y NE, en concreto) siempre existe este mineral, a pesar de que no se alcance dicho valor.

Los resultados de las medidas del *parámetro* b_o se resumen en los histogramas de las figuras 9 y 10.

En las figuras 11 y 12 se representan la variación del b_0 y los valores más frecuentes de este parámetro en relación con la distancia al área fuente.

Sin que pueda establecerse con rigurosidad para un afloramiento concreto, ambas figuras muestran —en general— una disminución de las dimensiones del parámetro b_o en aquellas series más alejadas del área fuente.

Este hecho puede interpretarse desde diversos puntos de vista, pero que resumimos de la siguiente forma. La disminución del mencionado parámetro, producida por el transporte sufrido por los materiales en estudio (erosión y meteorización), es asimilable al efecto encontrado por



WHITE (1960) al sustituir iones potasio por hidronio. Este fenómeno es explicado por RA-DOSLOVICH (1960, 1962) y por RADOSLOVICH y NORRISH (1962) de la siguiente manera: la removilización de cantidades de potasio interlaminar en la moscovita, produce una disminución en la dimensión del b_o, debida a una amplia rotación de los tetraedros de forma que permite un mejor ajuste entre las capas octaédrica y tetraédrica.









En relación al grado de fengitización de la moscovita ha de indicarse lo siguiente. Adoptamos como criterio guía que valores de b_{o} entre 8,980 y 9,025 Å corresponden a moscovita; entre 9,025 y 9,070 Å, a fengitas (según CIPRIANI et al., 1968). De acuerdo con ello, se alcanzan valores propios de fengitas en los cantos de las series Dílar-Gójar, Carretera de Motril, Güéjar Sierra y Güéjar Sierra Este. No obstante, en el resto de los afloramientos también queda manifiestamente claro que existe un cierto grado de fengitización, que afecta del siguiente modo a las diversas series (en orden creciente): (DG-M)-RT-(N-B)-GS-(CM-GSE).

Por otra parte, se ha estudiado el grado de fengitización mediante el análisis de las sustituciones tetraédrica y octaédrica (figuras 13 y 14).

Conviene –de nuevo– comparar los resultados obtenidos para la moscovita de los cantos de rocas con los hallados en la matriz y en los paleosuelos. En todos los afloramientos, las muestras se alinean según una recta de pendiente similar. Además, los resultados obtenidos en todas las series son aproximadamente iguales. Los márgenes de variación de la sustitución de Si por Al^{IV} por Fe²⁺ y Mg son análogos. No se observa tampoco que la moscovita constituya poblaciones diferentes según pertenezca a materiales litológicos diferentes y/o a afloramientos diversos. Por el contrario, se mezclan e incluso son coincidentes en numerosos casos. Se constata, igualmente, que no existe evolución entre la moscovita de los paleosuelos y matriz del conglomerado en relación con la de cantos de rocas.



3.3.3.- Cloritas

Han sido estudiadas por difracción de rayos X. El contenido en aluminio total se ha calculado mediante la ecuación de ALBEE (1962) y el tetraédrico según las ecuaciones de BRINDLEY (1961) y KEPEZHINSKAS (1965). Los contenidos en hierro se han deducido por los métodos de PETRUK (1964) y BRINDLEY (1961) (modificación de Shirozu). Para la asignación del término se han utilizado las clasificaciones de HEY (1954) y de FOSTER (1962).

Los términos de clorita determinados se resumen en la tabla II.

3

Adicionalmente, y en base a dos parámetros: el espaciado d(001) y la relación de intensidades de las reflexiones (003)/(005), se ha comprobado que existen diferentes poblaciones de clorita, independientemente de la clasificación que se utilice.

3.4.— Asignación de los cantos de rocas a las unidades del complejo de Sierra Nevada

Nos referimos exclusivamente a los afloramientos de los sectores SE y NE.

Esta cuestión se ha abordado, por un lado en base al estudio de la relación del parámetro 2θ (0010) moscovita-paragonita con el espaciado d(0010) de ambos minerales, según el método



Valores este t	dados en rabajo	Valores dados por MARTIN RAMOS (1976)						
Aflora- miento	Máximo (1)	Gama de valores (2)	Máximo (1)	Gama de valores (2)	Unidad			
GSE	9,010	8,99-9,03	Histogra- mas E, F, H	Histogramas F.H.	Zona sup. Caldera y Sabinas			
GS	9,005	8,985-9,025	E, F, H	F,H	Idem			
M	8,9970	8,99-9,015	E,F,G-H	F,H	Idem			
В	9,000	8,995-9,015	E,F,H	E,F,H	Idem			
DG	9,000	8,985-9,025	E,F,H	E,F,H	Idem			
N	9,001	8,99-9,020	E, F, H	F, H	Idem			
RT	9,000	8,985-9,02	E, F, H	F, H	Idem			
CH	9,010	8,995-9,015	E,F,H	F, H	Idem			
CM	9,010	8,995-9,025	E, F, H	F.H	Idem			
	9,020	MAX PL DALLO	F					

TABLA III Asignación de los cantos de rocas a las unidades del complejo de Sierra Nevada

Histogramas de referencia:

Sectores SE y NE:

E : Mulhacén (Unidad de La Caldera)

F: Cáñar (Unidad de La Caldera)

G: Collado de Las Sabinas (Unidad de las Sabinas)

H: Cáñar-Lanjarón (Unidad de las Sabinas)

utilizado por MARTIN RAMOS (1976) para rocas del área fuente. Por otra parte, se han empleado los datos suministrados por las medidas de b_o en la moscovita.

Los resultados obtenidos se resumen, y comparan con el autor citado anteriormente, en la tabla III.

Indícamos que -según el primero de los métodos reseñados- se pone de relieve la existencia de rocas pertenecientes al manto del Veleta en la serie de Monachil, hecho que concuerda con los datos obtenidos por microscopía.

4.- CONCLUSIONES

4.1.— Los cantos de rocas de los afloramientos de los sectores SE y NE pertenecen a las unidades del complejo de Sierra Nevada (mantos del Mulhacén y del Veleta). No existen cantos de rocas asimilables a materiales alpujárrides. Por el contrario, en las series del sector Norte, la influencia litológica se debe a materiales subbéticos, alpujárrides y maláguides.

4.2.— La frecuencia (en orden decreciente) de los tipos de rocas —en los sectores SE y NE— es la siguiente: micasquistos-mármoles-anfibolitas-cuarcitas-gneises (cuarzoesquistos-micacitas)-(albititas-epidotitas-serpentinitas).

Los afloramientos del sector NE presentan mayor variedad de rocas. No existe relación entre la variedad litológica y la distancia al complejo de Sierra Nevada. 4.3.— Los diversos tipos de rocas se presentan en las columnas litológicas con una distribución desordenada, que no corresponde a la situación estratigráfica en el área fuente. Ello reafirma algunos caracteres sobre un medio de depósito torrencial, pulsacional, en distintas fases que remueve y mezcla materiales ya depositados, y que se ha puesto de relieve también mediante el análisis exhaustivo de la mineralogía global y de arcillas en la matriz del conglomerado.

4.4.— En los sectores SE y NE existe paragonita como mineral heredado del área fuente. No se ha detectado su presencia en el sector Norte. Esta ausencia puede relacionarse, en unos casos, con el grado de metamorfismo sufrido por las rocas del área fuente. En aquellas muestras de menor grado de metamorfismo, su inexistencia se debe a controles composicionales.

4.5.- La similitud en el índice de cristalinidad, grado de paragonitización y grado de fengitización de la moscovita de los cantos de rocas de la "Block Formation" y de las rocas del área fuente, pone de manifiesto la ausencia de transformaciones químicas importantes que, obviamente, se reflejarían en una variación significativa de dichos parámetros.

Las diferencias de valores de b_o se deben exclusivamente a los efectos erosivos, en general, y de transporte, en particular, que favorecen la parcial hidratación de los retículos.

4.6.— La moscovita y clorita pueden utilizarse, únicamente en sentido negativo, para establecer el grado de diagénesis sufrido por la "Block formation". Su extremada analogía con el área fuente indica que no se ha sobrepasado la zona superior de la diagénesis precoz. No obstante, han de considerarse conjuntamente criterios más definitivos que proporcionan los minerales de la arcilla.

5.- BIBLIOGRAFIA

ALBEE, A.L. (1962).- Relationships between the mineral association chemical composition and physical properties of the chlorite series. *Amer. Mineral.* 47, 851–870.

BRINDLEY, G.W. (1961).— Chlorite minerals. In: The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals. Miner. Soc., 242–296.

- CIPRIANI, C.; SASSI, F.P. y VITERBO-BASSANI, C. (1968).— La composizione delle miche chiare in rapporto con la constanti reticolari e grado metamorfico. *Red. Soc. Ital. Min. Petrol.*, 24, 153–187.
- CHATERJEE, N.D. (1975).- A thermodinamic study of the pseudobinary join muscovite-paragonite in the system KAISi₃O₈ -NaAlSi₃O₈ -Al₂O₃ -SiO₂ -H₂O. Amer. Mineral., 60, 985-993.
- FOSTER, M.D. (1962). Interpretation of the composition and a classification of the chlorites. Geol. Surv. Prof. Paper., 414–1.
- GALLEGOS, J.A. (1975).- Los alpujárrides al oeste de Sierra Nevada. Tesis Doctoral. Fac. Ciencias. Univ. Granada.
- GONZALEZ DONOSO, J.M. (1967). Estudio geológico de la Depresión de Granada. Tesis Doctoral. Fac. Ciencias. Univ. Granada.
- GONZALEZ MARTINEZ, J.; FENOLL HACH-ALI, P. y MARTIN VIVALDI, J.L. (1970).- Estudio mineralógico de los niveles arcillosos del Trías alpujárride. Bol. I.G M.E., LXXXI (VI), 620–629.
- GUIDOTTI, C.V. (1966).— Variations of the basal spacings of muscovite in sillimanite bearing pelitic schists of northwestern Maine. Amer. Mineral, 51, 1778–1786.

- GUIDOTTI, C.V. (1968).- On the relative scarcity of paragonite. Amer. Mineral. 53, 963-973.
- HEY, M.H. (1954).- A new review of the chlorites. Mineral. Mag., 30, 227-292.
- HOLDAWAY, M.J. (1971).— Stability of andalucite and the aluminian silicate diagram. Amer. J. Sci., 271, 97–131.
- KEPEZHINSKAS, K.B. (1965).— Composition of chlorites as determined from their physical properties. Dokl. Akad. Nauk. U.S.S.R., 164, 126–129.
- LHENAFF, R. (1965).— Neotectonique quaternaire sur le bord occidental de la Sierra Nevada, province de Grenade, Espagne. Rev. Géog. Phys. Géol. Dyn., 2 (VII)—fasc. 3, 205—207.
- MARTIN RAMOS, J.D. (1976).— Las micas de las Cordilleras Béticas. Tesis Doctoral. Univ. de Granada. 244 pp.
- NAVARRO VILA, F. (1976).- Los mantos alpujárrides y maláguides al Norte de Sierra Nevada. Tesis Doctoral. Univ. de Bilbao. 288 pp.
- DROZCO FERNANDEZ, M. (1972).— Los alpujárrides en Sierra de Gádor occidental. Tesis Doctoral, Univ. de Granada. Secret, Publicaciones. 379 pp.
- PETRUK, W. (1964).- Determination of the heavy atom content in chlorite by means the X-Ray diffractometer. Amer. Mineral. 49, 61-71.
- RADOSLOVICH, E.W. (1960).- The structure of muscovite. Acta Crystallogr. 13, (II), 919-932.
- RADOSLOVICH, E.W. (1962).— The cell dimensions and symmetry of layer lattice silicates. II. Regression relations. Amer. Mineral. 47, 617–636.
- RADOSLOVICH, E.W. and NORRISH, K. (1962).— The cell dimensions and symetry of layer—lattice silicates. II. Regressions relations. Amer. Mineral. 47, 599.
- TORRES ROLDAN, R. (1974).— El metamorfismo progresivo y la evolución de la serie de facies en las metapelitas alpujárrides al SW de Sierra Nevada (Cordilleras Béticas, Sur de España). Cuad. Geol. 5, 21–27.
- TORRES ROLDAN, R. (1978).— La evolución tectono—metamórfica del Macizo de los Reales (extremo más occidental de la Zona Bética). Un ensayo sobre el origen de gradientes de alta temperatura en el dominio Alpujárride—Maláguide de la zona Bética (Cordilleras Béticas, Andalucía). (En elaboración).
- TORRES RUIZ, J. (1975).— Estudio mineralogenético del vacimiento de hierro de Alquife. Tesis de Licenciatura. Univ. de Granada. (Memoria inédita).
- VON DRASCHE, R. (1978).— Geologische Skieze des Hochgerbirgsteiles der Sierra Nevada in Spanien. Bol. Com. Mapa Geol. de España. VI, 353–388.
- WHITE, J.L. (1960).— Influence of potassium content on intensities of basal reflections and b-dimension of dioctahedral micas. *Journ. Paper. Univ. of Indiana*, nº 3581, 35–44.
- WINKLER, H.G.F. (1967).— Petrogénesis of metamorphic rocks. Springer Verlag–Berlín. New York.

SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MINERALOGIA

Museo Nacional de Ciencias Naturales P^o Castellana 84 MADRID – 6