Sociedad Española de Mineralogía



SEM 2016 I Jornada de la Sociedad Española de Mineralgía "Aspectos transversales de la formación en Mineralogía, Petrología y Geoquímica"

Madrid



Revista de la Sociedad Española de Mineralogía



Sumario	I.
Presentación y Comité Editorial Macla	III.
Comité Científico y Comite Organizador	IV.
COMUNICACIONES	
Estudio de las formas cristalográficas de las magnetitas (Fe₃O₄) de San Pablo de los	1.
Yago Alonso Martín, Manuel Díez Olleros y Daniela Álvarez Morales	
Caracterización mineralógica de arenas silíceas y minerales de la arcilla en la cantera Las Barrancas (Espirdo, Segovia) Begoña Amandi	3.
Análisis Mineralógico de Sedimentos Terciarios y Cuaternarios Mediante DRX Arturo Báscones, Mercedes Suárez y Eduardo García-Meléndez	6.
Estudio Geoquímico de los Sondeos Obtenidos en el Volcán Submarino Tenor 1 (Islas	8.
Lorena Blanco, Francisco Javier González, José Eugenio Ortiz, Teresa Medialdea, Luis Somoza, Juan-Tomás Vázquez, Trinidad De Torres, Egidio Marino, Enrique López-Pamo, Esther Santofimia y Iker Blasco	
Cartografía SIG de Recursos Geológicos Marinos en la Provincia de Montes Submarinos	11.
lker Blasco Del Barrio, Francisco Javier González, Luis Somoza, Teresa Medialdea, Egidio Marino y Lorena Blanco	
Evaluation of the Oxygen Isotope Fractionation in Aragonitic Travertines from the Fitero Thermal Springs (Navarra, Spain)	14.
Mónica Blasco, María J. Gimeno, Luis F. Auqué, Juan Mandado, María P. Asta and Patricia Acero	
Estudio Preliminar de Filosilicatos Asociados a Bioturbaciones del Mioceno	17.
Continental de Pozuelo de Alarcón (Madrid) David Borrego-Salgado, Omid Fesharaki y Alejandra García-Frank	
Geochemical modeling of the precipitation process in SO ₄ -Mg/Na microbialites Óscar Cabestrero, Pablo Del Buey and M. Esther Sanz Montero	20.
Estudio Preliminar de los Caminos de Reacción y la Incorporación de Sulfato Durante la Carbonatación de Yeso y Anhidrita a Temperatura Amhiente	22.
Iris Cuesta Mayorga, José Manuel Astilleros García-Monge, Teresa Roncal-Herrero, Lurdes Fernández-Díaz y Liane G. Benning	
New insights into the bioinduced precipitation of hydrated sulfates in hypersaline	25.
microbialites Pablo Del Buey, Óscar Cabestrero and M. Esther Sanz Montero	
Análisis de las Pizarras del Ordovícico Medio, de cara a su Explotación como Pizarra de	27.
Manuel Díez Olleros	
Geoquímica de los Megacristales de los Volcanes de El Aprisco y Cerro Pelado (Campo de Calatrava)	29.
Olaya Dorado, Carlos Villaseca y David Orejana	
Pasillos de Enclaves Máficos en el Plutón Granítico de Sierra Bermeja (Zona Centro Ibérica)	32.
Jon Errandonea-Martin, Fernando Sarrionandia, Manuel Carracedo Sánchez y José Ignacio Gil Ibarguchi	



Aproximación a las Mineralizaciones de Hierro y Oro en el Suroeste de la Provincia de León	35.
Javier Fernández-Lozano, Gabriel Gutiérrez-Alonso y José Antonio Blanco-Sánchez	
Caracterización de la Interacción de Disoluciones Ricas en Sr²+ con Cristales de Calcita a 25ºC	38.
Pablo Forjanes, José Manuel Astilleros and Lurdes Fernández	
El Sistema Granito-Pegmatita de Tres Arroyos (Alburquerque, Badajoz): Petrografía, Mineralogía y Modelo Petrogenético Idoia Garate-Olave, Encarnación Roda-Robles, Pedro Pablo Gil-Crespo, Axel Müller y Alfonso Pesquera	41.
Mineral characterization in the geological research industry: a combined method using techniques of drill cutting descriptions, chemical tests and petrophysical measurements by logging tools Carlos García Royo, Gonzalo Ruiz Cebrián and Gonzalo Umpiérrez Navarro	44.
Suelos afectados por sales en la precordillera andina. Propiedades y Mineralogía Laura García-España Soriano, María Desamparados Soriano e Inés Lloret	47.
Biomarker Analysis of the Bentonites from Esquivias (Toledo) Javier García-Rivas, Trinidad Torres, José Eugenio Ortiz, Yolanda Sánchez-Palencia, Emilia García-Romero and Mercedes Suárez	50.
Mineralogía de los Diques Fonolíticos del Enjambre Cónico de Boa Vista (Cabo Verde) Daniel Gómez-Frutos, David Sanz-Mangas, María José Huertas y Eumenio Ancochea	53.
Análisis mediante Espectroscopía Raman de Huesos Fósiles de Micromamíferos del Yacimiento Paleontológico de Húmera (Madrid) Isabel Hernando Alonso, Omid Fesharaki, Nuria Sánchez-Pastor, Ana I. Casado, José Manuel Astilleros, Álvaro Lobato, Mercedes Taravillo y Lurdes Fernández Díaz	56.
Alteraciones en los niveles arcillosos de la Formación Barrios (Asturias) Daniel Jiménez Lázaro, Olga García Moreno, Álvaro Rubio Ordoñez y Celestino González Palacio	59.
Planteamiento de la Georuta de la Vía Verde de la Jara Daniel Martín Muñoz	62.
Caracterización mineralógica de los yacimientos de grafito del Complejo Anatéctico de Toledo Iván Martín-Méndez, Ester Boixereu y Carlos Villaseca	65.
Estudio de los Diques del Basamento de la Hoja Geológica 483 de la Serie MAGNA, Segovia Manuel Mazuelas de Francisco	68.
Estudio mineralógico y termodinámico de las meta-hialoclastitas de Espasante (Complejo de Cabo Ortegal) Irene Novo-Fernández, Ricardo Arenas, Antonio García-Casco y Rubén Díez Fernández	70.
Relaciones porosidad-permeabilidad en carbonatos de la Fm. Reocín (Cantabria) Raúl Prádena y Carlos Rossi	73.
Vesuvianite from the metamorphic aureole of the Panticosa Pluton (Huesca, Spain) Elisenda Rodríguez Pérez, José F. Barrenechea, César Casquet and Elena Crespo	76.
Los Anfíboles de los Roques sálicos del Sur de la Isla de Tenerife David Sanz-Mangas, Eumenio Ancochea y María José Huertas	79 .

Este volumen recoge los resúmenes de las comunicaciones presentadas en la **I Jornada de la Sociedad Española de Mineralogía** titulada **"Aspectos transversales de la formación en la Mineralogía, Petrología y Geoquímica"** que se ha celebrado en Madrid el día 2 de marzo de 2017. Esta primera Jornada quiere ser un foro de encuentro para estudiantes de TFG, TFM y jóvenes investigadores en sus periodos pre y postdoctorales que estén dedicados al estudio de la Mineralogía, Petrología y Geoquímica. Nuestra expectativa es que sirva de encuentro entre diversos grupos de estudiantes, que permita la difusión de sus avances y que, en la medida de lo posible, les ayude a entender el mundo científico del que quieren formar parte.

La reunión ha constado de unos seminarios impartidos por investigadores y profesionales de la Geología y una sesión de paneles científicos en la que los participantes han presentado sus trabajos de investigación. La reunión ha tenido el honor de contar con la participación de renombrados especialistas como el Catedrático Manuel Prieto Rubio de la Universidad de Oviedo. En su comunicación titulada: "Literatura y hábitos científicos en el imperio de Elsevier, Thomson-Reuters y colaboradores. ¿Qué, cómo y dónde publicar? ha expuesto de una forma muy sencilla los principales problemas a los que se enfrentan los investigadores a la hora de publicar. También se ha ofrecido un seminario sobre "Habilidades de comunicación" de la mano del profesor José Ignacio Escavy de la Universidad Politécnica de Madrid para ayudar a los estudiantes en la preparación de sus comunicaciones. Y un seminario muy interesante en el que María José Campos Suñol ha hablado sobre las posibilidades postdoctorales para sus futuros próximos.

Por último, la reunión ha contado con la presencia de varios profesionales de la geología como Reinaldo Sáez Ramos (Profesor del Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Huelva), Gabriela Roman-Ross (Senior Consultant and Project Manager en Amphos 21), Ismael Solaz Alpera (Director del Departamento de Exploración de la empresa Valoriza Minería), Alejandro Munilla (Profesor del Máster en Geología de la Universidad de Huelva y Business Development Manager en la empresa SGS) y Ester Boixereu i Vila (Ilustre Colegio Oficial de Geólogos) para la celebración de una Mesa Redonda alrededor del tema "¿Qué espera la empresa privada de un Geológo?

Por la tarde, se han expuesto 28 trabajos de investigación en formato panel en los que han colaborado casi un centenar de científicos. El número de participantes y la variedad de problemas abordados en los trabajos es una muestra clara de la proyección y pujanza de este tipo de reuniones de ambiente más familiar para una discusión relajada.

La organización de la Jornada ha involucrado a miembros de la Sociedad Española de Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid. Esta institución ha aportado apoyo logístico a la organización y ha mostrado una máxima disponibilidad, por lo que le expresamos nuestro agradecimiento más sincero. Queremos agradecer también a la Sociedad Española de mineralogía por la ayuda concedida y el apoyo continuo para ayudarnos a organizar la I Jornada de la SEM. Creemos sinceramente que ha sido todo un éxito y esperamos se repita en otras instituciones en un futuro muy próximo.

Finalmente, puesto que la parte más importante de una reunión científica son los trabajos presentados y que han dado pie al intercambio de ideas, nuestro máximo agradecimiento se dirige a esos jóvenes participantes, cuya contribución ha hecho posible la Jornada.

Nuria Sánchez Pastor Coordinadora de la I Jornada de la SEM



Las opiniones reflejadas en esta revista son las de los autores y no reflejan necesariamente las del Comité Editorial o las de la Sociedad Española de Mineralogía. CONSEJO EDITORIAL MACLA Directora Nuria Sánchez Pastor

Revista de la Sociedad de Española de Mineralogía Museo Nacional de Ciencias Naturales C/ José Gutierrez Abascal, 2 28006 Madrid DISEÑO Soma Dixital, S.L.

MAQUETACIÓN Comité Organizador

DEPÓSITO LEGAL M-38920-2004

ISSN 1885-7264

http://www.ehu.es/sem npvsem@ehu.es

Comité Organizador.

Nuria Sánchez Pastor Rubén Piña García

Elena Crespo Feo

Departamento de Mineralogía y Petrología Facultad de Ciencias Geológicas Universidad Complutense de Madrid

Comité Científico.

Junta Directiva de la Sociedad Española de Mineralogía (SEM)

Juan Jiménez Millán, Presidente (Universidad de Jaén) Blanca Bauluz Lázaro, Vicepresidenta (Universidad de Zaragoza) Encarnación Ruiz Agudo, Secretaria (Universidad de Granada) Nuria Sánchez Pastor, Vicesecretaria (Universidad Complutense de Madrid) Emilia García Romero, Tesorera (Universidad Complutense de Madrid)

Vocales:

M^a Isabel Abad Martínez (Universidad de Jaén) Asunción Alias Linares (Universidad de Murcia) Pedro Álvarez LLoret (Universidad de Oviedo) María José Bentabol Manzanares (Universidad de Málaga) Cristina Domènech Ortí (Universitat de Barcelona) Agustina Fernández Fernández (Universidad de Salamanca) Pedro Pablo Gil Crespo (Universidad País Vasco, UPV/EHU) Pilar Mata Campo (IGME, Madrid) Carlos Rodríguez Navarro (Universidad de Granada) Antonio Romero Baena (Universidad de Sevilla)

Estudio de las Formas Cristalográficas de las Magnetitas (Fe₃O₄) de San Pablo de los Montes

/ YAGO ALONSO MARTÍN (1*), MANUEL DÍEZ OLLEROS (1), DANIELA ÁLVAREZ MORALES (1)

(1) Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais, 12. 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se pretende realizar un estudio de las formas cristalinas de magnetitas (Fe₃O₄) del yacimiento de San Pablo de los Montes, provincia de Toledo. Estudios anteriores no habían descrito con suficiente detalle la morfología de estos cristales. De esta manera pretendemos recopilar más información sobre este yacimiento, del que se han elaborado escasas publicaciones.

Los cristales de magnetita fueron recogidos en la escombrera de la mina de Arroyo Perales. Hoy en día prácticamente ha desaparecido, utilizándose los restos de la explotación para la construcción de bancales de huerta.

A pesar de ser un yacimiento poco estudiado, es bien conocido a nivel de coleccionistas. No obstante, ciertas instituciones tienen en sus colecciones piezas de este yacimiento, como en el Museo Geominero de Madrid y en el IES "El Greco".

ANTECEDENTES

La primera referencia descrita de este yacimiento, la llevó a cabo Ismael del Pan en 1922, bajo el título; "Nueva localidad de magnetita en la provincia de Toledo".

Posteriormente, el mismo autor en 1923, publica dos trabajos: "Impresiones geológicas de una excursión al Puerto del Milagro (Montes de Toledo)" y "Magnetita de San Pablo de los Montes y de Ventas con Peña Aguilera".

No se volverá a nombrar este yacimiento hasta 2009, en la obra de Miguel Calvo "Minas y minerales de España".

AREA DE ESTUDIO: SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y GEOLÓGICA

La zona de estudio se encuentra en el área más septentrional de los Montes de Toledo, dentro de la cuenca del Tajo.

Geológicamente encuadrado en el sector centro-sur de la Zona Centrolbérica, en el Dominio del Complejo Esquistoso-grauváquico (Julivert *et al.*, 1979).

A grandes rasgos, en el yacimiento se pueden distinguir tres conjuntos litológicos: Unos carbonatos del Cámbrico inferior, conocidos como "las calizas de los Navalucillos", muy cubiertos por los derrubios de ladera. Intruyendo a estos, encontramos rocas ígneas de edad Hercínica; formadas por granito y/o monzogranito biotítico (Villaseca et al., 2009). (Fig. 1)



fig. 1. Localización del yacimiento con punto rojo. Unidades litológicas (Calizas de Navalucillos: unidad 9 en azul; rocas ígneas hercínicas: unidad roja, y Raña: unidad 20 gris) (Modificado del Magna 684, Navahermosa, escala 1:50.000).

Es en el contacto entre ambas unidades donde se produjo un metamorfismo de contacto, de tipo skarn. Y según López Jerez et al., (2011) debido a este, se produce la mineralización de granos de pirita (FeS₂) color cobrizo y niveles centimétricos de magnetita, incluidos en los carbonatos dolomíticos (Fig. 2.)



1

fig. 2. Magnetitas (3cm) incluidas en carbonato (Colección y fotografía de López Madroño).

METODOLOGÍA, ANÁLISIS Y RESULTADOS

La toma de muestras se realizó con ayuda de un imán común, en el paraje de Arroyo de Perales. La preparación de las piezas se realizó con agua oxigenada y con ácido clorhídrico al 5%.

La forma cristalina más común presente cristales de magnetita en los recolectados es el octaedro {111}. Esta forma pura aparece a veces modificada por las caras del dodecaedro {110} y/o del cubo {100}, siendo esto último bastante raro. En otros trabajos (López Jerez et al., 2011) se cita que también truncamiento con caras del hav trapezoedro {h11}. Sin embargo, durante los muestreos llevados a cabo, no hemos encontrado ningún eiemplar de estas características. Por lo tanto, no entraremos en detalle en la descripción de estos cristales.

Los octaedros aparecen a veces maclados bajo la ley de la macla de la espinela (del Pan 1922 y López Jerez et *al., 2011*). Por otra parte, resulta frecuente la formación de agregados generados por el crecimiento orientado de cristales de magnetita, dando lugar a "octaedros" mayores (Fig. 3).

En este trabajo hemos prestado especial atención a los cristales que desarrollan la forma cúbica pura; así como su combinación con el octaedro, ya que, en estudios anteriores, debido a su escasez

palabras clave: Magnetita, Forma cristalina, Hábito cristalino.

key words: Magnetite, Crystal form, Crystal habit.

* corresponding author: yagoalon@ucm.es

y rareza, no se prestó suficiente atención a las mismas.



fig. 3. Magnetita de 4.5 cm en formas de "octaedros", (Colección y fotografía de López Madroño).

Todos los cristales que exhiben la forma del cubo están elongados a lo largo del eje *a*, lo que les confiere un hábito pseudoprismático. Este hábito es el resultado del crecimiento anisótropo de las caras de los mismos, debido a un aporte diferencial de las unidades de crecimiento en las distintas caras que definen estos cristales. Todas las formas cristalinas de las magnetitas, pertenecen al grupo espacial 4/m-32/m (Fig. 4).



fig. 4. Grupo puntual $4/m \overline{3} 2/m$.

En el cuadro inferior, se presenta el estudio cristalográfico de las magnetitas recolectadas.

AGRADECIMIENTOS

A Timoteo López Madroño, por su inestimable ayuda en las sesiones de campo, por la cesión de ejemplares de su colección y por las fotos realizadas para la realización de este trabajo.

A J.M. Astilleros García-Monge, profesor de la Universidad Complutense de Madrid, por su orientación y ayuda en el trabajo de gabinete.

REFERENCIAS

- Calvo, M. (2009): "Minerales y Minas de Españ". Vol IV, Oxidos e Hidroxidos. Escuela Tecnica Superior de Ingenieros de Minas, Madrid, Fundacion Gómez Pardo. pags. 752.
- Del Pan, I. (1922): Nueva localidad de magnetita en la provincia Toledo. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Natural, 22, 274-276.
- Del Pan, I. (1923): Impresiones geológicas de una excursión al puerto del Milagro. Bol. R. Soc. Esp. Hist. Natural, 23, 260-265.
- Julivert, M., Fontboté, M., Ribeiro, A., Conde, L. E. (1972): Mapa y Memoria Explicativa del Mapa Tectónico de la Península Ibérica, escala 1: 1,000,000. Inst. Geol. y Min. de Esp., Madrid. 113 p.
- San José Lancha, M.A. (1969): Nota preliminar sobre el estudio geológico de los alrededores de San Pablo de los Montes (Toledo). Cuadernos de Geologia Ibérica, 1, 335-3.
- Villaseca, C., Andonaegui, P., Barbero, L. (2009): Mapa y Memoria Explicativa de la Hoja 684 (Navahermosa) del Mapa.



Caracterización Mineralógica de Arenas Silíceas y Minerales de la Arcilla en la Cantera Las Barrancas (Espirdo, Segovia)

/BEGOÑA AMANDI GUIOTE (1)

1) Facultad de Geología. Universidad Complutense de Madrid. c/ José Antonio Novais 2. 28040, Madrid, España.

INTRODUCCIÓN

En la cantera «Las Barrancas», localizada en el municipio de Espirdo (provincia de Segovia), hasta el año 2011 y por más de 30 años, se explotaron arcillas cerámicas rojas, para la fabricación de refractarios, y arenas silíceas. Dicha extracción se realizó a favor de una unidad areno-arcillosa de edad Cretácico Superior: la Formación "Arenas y Arcillas de Segovia" (Fig. 1a), donde destacan importantes niveles de arcillas caoliníticas versicolores que aparecen frecuentemente acarcavados, siendo resultado de procesos erosivos desencadenados y acelerados por las actividades extractivas mencionadas (Fig. 1b).





fig 1. A) Vista parcial del frente de explotación principal de la cantera; B) Niveles de arenas y arcillas beneficiables acarcavados.

Se ha llevado a cabo el estudio de 18 muestras de arenas y arcillas extraídos

de la cantera y sus inmediaciones con el objetivo de caracterizar en detalle la mineralogía los depósitos económicamente beneficiables.

METODOLOGÍA

La identificación de las fases minerales se ha realizado mediante difracción de rayos X (DRX) con el método de polvo policristalino, utilizando para ello el software EVA (Bruker) y la base de datos ICDD-PDF2.

La mineralogía de las muestras arcillosas se ha determinado mediante la preparación de agregados orientados (fracción limo <20 µm y fracción arcilla <2 µm): sin tratamiento, saturados con etilenglicol y calentados a 550°C. La identificación de distintos los filosilicatos presentes se realizó en función a los valores de d(Å) de sus reflexiones basales características en función de su respuesta a los distintos tratamientos aplicados.

También se llevó a cabo un análisis semicuantitativo de los minerales de la arcilla, utilizando el método de los "poderes reflectantes" propuesto por Schultz (1964), basado en tomar el pico correspondiente a la reflexión principal de cada mineral y calcular su área, con el fin de determinar su intensidad.

Min.	Poder Reflectante	d (Å)	Ref.
Illita	0,65	5,00	Nieto (1983)
Kao	2,0	7,1	Biscaye (1965)
Q	0,5	4,25	Cosgrove Sulaiman (1973)

 Tabla
 1.
 Poderes
 reflectantes
 y
 reflexiones

 utilizadas
 para el análisis
 semicuantitativo de los
 minerales
 de la arcilla (Illita, Kao:
 Caolinita y Q:

 Cuarzo)
 junto con los autores que los proponen.

RESULTADOS

Análisis mineralógico (DRX)

La composición mineralógica global de las muestras analizadas está formada mayoritariamente por cuarzo y filosilicatos, habiendo también presencia de cantidades variables de dolomita, hematites y calcita en alguna muestra (Tabla 2).

Para la identificación y cuantificación de los filosilicatos globales presentes en cada muestra, se empleó el Muscovite 2M1 como patrón genérico interno de laboratorio, siendo ajustado según la reflexión correspondiente al pico de 4,46 Å.

La mayoría de las muestras, presentan concentraciones superiores al 80% en sílice, a excepción de la muestra 1 correspondiente a un nivel dolomítico y las muestras 3 y 10, pertenecientes a niveles de arcillas versicolores, con un mayor porcentaje de filosilicatos que el resto (>40%).

		-	1	
	Muestra	Q	Phy	
	1	10,3		89,7 (Dol)
	2	93,1	6,9	
	3	58,3	41,7	
	4	97,7	2,3	
	5	92,7	3,9	3,4 (Hem)
	6	82,7	17,3	
	7	80,1	19,9	
	8	88,5	11,5	
	9	84,7	15,3	
	10	57,6	42,4	
	11	92,3	7,7	
	12	91,4	24,2	
	13	95,9	4,1	
	14	95,3	4,7	
'	15	81		19 (Cal)
	16	84	16	
	17	80,4	19,6	
	18	98.5	15	

 Tabla 2.
 Concentraciones en % de los distintos minerales que constituyen las muestras analizadas (Q: Cuarzo, Phy: Filosilicatos, Dol: Dolomita, Hem: Hematites y Cal: Calcita)

palabras clave: Mineralogía, Arcillas, Caolinita, Illita, DRX

key words: Mineralogy, Clays, Kaolinite, Illite, XRD

Agregados orientados

La identificación de los minerales arcillosos mediante la preparación de agregados orientados, se realizó comparando los difractogramas resultado de los tratamientos aplicados a cada una de las muestras (Fig. 2).

La caolinita y la illita son los únicos minerales de la arcilla detectados en la casi totalidad de las muestras, tanto en la fracción <2 micras como en el intervalo 2-20 micras.

La illita se identificó por sus reflexiones características, ubicadas en 10 Å (d_{001}), 5 Å (d_{002}) y 3,31 Å (d_{003}), que no se modifican al glicolar ni al calentar el preparado. El área del pico a 5 Å se utilizó para determinar el porcentaje de illita, al ser esta reflexión de segundo orden más fácilmente diferenciable de otras. No se emplea la reflexión basal de primer orden a 10 Å debido a que se solapa con la reflexión basal principal de la paragonita (9,7 Å) y con reflexiones correspondientes a otras fases, como interestratificados de illita/esmectica y moscovita/paragonita.

La caolinita se identifica con los picos de intensidad de 7 Å (d_{001}) y 3,58 Å (d_{002}) . Al ser tratadas con el etilén-glicol el tamaño de los picos disminuye y al calentarlas a 550° C se produce el colapso de la estructura cristalina de



El cuarzo se identifica en los picos de intensidad correspondientes a las reflexiones de 4,25 Å (d_{001}) y 3,33 Å (d_{002}) . Para semicuantificar su proporción, hay que tener en cuenta la superposición de las reflexiones a 3,33 Å del cuarzo y a 3,31 Å de la illita. Por ello, para realizar su evaluación se considera el área correspondiente a la reflexión a 4,25 Å del cuarzo, que no interfiere con ninguna otra reflexión de las fases presentes.

El análisis semicuantitativo reveló que el mineral más abundante en todos los agregados estudiados es la caolinita (Tabla 3). En las muestras correspondientes a los niveles de arcillas explotables (muestras 6-10, 12 y 13), generalmente siempre se encuentra en proporciones mayores al

Decide of the instruction of

fig 2. Ejemplo de comparación de difractogramas de los agregados orientados de una muestra estudiada para la fracción <20 μm: AO normal (negro), EG (azul), Π (rojo); y análisis cualitativo de las fases minerales.

85% en ambas fracciones. La illita y el cuarzo aparecen en menores cantidades que no suelen superar el 10%, teniendo estas muestras normalmente mayor contenido en illita salvo algunas arcillas especialmente ricas en sílice.

Al compararse el contenido mineralógico entre ambas fracciones (<20 μ m y <2 μ m) puede observarse una ligera tendencia en los contenidos en caolinita de las muestras, al aumentar frecuentemente en la fracción arcilla; y concentrándose preferentemente la illita y el cuarzo en la fracción tamaño limo.

Muestra	Caolinita	IIIIta	Cuarzo
3_2	98,5	1,9	2,3
3_20	20,4	47,1	32,5
6_2	29,6	51,9	18,5
6_20	93,8	2,3	3,9
7_2	96,7	2,3	1,0
7_20	93,1	4,4	2,5
8_2	91,6	4,9	3,5
8_20	87,0	4,5	8,5
9_2	94,8	4,6	0,6
9_20	93,0	6,1	0,9
10_2	89,9	2,8	7,3
10_20	84,9	2,8	12,3
12_2	97,7	1,8	0,5
12_20	95,1	2,5	2,4
13_2	94,9	0,1	4,9
13_20	97,0	1,2	1,8
14_2	56,6	10,1	33,3
14_20	96,8	2,2	1,0
16_2	93,3	6,0	0,7
16_20	89,5	7,5	3,0
18_2	97,3	2,2	0,5
18 20	67,2	18.8	14.0

Tabla 3. Análisis semicuantitativo de minerales de la arcilla en las muestras (%). Los códigos de las muestras empleados son: núm.muestra_2 para la fracción tamaño arcilla (<2 μm) y núm.muestra_20 para la fracción tamaño limo (<20 μm).

CONSIDERACIONES FINALES

La mineralogía de la muestra total de las arenas está compuesta mayoritariamente por cuarzo, obteniendo valores superiores al 80% que reflejan una clara composición rica en sílice, tal y como era esperado, dada extracción de arenas silíceas la realizada desde la década de 1960 hasta los primeros años 2000. Para el caso de los minerales arcillosos, la caolinita es la fase más abundante en ambas fracciones granulométricas con concentraciones ligeramente superiores en la fracción tamaño arcilla. También se reconocen cantidades menores de illita y cuarzo en la mayoría de las muestras, que tienen mayor presencia en la fracción tamaño limo.

La persistencia del cuarzo en la fracción arcillosa puede explicarse por diversas razones. Según Tucker (1991), el cuarzo de origen detrítico se encuentra en la fracción tamaño limo, mientras que en la fracción menor de 2 µm puede encontrarse debido a un origen detrítico o autigénico. El cuarzo en estas muestras tiende a concentrarse en la fracción menor de 20 µm, pero con diferencias poco significativas respecto a la fracción tamaño arcilla. Por lo tanto, puede considerarse que parte del cuarzo presente en ambas fracciones es de origen detrítico, resultado de los procesos de meteorización sufridos por las rocas iniciales (granitos, gneises); mientras que la otra parte del cuarzo presente en la fracción tamaño arcilla puede ser de origen autigénico o diagenético.

La formación de la caolinita en estas muestras, puede ser en parte de origen detrítico también ser arcillas y originadas por procesos de neoformación, asociados a los procesos de alteración química de los minerales micáceos durante la diagénesis. Su neoformación es favorecida frente a otras asociaciones arcillosas por el hecho de que solo requiere de Si y Al como constituyentes esenciales (Porta et al., 1999).

El mecanismo de formación de caolinita de la alteración partir de а aluminosilicatos por la acción de aguas intersticiales ácidas sido ha ampliamente aceptado en la condiciones bibliografía. Tales se alcanzan en climas subtropicales durante la etapa de edafización y en los primeros estadios de la diagénesis, donde se puede producir un importante flujo de aguas meteóricas (Burley y MacQuaker, 1992; Bjorlykke, 1994). Durante el Cretácico, el clima en la plataforma Norcastellana fue subtropical consiguientemente v favorable para la formación de caolinita.

El requisito principal para el desarrollo de estos procesos es la disponibilidad de feldespatos en cantidades suficientes como para proporcionar los componentes necesarios para su formación vía hidrólisis, así como la existencia de un elevado flujo de aguas intersticiales, lo que implica una permeabilidad importante de los sedimentos. Las siguientes reacciones muestran la hidrólisis progresiva de feldespato potásico (1) y sericita (2) para la formación de caolinita (e.g., Oyarzún y Oyarzun, 2011):

$$3KAISi_{3}O_{8} + 2H^{+} \rightarrow KAI_{3}Si_{3}O_{10}(OH)_{2} + 6SiO_{2} + 2K^{+}$$
 (1)

$$2KAI_{3}Si_{3}O_{10}(OH)_{2} + 2K^{+} + 3H_{2}O \rightarrow 3AI_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + 2K^{+} (2)$$

AI respecto, tanto la progresiva como compactación mecánica la cementación de los sedimentos no favorecen la formación de caolinita a medida que la diagénesis progresa. Soterramientos importantes del sedimento hubieran supuesto una mineralogía esencialmente diferente de la actualmente preservada, implicando la desaparición de caolinita y la formación de nuevos minerales como la clorita, no detectado en estas muestras.

Por lo tanto, la mineralogía de arcillas identificada consistente únicamente en una mezcla de caolinita mayoritaria e illita, siendo este último mineral de origen fundamentalmente detrítico, se corresponde con una asociación típica de depósitos que no han sufrido una intensa maduración diagenética.

AGRADECIMIENTOS

A los Doctores Elena Crespo y Roberto Oyarzun por ofrecerme este trabajo de fin de máster y supervisar el estudio. Al Dr. José Francisco Martín Duque por sugerir el área de estudio, explicar las características generales de la geología de la zona, y asesorar en distintos aspectos de este trabajo. Al Dr. José Fernández Barrenechea por su asesoramiento en la preparación y análisis de arcillas.

REFERENCIAS

- Biscaye, P. E. (1965): Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. Geological Society of America Bulletin, **76** (7): 803-832.
- Bjorlykke, K. (1994): Fluid-flow processes and diagenesis in sedimentary basins. Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins. Geological Society Special Publication, 127-140.
- Burley, S. D. y MacQuaker, J.H.S. (1992): Authigenic clays, diagenetic sequences and conceptual diagenetic models in contrasting basin-margin and basin-centre North Sea Jurassic sandstones and mudstones. Origin, Diagenesis and Petrophysics of Clay Minerals in

Sandstones. SEPM Special Publication. 47: 81-110

- Cosgrove, M. E. Y Sulaiman, A. M. A. (1973): A rapid method for the determination of quartz in sedimentary rocks by X-ray diffraction, incorporating mass absortion correction. Clay Minerals, **10**: 51-55.
- Oyarzún, J. y Oyarzun, R. (2011): Minería Sostenible: Principios y Prácticas. Ediciones GEMM - Aula2puntonet, <u>http://www.aulados.net/GEMM/Libros Ma</u> <u>nuales/index libros.html</u> 418 p.
- Porta, J.; López-Acevedo, M. Y Roquero de Laburu, C. (1994): Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. 807 p.
- Nieto, F. (1983): Las cloritas de las Cordilleras Béticas. Tesis doctoral. Universidad de Granada, 249 p.
- Schultz, L. G. (1964): Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale (No. 391-C).
- Tucker, M.E. (1991). Sedimentary petrology: An introduction to the origin of sedimentary rocks. Blackwell Science. Oxford. 260 p.

Análisis Mineralógico de Sedimentos Terciarios y Cuaternarios Mediante DRX

/ ARTURO BÁSCONES (1*), MERCEDES SUÁREZ (1), EDUARDO GARCÍA-MELÉNDEZ (2)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n, 37008, Salamanca (España)

(2) Área de Geodinámica Externa. Departamento de Geografía y Geología. Facultad de Ciencias Biológicas y Ámbientales. Universidad de León. Campus de Vegazana s/n, 24071, León (España)

INTRODUCCIÓN

Se ha estudiado la mineralogía de diferentes muestras recogidas en superficie pertenecientes a sedimentos terciarios y cuaternarios.

Los materiales aflorantes en la zona pertenecen а las formaciones superficiales cuaternarias de terrazas y desarrollados depósitos terciarios durante el Mioceno. Estos sedimentos han sufrido procesos de alteración postdeposicional que pueden variar a lo largo de una misma secuencia dependiendo de la porosidad del material afectado. Todo ello contribuye, una diferenciación priori. а mineralógica sobre las formaciones presentes en la zona de estudio.

El análisis mineralógico se ha realizado mediante difracción de rayos X de roca total y de los agregados orientados para la caracterización de los minerales de la arcilla.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El área de estudio se sitúa en el margen más septentrional de la Cuenca del Duero, al suroeste de la provincia de León (NW de España).

En esta zona se distinguen dos sectores geológicamente bien diferenciados.

El primero aparece en el margen más occidental, y corresponde a materiales paleozoicos constituidos por cuarcitas y pizarras

El otro sector corresponde a los depósitos terciarios de material detrítico (conglomerados, arenas y fangos) desarrollados durante el Mioceno, y los materiales cuaternarios, de origen fluvial, que forman los diferentes niveles de terrazas (Vargas et al., 1984) (Fig.1).

METODOLOGÍA

Las muestras fueron recogidas en la superficie de los sedimentos terciarios y cuaternarios, y sobre los perfiles de los afloramientos terciarios. Se secaron a temperatura ambiente y se tamizaron para separar la fracción menor de 4 mm, de la que se obtuvo posteriormente el polvo mediante su molienda manual en mortero de ágata. Los agregados orientados se prepararon a partir de una suspensión de la muestra en agua desionizada, correspondiente a la fracción menor de 2 micras. Después se solvataron 24 horas con etilenglicol y se calentaron a 550°C en horno durante 2 horas.





Fig.1 Mapa geológico de la zona de estudio (modificado de la Cartografía Geológica del IGME, hoja 193)

palabras clave: Difracción RX, Materiales sedimentarios, Agregados	key words: XR Diffraction, Sedimentary materials, Oriented particles,
orientados, Filosilicatos, Interestratificados.	Phyllosilicates, Mixed-layers.

El análisis de DRX se llevó a cabo mediante un difractómetro Siemens D500 con monocromador de grafito y radiación k α de Cu, con una velocidad de 2°/min.

En algunos casos, para determinar la presencia de vermiculitas, se prepararon muestras potásicas por cambio de cationes utilizando una disolución de cloruro potásico 1N. Posteriormente se lavaron los cloruros centrifugando a 3000 rpm en ciclos de 5 minutos hasta la eliminación de los cloruros. Se dejaron secar a temperatura ambiente y se calcinaron a 300°C durante dos horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La mayoría de las muestras tienen semejante composición mineralógica en roca total. Están compuestas por cuarzo, contenido variable de feldespatos (potásico y plagioclasas) y filosilicatos (Fig. 2).

Se observa una variabilidad en el



Fig.2 Difractogramas de roca total de diferentes muestras recogidas sobre las unidades litológicas representadas en la zona. Cuarzo (Qz), Feldespatos (Fd), Filosilicatos (Fs).

contenido de filosilicatos (alta proporción de illita/caolinita y contenido variable entre clorita y vermiculita).

En fangos arenosos del Mioceno aparece un alto contenido de esmectitas, relacionado con el pico a 17



En las terrazas aparece una mayor proporción de caolinita, junto con illita y clorita, identificable en el calcinado de alguna de las muestras. La morfología de la curva en el pico a 14 Å de la muestra calcinada queda muy abierta a bajos ángulos (Fig. 4). Estas muestras se trataron con cloruro potásico, llevando a las vermiculitas a su saturación con (Dixon potasio et al.. 1960). separándolas de las cloritas. Las diferencias no fueron sustanciales, lo que se podría interpretar como la presencia de láminas de clorita/vermiculita interestratificadas.

Las características mineralógicas de las muestras serán comparadas posteriormente con los datos de espectroscopia de reflectancia de laboratorio y la respuesta espectral de imágenes de satélite.

AGRADECIMIENTOS

Trabajo financiado por el proyecto UXXI2016/00126 de la Universidad de León.

REFERENCIAS

- Dixon, J.B., Jackson, M.L. (1960): Mineralogical analysis of soil clays involving vermiculite-chlorite-kaolinite differentiation. Mineralogical analysis of soil clays. Eighth National Conference on Clays & Clay Minerals.
- Vargas, I., Flor, G., Corrochano, A., Corrales, I., Carballeira, J., Pol, C., Manjón, M., Díaz García, F., Fernández Ruíz, J., Pérez Estaún, A. (1984): Mapa Geológico de España 1:50.000 hoja nº 193 (Astorga), IGME, Madrid.





Fig.4 Difractogramas de conglomerados y arenas del Cuaternario solvatadas con etilenglicol (EG) y calentamiento a 550°C (CAL).

Estudio Geoquímico de los Sondeos Obtenidos en el Volcán Submarino Tenor 1 (Islas Canarias)

/ LORENA BLANCO (1*), FRANCISCO JAVIER GONZÁLEZ (1), JOSÉ EUGENIO ORTIZ (2), TERESA MEDIALDEA (1), LUIS SOMOZA (1), JUAN-TOMÁS VÁZQUEZ (3), TRINIDAD DE TORRES (2), EGIDIO MARINO (4), ENRIQUE LÓPEZ-PAMO (1), ESTHER SANTOFIMIA (1), IKER BLASCO (1)

(1) Instituto Geológico y Minero de España (IGME). C/ Ríos Rosas, 23. 28003, Madrid (España)

(2) Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. E.T.S.I. Minas y Energía (UPM). C/Ríos Rosas, 21. 28003, Madrid (España)

(3) Instituto Español de Oceanografía. Centro Oceanográfico de Málaga. Puerto Pesquero, s/n. 29640, Fuengirola (España)

(4) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas (UCM). C/José Antonio Novais, 12. 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

El margen de las Islas Canarias se caracteriza por un importante volcanismo intraplaca (Carracedo, 2002). Como consecuencia de ello, en esta zona se han formado numerosos montes submarinos edificios У volcánicos (Fig. 1A) donde se producen procesos de mineralización hidrotermales. hidrogenéticos v diagenéticos (González et al., 2015).

En este trabajo se estudiaron dos testigos de sondeo obtenidos en un cono volcánico-hidrotermal denominado *Tenor* 1 (Fig. 1A y B), de 120 m de altura sobre la superficie del fondo adyacente que se encuentra a 4875 m de profundidad. El estudio consistió en una caracterización geoquímica orgánica e inorgánica de los materiales de ambos sondeos, con el fin de evaluar y comparar facies y procesos geológicos

y oceanográficos. Este estudio se basó en el análisis de elementos silicatados y carbonatados, así como de biomarcadores (ácidos *n*-alcanoicos y *n*alcanos), indicativos de la presencia de hidrocarburos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los testigos de gravedad se obtuvieron durante la campaña oceanográfica *SUBVENT_1 (2013)* a bordo del B.I.O. Hespérides. Durante la expedición se descubrió y se muestreó el cono volcánico *Tenor 1* (Vázquez *et al., 2013*) en dos puntos distintos de la estructura separados 625 m (Fig. 1A y B):

- TG16, sondeo más distal y de 2.80 m de longitud (27°18.53' N y 22°42.77' W).
- TG18, sondeo obtenido en un anillo de alteración hidrotermal que rodea el

cono volcánico y con 2.58 m de longitud (27°18.52' N y 22°43.39' W).

8

Análisis de biomarcadores

Se emplearon 13 biomarcadores de cada testigo. El muestreo se realizó en función de los cambios de coloración. Los compuestos orgánicos se extrajeron en un equipo de extracción acelerada ASE-200. Los extractos se analizaron mediante cromatografía de gases (GC-MS) y espectrometría de masas según el protocolo del LEB (E.T.S.I. Minas y Energía, UPM).

La identificación de los compuestos orgánicos fue posible mediante el uso de iones de fragmentación (m/z) con el programa de *Data Analysis* y la Biblioteca Wiley; se obtuvieron las distribuciones de *n*-alcanos (m/z 57) y los ácidos *n*-alcanoicos (m/z 74).



fig 1. A) Zona de estudio de la campaña SUBVENT 1 con la localización del cono volcánico-hidrotermal Tenor 1. B) Representación 3D de la estructura con la ubicación de los testigos de gravedad estudiados.

Análisis de elementos

Las muestras se analizaron mediante la espectrometría de fluorescencia por rayos X (Avaatech XRF core-scanner del laboratorio de Geociències Marines de la Facultat de Geologia de la Universitat de Barcelona) con el propósito de asociar la estratigrafía a eventos geológicos y oceanográficos. Es por ello, que se han estudiado principalmente los elementos de filiación silicatada (Si, Al, K y Ti) y carbonatada (Ca y Sr).

Las variaciones en la composición elemental de los sedimentos proporcionan información sobre los cambios en la fuente de los elementos, los procesos y mecanismos de transporte, así como la tasa de sedimentación de las partículas. Estos

 palabras clave:
 Volcán submarino profundo, FRX, Biomarcadores,
 key words:
 Deep sea submarine volcano, XRF, Biomarkers, Canary

 Cuenca de Canarias, Atlántico Central
 Basin, Central Atlantic
 Basin, Central Atlantic

procesos pueden relacionarse con las fluctuaciones ambientales y climáticas (Löwemark *et al.*, 2011).

Con esta técnica, se analizó la composición elemental de los testigos de gravedad con una resolución de 1 cm, para un total de 21 elementos, a 10 kV (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn y Fe) y 30 kV (Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo y Pb).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Descripción de los sondeos

A muro del sondeo TG16 se observa un nivel de fangos masivo color crema con foraminíferos (280-277 cm) seguido por un nivel formado por arena fina de color amarillo-verdoso (277-266 cm). Entre 217-213 cm hay un nivel formado por tefras volcánicas. En los niveles intermedios, el sondeo se compone de fango masivo bioturbado de color marrón, con presencia de foraminíferos y algunas intercalaciones de fangos cohesivos de color crema. Aparecen algunos niveles de fangos de color marrón oscuro de base erosiva (ej. 166-158 cm). Finalmente, el techo del sondeo (10-0 cm) se compone de fango arenoso.

A muro el sondeo TG18 se compone de fango masivo brechoide compactado y cohesivo de color verdoso-azulado (258-245 cm). Un nivel de tefras volcánicas negras (245-237 cm) aparece sobre los fangos con un contacto erosivo en la base. En los niveles intermedios y a techo del sondeo, la serie está compuesta por fango masivo de color marrón claro bioturbado con presencia de foraminíferos e intercalaciones de fangos cohesivos de color crema (196-187 cm). Aparecen algunos niveles de fangos marrones oscuros de base erosiva (ej. 44-38 cm).

Biomarcadores

La cadena predominante de *n*-alcanos en el sondeo TG16 maximiza en C₂₁ y C₂₉, con valores de índice CPI (índice de preferencia de carbonos) superiores a 3.5 y característicos de materia orgánica inmadura, salvo dos niveles (250-245 cm y 70-65 cm) con CPI~1, indicando madurez (Bray y Evans, 1961). Estos resultados contrastan con los obtenidos en el sondeo TG18 ya que la distribución de *n*-alcanos es unimodal (Fig. 2), maximizando las muestras en la cadena de *n*-C₂₅ y con valores de CPI



fig 2. Cromatogramas de n-alcanos de los TG16 y TG18. Se aprecia la identificación de los picos, los aportes de cadenas largas y la biodegradación, así como la escasa presencia de alcanos en el sondeo TG16.

comprendidos entre 2.94-0.18. característicos de materia orgánica madura (Fig. 3). La distribución y predominio de las cadenas largas indica que la materia orgánica en este sondeo procede de plantas superiores terrestres y macrofitas acuáticas (Cranwell et al., 1987; Rieley et al., 1991). Además, la ausencia de cadenas cortas (<n-C21) en el TG18, con valores del índice ALC comprendidos entre 28.4-24.6 sugiere pequeños aportes de materia procedente de algas y microorganismos marinos o bien una intensa degradación como consecuencia de la actividad bacteriana (Pancost et al., 2002).

La concentración total de *n*-alcanos en TG16 osciló entre 0.161-0.008 mg/Kg mientras que, en el TG18, estuvo comprendida entre 0.260-0.009 mg/Kg (Fig. 3). La baja concentración de *n*alcanos en el sondeo TG16 puede indicar una mayor degradación de la materia orgánica.

La materia orgánica madura presente en los sondeos podría proceder del margen continental atlántico Cretácico-Cenozoico, y haber migrado hasta el fondo marino desde sustratos profundos como consecuencia del proceso volcánico-hidrotermal en el Tenor 1.

La distribución de los ácidos *n*alcanoicos (ácidos grasos) en el sondeo TG16, varía entre las cadenas de C_{10} y C_{18} , con un predominio de la cadena C_{16} , principalmente, salvo una muestra que maximiza en la cadena de 18 átomos de carbono (Fig. 3), mientras que en el sondeo TG18, hay una distribución de ácidos grasos comprendida entre C_{12} y C_{22} con máximos entre las cadenas de 16 y 10 átomos de carbono.

Estos resultados sugieren una intensa actividad bacteriana (Eglinton y Calvin,

1967), que interviene en el proceso de evolución y degradación de la materia orgánica, así como en los procesos de mineralización bacteriana (Kawamura et *al.*, 1987).

Análisis elemental

ambos sondeos, se En observan fluctuaciones en las abundancias de los elementos a razón de los diferentes niveles litoestratigráficos (Fig. 3). Ello es el reflejo de los eventos oceanográficos, sedimentarios y volcánicos que ha sufrido la estructura Tenor 1. Estas variaciones se corresponden con el aumento y/o disminución de los aportes de material detrítico silicatado reflejado en los perfiles geoquímicos del Si, Al, K y Ti, entre otros: o la deposición de fangos carbonatados procedentes de la acumulación caparazones de de foraminíferos y cocolitofóridos y que se refleja en los perfiles geoquímicos de FRX del Ca y el Sr (Löwemark et al., 2011).

En la Fig. 3, se aprecia que los aumentos de abundancia del Si, indican los mismos eventos oceánicos en ambos sondeos, resultado de probables procesos turbidíticos o incursión de corrientes ligadas a cambios climáticos glaciar-interglaciar. Estos corresponden con los niveles estratigráficos de fangos marrones oscuros. Por el contrario, las mayores abundancias de Ca, podrían corresponder a eventos de mayor productividad biológica en la columna de agua, que produjo el depósito de esqueletos calcíticos y aragoníticos. están representados Estos esencialmente por los niveles de fangos color crema cohesivos.

Asimismo, en ambos sondeos se aprecian eventos volcánicos que corresponden con niveles de tefras y con



fig 3. Interpretación de fluorescencia de rayos X para los elementos Si, Ca y representación de los índices CPI, abundancia de n-alcanos en mg/Kg (barras color verde) y cadena predominante de ácidos grasos.

las máximas abundancias de elementos silicatados, así como metales traza como Ni, Cu o Zn (ej. TG16 entre 217-213 cm). Estos podrían interpretarse como pulsos eruptivos de tipo piroclástico desde el cono volcánico del *Tenor* 1.

A muro del TG18 (258-245 cm) se observa una gran abundancia de los elementos de filiación silicatada (Si, Al, K y Ti), también de metales traza (Cu, Ni, Cr, Zn y Pb) así como un descenso muy brusco del Ca. Este tramo se puede interpretar como consecuencia de un intenso proceso de alteración hidrotermal sobre rocas volcánicas alcalinas como resultado del ascenso de fluidos que han alterado las propiedades mineralógicas y geoquímicas de rocas de tipo basanítico alcalino, para transformarse en esmectitas tipo beidelitas.

CONSIDERACIONES FINALES

El estudio de la geoquímica de los testigos en el edificio volcánicohidrotermal Tenor 1, muestra diferencias significativas entre ambos sondeos que podrían estar ligadas a los procesos geológicos y oceanográficos sufridos.

Los fenómenos sedimentarios y oceanográficos como los procesos turbidíticos, incursión de corrientes o la precipitación de carbonatos, tienen reflejo por igual en ambos sondeos, apareciendo con similar intensidad y distribución en los perfiles de FRX. La abundancia de biomarcadores maduros de plantas continentales y macrofitas en el sondeo TG18 parece indicar la actividad de la estructura *Tenor* 1 como vía de migración de fluidos antiguos hasta el fondo marino. Así mismo, se interpreta una mayor intensidad de los procesos hidrotermales y volcánicos detectados hacia la base del TG18 en comparación con el testigo TG16.

Se aprecia una clara distribución diferencial entre ambos sondeos en relación a los tipos, abundancia y la distribución de los procesos volcánicohidrotermales determinados a partir del análisis de biomarcadores y de geoquímica de FRX. Futuros estudios en mayor detalle sobre la sedimentología, la mineralogía y la geoquímica de la estructura Tenor 1 permitirán conocer con mayor detalle los procesos que han podido intervenir, con especial interés en los sistemas mixtos de magmatismohidrotermalismo y maduración de materia orgánica ligados a los procesos de mineralización.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos SUBVENT (CGL2012-39524-C02) y de Ampliación de la Plataforma Continental al Oeste de las Islas Canarias (CTM2010-09496-E) y por el proyecto de Garantía Juvenil en I+D+I (PEJ-2014-A-57173).

REFERENCIAS

- Bray, E. E. & Evans, E. D. (1961): Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 22, 2-15.
- Carracedo, J.C. (2002): Cenozoic volcanism II: The Canary Islands, in "The Geology of Spain", W. Gibbons & T. Moreno, eds. Geological Society, London, 439-472.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N. (1987): Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments-II. Org. Geochem., **11**, 513– 527.
- Eglinton, G. & Calvin, M. (1967): Chemical fossils. Scientific American, **216**, 32–43.
- González, F. J., Medialdea, T., Gómez-Ramos, G., Somoza, L., Marino, E., León, R. (2015): Primer catálogo de mineralizaciones submarinas en España: Proyecto EMODnet-Geology. Resúmenes sobre el VIII Simposio MIA15, Málaga del 21 al 23 de septiembre de 2015.
- Kawamura, K., Ishiwataria, R., Ogura, K. (1987): Early diagenesis of organic matter in the water column and sediments: Microbial degradation and resynthesis of lipids in Lake Haruna. Org. Geochem., **11**, 251-264.
- Löwemark, L., Chen, H.F., Yang, T.N., Kylander, M., Yu, E.F., Hsu, Y.W., Lee, T.Q., Song, S.R., Jarvis, S. (2011): Normalizing XRF-scanner data: A cautionary note on the interpretation of high-resolution records from organicrich lakes. J. Asian Earth Sci., 40, 1250-1256.
- Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S. (2002): Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. Org. Geochem., **33**, 675–690.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A., Fallick, A.E. (1991): Sources of sedimentary lipide deduced from stable carbon isotope analyses of individual nalkanes. Nature, **352**, 425–427.
- Vázquez, J. T. y Equipo Científico de la Campaña SUBVENT0913 (2013). Informe Científico-Técnico de la Campaña SUBVENT1. MINECO, MAEC, MDE. http://hdl.handle.net/10508/1613

Cartografía SIG de Recursos Geológicos Marinos en la Provincia de Montes Submarinos de las Islas Canarias

/ IKER BLASCO DEL BARRIO (1*), FRANCISCO JAVIER GONZÁLEZ (1), LUIS SOMOZA (1), TERESA MEDIALDEA (1), EGIDIO MARINO (2), LORENA BLANCO (1)

(1) Instituto Geológico y Minero de España. C/ Ríos Rosas, 23. 28003, Madrid (España)

(2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas (UCM). C/José Antonio Novais, 12, 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

Los montes submarinos son elevaciones topográficas presentes en todos los océanos del mundo. Estos albergan en sus cimas y flancos, depósitos de nódulos y costras de Fe-Mn, fosforitas y sulfuros (Hein et al., 2013), cuyo interés se centra en los altos contenidos de elementos raros y estratégicos como: Ni, Cu, Ti, V, Co, elementos del grupo del platino (PGEs) y tierras raras (REEs). Estos elementos son necesarios para el desarrollo de la industria de alta tecnología y de los cuales, el continente europeo es deficitario. Sin embargo, muchos de esos depósitos minerales permanecen inexplorados y la formación de yacimientos es todavía objeto de estudio y discusión.

En la región oceánica de Canarias (Atlántico Central NE), existe un conjunto de más de 100 montes y relieves submarinos elevados hasta 3000 m por encima de los fondos marinos. Estas estructuras están siendo exploradas presentan dado denósitos aue minerales de interés científico y económico (Manzanares et al., 2013; González et al., 2014; 2015; Marino et al., 2017).

El presente trabajo tiene por objetivo la generación de una infraestructura de conocimiento sobre los depósitos minerales, y otros recursos geológicos de la Provincia Volcánica de las Islas Canarias, mediante la implementación sistema de información de un geográfica (SIG), que comprende una extensa base de datos entre los que se incluyen datos geofísicos, geoquímicos, mineralógicos y petrográficos.

CONTEXTO GEOLÓGICO

El margen de las Islas Canarias (Fig. 1) se localiza en una zona de intraplaca, donde abundan los montes submarinos y edificios volcánicos, algunos de los

cuales han sufrido grandes deslizamientos submarinos (Carracedo, 2002). En estos montes submarinos se encuentran extensos depósitos minerales de costras de ferromanganeso y nódulos, formados durante el Cenozoico y asociados a procesos hidrotermales, hidrogenéticos y diagenéticos (Marino et al., 2017).

METODOLOGÍA

Fuentes de Información

Este trabajo se ha basado en los estudios de las muestras obtenidas en campañas oceanográficas las DRAG0_0511 (2011), MAEC-SUBVENT_1 (2013) y SUBVENT_2 (2014), realizadas en el marco del proyecto SUBVENT, en el que participa el Instituto Geológico y Minero de España (IGME).

El área de estudio se sitúa entre el margen continental africano y la llanura abisal (Figs. 1 y 2). En esta área, todos rocas los depósitos minerales, V sedimentos investigados

caracterizados se han catalogado y georreferenciado.

11

información obtenida La de las muestras se ha organizado tomando proyecto como base el europeo **EMODnet-Geology** (González et al.. 2015; Medialdea et al., 2015; EMODnet-Geology, 2017). La principal fuente de información cartográfica de este trabajo son los diferentes proyectos realizados por el IGME, el Programa de cartografía de fondos marinos FOMAR a escala 1:200.000, los trabajos realizados por la Dirección General de Costas (MAGRAMA, 2015) y el Inventario Nacional de Hidrocarburos (MINETUR, 2015). Otras fuentes adicionales para la obtención de datos son las bases de la Autoridad Internacional de los Fondos Marinos (ISA), artículos científicos y tesis doctorales.

Visualización de los datos

La cartografía y visualización de los datos ha sido definido en base a una temática estándar (Recursos Geológicos y Minerales) y una escala común para la



fig 1. Localización del área de estudio con el número de muestras de sedimentos y rocas encajantes (entre paréntesis) tomadas en las campañas oceanográficas e incorporadas a la cartografía SIG.

palabras clave: Monte submarino, SIG, Mineralización, Testigo,	key words: Seamount, GIS, Mineralization, Core, Rocks, Data bases,
Rocas, Bases de datos, Islas Canarias.	Canary Islands.
Jornada SEM	* corresponding author: I.blasco@igme.es

región de Canarias (Atlántico Central NE).

Los resultados obtenidos del estudio de las muestras y datos de campaña han sido clasificados en relación a 5 grupos de información que incluyen: datos propiedades físicas. generales. mineralogía, geoquímica y acrónimos. Dentro de esos grupos de información se pueden destacar atributos como datos generales de campaña, estación y técnica de muestreo, nombre de la muestra. coordenadas geográficas, datos geofísicos, características geográficas, región oceánica, tipo de depósito. litología superficial. morfología de las muestras. dimensiones, color superficial, peso, esfericidad, densidad, porosidad, textura superficial, estructura interna, tipo de núcleo. minerales esenciales. accesorios ٧ ocasionales, rasgos texturales, elementos geoquímicos mayoritarios, minoritarios y trazas, (incluyendo PGEs y REEs), geoquímica orgánica, métodos analíticos e informes y documentos adjuntos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El área de estudio comprende más de 100 montes y relieves submarinos, distribuidos a lo largo de unos 1300 Km. Se han estudiado muestras que cubren un área de 5697 Km² en los montes submarinos, profundidades con comprendidas entre 4400 y 100 m, cubiertos por depósitos ricos en Co y otros metales de interés. Las muestras obtenidas se localizan en estructuras volcánicas submarinas tales como los montes Picoletino y M1 al E de las Islas de Lanzarote y Fuerteventura; los montes submarinos del suroeste de las Canarias denominados Echo, Paps,



fig 2. Ubicación de las mineralizaciones obtenidas en las diferentes campañas oceanográficas y estudiadas en el laboratorio (entre paréntesis) en relación a los montes submarinos representados en el SIG.

Tropic, Drago, Las Hijas y Bimbache y los volcanes submarinos profundos y estructuras asociadas denominados Garoe y Tenores 1, 2 y 3 en la Cuenca de Canarias, al oeste de La Palma y El Hierro.

Se han documentado un total de 167 muestras estudiadas en el laboratorio, de las cuales 105 corresponden a sedimento y rocas encajantes (Fig. 1) y las 62 restantes son muestras de mineralizaciones (Fig. 2).

Entre las muestras de rocas encaiantes y sedimentos, 64 se tomaron con dragas de arrastre bentónico а profundidades comprendidas entre 4850 y 314 m, 20 muestras se muestrearon con un vehículo submarino (ROV) a profundidades entre 1278 y 89 m y se realizaron 20 testigos de profundidades gravedad а comprendidas entre 5472 y 1860 m. 4096 sub-muestras procedentes de los testigos se han estudiado mediante análisis geoquímico inorgánico multielemental (WD FRX) y en 99 submuestras más se determinó el contenido de compuestos orgánicos (biomarcadores, GC-MS).

En relación a las mineralizaciones, 56 muestras se obtuvieron mediante dragas de arrastre bentónico, а profundidades comprendidas entre 3010 y 1593 m, de las que se han obtenido 15 sub-muestras para análisis complementarios; y 14 muestras se seleccionaron con el ROV, а profundidades entre 1126 y 89 m, de las cuales se obtuvieron 9 sub-muestras para estudios de detalle.

Entre las muestras de mineralizaciones destacan las costras Fe-Mn tomadas en los montes submarinos Echo, Paps, Drago, Tropic, Bimbache y Las Hijas. Algunas de las muestras obtenidas en los montes Echo y Tropic se han descrito como fosforitas, mientras que en el monte Drago, hay cineritas volcánicas sulfuradas y oxidadas. Las muestras pertenecientes al volcán Tagoro y a los montes M1 y Picoletino (próximos a las Islas Canarias) están constituidas por sedimentos metalíferos.

La morfología de las muestras, exceptuando los sedimentos metalíferos procedentes de los montes Picoletino, M1 y el volcán Tagoro (que forman desde geles a sedimentos embebidos en agua), se describe como tabular mayoritariamente, con una textura superficial botroidal y estructura interna laminar. Los espesores medios de las costras de ferromanganeso son de 3-5 cm oscilando entre milimétrico, en la

Estructurasu bmarina	%Fe	%Mn	Co (µg/g)	NI (µg∕g)	REEs (µg/g)	PGEs (ng/g)
Echo	18.4	12.7	3482	2173	2226	170
Paps	20.2	14.4	4645	2972	2472	226
Drago	21.9	14.8	4471	2447	2729	236
Tropic	20.9	14.9	4382	2345	2710	226
Bimbache	20.2	14.1	4221	2198	2431	309
Las Hijas	20.2	13.7	4120	2427	2440	232
Tagoro	31.3	0.8	52	61	90	-
M1	10.4	0.3	71	141	247	
Picoletino	11.6	0.06	67	44	72	

 Tabla 1. Composición elemental media de Fe, Mn, Co, Ni, REEs y PGEs en las muestras de mineralizaciones

 estudiadas e incorporadas al SIG, con respecto a las estructuras submarinas muestreadas

cumbre del monte Echo, a unos 25 cm para algunas muestras del monte submarino Drago.

Los resultados mineralógicos de las muestras de costras de Fe-Mn muestran la predominancia de la goethita así como algunas fases de oxihidróxidos de Mn como la vernadita y la asbolana. En algunas muestras aparecen contenidos cuarzo. apreciables de calcita. filosilicatos plagioclasa, ٧ principalmente. Destacar que en los montes submarinos Drago, Paps y Tropic se detectaron contenidos relativamente abundantes de todorokita.

Las mineralizaciones de fosforitas están esencialmente constituidas por carbonato-flúor-apatito y calcita. Las muestras de sedimentos metalíferos en el monte Picoletino están compuestas por abundantes hematites, pirita y magnesioferrita. Los geles ferruginosos del volcán submarino Tagoro son ricos en ferrihidrita, opalo y anhidrita, siendo minoritaria la pirita.

En base al estudio elemental sobre las mineralizaciones de ferromanganeso, el Co tiene una abundancia entre 6660-1 μ g/g. Los contenidos del Fe y Mn oscilan entre 31.3-10.4% y 14.9-0.06%, respectivamente. Los contenidos de Ni oscilan entre 2972-44 μ g/g, las REEs entre 2729-72 μ g/g y los PGEs varían entre 309-170 ng/g (Tabla 1). En las mineralizaciones de fosforitas se han obtenido porcentajes de P₂O₅ de hasta el 18%.

Se puede observar que a medida que aumentan los porcentajes de Mn y Fe en las mineralizaciones de costras, se produce un aumento de los contenidos en las restantes familias de metales analizados y que están ligados a estos mismos elementos, en consonancia con los resultados obtenidos por Marino et al (2016). Precisamente en las costras de Fe-Mn de los montes submarinos más distales al archipiélago canario, se observó un mayor contenido en Co (hasta 0.7%), Ni (hasta 0.5%), REEs (hasta 0.3%) y PGE (hasta 401 ng/g). Sin embargo los sedimentos metalíferos de los montes más próximos a las Islas, tienen cantidades inferiores de Co (100-1 µg/g), Ni (126 -4 μ g/g) y REEs (286.3-15 μ g/g) (Tabla 1).

Entre las muestras de rocas encajantes se encuentran rocas volcánicas alcalinas (ej. basanitas, basaltos, traquitas y fonolitas) fosforitas y sedimentos carbonatados semiconsolidados. Los sedimentos de los testigos de gravedad están compuestos por fangos hemipelágicos silicatados a carbonatados con diferentes grados de bioturbación, sedimentos de debris (con fragmentos de rocas volcánicas) e intercalaciones de cineritas y tefras en algunos de ellos.

Los resultados mineralógicos de las rocas volcánicas encajantes de las mineralizaciones muestran diferentes grados de alteración en las mismas. Las rocas basaníticas del volcán Tagoro tienen buen estado de preservación del olivino. magnetita piroxeno. plagioclasas; sin embargo, la alteración es muy acusada en la mayoría de basaltos v brechas volcanoclásticas de los montes submarinos Echo o Tropic por ejemplo, donde el olivino (forsterita) está parcial a totalmente transformado en idingsita así como los feldespatos o vidrios volcánicos están fuertemente alterados.

Un grado de alteración menor se observa en la mineralogía de las lavas basaníticas recogidas en los volcanes submarinos profundos denominados Tenores 1, 2 y 3 (Cuenca de Canarias). Estos diferentes grados de alteración observados en las rocas volcánicas, deben obedecer a los diferentes tiempos de exposición de las mismas a procesos hidrotermales y diagenéticos, por lo que podría deducirse que tienen desigual antigüedad. Este supuesto deberá ser confirmado con estudios geocronológicos.

CONSIDERACIONES FINALES

Los trabajos de estudio de muestras geológicas de mineralizaciones y rocas y sedimentos marinos de la Provincia de montes submarinos de Canarias, han comenzado a implementarse en un SIG. Para ello se han creado bases de datos con atributos que obedecen а estándares internacionales, y se ha iniciado la representación cartográfica en un SIG de todas las muestras estudiadas hasta la actualidad. Hasta el momento se han incorporado en el SIG un total de 167 muestras y 4218 submuestras han sido estudiadas е implementadas en el SIG. La base de datos será periódicamente actualizada y mejorada con el fin de obtener productos cartográficos tales como mapas de minerales estratégicos, atlas de mineralizaciones. mapas metalogenéticos y de potencial minero submarino, etc. Esta cartografía SIG preliminar pretende ser de utilidad para

la generación de infraestructuras de conocimiento, para la gestión de los recursos y para la planificación de campañas científico-técnicas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos SUBVENT (CGL2012-39524-C02-02); Ampliación de la Plataforma Continental al Oeste de las Islas Canarias (CTM2010 - 09496-E); EMODnet-Geology (2012/S96-158476) y por el proyecto de Garantía Juvenil en I+D+I (PEJ-2014-A-57173).

REFERENCIAS

- Carracedo, J.C. (2002): Cenozoic volcanism II: The Canary Islands, in "The Geology of Spain", W. Gibbons & T. Moreno, eds. Geological Society, London, 439-472.
- EMODnet-Geology, European Marine Observation and Data Network, (2017): <u>http://www.emodnet-</u>
- geology.eu/emodnet/srv/eng/home
- González, F.J., Somoza, L., Lunar, R., Martínez-Frías, J., Medialdea, T., León, R., Martín-Rubí, J.A., Torres, T., Ortiz, J.E., Marino, E., (2014): Polymetallic ferromanganese deposits research on the Atlantic Spanish continental margin. in: "43rd Underwater Mining Institute Conference", J.R. Hein, F.J.A.S. Barriga, C.L. Morgan, eds. Lisbon.
- González, F., Medialdea, T., Gómez-Ramos, G., Somoza, L., Marino, E., León, R. (2015): Primer catálogo de mineralizaciones submarinas en España: Proyecto EMODnet-Geology. VIII Simposio sobre el Margen Ibérico Atlántico (MIA15) 695-698.
- Hein, R.J., Mizell, K., Koschinsky, A., Conrad, T.A. (2013): Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources. Ore Geol. Rev., 51, 1-14.
- Marino, E., Gonzalez, F.J., Somoza, L., Vazquez, J., Bellido, E. (2017): Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic). Ore Geol. Rev., **87**, 41-61.
- Manzanares, A., González, F.J., Somoza, L., Farjas, M., León, R., Medialdea, T. (2013): Potencial de la minería submarina: Aplicación SIG para el estudio previo de contratos de exploración de costras de ferromanganeso con alto contenido en los fondos marinos internacionales conforme al código minero regulado por la AIFM (Kingston, Jamaica). XIII Congreso Internacional en Energía y Recursos Naturales, Santander, Cantabria.
- Medialdea, T., Giménez Moreno, J., Somoza, L., León, R., González, F.J. (2015): El Proyecto EMODnet: una iniciativa para el desarrollo del conocimiento geológico de los mares europeos. Comunicaciones VIII Simposio sobre el Margen Ibérico Atlántico (MIA15), pp. 449-451.

Evaluation of the Oxygen Isotope Fractionation in Aragonitic Travertines from the Fitero Thermal Springs (Navarra, Spain)

/ MÓNICA BLASCO (1*), MARÍA J. GIMENO (1), LUIS F. AUQUÉ (1), JUAN MANDADO (1), MARÍA P. ASTA (2), PATRICIA ACERO (1)

(1) Earth Sciences Department. University of Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna 12. 50009, Zaragoza (España) (2) Environmental Microbiology Laboratory (EML), École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland

INTRODUCTION

The Fitero thermal waters are one of the best known in the Navarra province (Spain) and they are located in the Fitero village where two spa resorts use them for balneotherapy practices.

Previous authors have studied and characterised these thermal waters (e.g. Auqué *et al.*, 1988 or Coloma *et al.*, 1997). Despite the valuable information provided by these earlier studies the aragonite precipitates (or travertines, in the terminology proposed by Ford and Pedley, 1996) associated to these springs are poorly studied.

Oxygen isotope composition of aragonitic travertines and speleothems are very useful to reconstruct past paleoclimate and paleoenvironmental conditions (e.g. Fouke et al., 2000; Pentecost, 2005; Kele et al., 2008; 2011; Lachniet, 2015). However, the use of the δ^{18} O contents in aragonite can cause some problems in the reconstruction of paleotemperatures. One of these problems is that the isotopic aragonite - water equilibrium during the travertine precipitation in natural systems is not often attained due to the kinetic isotope effects related to CO₂ outgassing and high precipitation rates (Fouke et al., 2000; Kele et al., 2008; 2011; among others). Different experimental and empirical calibration equations for the δ^{18} O aragonite – water equilibrium fractionation have been proposed, although it is still unclear how representative they are of the real aragonite - water equilibrium (e.g. Kele et al., 2015 or Lachniet, 2015). Therefore, the study of actively precipitating aragonitic travertines can provide a better understanding of these kinetic effects and help to interpret the

isotope composition in old travertines. In this context, the aim of this study is to evaluate whether the isotopic signature of the aragonitic travertines developed in the Fitero thermal system is in agreement with some the "equilibrium equations" proposed for the aragonite – water fractionation.

GEOLOGICAL SETTING

The Fitero thermal system is located in the Navarra province (Spain), in the NW part of the Iberian Chain, in the contact between the Cameros Range and the tertiary Ebro Basin (Coloma *et al.*, 1997; Fig 1).



et al., 2002).

The thermal waters aquifer is hosted in the carbonates of the Lower Jurassic (Coloma *et al.*, 1997). The waters ascend to the surface through the Cameros thrust, which puts into contact the Cameros Range and the Ebro Basin. The thermal springs are located in the outcrops of the Lower Jurassic materials in contact with the Keuper Facies (Coloma *et al.*, 1997).

METHODOLOGY

Several samples of the thermal waters and of the travertines precipitating from them were taken and analysed and one representative sample of each was selected for this study. The selected water corresponds to a sample taken in the main spring of the Bécquer spa, and the travertine sample was taken in the exit point of one of the spa drain pipes. The water sample was taken by the procedures. standard Electrical conductivity, temperature and pH were determined in situ. Alkalinity was measured by titration, chloride and fluoride by selective electrodes and sulphates by colorimetry. The major cations were analysed by ICP-OES and the stable isotopes by CF-IRMS.

The travertine sample was taken at the end of one of the pipes that drain the thermal water from the spa, specifically from a cooling pool, where the thermal water is cooled down to about 40 °C. This pipe has a diameter of about 30 cm and 30° of inclination with a difference of height close to 20 m from the pool to the exit point. The major and minor elements were measured by absorption spectrometry and the stable isotopes by mass spectrometry. The mineralogy of the sample was determined by X-Ray Diffraction and the petrographical and textural observations were made with a petrographic microscope and a field emission scanning electron microscope (FESEM).

The PHREEQC geochemical code (Parkhurst and Appelo, 2013) and the LLNL database, provided with it, have been used to calculate the saturation state with respect to the mineral phases and the CO_2 partial pressure.

RESULTS

Main characters of the waters

The waters are chloride – sodium type with a spring temperature of 45.5 °C and pH of 6.68. The main dissolved elements are Cl (1610 ppm), SO₄ (1376 ppm) HCO₃- (174 ppm), Na (981 ppm), Ca (469 ppm) and Mg (92.10 ppm). The isotopic values of δ^{18} O (-8.7 vs V-SMOW) and δ^{2} H (-63.9 vs V-SMOW) indicate that this thermal water is from a meteoric origin, according to the Spanish Meteoric Water Line (Díaz-Teijeiro *et al.*, 2009).

The calculated saturation states show that calcite is slightly oversaturated (IS = 0.22), aragonite is almost in equilibrium (IS = 0.07) and dolomite is slightly undersaturated (IS = -0.28). Finally, the pCO₂ is much higher than the atmospheric (log pCO₂ = -1.58).

Main characters of the travertines

The travertines precipitated in the pipe have a thickness of about 10 cm. They consist of an intercalation of clear and dark bands of less than 1 cm thickness. Each band contains an alternation of thinner lavers with a less contrast in their colour but distinguishable in a thin section. The X-Ray Diffraction analyses determined that the dark bands are composed by aragonite and a small amount of goethite and the clear bands are mainly constituted by aragonite although minor amounts of calcite are also present. The texture observed in the petrographic analyses is fibrous aragonite with fan shaped aggregates elongated in the growth direction. Calcite is forming thin layers between the thicker dark and clear aragonitc bands. Fig. 2 shows a detail of the aragonite needles in a FESEM image.



fig 2. FESEM image of the travertine (dark band) in which the aragonite needles can be seen.

The results obtained from the analyses of the clear and dark bands are shown in Table 1. In general, there are not

	Ca	Mg	Na	Sr	Fe	Mn	δ ¹⁸ 0
Fit-D1	360300	100	2290	12576	4331	12	17.896
Fit-D2	361200	100	2415	12920	3750	14	17.719
Fit-D3	365100	100	2315	12901	4178	13	17.761
Fit-C1	361300	300	2130	12493	3107	23	17.927
Fit-C2	349400	400	2293	11939	2308	26	17.834
Fit-C3	351700	200	2378	12411	2245	35	17.778

Table 1. Analytical results of the different bands from the travertine sample. The Fit-D are the dark bands and the Fit-C the clear bands. All the elements are in ppm. The δ^{18} O is in ‰ vs V-SMOW.

significant differences between them. All bands have important contents of Sr, as it is expected for aragonite (Pentecost, 2005). The contents of Mg and Mn are higher in the clear bands, since these contain calcite and these elements substitutes Ca easier in calcite than in aragonite (Dickson, 1990; Pentecost, 2005). The Fe is higher in the dark bands, which is consistent with the presence of goethite in these bands.

Oxygen isotope fractionation

The temperature during the precipitation of the Fitero travertines has been evaluated by using different calibrates proposed by several authors for the equilibrium water – aragonite (Table 2):

- The classical equation of Grossman and Ku (1986), deduced from aragonitic foraminifera, gastropods and scaphods in the range of 2.5 to 26 °C, provides an average temperature of 40.5 °C. The Böhm et al. (2000) equation, also proposed from biogenic aragonites (sponges in the range of 3 to 28 °C) predicts an average temperature of 39.9 °C.
- Kim et al. (2007) established their equation in experiments with inorganic aragonites in the range of 10 to 40 °C. The average temperature obtained with this calibrate is 39.2 °C.

 Finally, Kele et al. (2015) proposed an equation derived from a set of samples constituted by calcitic and aragonitic travertines and tufas and some biogenic calcites. The temperature calculated with this equation is the highest, with an average of 47.4 °C.

Most of the results obtained with the selected equations are around 40 °C, which is the temperature of the waters discharged by the pipe.

DISCUSSION

According to the speciation - solubility calculations, the waters are almost in equilibrium with calcite, and in clear equilibrium with aragonite. As a consequence of this saturation state, the travertine precipitation must be triggered by an intense CO₂ outgassing during the water circulation through the pipe due to a turbulent discharge. This process causes a pH increase of the waters and, consequently, an oversaturation of the carbonate phases.

The precipitation of aragonite would be favoured over the calcite precipitation, most probably, due to the water temperature (about 40 °C). Several authors have pointed out that the main controlling factor in the aragonite precipitation is temperature. Aragonite precipitates when the water temperature is in the range 30 – 60 °C

	Grossman and Ku (1986)	Böhm et al. (2000)	Kim et al. (2007)	Kele et al. (2015)
Fit-D1	40.1	39.5	38.8	47.0
Fit-D2	41.0	40.4	39.7	47.9
Fit-D3	40.8	40.2	39.5	47.7
Fit-C1	39.9	39.3	38.6	46.8
Fit-C2	40.4	39.8	39.1	47.3
Fit-C3	40.7	40.1	39.4	47.6

 Table 2. Temperatures obtained with different oxygen isotopic aragonite – water equilibrium equations.

(e.g. Pentecost, 2005 and references therein). Fouke et al. (2000) reported that only aragonite precipitates above 44°C whilst in the range of 30 - 43 °C calcite precipitates with aragonite. Therefore, the presence of calcite in thin bands between the aragonitic thicker bands suggests an alternation in the water temperature. Aragonite would precipitate during the thermal water discharges and calcite between discharges, when the remaining water in the pipe undergoes a progressive cooling.

The temperatures obtained for the travertine precipitation with different fractionation equations (Table 2) are in the range of 38.6 to 47.9 °C, which are close to the temperature of the thermal waters. The differences obtained using different equations may be due to the data used in the calibrations. For example, Grossman and Ku (1986) and Böhm et al. (2000) equations were calibrated from biogenic aragonites, and in spite of this, the results are similar to the temperatures obtained with the Kim et al. (2007) calibrate for inorganic aragonites. Kim et al. (2007) also reported that the biogenic aragonites were within the uncertainty range of their abiogenic aragonite - water equation.

The results obtained with the Kele et al. (2015) equation provide the highest temperature values. This discrepancy could be due to the fact that they used aragonitic and calcitic samples for the calibration. Although in their case the differences between aragonite and calcite were negligible (probably important because they used an number of samples for the calibration), inorganic aragonite is enriched 0.6 % -0.8 ‰ in δ^{18} O with respect to calcite (at 25 °C; Tarutani et al., 1969; Kim et al., 2007).

case, the precipitation In any temperatures obtained for the studied sample using different δ180 aragonite water equilibrium fractionation equations are, in general, in agreement with the temperature of its parental water. This suggests that, despite the high CO₂ outgassing in the pipe, the travertine precipitation took place, at least, close to the oxygen isotope equilibrium represented by the equation of Kim et al. (2007) for inorganic aragonitic precipitates.

CONCLUSION

Some travertines precipitated from the Fitero thermal waters have been studied. These precipitates consist of an alternation of dark and clear bands. The dark ones are composed of aragonite and minor amounts of goethite and the clear ones of aragonite and a small amount of calcite. Aragonite precipitation seems to be favoured over the precipitation of calcite by the temperature of the waters (around 40 °C). Finally, the oxygen isotope values indicate that the travertine precipitation took place close to the equilibrium conditions despite the high CO2 outgassing process that occurs during the aragonite precipitation.

ACKNOWLEDGMENTS

Mónica Blasco is working on this study thanks to a scholarship from the Ministry of Education, Culture and Sports of Spain, for the Training of University Teachers (ref. FPU14/01523). This study forms part of the activities of the Geochemical Modelling Group (University of Zaragoza). The help of the Bécquer spa staff during the sampling campaign is appreciated.

REFERENCES

- Auqué, L.F., Fernández, J., Tena Calvo, J.M. (1988): Las aguas termaldes de Fitero (Navarra) y Arnedillo (Rioja). I. Análisis geoquímico de los estados de equilibriodesequilibrio en las surgencias. Estud. Geológicos, 44, 285–292.
- Böhm, F., Joachimski, M. M., Dullo, W. C., Eisenhauer, A., Lehnert, H., Reitner, J., Wörheide, G. (2000): Oxygen isotope fractionation in marine aragonite of coralline sponges. Geochim. Cosmochim. Acta, 64, 1695–1703.
- Coloma, P., Sánchez, J. A., Martínez, F. J., Pérez, A. (1997): El drenaje subterráneo de la Cordillera Ibérica en la Depresión terciaria del Ebro. Rev. Soc. Geológica España, **10**, 205–218.
- Díaz-Teijeiro, M.F., Rodríguez-Arévalo, J., Castaño, S. (2009): La Red Española de Vigilancia de Isótopos en la Precipitación (REVIP): distribución isotópica espacial y aportación al conocimiento del ciclo hidrológico. Ing. Civ., **155**, 87–97.
- Dickson, J.A.D. (1990): Carbonate mineralogy and chemistry. In "Carbonate Sedimentology", M.E. Tucker, V.P. Wright, eds. Blackwell Sciences, Oxford, 284–313.
- Ford, T.D. & Redley H.M. (1996): A review of tufa and travertine deposits of the world. Earth Sci. Rev., **41**, 117-175.
- Fouke, B.W., Farmer, J. D., Des Marais, D. J., Pratt, L., Sturchio, N. C., Burns, P. C., Discipulo, M. K. (2000): Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of

travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U.S.A.). J. Sediment. Res., **70**, 565–585.

- Gil, A., Villalaín, J.J., Barbero, L., González, G., Mata, P., Casas, A.M. (2002): Aplicación de Técnicas geoquímicas, geofísicas y mineralógicas al estudio de la Cuenca de Cameros. Implicaciones geométricas y evolutivas. Zubía Monográfico, **14**, 65–98.
- Grossman, E.L., & Ku, T. (1986): Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. Chem. Geol., 59, 59–74.
- Kele, S., Demény, A., Siklósy, Z., Németh, T., Tóth, M., Kovács, M. B. (2008): Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalók, Hungary: Depositional facies and non-equilibrium fractionation. Sediment. Geol., 211, 53– 72.
- Kele, S., Özkul, M., Fórizs, I., Gökgöz, A., Baykara, M. O., Alçiçek, M. C., Németh, T. (2011): Stable isotope geochemical study of Pamukkale travertines: New evidences of low-temperature non-equilibrium calcitewater fractionation. Sediment. Geol., 238, 191–212.
- Kele, S., Breitenbach, S.F., Capezzuoli, E., Meckler, A.N., Ziegler, M., Millan, I.M., Kluge, T., Deák, J., Hanselmann, K., John, C.M., Yan, H., Liu, Z., Bernasconi, S.M., (2015): Temperature dependence of oxygen- and clumped isotope fractionation in carbonates: A study of travertines and tufas in the 6-95°C temperature range. Geochim. Cosmochim. Acta, **168**, 172– 192.
- Kim, S.-T., O'Neil, J.R., Hillaire-Marcel, C., Mucci, A. (2007): Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water. Influence of temperature and Mg²⁺ concentrations. Geochim. Cosmochim. Acta, **71**, 4704–4715.
- Lachniet, M.S. (2015): Are aragonite stalagmites reliable paleoclimate proxies? Tests for oxygen isotope time-series replication and equilibrium. Geol. Soc. Am. Bull., **127**, 1521–1533.
- Parkhurst, D.L., & Appelo, C.A.J. (2013): Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3. A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. In U.S. Geological Survey (Ed.), Techniques and Methods, book 6, chap. A43. U.S. Geological Survey. Denver, Colorado: Retrieved from

http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43

- Pentecost, A. (2005): Travertine. Springer-Verlag. Berlín. 445p.
- Tarutani, T., Clayton, R.N., Mayeda, T.K., (1969): The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 987–996.

Estudio Preliminar de Filosilicatos Asociados a Bioturbaciones del Mioceno Continental de Pozuelo de Alarcón (Madrid)

/ DAVID BORREGO-SALGADO (1*), OMID FESHARAKI (1), ALEJANDRA GARCÍA-FRANK (1)

(1) Departamento de Paleontología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, Calle José Antonio Nováis 12, 28040 Madrid.

INTRODUCCIÓN

Los filosilicatos, y en especial los minerales de la arcilla, pueden ser neoformación originados por 0 transformación de fases minerales previas, por lo que son abundantes en los suelos y sedimentos. El estudio de la asociación de arcillas, así como el análisis de su textura, morfología y composición química es de gran interés para realizar inferencias paleoclimáticas paleoambientales (Folkoff & Meentemneyer, 1987; Hasiotis et al., 2007; Carrasco et al., 2008).

La exposición de los minerales a la erosión, la hidrólisis ácida o la meteorización pueden propiciar la formación de minerales de la arcilla. Por otra parte, la actividad vital de ciertos organismos puede favorecer la formación de filosilicatos por procesos de floculación precipitación v bioinducida (Coronado-Vila & Rodríguez-García, 2010, y citas interiores). La presencia de arcillas asociadas a burrows es común, ya sea por bioacumulación mecánica por parte del propio organismo o asociadas a microambientes relacionados con la actividad bioquímica de microorganismos que provoquen su neoformación (Vorhies & Gaines, 2009; Ehrlich, 1996; Konhauser & Urrutia, 1999; Coronado-Vila & Rodríguez-García, 2010). La presencia de burrows en ambiente continental suele asociarse principalmente a medios lacustres o fluviales; fuera de estos medios se asocian a la actividad de raíces, invertebrados y microvertebrados, e indican cierta humedad en el suelo, así como una posición por encima del nivel freático (Hembree & Hasiotis, 2008). Por otra parte, según Carrasco et al. (2008), la presencia tanto de niveles detríticos como de calcretas intercaladas indica una alternancia entre periodos de nivel freático alto y nivel freático bajo.

Este trabajo presenta los resultados del estudio preliminar de la mineralogía asociada a una serie de burrows localizados en sedimentos miocenos del Campus Universitario de Somosaguas (Universidad Complutense de Madrid). Las litologías en la zona son en su conglomerados, areniscas, mavoría lutitas y carbonatos laminares de edad Aragoniense (Fesharaki, 2016). El punto de muestreo donde se hallaron se sitúa a 300 m al noreste del vacimiento de vertebrados de Somosaguas Norte. Asimismo, se ha evidenciado la presencia de bioturbaciones cerca de la zona de estudio en el citado yacimiento (Menéndez Gamella et al., 2010; 2017). Existen Domingo et al., numerosos trabajos que citan la bioturbaciones presencia de continentales miocenas de la Cuenca de Madrid, principalmente en depósitos evaporíticos (Rodríguez & Calvo, 1998; Casado et al., 2014; Bustillo et al., 2017; entre otros). Además, Fesharaki (2016) realizó un estudio completo tanto de la mineralogía general, como de los minerales de la arcilla, de los yacimientos de Somosaguas y Húmera. Sin embargo, es la primera vez que se realiza un estudio específico sobre filosilicatos asociados a bioturbaciones continentales en la zona de Somosaguas-Húmera.

Las muestras seleccionadas para este trabajo se localizan estratigráficamente por debajo de los niveles estudiados por Fesharaki (2016). El estudio de los minerales de la arcilla, en otras secciones, presenta un especial interés a la hora de completar la interpretación paleoambiental y paleoclimática de la zona de Somosaguas-Húmera durante el Mioceno medio (Fesharaki, 2016).

MATERIAL Y MÉTODOS

Para este trabajo se han recogido dos muestras correspondientes a

fragmentos de arcosa de grano fino, y de aspecto masivo, procedentes de un mismo nivel (M1, roca englobante; M2, sedimento de relleno del *burrow*). Para el estudio de la mineralogía de las muestras se han realizado análisis de difracción de rayos X, tanto de roca total como de agregados orientados en los laboratorios del IGME (Tres Cantos, Madrid).

Para la preparación de agregados orientados utilizaron se los procedimientos habituales de preparación de las muestras (ver Fesharaki, 2016). Se obtuvieron tres tipos de agregados orientados: Agregado Orientado normal (AO). Agregado Orientado tratado con Etilen-Glycol (EG) y Agregado Orientado tratado térmicamente (TT).

El equipo utilizado para la obtención de los difractogramas ha sido un XPERT PRO MPD de PANalytical, con tubo de cobre (45 KV, 40 mA), monocromador de grafito y rendija automática. El software de captación de datos ha sido un X'Pert Data Collector 5.1 (5.1.0.156) de PANalytical. Para el posterior análisis e interpretación de los datos obtenidos, se ha usado el software HighScore versión 3.0.4 (PANalytical) y las bases Datos PDF-2(ICDD) de y CODJanuary2012.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La muestra M1 presenta en uno de sus laterales restos de una bioturbación de tipo galería de morfología cilíndrica y sin relleno (largo total de la galería de 16 mm y un diámetro en su parte más ancha de 27 mm), con parches de arcillas pardas dispuestas en finas láminas paralelas en la pared de ésta. La M2 es el relleno de una galería de morfología subcilíndrica. Se aprecian, al igual que en la anterior, parches de arcillas pardas dispuestas en finas

Palabras clave: Arcillas, Arcosa, Galería.



Fig. 1: Difractogramas representativos de fracciones arcillosas de las muestras estudiadas que muestran reflexiones de los minerales mayoritarios. Las flechas indican las diferencias entre las reflexiones de una muestra y otra. A: muestra 1 (M1); B: muestra 2 (M2). Sm= esmectitas; I= mica/ilita; K= caolinita; Q= cuarzo; F= feldespato.

láminas paralelas en su pared. Por otra parte, M1 presenta un color ocre con un moteado rojizo, mientras que la M2 es de color pardo rojizo.

El análisis de los datos de difracción de rayos X muestra que ambas muestras son idénticas en su contenido mineralógico. En los difractogramas de roca total se han reconocido en ambas muestras reflexiones pertenecientes a cuarzo, feldespato potásico (microclina y ortosa), plagioclasa (principalmente albita) y filosilicatos. Esta paragénesis mineral es congruente con la descrita en los vacimientos cercanos, así como la interpretación de que son mineralogías procedentes de materiales de la Sierra Norte de Madrid (Fesharaki, 2016).

En los difractogramas de agregados orientados de ambas muestras se han reconocido reflexiones pertenecientes a esmectitas, micas/illitas y caolinita.

Aunque ambas son idénticas en su paragénesis mineral, en M2 se observan diferencias en la morfología de algunas reflexiones estando menos definidas (esmectitas y micas/illitas) que en M1, excepto las reflexiones (001) y (002) de la caolinita, que son más intensas que en M1. Esto puede ser debido a pequeñas diferencias en el grado de cristalinidad de los minerales de la arcilla. Estos datos pueden indicar un proceso de alteración más acentuado en M2 que M1. En futuros trabajos será necesario realizar estudios detallados sobre la cristalinidad de las arcillas para poder contrastar este último punto, así como su posible origen biogénico.

Tradicionalmente. la presencia de asociarse esmectitas suele preferentemente a suelos o zonas mal drenadas con pH altos (Paquet, 1970), y con aporte hídrico estacional y torrencial (Fesharaki, 2016). Por otra parte, la presencia de illita indica condiciones de alteración física (generalmente ambientes fríos y/o áridos), mientras que la caolinita indica condiciones de alteración guímica (climas húmedos; Singer, 1980, 1984). En futuros trabajos realizar necesario será estudios cuantitativos de los minerales de la arcilla para poder inferir las condiciones paleoclimáticas y paleoambientales. Sin embargo, los resultados presentados son congruentes, aunque realizados en niveles inferiores, con los obtenidos por Fesharaki (2016) en zonas cercanas. El contenido mineral de la muestra estudiada es muy similar, en cuanto a la composición mineralógica de la roca total y de la fracción arcilla, al estudiado para el vacimiento de Somosaguas (ver Fig. 7.6 y 7.7 en págs 190 y 191 de Fesharaki, 2016,). De esta forma son congruentes con los medios sedimentarios inferidos por este autor para la zona de Somosaguas-Húmera de abanicos sistemas de aluviales. pudiendo no diferir mucho en cuanto a las condiciones paleoclimáticas y paleoambientales ya descritas para otros yacimientos de la zona (Domingo et al., 2012; Fesharaki, 2016).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que la mineralogía tanto del interior como del exterior del burrow son idénticas, a excepción de pequeñas diferencias en el grado de cristalinidad de algunas fases de los minerales de la arcilla.

La principal contribución de este trabajo respecto a los anteriormente citados es el conjunto de datos mineralógicos de niveles inferiores a los estudiados previamente, y amplia el conocimiento de las paragénesis minerales de los materiales continentales del Aragoniense medio de la Cuenca de Madrid.

El presente estudio ha servido como trabajo de introducción a las técnicas de laboratorio y de investigación, y para la realización de trabajos científicos en publicaciones de primer nivel, gracias a la colaboración del equipo de formación Geodivulgar y del equipo de de introducción a la investigación asociado Proyecto Somosaguas al de Paleontología (UCM). El estudio ha servido para aplicar técnicas mineralógicas al análisis de elementos de carácter paleontológico, lo cual no suele abordarse en los estudios oficiales de Grado ni de Máster.

Agradecimientos

Este trabajo cuenta con el apoyo del CGL2015- 66604-R (MINECO/FEDER).

REFERENCIAS

- Bustillo, M., Armenteros, I., Huerta, P. (2017): Dolomitization, gypsum calcitization and silicification in carbonate-evaporite shallow lacustrine deposits. Sedimentology. doi: 10.1111/sed.12345.
- Carrasco, A., Sacristán, S., Benítez-López, G., Romero-Nieto, D., Fesharaki, O., López-Martínez, N. (2008): Aplicaciones paleoclimáticas y paleoambientales de los estudios mineralógicos al yacimiento de vertebrados miocenos de Somosaguas. In "Palaeontologica Nova", J. Esteve & G. Meléndez, Eds. Publicaciones del Seminario de Paleontología de Zaragoza, 8, 135-149.
- Casado, A.I., Alonso-Zarza, A.M., La Iglesia, Á. (2014): Morphology and origin of dolomite in paleosols and lacustrine sequences. Examples from the Miocene of the Madrid Basin. Sediment. Geol., 312, 50-62.
- Coronado Vila, I. & Rodríguez García, S. (2010): Bioacumulación de filosilicatos en las paredes de un micro-burrow de gusano del carbonífero. Macla, 13, 67-68.
- Domingo, L., Koch, P.L., Grimes, S.T., Morales, J., López-Martínez, N. (2012): Isotopic paleoecology of mammals and the Middle Miocene Cooling event in the Madrid Basin (Spain). Palaeogeogr. Palaeocl., 339, 98-113.
- Domingo, M.S., Martín-Perea, D., Domingo, L., Cantero, E., Cantalapiedra, J.L., García Yelo, B.A., Gómez Cano, A.R., Alcalde, G.M., Fesharaki, O., Hernández Fernández, M. (2017): Taphonomy of mammalian fossil bones from the debris-flow deposits of Somosaguas-North (MiddleMiocene, Madrid Basin, Spain). Palaeogeogr. Palaeocl., 465, 103-121.
- Ehlrich, H.L. (1996): How microbes influence mineral growth and dissolution. Chem. Geol., 132, 5-9.
- Fesharaki, O. (2016) Análisis paleoambiental y paleoclimático de los yacimientos de Somosaguas y Húmera (Mioceno medio, Madrid): Sedimentología, petrología, mineralogía y aplicación a divulgación e innovación educativa. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. 366 p.
- Folkoff, M. E., & Meentemeyer, V. (1987): Climatic control of the geography of clay minerals genesis. Ann. Assoc. Am. Geogr., 77, 635-650.
- Hasiotis, S.T., Kraus, M.J., Demko, T.M. (2007): Climate controls on continental trace fossils. In "Trace Fossils: Concepts, Problems, Prospects", W. Miller III, ed. Elsevier, Amsterdam, 172-195.
- Hembree, D.I., & Hasiotis, S.T. (2008): Miocene vertebrate and invertebrate burrows defining compound paleosols in the Pawnee Creek Formation, Colorado, USA. Palaeogeogr. Palaeocl., 270, 349-365.
- Konhauser, K.O. & Urrutia, M.M. (1999): Bacterial clay authigenesis: a common biogeochemical process. Chem. Geol., 161, 399–413.
- Menéndez Gamella, A., Serrano, H., Presumido, M., Cárdaba, J.A., Fesharaki, O.

(2010): Yacimientos paleontológicos de Húmera (Mioceno medio, Cuenca de Madrid): Datos preliminares en Estratigrafía y Paleontología. Cidaris, 30, 187-196.

- Pacquet, H. (1970): Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens tropicaux à saisons contrastées. Mèmoires du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine, 30, 212 pp.
- Rodríguez-Aranda, J.P. & Calvo, J.P. (1998): Trace fossils and rhizoliths as a toolforsedimentological and palaeoenvironmentalanalysis of ancient continental evaporitesuccessions. Palaeogeogr. Palaeocl., 140, 383-399.
- Singer, A. (1980): The palaeoclimatic interpretation of clay minerals in soils and in weathering profiles. Earth-Sci. Rev., 15, 303-326.
- (1984): The paleoclimatic interpretation of clay minerals in sediments- A review. Earth-Sci. Rev., 21, 251-293.
- Vorhies, J.S. & Gaines, R.R. (2009): Microbial dissolution of clay mineral as a source of iron and silica in marine sediments. Nat. Geosci., 2, 221-225.

Geochemical Modeling of the Precipitation Process in SO₄-Mg/Na Microbialites

/ ÓSCAR CABESTRERO (1*), PABLO DEL BUEY (1), M. ESTHER SANZ MONTERO (1)

(1) Petrology and Geochemistry Department, Geological Sciences Faculty (UCM). 12th, Jose Antonio Novais St. 28040, Madrid (Spain).

INTRODUCTION

Longar is an endorheic mesosaline to hypersaline lake (> 10 g·L-1), with sulphate being the dominant anion over chloride (Cabestrero and Sanz-Montero, 2016). It is located in Lillo (La Mancha), a region with a continental semi-arid climate and is characterized by high evaporation (1300-1700 mm·yr-1) and low precipitation (300-500 mm·yr-1). The annual mean temperature is 14 °C, and extreme values of -7 °C and 40 °C are registered in January and July, respectively (Sanz-Montero et al., 2015a). The most abundant mineral in the lake is lenticular gypsum and a suite of hydrated sulphates, such as hexahydrite, epsomite, pentahydrite, starkeyite, konyaite, bloedite, and thenardite. The major authigenic carbonates are calcite and aragonite. although dolomite, hydromagnesite, magnesite monohidrocalcite, and nesquehonite can also be found in smaller amounts (Cabestrero and Sanz-Montero, 2016).

After an extremely dry summer and autumn, in November 2016, the water lamina ponded in the lake was very thin and the concentration of the brine was the maximum recorded. The high salinity favored the subaqueous crystallization of a hard crust of evaporites on the bed. The up to 0.5 cm thick curst consisted of bloedite, epsomite, gypsum and mirabilite that occur within a microbial mat matrix as documented by Del Buey et al., this volume. There is increasing evidence that microbial mats proliferate in shallow lakes subjected to wet-dry cycles (Sanz-Montero et al., 2015b). It follows that the geochemistry of the environment, the idealized precipitation sequences and the mineral assemblages proposed by Eugster and Hardie (1978), are susceptible to change where microbes are present.

The purpose of this paper is the geochemical modeling of the mineral precipitation from the hyper-concentrated brine.

MATERIALS AND METHODS

Fieldwork was conducted in November 2016. Water samples taken were filtered (using 0.45 µm pure cellulose acetate (CA) membrane filters). The main cations and anions were analyzed by ion chromatography, using Dionex DX 500 and METROHM 940 ion Professional IC Vario chromatographs in the CAI for geological techniques in the Geological Sciences Faculty. Complutense University of Madrid. The carbonate (CO_{3²⁻) and bicarbonate} (HCO₃-) ion concentration in the water was determined by titration. Hydrochemical parameters such as salinity (S), temperature (T), dissolved oxygen (DO), oxidation reduction potential (ORP), and pH values were situ measured in using а multiparameter meter.

Geochemical modeling was carried out using the PHREEQC program (Parkhurst and Appelo, 1999) in order to calculate ion activities and saturation indices of minerals commonly found evaporative environments and included in the LInI database. In addition, a natural brine evolution during day and night was performed according the instructions provided in the software manual "Evaporation and Homogeneous Redox Reactions" of the PHREEQC program. The saturation indices (Table 1) for the day were calculated using the temperature registered in the field, but for the night, the temperature considered the was recorded in Tembleque weather station (AEMET). during the five previous days to the sampling. The program was constrained to reduce the temperature of the water mass of the brine considering night temperatures. Night temperatures in the area ranged between 1 and 7 °C. Considering a 4 °C average temperature and a temperature cushioning of 3 °C, it means that temperature of the water during the night could decrease up to a minimum value of 7 °C (equilibrium temperature).

RESULTS

As a result of the intense evaporation, the summer and autumn in 2016 year left a thinner water layer (< 10 cm). The collected in Longar water Lake watershed at 30 °C was, with a salinity surpassing 400 g·L-1, the most concentrated in the last six years. Furthermore, pH values were the lowest ever measured, ranging from 7.1 to 7.3. In contrast, ionic composition did not show a significant variation compared to all other values found before (Mg2+-SO42-CI- brine type). The absence of dissolved oxygen and ORP values ranging from -112.90 to -90.20 mV suggests reduction processes.

The simulation model of mineral precipitation during the day showed that only carbonates were supersaturated (Fig. 1). Dolomite and calcite had positive values of SI in the original brine solutions at noon temperatures (25-30 °C). Glauberite, aragonite and gypsum were very close to the saturation with values of -0.01, -0.12 and -0.16 respectively (Table 1). All other phases were clearly undersaturated. Night model (decreasing temperature in steps of 1 °C from 25 °C) showed that oversaturated glauberite at temperatures lower than 25 °C (Fig. 1). At temperatures lower than 13 °C, oversaturated. mirabilite also Decreasing temperature, gypsum got even closer to saturation but was never

Mineral	Formula	SI Max
Mirabilite	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	0.47
Epsomite	MgSO ₄ ·7H ₂ O	-0.63
Bloedite	Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	-0.42
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-0.06
Halite	NaCl	-0.19
Polyhalite	K ₂ Ca ₂ Mg(SO ₄) ₄ ,2H ₂ O	0.03
Glauberite	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂	0.16
Thenardite	Na₂SO₄	-0.01

 Table 1.
 Modeled minerals with their formula and the maximum saturation indices (SI Max).

palabras c	clave:	Lagunas,	Costras	salinas,	Tapices	bacterianos,	key words: Shallow lake, Saline crusts, Microbial biofilms, Sulphates.
Sulfatos.							
Jornada SEN	N						* corresponding author: ocabestr@ucm.e



Fig 1. Saturation indices of the minerals while varying the temperature of the brine (Night and day). Only glauberite, mirabilite and Polyhalite are oversaturated.

oversaturated with a SI minimum value of -0.06. Dolomite stayed oversaturated, aragonite moved away from saturation point and calcite turned undersaturated at 10 °C. Thenardite, halite and bloedite were very close to the saturation point at 3 °C, with values of -0.01, -0.19, and -0.42, respectively. Polyhalite which was always undersaturated turned oversaturated under 5 °C. All other clearly still sulphates were undersaturated.

DISCUSSION

Cabestrero and Sanz-Montero, 2016 presented a geochemical model of mineral precipitation considering lower values of salinity than those recorded in November 2016 in Longar. According to their results, except Gypsum, most sulphates and chlorides. cannot directly from the brine, precipitate because thev are always undersaturated, even when most of the water is about to evaporate. Therefore, the authors attributed the increase of the saturation levels required for the precipitation of these sulphates to environmental changes induced by microorganisms. To explain the saline crusts that are grown intrasedimentary in microbial mats at very high concentrations as described by Del Buey et al. (this volume), a new geochemical model is required. The results of the geochemical model show that bloedite epsomite permanently and are subsaturated. The saturation indices calculated along with the close relationship between the minerals and the microbial mats suggest that microorganism's matrix play a role in the precipitation of the hydrated sulphates. In contrast, the presence of mirabilite, which has not been found before in a high concentration in Longar Lake, can be explained by inorganic precipitation. It would precipitate during the night when temperatures were

clearly lower than the temperature of saturation, 12 °C. Crust layering and the absence of organic matter in the crystals described by Del Buey et al., this volume of is coherent with this type precipitation. Glauberite was also oversaturated, although was not detected by XRD. Thus, it may require specific conditions of nucleation that will be assessed in a near future. Polyhalite was oversaturated below 5 °C. but this temperature was not presumably reached for enough hours during the night, or re-dissolved during the day. Thenardite was very close to the saturation at 3 °C, but the brine may not have reached these temperatures, as 3 °C is below the equilibrium temperature calculated (7 °C). Gypsum was also undersaturated, although its presence in the crusts is lower than in the paragenesis commonly found in the lake. The ability of gypsum to nucleate in the organic matrix explains its precipitation (Cabestrero and Sanz-Montero, 2016). Halite was also undersaturated.

This paper provides a geochemical model dealing with unusual hyperconcentrated brines (over 400 g-L-1) and evidence on the gives role of microorganisms in the precipitation of sulphates. subsaturated Thus. interactions between microorganisms and sulphates at extreme hypersaline conditions are of more importance than previously supposed.

CONCLUSIONS

The increase of salinity that occurs when the brine is extremely concentrated cannot explain the presence of most of the minerals found in Longar Lake, except for mirabilite. The precipitation of mirabilite can take place physicochemically at the concentration of the brine and temperature recorded during the night. Though waters are supersaturated in carbonates and subsaturated in sulphates and chlorides, the precipitation of most of the minerals is only related with physicochemical conditions promoted by microbial activities. Organic matter can absorb or expel ions promoting hydrochemical changes.

ACKNOWLEDGEMENTS

The research has been financed through Project CGL2015-66455-R (MINECO-FEDER) and a grant given to O.C. BES-2012-054282. It is part of the scientific activities of Research Group UCM-910404. We wish to thank J.M. Astilleros and D. Benavente for their help.

REFERENCES

- Cabestrero Ó. & Sanz-Montero M.E. (2016): Brine evolution in two inland evaporative environments: influence of microbial mats in mineral precipitation. Journal of Paleolimnology, 1-19.
- Del Buey, P., Sanz-Montero M.E., Cabestrero, O. (This volume): New insights into the bioinduced precipitation of hydrated sulfates in hypersaline microbialites. Macla, 21.
- Eugster H.P. & Hardie L.A. (1978): Saline lakes. In Lakes, Lerman A (ed), Springer, New York, pp 237–293.
- Parkhurst D.L. & Appelo C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report **99-**4259.
- Sanz-Montero M.E., Cabestrero Ó., Rodríguez-Aranda J.P. (2015a): Sedimentary effects of flood-producing windstorms in playa lakes and their role in the movement of large rocks. Earth Surface Processes and Landforms **40**-7, 864-875.
- Sanz-Montero M.E., Cabestrero Ó., Rodríguez-Aranda J.P. (2015b): Gypsum microbialites and mat-related structures in shallow evaporitic lakes. Geological Survey Open-File Report 2015-1092, 189-190.

Estudio Preliminar de los Caminos de Reacción y la Incorporación de Sulfato durante la Carbonatación de Yeso y Anhidrita a Temperatura Ambiente

/ IRIS CUESTA MAYORGA* (1), JOSE MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE (1,2), TERESA RONCAL-HERRERO (3), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1,2), LIANE G. BENNING (4,5).

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040, Madrid (España)

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). Facultad de CC. Geológicas, Madrid (España)

(3) School of Electronic and Electrical Engineering, University of Leeds, Leeds (Reino Unido)

(4) GFZ, German Research Center for Geosciences, Potsdam, Telegrafenberg, 14473 (Alemania)

(5) Department of Earth Sciences, Free University of Berlin, 12249 Berlin (Alemania)

INTRODUCCIÓN

Las reacciones que dan lugar al reemplazamiento de un mineral por otro tienen lugar en una amplia variedad de ambientes geológicos y se producen bajo condiciones fisicoquímicas muy diversas. Estas reacciones a menudo implican la disolución de la fase mineral original, como resultado de su interacción con un fluido acuoso, y la precipitación casi simultánea de la fase producto (transformaciones vía solvente). El acople entre la cinética de ambos procesos, disolución y precipitación, no sólo determina la preservación de rasgos microtexturales de la fase mineral original (Putnis 2002 Fernández-Díaz et al, 2009), tanto de la superficie como del interior del mismo, sino que también, en circunstancias favorables, puede conducir a que se preserve parcialmente el quimismo de la disolución acuosa como consecuencia de la incorporación de los distintos iones disueltos en la fase o fases producto durante su precipitación. Este trabajo se enmarca en un proyecto más amplio enfocado al estudio experimental del reemplazamiento de sulfatos minerales, yeso (CaSO₄·2H₂O) y anhidrita (CaSO₄), por carbonatos de Debido calcio. a la solubilidad relativamente elevada de estos dos minerales (K_{sp,yeso} = 10^{-4,58}, K_{sp,anhidrita} = 10-4,36) (Parkhurst & Appelo, 1999), las rocas que los contienen sufren a menudo procesos de carbonatación como resultado de su interacción con carbonatadas tanto aguas en

ambientes sedimentarios como diagenéticos (Warren, 2016).

El objetivo de este trabajo experimental es doble. Por una parte se pretende estudiar los caminos de reacción que sigue el sistema durante la interacción de pequeños fragmentos de yeso y anhidrita con disoluciones carbonatadas (0,05M y 0,5M de Na₂CO₃), prestando especial atención al efecto que tienen sobre estos caminos de reacción tanto la fase mineral de partida (yeso o anhidrita) como a la concentración de los reactivos. También pretendemos estudiar la posible incorporación de SO42- en la estructura de los distintos polimorfos de CaCO₃ (calcita y vaterita) precipitados durante el proceso de carbonatación. Este aspecto es relevante ya que a lo largo de las reacciones de reemplazamiento, la relación SO42-/CO32- en los polimorfos puede verse modificada, y con ella, la solubilidad y estabilidad relativo de polimorfos, así como las estos condiciones de equilibro del sistema. (Arroyo-de Dompablo M.E. et al., 2015).

EXPERIMENTAL

En los experimentos llevados a cabo se emplearon fragmentos de yeso y de anhidrita, de un tamaño comprendido entre 1,6<x<1,0mm, procedentes de Teruel de Naica (México). v respectivamente. Se prepararon una batería de experimentos en los que se hicieron reaccionar 0,50g de mineral con 25mL de disoluciones carbonatadas (Na₂CO₃ 0,5M y 0,05M),

en matraces Erlenmeyer de 100mL que se mantuvieron cerrados.

Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (22±1°C) y con agitación orbital constante (200rpm). Los tiempos de interacción mineraldisolución acuosa variaron dependiendo de la fase mineral de partida. En el caso del yeso fueron de 1 hora (h), 3 h, 6 h, 12 h, 1 día (d), 3 d, 1 semana (s), 2 s y 1 mes (m); mientras que en los experimentos realizados con la anhidrita fueron de 1 d, 2 d, 4 d, 1 s, 2 s, 1 m y 2 m. Cada experimento se llevó a cabo por triplicado.

Transcurrido el tiempo de interacción, las fases sólidas y acuosas se separaron por filtración a vacío. Las disoluciones se conservaron refrigeradas en recipientes de vidrio y posteriormente se analizaron mediante ICP-OES y ICP-MS con el fin de determinar las concentraciones de S, Na, y Ca. También se monitorizó la evolución del pH de las soluciones.

Las fases sólidas se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y microRaman, ambas técnicas aplicadas sobre muestras en polvo. Por otra parte, las características morfológicas y texturales de los fragmentos extraídos se observaron mediante el microscopía electrónica de barrido (MEB).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La precipitación de las fases

 Palabras clave:
 Reemplazamiento mineral, Calcita, Vaterita, Camino
 Keywords:
 Mineral replacement, Calcite, Vaterite, Reaction pathways

 de reacción
 Image: Calcita de la construction
 Image: Calcita de la construction
 Image: Calcita de la construction

carbonatadas se produjo tras la rápida reacción del $CO_3^{2^*}(aq)$ con el $Ca^{2^+}(aq)$ procedente la disolución del mineral de partida, yeso o anhidrita, de acuerdo con las siguientes reacciones:

$$CaSO \cdot nH_2O_{(s)} \to \\ \to Ca^{2+}{}_{(aq)} + SO^{2-}{}_{(aq)} + nH_2O_{(l)} (1) \\ Ca^{2+}{}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \to CaCO_{3(s)} (2)$$

Los análisis realizados mediante DRX v Raman sobre los fragmentos sólidos extraídos en los experimentos en los que se hizo interaccionar yeso con las disoluciones carbonatadas menos ([Na2CO3]=0,05M) concentradas mostraron picos de difracción y bandas en los espectros Raman correspondientes al yeso, incluso para los tiempos de interacción más largos. Por otra parte, los difractogramas y espectros obtenidos en todos los fragmentos analizados mostraron la presencia de vaterita, lo que implicaría que esta fase se forma en los primeros instantes de la reacción y persiste durante largos periodos de interacción (al menos un mes). Agregados con morfologías compatibles con esta fase mineral también fueron observados en todas las imágenes de MEB. Además de vaterita, también se detectó la presencia de calcita en todos los difractogramas e imágenes de MEB, aunque los espectros de Raman mostraron la presencia de esta fase solo a partir de las 6 h de interacción. Por último, el aragonito sólo se observó en las imágenes de MEB obtenidas sobre muestras extraídas tras periodos de interacción relativamente largos (3 d o más de interacción) (Figs. 1a y 2a). Sin embargo, debido a su escasez, esta fase no se detectó en ninguno de los espectros ni difractogramas.

En los experimentos de interacción de yeso con las disoluciones más concentradas ([Na₂CO₃]=0,5M), esta fase fue detectada únicamente en los espectros y difractogramas obtenidos tiempos de interacción tras los relativamente cortos (3 h o menos), lo que indica que la reacción de carbonatación se ha completado. Los caminos de reacción siguen un patrón muy similar al descrito en los experimentos llevados a cabo a bajas concentraciones: la calcita y vaterita aparece desde los primeros momentos de la reacción y coexisten a lo largo de todo el proceso. La principal diferencia radica en la tardía aparición del aragonito que solamente se observó en las imágenes de MEB obtenidas sobre muestras correspondientes a 1 s o más de interacción (Fig. 1a).

La cinética de reacción fue algo más lenta cuando se emplearon fragmentos de anhidrita, ya que los difractogramas



fig 1. Representación esquemática de los caminos de reacción observados durante la interacción de (**a**) yeso y (**b**) anhidrita con soluciones de Na₂CO₃.



fig 2. a) Imagen de MEB de una muestra sólida extraída después de un mes de interacción de un fragmento de yeso con una solución carbonatada ($[Na_2CO_3]=0,05M$). Pueden observarse cristales y agregados de los tres polimorfos de CaCO₃ (calcita, vaterita y aragonito). b) Cristales romboédricos de calcita crecidos epitaxialmente sobre un substrato de anhidrita tras dos días de interacción con soluciones carbonatadas ($[Na_2CO_3]=0,5M$).

indicaron la persistencia de esta fase hasta transcurridos al menos 4d desde el inicio del experimento cuando la interacción se produjo con disoluciones carbonatadas muy concentradas. [Na₂CO₃]=0,5M. Sin embargo, en este caso los caminos de reacción variaron la concentración de con reactivo empleada. Así, cuando se utilizaron concentraciones de carbonato más bajas ([Na2CO3]=0,05M) se detectó la presencia de calcita y vaterita en todas las muestras analizadas. Esto, al igual que en los experimentos realizados utilizando yeso como reactante, implica la rápida formación de estas fases y su persistencia a lo largo de periodos prolongados de tiempo. Sin embargo, en este caso la calcita aparece claramente como el producto mayoritario de la reacción y los cristales de esta fase crecen orientados sobre la superficie de anhidrita en evidente relación la epitaxial. Por otra parte no se detectó la presencia de aragonito en ningún momento de la reacción, ni en difractogramas reayos X ni en los

espectros Raman. Tampoco se observaron cristales cuya morfología pudiera ser compatible con esta fase en las imágenes de MEB. Por último, la interacción de los fragmentos de anhidrita con disoluciones altamente concentradas $([Na_2CO_3]=0,5M)$ dio resultado únicamente como la formación de cristales de calcita orientados epitaxialmente sobre el substrato de anhidrita (Figs. 1b y 2b).

La diferencia en los caminos de reacción observados puede justificarse atendiendo a distintos factores:

a) La formación de una epitaxia de calcita sobre anhidrita tiene como consecuencia la reducción de la barrera energética para la nucleación, lo que favorece la formación de este polimorfo de CaCO₃ sobre los fragmentos de anhidrita. previniendo así la polimorfos cristalización de otros metaestables. En el caso del yeso, al no tener lugar el crecimiento epitaxial de ningún polimorfo de CaCO3 sobre su superficie. factores probablemente

cinéticos conducen a la formación de vaterita y, en un corto periodo de tiempo, también de aragonito.

b) La formación de vaterita puede deberse a la alta reactividad de las superficies consideradas, que se disuelven rápidamente, conduciendo a que se alcancen también rápidamente altos niveles de sobresaturación y la formación de fases metaestables.

c) La relación SO₄²⁻/CO₃²⁻ en las disoluciones acuosas tiende a aumentar a medida que transcurre el tiempo de interacción. Dicho incremento es mucho más acusado cuando las disoluciones acuosas de partida están mucho menos concentradas en CO₃²⁻. En estas circunstancias, la formación de aragonito se ve favorecida debido al efecto inhibidor que ejerce el sulfato el crecimiento de calcita sobre (Fernandez-Díaz et al., 2010).

A partir del análisis de los picos de los difractogramas correspondientes a la calcita y a la vaterita resulta posible extraer conclusiones interesantes. En primer lugar, en picos representativos de esta fase (Fig. 3) se detecta un importante desplazamiento hacia valores de espaciado mayores que los teóricos, lo que indica un aumento del tamaño de la celda unidad. Este incremento de los parámetros de red puede deberse a la incorporación de SO₄₂- en la estructura de la calcita. Por otra parte la posición de los picos parece oscilar a lo largo del tiempo. podría explicar Esto se como consecuencia de procesos de reequilibrio que implicarían la disolución-recristalización de calcita con distintas concentraciones de sulfato en su estructura.



fig 3. Detalle de la posición de pico de difracción correspondiente al plano (10.4) de la calcita en el precipitado formado tras la interacción de cristales de anhidrita con una disolución acuosa de 0,05M Na₂CO₃ durante distintos periodos de tiempo.

En los difractogramas de vaterita (Fig. 4) los picos aparecen mucho próximos a los valores teóricos. Esto podría indicar una menor incorporación de sulfato en la estructura de esta fase, aunque también es posible que la estructura de la vaterita se vea mucho menos distorsionada por la incorporación de dicho grupo aniónico. Esta segunda interpretación se ve apoyada por los resultados de los estudios de modelado computacional llevados a cabo por Fernández-Díaz et al. (2010) y Arroyo-de Dompablo (2015).



fig 4. Detalle de la posición de pico de difracción correspondiente al plano (112) de la vaterita en el precipitado formado tras la interacción de cristales de yeso con una disolución acuosa de 0,05M Na_2CO_3 durante distintos periodos de tiempo.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía ۷ Competitividad a través de los siguientes proyectos y contratos: CGL2013-47988-C2-01-P, BES-2014-070279 y CGL2016-77138-C2-1-P. Tanto los experimentos de interacción como la mayor parte de la caracterización de las muestras se han realizado en el GFZ (Deutsche GeoForschungsZentrum), en Potsdam, Alemania. Los autores agradecen la ayuda prestada por Anja Schleicher en la caracterización de las muestras mediante difracción de rayos X.

REFERENCIAS

- Arroyo-de Dompablo, M.E, Fernández-González, M. A, Fernández-Díaz, L. (2015): Computational investigation of the influence of tetrahedral oxoanions (sulphate, selenate and chromate) on the stability of calcium carbonate polymorphs. RSC Adv. 5, 59845-59852.
- Fernandez-Díaz, L, Fernández-González, A., Prieto, M. (2010): The role of sulfate groups in controlling CaCO₃ polymorphism. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 6064-6076.
- –, Pina, C.M., Astilleros, J.M., Sánchez-Pastor, N. (2009): The carbonatation of gypsum: Pathways and pseudomorph formation. Am. Mineral **94**, 1223-1234.

- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version2). A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations; Water-Resources Investigations Report, US. Geological Survey 99–4259.
- Putnis, A. (2002): Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanisms. Mineral Mag. **66**, 689-708.
- Warren J. K. (2016): Evaporites: A geological compendium. 2° edition. Springer, Berlin. 1807 p.

New Insights into the Bioinduced Precipitation of Hydrated Sulfates in Hypersaline Microbialites

/PABLO DEL BUEY (1*), ÓSCAR CABESTRERO (1), M. ESTHER SANZ MONTERO (1)

(1) Petrology and Geochemistry Department. Complutense University of Madrid. 28040, Madrid (Spain

INTRODUCTION

Saline playa-lakes from La Mancha region (Central Spain) bring the opportunity to study in situ mineral precipitation processes. They are one of the few modern magnesium sulfate lakes with abundant epsomite deposits described (Renaut, 1994). There is increasing evidence that in these systems the microbial communities thrive and play a role in mineral formation (Cabestrero and Sanz Montero 2016).

El Longar lake is the largest and the only permanent body of water of the three shallow basins located near Lillo (Toledo Lat: 39.701.965 Long: -3.322.196). The water on its surface comes mainly from precipitation while groundwater contribution is not significant (Sanz Montero et al. 2015). The variability of rocks in Longar watershed results in a $Mg^{2+}\mbox{-}SO_4^{2-}\mbox{-}CI^-$ brine composition which leads to the precipitation of diverse sulfate salts, dominantly gypsum. Due to the lack of water input during summer and autumn in the lake, the salinity levels in november 2016 were the maximum recorded since 2010. The abnormally high brine concentration (exceeding 400 g/L as documented by Cabestrero et al, this volume) led to the subaqueous crystallization of saline crusts. Despite the extreme hypersaline conditions, a layer of red-orange halophilic bacteria proliferated in the crust.

This work deals with mineralogical and textural features of the hypersaline crusts. Special attention is paid to the relations between minerals and the microbial mats that occurred associated with the evaporites.

MATHERIALS AND METHODS

During field work conducted in El Longar on 2/11/16, three samples of saline crusts were collected following atransect from the margin (LG -7) to the centre of the water body (LG -11 and LG-12). The samples were comprised of evaporites and microbial characterized by greenish and red colours. They were preserved in the fridge until their mineralogical and petrographical characterization by using LEICA loupe, optical microscopy (Olympus BX51), environmental electron microscopy (SEM FEI INSPECT) and x-ray diffraction (XPERT-PRO).

Previous to the petrographic observations, in order to preserve the textural features, the samples were placed in a freeze drying chamber operating at 0,059 mBar and-49,3 °C, during 47h 12min.

Later, on the purpose of consolidating saline these the crusts. were impregnated in resin (CaldoFix - 2Kit Struers) under vacuum conditions (- 1kg/cm^2). Finally, samples were introduced into a high-pressure device (4 bar) during 24 hours to enable the resin solidification without any bubbles. Once saline crusts were embedded in solid resin, they could be studied under loupe.

Thin sections were elaborated using ethanol (96%) instead of water to prevent mineral dissolution.

To minimize the risk of dehydration of the minerals during the mineralogical analysis by X-ray diffraction, the samples were slightly powdered and introduced in silicon capsules covered with kapton. Five repeated scans were performed per sample to control possible phase diffraction variations during the procedure. Difractograms were interpreted with X Pert High Score Plus software.

RESULTS

The up to 0,5 cm thick, crystalline crusts show a biolaminated structure formed by microbial mats and authigenic evaporites that grow within the purplered, green and black layers of the mats (Fig 1). The paragenesis of the minerals embedded by the organic matrix invariably includes bloedite, epsomite, gypsum and mirabilite (Table 1).

Petrographic observations show the close relation between the evaporites and the microbial communities them (fig 1, 2). The embedding framework of the crust is formed by coalescent bloedite crystals. Alotriomorphous crystals of bloedite (2 mm) show a greenish color due to the inclusion of the organic components (fig 2A). Furthermore, bloedite include formerly precipitated epsomite and gypsum crystals (fig 2B).

Whilst, idiomorphic crystals of epsomite, up to 3 mm in size, crystalized displacively in the matrix and even destroy lamination. They occur isolated or forming horizontally layered clusters associated with organic slimes (fig 2A).



Fig 1. Loupe picture of the crusts. Epsomite (Epso) and bloedite (Blo) grow inside microbial mat, whith prevalent green and red bacteria (Rb).

Transparent crystals of mirabilite form continuous layers following the discontinuities and porosity of the crust. The up to 4 mm-long mirabilite crystals are subidiomorphic and occur as mosaics as well as fibrous or radiating aggregates (fig 2B). Red microorganisms seem to be preferentially associated to this mineral.

Small (< 700 μ m), interstitially-grown, gypsum crystals, are widely distributed throughout the crust. They occur as isolated lenticular-shaped crystals (fig 2B).



Fig 2. (A) General laminated structure of a saline crust. Alotriomorphous bloedite (Blo), subidiomorphous epsomite (Epso) and idiomorphous gypsum (Gp) embedding by microbial filaments (Mf). (B) Subidiomorphous (fibrous radiated aggregates) and alotriomorphous mirabilite (Mi) at the base of the saline crust. Bloedite, Epsomite and Gypsum grown in close relation with organic matter.

Sample	Bloedite Na2Mg (SO4)2 - 4 H2O	Epsomite MgSO₄ · 7H₂O	Gypsum CaSO₄ · 2 H₂O	Mirabilite Na₂SO₄ · 10 H₂O
LG -7	28%	14%	13%	45%
LG-11	39%	25%	7%	29%
LG-12	54%	11%	10%	26%

mineralogical analyses undertaken in the three saline

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

We provide new insight into the formation of hydrated sulfates from hyper-concentrated brines.

The formation of biolaminated crystalline crusts on the bed of this lake has not occurred previously because the extreme conditions required for their formation were not recorded before. The hyper-concentrated brine was enriched in magnesium sulphates and sodium sulphates. consistent with the mineralogy of the crust, composed by hydrated sulphates. However. Cabestrero et al. (2017, this volume) calculated that the saturation indices of epsomite and bloedite in the brine are negative and decrease significantly with These calculations are temperature. consistent with our observation concerning to the nucleation and growth of the mineral phases, restricted to the microbial matrices. Thus, we suggest that the precipitation of bloedite, epsomite and gypsum results from a complex interplay between the organic matrices and physico-chemical conditions. The intrasedimentary growth of gypsum in the microbial mat has been previously reported in El Longar and other environments (Cabestrero et al. 2013, among others). By contrast and despite some authors had described the incorporation of organic matter in epsomite (De la peña et al. 1982), the bioformation of bloedite and epsomite

has not been previously documented in this type of crusts (Last, 1994; Mees et al. 2011).

Although bioinduced mineralization of Mirabilite was suggested by Dongyan et al. (1998), nor our textural observations nor the geochemical modeling of mirabilite precipitation support unequivocally this type of origin in El Longar crust.

Our results offer strong evidence for the bioinduced formation of hydrated sulphates mainly bloedite, epsomite and gypsum in biolaminated crusts (microbialites).

A solid understanding of these geobiological processes in hypersaline lakes might be useful to unravel the origin of hydrated sulfates of Europa and Ganymede (Zolotov, 2016).

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been funded by project CGL2015-66455-R (MINECO – FEDER). Thanks to Melani Berrocal and Paleontology Department of UCM for the Leica loupe photographs. Thanks for technical assistance to CAI. Difracción de Rayos X and Taller Petrología y Geoquímica (UCM) P. del Buey has received a UCM predoctoral grant.

REFERENCES

- Cabestrero, O., García del Cura, M.A., Sanz Montero, M.E. (2013): Precipitación de sales en una laguna sulfatada magnésicosódica (La Mancha, España): controles ambientales. Macla, **17**, 27-28.
- Cabestrero, O. & Sanz Montero, M.E. (2016): Brine evolution in two inland evaporative environments: influence of microbial mats in mineral precipitation. J. Paleolimnol., 1-19.
- Cabestrero, O., del Buey, P., Sanz Montero, M.E. (This volume): Geochemical modeling of the precipitation process in SO4-Mg/Na microbialites. Macla, 21.
- De la Peña, J.A., García Ruiz, J.M., Marfil, R., Prieto, M. (1982): Growth features of magnesium and sodium salts in a recent playa lake of La Mancha (Spain). Estudios geol., **38**, 245-257.
- Dongyan, W., Zhenmin, L., Xiaolin, D., Shaokang, Xu. (1998): Biomineralization of mirabilite deposits of Barkol Lake, China. Carbonates and Evaporites., **13** (1), 86-89.
- Last, W.M. (1994): Deep-water evaporate mineral formation in lakes of western Canada. In "Sedimentology and Geochemistry of Modern and Ancient Saline Lakes", Robin, W.R. & Willian, M.L eds. SEPM., **50**, 51-59.
- Mees, F., Castañeda, C., Herrero, J., Van Ranst, E. (2001): Bloedite sedimentation in a seasonally dry saline lake (Salada Mediana, Spain). Sedimentary Geology, 238, 106-115.
- Renaut, R.W. (1994): Carbonate and evaporate sedimentation at Clinton Lake, British Columbia, Canada. In "Paleoclimate and Basin Evolution of Playa Systems", Rosen, M.R ed. Geological Society of America, 289, 49-68.
- Sanz-Montero, M.E., Cabestrero O., Rodríguez –Aranda, J.P. (2015): Sedimentary effects of flood-producing windstroms in playa lakes and their role movement of largerocks. Earth Surf Process Landf 40-7: 864-875.
- Zolotov, M.Y. (2016): Formation of sulfates on parent bodies of carbonaceous chondrites, Ceres, Europa, and other icy bodies. 47th Lunar and Planetary Conference.

Análisis de las Pizarras del Ordovícico Medio, de Cara a su Explotación como Pizarra de Techar

/ MANUEL DÍEZ OLLEROS (1*)

(1) Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais, 12. 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

Las pizarras de techar son rocas metamórficas de grano muy fino, compactas y con una gran fisibilidad (cualidad de la roca para abrirse en lajas), los valores de metamorfismo estimados corresponden a las *facies* de los esquistos verdes, con unos límites de temperatura y presión de entre 350 y 470°C, y 3-4 Kbar (Cárdenes Van den Eyne et *al.*, 1998).

El tamaño de grano muy fino (menor de 75µm), la homogeneidad del grano, el grado de orientación de los filosilicatos y la deformación tectónica; son factores críticos, que modulan la penetratividad de exfoliación de pizarrosidad.

La composición petrológica ideal de una pizarra de techar oscila entre 17-45% cuarzo, 40-70% de filosicatos, 2-25% de plagioclasa y un 10% de minerales accesorios como cloritoide, ilmenita, rutilo, carbonatos y sulfuros de hierro (Cárdenes Van den Eyne *et al.*, 1998).

La proporción de los minerales accesorio son de gran importancia, en especial la cantidad de carbonatos y sulfuros de hierro. Estos últimos son minerales perjudiciales para la pizarra, ya que los procesos de meteorización son muy rápidos, y pueden llegar a arruinar el tejado en pocos meses.

El objetivo del presente trabajo es el estudio detallado de las pizarras negras homogéneas del Ordovícico Medio, de un área de Guadalajara, con el fin de analizar sus características estructurales y petrológicas para su uso como pizarra de techar.

LOCALIZACION Y MUESTRAS

Las muestras estudiadas fueron recogidas en las cercanías del municipio de Condemios de Abajo, Guadalajara. Desde un punto de vista orográfico, se encuentra

en el área de cruce del Sistema Central (estribación más oriental del Macizo Ibérico) y la Cordillera Ibérica (concretamente la parte más occidental de la rama castellana del Sistema Ibérico).

En cuanto al contexto geológico, las pizarras se encuadran dentro de la Zona Centro-Ibérica, y dentro de esta, pertenece al Dominio del Ollo de Sapo (Vera et *al.*, 2004).

En la figura 1 se puede observar el municipio de Condemios y la localización de las cuatro muestras en el techo de la unidad de pizarras, en su contacto con los materiales rojizos propios de Bundsandstein del Triásico Inferior.



fig 1. Localización muestras (modificado PNOA)

COMPOSICION DE LAS PIZARRAS

Las pizarras de esta zona composicionalmente son óptimas como pizarra de techar. El porcentaje composicional de cuarzo, filosilicatos, plagioclasa y clorita son los correctos. Y en cuanto a los minerales accesorios no presentan carbonatos ni otros minerales en exceso, salvo la gran abundancia de sulfuros de hierro. Estos sulfuros de hierro son: Pirita (FeS₂) y Pirrotina (FeS), y aparecen en las pizarras en forma de: Framboides cúbicos oxidados (agregados esferoidales de pirita oxidada), Pátinas (zonas donde se ha depositado pirita de manera semiuniforme) y Moteados (formas amorfas ovaladas de pirrotina). (Fig. 2 y 3).



fig 2. Framboides cúbicos oxidados. Tamaño de la pizarra 25 cm (fotografía Lomas García)

Estos inutilizan las pizarras por dos motivos. Primero al generar moteados de colores que las hacen inservibles estéticamente, y segundo, al descomponerse en las planchas de pizarra una vez colocadas, generan oquedades e incluso la fragmentación de las mismas.



fig 3. Moteados de pirrotina y Pátinas de pirita. Tamaño pizarra 9 cm (fotografía Lomas García)

Otro factor derivado de estos sulfuros es la generación de una gran porosidad, por la disolución de los mismos,

palabras clave: Pizarra de techar, Sulfuros de hierro, Crenulación	key words: Roofing slate, Iron sulfides, Crenulation
Jornada SEM	* corresponding author: mdolleros@ucm.es

dificultando el proceso de hienda o cortado de las pizarras en planchas.

ESTUDIO DE LA MORFOLOGIA DE LOS PLANOS DE ESQUISTOSIDAD

La morfología de los planos de esquistosidad es determinante para la explotación de la pizarra de techar, ya que dependiendo de está, el proceso de hienda, o apertura de la roca en lajas, será de una manera u otra.

El tipo de esquistosidad ideal para la pizarra de techar es únicamente el de tipo planar o paralelo cualquier otro tipo de deformación inutiliza la pizarra para su explotación, ya que cualquier ondulación presente, dificulta el lajado llegando incluso a fracturar la pizarra, impidiendo su aprovechamiento. (fig. 4)



fig 4. Tipos de esquistosidad en la pizarra (Modificado de Borradaile G.J. et al., 1982)

Nuestras pizarras, como ya hemos dicho, se encuentran deformadas por la orogenia hercínica y la alpina. Como resultado de estas, se generaron una serie de estructuras que influyen directamente en la calidad de la pizarra. Como podemos observar a continuación, en nuestras muestras aparecen diferentes esquistosidades, ninguna de ellas presentando la de tipo Planar (Fig-5-8).

Muestra 1. Presenta una crenulación de

tipo Anastomosada.

- Muestra 2. Presenta una crenulación de tipo Sinuosa.
- **Muestra 3.** Presenta una crenulación de tipo Sinuosa.
- Muestra 4. Presenta una crenulación entre sinuosa y anastomosada.

También debemos considerar la presencia de otras estructuras planares en las muestras estudiadas, como por ejemplo diques de cuarzo, que deforman la exfoliación planar y que inutilizan a estas pizarras para su explotación, haciendo inservible el nivel en cuestión.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Recogidos los resultados, creo poder afirmar que ninguno de los puntos donde he realizado el estudio, recoge las características necesarias para su posible explotación.

Pese a que las características composicionales de las muestras no son un gran inconveniente (salvo las que presentaban una cantidad de sulfuros de hierro en exceso), sí son determinantes sus estructuras de esquistosidad. Una pizarra de techar precisa de una esquistosidad de tipo planar, que nuestras pizarras no presentan debido a los efectos de las deformaciones sufridas con las orogenias hercínica y alpina.

Como conclusión final, cabe resaltar la posibilidad futura de la elaboración de un estudio más extenso, en el que se debería incluir un análisis por óptica de polarización, por difracción de rayos X y SEM, con los que, y según Gómez Fernández, et al. (2009), recogeríamos más datos para la viabilidad de las pizarras de nuestra zona para su utilización como pizarras de techar.

REFERENCIAS

- Borradaile, G.J., Bayly, M.B., Powell McA, C. (1982): Atlas of deformational and metamorphic rocks fabrics. München.
- Cárdenes Van den Eyne, V., Pais Diaz, V., García Guinea, J., Gómez Fernández, F. (1998): "Pizarras de techar", Materiales de construcción, **48**(251), 183-214.
- Cárdenes Van den Eyne, V., Rubio Ordóñez, A., López Munguira, A., Monterroso, C. (2010): "Petrografía y mineralogía de las pizarras para cubiertas de la Península Ibérica en relación a su calidad", Trabajos de Geología, Universidad de Oviedo, **30**, págs. 412-420.
- García Guinea, J., Lombardero, M., Roberts, B., Taboada, J., Peto, A. (1998): "Mineralogía y microestructura de la pizarra de techar: Comportamiento Termoóptico y fisibilidad", Materiales de construcción, **48**(251), 37-48.
- Gómez Fernández, F., Castanao, M. A., Bauluz, B., Ward, C. R. (2009): "Evaluación de la fisibilidad y durabilidad de pizarras de techar, mediante microscopia óptica y SEM", Materiales de construcción, 59(296), 91-104.
- Vera, J. A. (Ed.). (2004): Geología de España. IGME. Madrid.





fig 5. Imagen de la muestra 1 en la que se señala una esquistosidad de crenulación tipo Anastomosada







fig 8. Imagen de la muestra 4 con esquistosidad de crenulación entre Sinuosa y Anastomosada

Geoquímica de los Megacristales de los Volcanes de El Aprisco y Cerro Pelado (Campo de Calatrava)

/ OLAYA DORADO (1*), CARLOS VILLASECA (1, 2), DAVID OREJANA (1)

(1) Departamento Petrología y Geoquímica, Fac. CC. Geológicas, c/ José Antonio Novais, 2. Universidad Complutense. 28040 Madrid (España)
 (2) Instituto de Geociencias, IGEO (UCM, CSIC), c/ José Antonio Novais, 12. Fac. CC. Geológicas, Universidad Complutense. 28040 Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

La presencia de megacristales junto con xenolitos ultramáficos es común en las rocas basálticas alcalinas y ultraalcalinas de la provincia volcánica cenozoica circum-mediterránea (Lustrino y Wilson, 2007). Estos megacristales y su relación con los xenolitos pueden dar información sobre la naturaleza del manto litosférico subcontinental.

La región volcánica del Campo de Calatrava comprende un área de alrededor de 5500 km² con más de 200 volcánicos centros de origen monogenético (Ancochea, 1982). Las rocas de esta región se clasifican dentro grupos fundamentales: cuatro de melilititas olivínicas, nefelinitas olivínicas, basaltos alcalinos y leucicitas olivínicas (Cebriá, 1992).

Los megacristales más comunes que se encuentran en los volcanes del Campo de Calatrava son anfíbol, clinopiroxeno y flogopita. Estos aparecen tanto en conos de escorias (ej. Cerro Pelado) como en maares de origen hidromagmático (ej. El Aprisco). Los de mayor tamaño suelen ser los de anfíbol (hasta 6.5 cm). Solamente en el Cerro Pelado se han encontrado megacristales de las tres fases minerales.

METODOLOGÍA

Se ha realizado un estudio de diferentes muestras de los basaltos megacristales de los volcanes de El Aprisco (38° 50' 05" N; 3° 50' 00" 0), un melilitítica maar de composición olivínica; y el Cerro Pelado (38º 48' 32"N, 3° 54' 05"O), un cono de escorias de nefelinitas olivínicas. Para ello se utilizó un microscopio óptico de transmisión modelo Carl Zeiss Standard Universal Pol binocular.

composición de los elementos La mavores ha sido analizada con la microsonda electrónica modelo JEOL JXA-8900 M con cinco analizadores WDS. en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) "Luis Bru" (Universidad Complutense de Madrid). Las condiciones de medida fueron 15 kV de diferencia de potencial y un haz de electrones de 20 nA de intensidad de corriente y 5 µm de diámetro (para silicatos), el tiempo de medida fueron 10 segundos para la posición de pico y 5 segundos para la posición de cada fondo.

Para el procesado de datos se ha usado el software MINPET y Microsoft Excel para el cálculo de las fórmulas estructurales de anfíboles, piroxenos y flogopitas y cálculos geobarométricos en anfíbol y clinopiroxeno.

QUÍMICA MINERAL

Flogopita

Los análisis realizados pueden agruparse en dos tipos: megacristales y cristales de menor tamaño que se encuentran dentro de los megacristales de anfíbol o clinopiroxeno. Megacristales de flogopita (de hasta 4 cm) solo se han encontrado en el volcán Cerro Pelado. No presentan otras inclusiones más que de opacos (sulfuros y óxidos de Fe).

Las flogopitas, bien sean megacristal o inclusiones en otros megacristales, tienen composiciones idénticas entre sí. No obstante, son mucho más ricas en MgO y Al₂O₃ (y pobres en TiO₂) que las micas de rocas basálticas del sector (Fig. 1). Aún así, son flogopitas más pobres en Cr, (Mg y Al), y ricas en Ti, que las encontradas como fases metasomáticas xenolitos en peridotíticos (Fig. 1). Es de resaltar la similitud química con las flogopitas de enclaves de glimmerita de esos mismos volcanes (Ancochea y Nixon, 1987).





Anfíbol

Hay también dos tipos de anfíboles: megacristales y cristales menores incluidos en su interior. Los

palabras clave:	Megacristal,	Química	mineral,	Volcanes	de	key words: Megacristal, Mineral chemistry, Calatrava volcanic field, El
Calatrava, El Aprisco, Cerro Pelado						Aprisco, Cerro Pelado
Jornada SEM						* corresponding author: odorado@ucm.es



fig 2. Composición química de anfíboles (en % peso). Datos de xenolitos según Villaseca et al. (2010) y González-Jiménez et al. (2014).

megacristales de anfíbol incluyen además clinopiroxeno, flogopita, calcita y opacos (fundamentalmente sulfuros y óxidos de hierro). Los anfíboles se clasifican como pargasitas y kaersutitas según la clasificación de Leake et al. (2004).

Los megacristales de anfíbol de las melilititas de El Aprisco presentan unos valores de XMg (Mg/(Mg+Fe)) de entre 0.80 y 0.84 (0.82 de media) mayores que los encontrados en el Cerro Pelado (de 0.74 a 0.83 y media de 0.76). Igualmente, los megacristales de El Aprisco son más ricos en Al₂O₃ y pobres en CaO que los del Cerro Pelado. En el resto de componentes no hay diferencias significativas (Fig. 2).

Los cristales menores de anfíbol incluidos en los megacristales de Cerro Pelado son algo más alumínicos que los anfíboles megacrísticos que los hospedan.

Los anfíboles analizados son mucho más pobres en Cr_2O_3 y MgO que los encontrados en xenolitos mantélicos que aparecen en esos volcanes. Por el contrario, son mucho más ricos en K₂O y

 TiO_2 que los anfíboles peridotíticos (Fig. 2).

Clinopiroxeno

Aparece como megacristales o como microcristales en zonas de borde del mismo, tal vez como reacción con los fundidos que transportan el megacristal.

Los megacristales de clinopiroxeno de ambos volcanes son muy parecidos químicamente entre sí. Son más pobres en Cr y Mg (y ricos en Fe y Ti) que los de xenolitos peridotíticos (Fig. 3). Por contra, son muy parecidos en contenidos de Na y Al.

Las rocas basálticas que llevan estos megacristales tienen microfenocristales zonados de clinopiroxeno (cpx), así como cristales pequeños de cpx en la matriz. Es de destacar, que los núcleos de esos microfenocristales presentan igual composición que los megacristales acompañantes, salvo en mayores contenidos en Cr. Presentan pues un zonado, de núcleo a borde, que recoge toda la variedad composicional entre clinopiroxenos megacrísticos y los de la matriz basáltica. Aumenta, pues el Fe, Ti

y Al, y disminuye el Mg, Cr y Na hacia el borde del microfenocristal de clinopiroxeno (Figs. 3 y 4).

DISCUSIÓN

Los megacristales máficos en rocas volcánicas alcalinas han sido tradicionalmente discutidos como: (i) cristales derivados de la fragmentación de xenolitos o acumulados mantélicos, (ii) como fenocristales de alta presión arrastrados por el magma basáltico del cual cristalizó en esas cámaras profundas (p.e., Shaw y Eyzaguirre, 2000; Gernon et al., 2016).



fig 3. Composición química de clinopiroxenos (en % peso). B = borde, C = centro de microfenocristales zonados. Datos de xenolitos tomados de Villaseca et al. (2010) y González-Jiménez et al. (2014)

El quimismo de los megacristales de anfíbol, clinopiroxeno y flogopita estudiados, no se parece al de estas mismas fases encontradas en xenolitos peridotíticos diversos, variablemente metasomatizados. En general, son minerales máficos más diferenciados (pobres en Cr, Mg, y ricos en Ti, Fe) que sus equivalentes peridotíticos. Esto, junto al elevado tamaño de los megacristales (varios cm), que contrasta enormemente con los tamaños de estos minerales metasomáticos en el manto (de mm), hace poco probable la posibilidad de que sean fragmentos de la roca caja mantélica.



fig 4. Imagen electrónica de microfenocristal de clinopiroxeno zonado, próximo a megacristal de flogopita (dcha.), en la nefelinita olivínica del Cerro Pelado. Escala gráfica de 500 µm.

La gran similitud química entre los núcleos de microfenocristales zonados de clinopiroxeno y los megacristales equivalentes, refuerza la idea de que estos grandes cristales máficos son cristales de alta presión, formados en cámaras mantélicas profundas, a partir de magmas similares a los que los transportan a la superficie.

La composición química los de megacristales de flogopita, anfíbol y clinopiroxeno muestra una heterogeneidad moderada, con valores de XMg contenidos entre 0.85 y 0.73. Estas cifras, relativamente elevadas, evidencian cristalización a partir de líauidos primitivos, próximos а composiciones primarias. La diferenciación conlleva, en general, un enriquecimiento en Fe, Ti y Ca y una disminución de Mg y Cr (Figs. 1, 2, 3), de acuerdo con un fraccionamiento de fases máficas similares a los megacristales estudiados y a la ausencia manifiesta de plagioclasa.

Los cálculos geobarométricos basados en la composición del anfíbol (realizados según los cálculos 1a de Ridolfi y Renzuli, 2012) proporcionan presiones entre 10.3 y 18.3 kbar. Estas presiones son coincidentes con las que se obtienen a partir de megacristales de clinopiroxeno empleando Ы geobarómetro BH de Nimis y Ulmer (1998): 13.5 - 16.5 kbar. Los resultados obtenidos corroboran la hipótesis expuesta arriba y apuntan a la formación de cámaras magmáticas en el manto litosférico superior (a unos 50 \pm 13 km). Esto indica un estancamiento de los fundidos basálticos, cuyo origen más profundo podría encontrarse en la astenosfera (p.e., Cebriá y López Ruiz, 1995). El área fuente, en ese caso, estaría localizada a más de 100 km de profundidad.

La coincidencia de estas estimaciones barométricas con los cálculos realizados en xenolitos peridotíticos (Villaseca et al., 2010) refuerza la hipótesis de formación de cámaras magmáticas mantélicas. El estancamiento de algunos magmas basálticos de Calatrava manto permite en el desencadenar procesos de fraccionamiento cristalino que terminan con el transporte brusco de los líquidos residuales, que fragmentan tanto el encajante mantélico, como parte del acumulado cristalino y megacristales previos. Estos magmas ricos en volátiles tienen emplazamientos diatrémicos (maares) y estrombolianos (conos de escorias) donde pueden aparecen mezclados todos esos agregados minerales de alta presión.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la ayuda y asesoramiento de Alfredo Fernández Larios (CNME) en las labores de microsonda electrónica. Uno de los autores (OD) ha disfrutado de una beca-colaboración del MECD 2016-17. Este trabajo ha sido financiado y se incluye en los objetivos del proyecto MICINN CGL2016-78796 y de la ayuda Santander-UCM PR26/16-20294.

REFERENCIAS

- Ancochea, E. (1982): Evolución espacial y temporal del volcanismo reciente de España Central. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.
- Ancochea, E. & Nixon, P.H. (1987): Xenoliths in the Iberian Peninsula. In "Mantle xenoliths", P.H. Nixon, ed. Wiley, Chichester, 119-124.
- Cebriá, J.M. (1992): Geoquímica de las rocas basálticas y leucititas de la region volcánicas de Campo de Calatrava, España. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. 341 p.
- Cebriá, J.M. & López Ruiz, J. (1995): Alkali basits and leucitites in an extensional intracontinental plate setting: the late Cenozoic Calatrava volcanic province (central Spain). Lithos, 35, 27-46.
- Gernon, T.M., Upton, B.G.J., Ugra, R., Yücel, C., Taylor, R.N., Elliott, H. (2016): Complex subvolcanic magma plumbing system of

an alkali basaltic maar-diatreme volcano (Elie Ness, Fife, Scotland). Lithos, **264**, 70-85.

- González-Jiménez, J.M., Villaseca, C., Griffin, W.I.,O'Reilly, S.Y., Belousova, E., Ancochea, E., Pearson, N.J. (2014): Significance of ancient sulfide PGE and Re-Os signatures in the mantle beneath Calatrava, Central Spain. Contrib. Mineral. Petrol., **168**, 1047.
- Leake, B.E., Woolley, A.R., Birch, W.D., Burke, E. A. J., Ferraris, G., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Schumacher, J.C., Stephenson, N.C.N., Whittaker, E.J.W. (2004): Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature. Mineral. Magazine, **68**, 209-215.
- Lustrino, M. & Wilson, M. (2007): The circum-Mediterranean anorogenic Cenozoic igneous province. Earth-Science Rev., 81,1-65.
- Nimis, P. & Ulmer, P. (1998): Clinopyroxene geobarometry of magmatic rocks. Part 1: an expanded structural geobarometer for anhydrous and hydrous, basic and ultrabsic systems. Contrib. Mineral. Petrol., 133, 122-135.
- Ridolfi, F. & Renzulli, A. (2012): Calcic amphiboles in calc-alkaline and alkaline magmas: thermobarometric empirical equations valid up to 1,130°C and 2.2 GPa. Contrib. Mineral. Petrol., 163, 877-895.
- Shaw, C.S.J. & Eyzaguirre, J. (2000): Origin of megacrysts in the mafic alkaline lavas of the West Eiffel volcanic field, Germany. Lithos, 50, 75-95.
- Villaseca, C., Ancochea, E., Orejana, D., Jeffries, T.E. (2010): Composition and evolution of the lithospheric mantle in central Spain: inferences from peridotite xenoliths from the Cenozoic Calatrava volcanic field. In "Petrological evolution of the European Lithospheric Mantle", M. Coltorti, , H., Downes, M., Grégoire, S.Y. O'Reilly, ed. Geological Society Spec. Publ. 337, 125-151.
Pasillos de Enclaves Máficos en el Plutón Granítico de Sierra Bermeja (Zona Centro Ibérica)

/ JON ERRANDONEA-MARTIN (1*), FERNANDO SARRIONANDIA (2), MANUEL CARRACEDO SÁNCHEZ (1), JOSÉ IGNACIO GIL IBARGUCHI (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología, Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco UPV/EHU, 48940, Leioa (España)
 (2) Departamento de Geodinámica, Facultad de Farmacia, Universidad del País Vasco UPV/EHU, 01006 Vitoria (España)

INTRODUCCIÓN

El plutón granítico tardi-hercínico de Sierra Bermeja (Área de Mérida, Badajoz) está integrado por varias facies graníticas con cordierita y se puede incluir, por tanto, dentro de los granitos denominada de la serie mixta (Capdevila et al., 1973). A pesar de las diferentes aproximaciones al problema, texturales, geoquímicas, regionales. experimentales, etc. (e.g., Ugidos et al., 2008; García Moreno et al., 2016; Rodríguez et al., 2016), el origen de los granitos de esta serie todavía no se conoce de forma precisa.

La investigación que se desarrolla en el plutón de Sierra Bermeja se ha planteado con el objetivo de conocer los elementos geológicos que pueden estar implicados en la génesis de estos enigmáticos granitos con cordierita, como pueden ser: la naturaleza de los magmas (mantélicos y/o corticales), el tipo de enclaves presentes, la naturaleza de los materiales encajantes, el contexto regional, etc. Los datos obtenidos en este tipo de estudios petrológicos deben contribuir a plantear ensavos experimentales realistas. capaces de replicar las características químicas y mineralógicas de los granitos de la serie mixta y establecer las condiciones (presión, temperatura, contenido en volátiles, etc.) en las que se forman.

En este trabajo se presenta una nueva cartografía geológica del plutón de Sierra Bermeja, haciendo especial mención al modo de yacimiento y a la petrografía de los numerosos enjambres de enclaves máficos aproximadamente rectilíneos (pasillos de enclaves), que aparecen en las diferentes facies graníticas, hasta ahora desconocidos o ignorados en las cartografías previas. Además, se discuten algunas de las implicaciones que puede tener la existencia de estos pasillos de enclaves en la génesis de los granitos de la serie mixta.

SITUACIÓN GEOGRÁFICA Y GEOLÓGICA

El plutón granítico de Sierra Bermeja aflora a unos 20 km al NE de Mérida, a caballo del límite entre las provincias de Cáceres y Badajoz, en una superficie de ≈ 60 km². La mayor parte de los afloramientos graníticos están situados inmediatamente al norte de la Sierra Bermeja, dentro del Parque Natural de Cornalvo (Badajoz), y se accede a ellos desde las localidades pacenses de Mirandilla, Trujillanos, El Carrascalejo y Aljucén.

El plutón está situado inmediatamente al norte del cabalgamiento Alegrete-San Pedro de Mérida-Montoro (Eguiluz et al., 2005; Palacios et al., 2013), y se emplaza por tanto en terrenos de la Zona Centro Ibérica meridional (Macizo Ibérico). Los magmas graníticos intruyeron en materiales metasedimentarios paleozoicos (Ordovícico-Carbonífero), de grado bajo, plegados durante la orogenia Hercínica, y en rocas plutónicas más antiguas relacionadas con el ciclo orogénico Cadomiense (≈ 555 Ma; Bandres et al., 2002; Palacios et al., 2013). En la actualidad, todos estos materiales se encuentran parcialmente cubiertos en discordancia por materiales Neógenos y Cuaternarios (Fig. 1).

Los granitos de Sierra Bermeja se encuentran localizados en la parte central de la alineación magmática Alburquerque-Pedroches (Aparicio et al., 1977), formada por una serie de plutones tardi-hercínicos (de oeste a este, batolito de Los Pedroches, Valdetorrres-Gamita, Sierra Bermeja, Proserpina, Roca de la Sierra, Villar del Rey y Nisa-Alburquerque) que se extienden en dirección N120E y a lo largo de 400 km desde las proximidades de la localidad de Arquillos, en la provincia de Jaén, hasta las proximidades de la ciudad de Nisa, ya en el Alentejo portugués.



fig 1. Esquema cartográfico simplificado del plutón de Sierra Bermeja mostrando la situación de los diques sinplutónicos o pasillos de enclaves máficos principales. CEG (Complejo Esquisto Grauváquico).

ANTECEDENTES

Gonzalo (1987)realizó una caracterización del plutonismo hercínico en el área de Mérida, presentando una cartografía simplificada del plutón de Sierra Bermeja. En ella se diferenciaban dos facies plutónicas, las granodioritasmonzogranitos biotíticos porfídicos que ocupan la parte externa del plutón, y los monzogranitos de dos micas con cordierita situados en la parte central. Del Olmo Sanz et al. (1992) y López Sopena et al. (1990), en las hojas nº 752 (Mirandilla) y nº 753 (Miajadas) de la serie MAGNA, presentaron una cartografía notablemente diferente a la de Gonzalo (1987). Así, en la hoja nº 752 identificaron una única facies, formada por monzogranitos granodioritas con cordierita. En la hoja n٥ 753 diferencian dos facies, una principal formada por monzogranitosgranodioritas porfídicas, otra ٧

palabras clave: Monzogranitos Peralumínicos con Cordierita, Pasillos	key words: Peraluminous Cordierite bearing Monzogranites, Mafic
de Enclaves Máficos, Plutón de Sierra Bermeja.	Enclave Corridors, Sierra Bermeja pluton.
Jornada SEM	* corresponding author: jon.errandonea@ehu.eus

minoritaria, restringida a un reducido sector de la parte centro-oriental del plutón, formada por monzogranitos y granodioritas porfídicas con cordierita. Sarrionandia et al. (2004), tomando como base la cartografía de Gonzalo (1987), diferenciaron además una tercera facies plutónica, ubicada en la parte occidental del macizo granítico.

NUEVOS DATOS CARTOGRÁFICOS

A partir de los datos de la literatura y de nuestros propios datos, se constata que la distribución de las facies graníticas en el plutón de Sierra Bermeja es claramente zonada, diferenciándose las siguientes facies plutónicas de núcleo a borde: 1) leucogranito de grano fino de micas con cordierita, dos 2) monzogranito de grano medio-grueso con cordierita v ocasionales megacristales de feldespato potásico, y 3) monzogranito de grano medio-grueso biotítico con cordierita y marcadamente porfídico (100-400 megacristales de feldespato potásico/m²).

El contacto entre la facies de borde, 3, y la facies intermedia, 2, es intrusivo (la 2 intruye a la 3), neto e irregular. El contacto entre la facies 2 y la del núcleo, 1, es difuso e irregular, con una banda de mezcla de unos 200-400 m de ancho. En ambos contactos se observan estructuras que denotan relaciones líquido-líquido.

Las facies graníticas y las rocas que forman el encajante próximo están atravesadas por diques de cuarzo y por diques y venas aplopegmatíticos. Los diques de cuarzo, que rara vez superan los dos metros de potencia y 1 km de longitud, forman lomas alargadas en dirección esencialmente N020-040E, que destacan netamente sobre la dehesa granítica circundante.

Además se han reconocido, y en la medida de lo posible cartografiado, unos 20 pasillos de enclaves máficos de potencia variable entre 1 y 30 m y corrida \leq 1 km. Los pasillos de enclaves no dan ningún relieve significativo y afloran frecuentemente en terrenos prácticamente llanos o en suaves depresiones. estando siempre confinados a los límites del plutón y presentes en todas las facies graníticas. Aunque a escala cartográfica los pasillos de enclaves máficos de mayor tamaño disponen según se una traza rectilínea, groseramente orientada mayoritariamente en dirección NO20-040E. a escala de afloramiento su traza es sinuosa, discontinua e irregular, a veces con marcadas bifurcaciones (Fig. 2A).

Los pasillos de enclaves están marcados por la alineación de bolos máficos redondeados (enclaves), dispersos (con espaciados generalmente menores de 1 m) en los suelos arenosos de alteración de las facies graníticas, sobre los que destacan netamente. En ningún caso constituyen cuerpos coherentes continuos (Fig. 2A). Los bolos presentan diámetros variables entre 20 cm y 2 m.

El espaciado entre los bolos máficos

aumenta progresivamente hacia los extremos de los pasillos de enclaves. Finalmente los bolos máficos desaparecen, "diluyéndose" entre los arenales graníticos.

PETROGRAFÍA

Las rocas que forman los pasillos de enclaves máficos tienen una mineralogía relativamente homogénea pero, a causa de las variaciones en su moda y en su textura, son petrográficamente heterogéneas.

Los minerales esenciales son plagioclasa, anfíbol y clinopiroxeno. Los minerales accesorios más frecuentes son biotita (a veces es una fase esencial), opacos y apatito (Fig. 2B, C).

En los pasillos de enclaves máficos más potentes (20-30 m), las rocas situadas hacia los bordes son afaníticas y afíricas, mientras que las situadas en el centro son faneríticas. Las rocas afaníticas de borde son holocristalinas y tienen una textura microcristalina máfica. Su mineralogía es plagioclasa, anfíbol, clinopiroxeno, biotita y opacos, Las rocas faneríticas centrales son holocristalinas y muestran una textura hipidiomórfica equigranular de grano medio (1-3 mm). Su mineralogía es similar a la de las rocas del borde, pero en ellas es probable que haya dos generaciones de piroxeno, de distinta composición, ya que con frecuencia presentan cristales casi totalmente alterados, sin ninguna relación aparente con venas o fisuras, junto con otros cristales completamente frescos.

Los demás pasillos de enclaves máficos, cuya potencia no suele exceder los 3-4 m, están formados por rocas afaníticas, holocristalinas, con textura porfídica y matriz microcristalina máfica, y rocas afíricas. La plagioclasa aparece tanto en fenocristales como en la matriz; los fenocristales están parcial o totalmente alterados a sericita ± epidota. El anfíbol generalmente aparece como fenocristales y, en menor medida, en la matriz; aunque en general se mantiene en algunas muestras fresco. se encuentra alterado a clorita. FL clinopiroxeno se presenta casi siempre en fenocristales y con frecuencia en glomerocristales. Los opacos y las biotitas suelen formar parte de la matriz, aunque en algunos casos hay fenocristales de biotita y agregados glomeroporfídicos de minerales opacos. La variación modal de la biotita y de los



porfídico con matriz afanítica. C) Microfotografía de un enclave fanerítico. D) Microfotografía de una muestra que presenta texturas de meccla.

opacos es muy amplia. Las rocas afíricas que forman los pasillos de enclaves máficos (≤3-4 m) son similares a la matriz de las rocas portídicas.

Las rocas que forman los pasillos de enclaves máficos muestran con frecuencia texturas que pueden relacionarse con procesos de mezcla de magmas. La más frecuente es el cuarzo ocelar, con cristales redondeados de cuarzo manteados por coronas máficas (anfíbol y clinopiroxeno; Fig. 2D). También se observan texturas antirapakivi, con plagioclasas redondeadas manteadas por feldespato alcalino, piroxenos alterados con coronas de reacción de anfíbol, apatitos algunas fuertemente aciculares y biotitas tardías y anormalmente alargadas en una dirección (Hibbard, 1995).

DISCUSIÓN E IMPLICACIONES PETROGENÉTICAS

La nueva cartografía realizada en el plutón de Sierra Bermeja supone un avance significativo en el conocimiento de las características de las facies graníticas que integran los plutones de la serie mixta. Pero sin duda, el aspecto más novedoso de la misma es la identificación en estos granitos de pasillos de enclaves máficos (piroxeno, relativamente anfíbol. plagioclasa) abundantes. Hasta ahora, en los plutones de la serie mixta ibéricos se habían encontrado sólo unos pocos enclaves microgranulares máficos. biotíticos y de composición tonalítica, aislados y dispersos en los granitos huéspedes. Esto sucede, por ejemplo, en el plutón de Campanario-La Haba (e.g., Alonso Olazabal, 2001) o en el plutón de Cabeza de Araya (e.g., García Moreno, 2003). Los pasillos de enclaves de Sierra Bermeia representan posiblemente la intrusión de magmas, en este caso máficos, en un cuerpo granítico previo, todavía sin consolidar y con capacidad de movimiento. Es decir son diques sin-plutónicos fragmentados. enclaves máficos Los tienen diorítico-gabroica composición (andesítica-basáltica) y derivan de la cristalización de magmas generados por la fusión de rocas mantélicas. La naturaleza de los pasillos de enclaves y la existencia de texturas propias de mezcla de magmas indica que los magmas a partir de los cuales se forman los granitos y los enclaves máficos se emplazaron prácticamente de forma coetánea. Esto sugiere que, de

alguna manera. los magmas mantélicos, representados por los enclaves máficos pudieron participar en la génesis de los granitos de la serie mixta. Esta idea no es nueva. Muchos de los granitos de la serie mixta tienen relaciones isotópicas iniciales de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr bajas y contenidos en CaO relativamente altos, en relación con los granitos de origen puramente cortical. Este es el caso, por ejemplo de los granitos del plutón de Campanario-La Haba $[(^{87}Sr/^{86}Sr)_{310} = 0.706;$ medias de Ca0 \approx 1 % en peso), en cuya génesis se ha invocado la participación de magmas derivados del manto (Alonso Olazabal, 2001).

La presencia de abundantes enclaves máficos (piroxeno, anfíbol, plagioclasa) en el plutón de Sierra Bermeja implica que los modelos experimentales y teóricos para explicar el origen de los granitos de la serie mixta deben tener en cuenta la posible implicación de magmas mantélicos en su génesis.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por los proyectos Grupo Consolidado GIU12/05 de la Universidad del País Vasco UPV/EHU y CGL2015-63530-P del Ministerio de Ciencia e Innovación de España. Asimismo JEM agradece la beca para la Formación de Personal Investigador en la UPV/EHU 2016.

REFERENCIAS

- Alonso Olazabal, A. (2001): El Plutón de Campanario-La Haba: caracterización petrológica y fábrica magnética. Tesis Doctoral. Universidad del País Vasco (UPV/EHU), 323 p.
- Aparicio, A., Barrera, J.L., Casquet, C., Peinado, M., Tinao, J.M. (1977): Caracterización geoquímica del plutonismo postmetamórfico del SO del Mazico Hespérico. Studia Geologica, **12**, 9-39.
- Bandres, A., Eguíluz, L., Gil Ibarguchi, J.I., Palacios, T. (2002): Geodynamic evolution of a Cadomian arc región: the northern Ossa-Morena zone, Iberian massif. Tectonophysics, **352**, 105-120. <u>http://dx.doi.org/10.1016/S0040-</u> 1951(02)00191-9
- Capdevila, R., Corretgé, L.G., Floor, P. (1973): Les granitoides varisques de la Meseta Ibérique. Bull. Soc. Géol. France, **15**, 209-228.

http://dx.doi.org/10.2113/gssgfbull.S7-XV.3-4.209

Del Olmo Sanz, A., Matia Villarino, G., Olivé Davó, A., Huerta Carmona, J. (1992): Mapa Geológico de España a escala 1:50.000 de Mirandilla, n° 752, 11-30. IGME. <u>http://info.igme.es/cartografia/magna50.a</u>

<u>sp?hoja=752&bis</u>=

- Eguiluz, L., Apalategui, O., Carracedo, M., Sarrionandia, F. (2005). La zona de cizalla de Campillo: accidente tectónico a escala continental en el suroeste del Macizo Ibérico. Geogaceta, **37**, 23-26. <u>http://www.sociedadgeologica.es/archivos</u> /geogacetas/Geo37/Geo37-6.pdf
- García Moreno, O., (2003): Estudio experimental de las relaciones texturales y de fases en granitos peralumínicos de la "serie mixta" del Macizo Ibérico: El caso de Cabeza de Araya (Cáceres). Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 248 p.
- –, Castro, A., Corretgé, L.G., Holtz, F., García-Arias, M. (2016): La cordierita en los monzogranitos de Cabeza de Araya, Cáceres (Macizo Ibérico): modelización experimental y termodinámica. Geo-Temas, **16** (2), 51-54.
- Gonzalo, J.C. (1987): El plutonismo hercínico en el área de Mérida (Extremadura Central. España). En "Geología de los granitoides y rocas asociadas del Macizo Hespérico. Libro Homenaje a L. C. García de Figuerola", F., Bea, A., Carnicero, J.C., Gonzalo, M., López Plaza, M.D., Rodríguez Alonso, eds. Rueda, Madrid, 345-355.
- Hibbard, M.J. (1995): Petrography to Petrogenesis. Englewood Cliffs, Prentice-Hall, New Jersey, 587 p.
- López Sopena, F., Matia Villarino, G., del Olmo, A., Ortega Ruiz, I., (1990): Mapa Geológico de España a escala 1:50.000 de Miajadas, n° **753**, 12-30. IGME. <u>http://info.igme.es/cartografia/magna50.a</u> <u>sp?hoja=753&bis</u>=
- Palacios, T., Eguíluz, L., Apalategui, O., Jensen, S., Martínez-Torres, L.M., Carracedo, M., Gil-Ibarguchi, J-I., Sarrionandia, F., Martí, M., (2013): Mapa Geológico de Extremadura 1/350.000 y su memoria. Servicio Editorial de la UPV-EHU, Bilbao, 68 x 98 cm, 222p.
- Sarrionandia, F., Carracedo, M., Eguiluz, L., Apalategui, O., (2004): Potencial ornamental del plutón de Sierra Bermeja (Badajoz): evaluación de su canterabilidad. Geogaceta, **35**, 103-106. <u>http://www.sociedadgeologica.es/archivos</u> /geogacetas/Geo35/Art26.pdf
- Ugidos, J.M. Stephens, W.E., Carnicero, A., Ellam, R.M. (2008). A reactive assimilation model for regional-scale cordierite-bearing granitoids: geochemical evidence from the Late Variscan granites of the Central Iberian Zone, Spain. Earth Environ. Sci. Trans. R. Soc. Edinb., **99** (3-4), 225-250. <u>https://doi.org/10.1017/S175569100900</u> 8159
- Rodríguez, C., Castro, A., García Moreno, O. (2016): Cordierite in the Cabeza de Araya granite: An exo-peritectic phase from wallrock local assimilation? Geo-Temas, 16 (2), 59-62.

Aproximación a las Mineralizaciones de Hierro y Oro en el Suroeste de la Provincia de León

/ JAVIER FERNÁNDEZ-LOZANO (1*), GABRIEL GUTIÉRREZ-ALONSO (1,2), JOSE ANTONIO BLANCO-SÁNCHEZ (1),

(1) Departamento de Geología. Facultad de Ciencias. Plaza de la Merced s/n. Universidad de Salamanca. 37008, Salamanca (España) (2) Geology and Geography Department, Tomsk State University, Lenin Street 36. 634050, Tomsk (Russian Federation).

INTRODUCCIÓN

El suroeste de la provincia de León se caracteriza por la presencia de una importante actividad minera llevada a cabo en época histórica. Por la espectacularidad de los afloramientos y sus dimensiones, la minería aurífera romana (e.g. Las Médulas), constituye uno de los mayores y mejores yacimientos preservados, cuyo interés ha llevado a la UNESCO a declarar en 1997 a algunas de estas minas Patrimonio de la Humanidad (Pérez-García et al., 2000).

Dentro de este contexto minero del noroeste español se localiza el Distrito Aurífero del Valle del Eria (fig 1), 100 km al sur de Las Médulas (Pérez-García et al., 2000; Fernández-Lozano y Gutiérrez-Alonso, 2016). Este entorno está constituido por una serie de explotaciones mineras romanas que, en los últimos años, ha despertado el interés de empresas mineras ante el aumento del precio del oro por su posible rentabilidad futura como valor refugio (superando los 1.800 \$/onza en 2011 y los 1.200 \$/onza en la actualidad).

El valle del Eria presenta numerosos restos de actividad aurífera romana superficial y subterránea, que sirven como indicio para el desarrollo de futuros planes de exploración minera. A estudios pesar de los escasos realizados, principalmente centrados en el tema del oro, existen en la zona otros indicios minerales de importancia, como las mineralizaciones de hierro en cuerpos estratiformes y filones rellenos, muchos aue en casos fueron aprovechados mediante vaciados en roca y galerías subterráneas en pequeñas explotaciones en época antigua de momento indeterminada. Estos yacimientos se sitúan a lo largo de una banda que se extiende desde



fig 1. Localización de las principales labores mineras romanas para la extracción de hierro y oro a lo largo del valle del Eria. Modificado de Fernández-Lozano et al. (2016).

Galicia a lo largo de 80 km por el denominado arco externo u oriental de los hierros del NO (Lunar, 1977), aunque no todos estos indicios responden a una misma génesis. Su génesis ha sido fundamentalmente relacionada con un origen sedimentario (hierros oolíticos del Coto Wagner, Valverde, Sabero, todos ellos en la provincia de León). En este trabajo se presenta una caracterización v distribución de las mineralizaciones de hierro y oro en el valle del Eria, proporcionando nuevos indicios minerales.

MARCO GEOLÓGICO

La zona de estudio se sitúa en el límite entre la Zona Asturoccidental-Leonesa y la Centro Ibérica, dentro del sinclinal de Truchas (Pérez-Estaún, 1978; Martínez-Catalán et al., 1992), una estructura caracterizada por la presencia de una potente serie siliciclástica del Ordovícico, en cuyos flancos aflora la cuarcita en facies Armoricana (miembro superior de la Serie Los Cabos, Ordovícico inferior) responsable de los resaltes topográficos de las Sierras de La Cabrera y el Teleno. El núcleo del sinclinal está constituido por las Pizarras de las Fm Pizarras de Luarca y Agüeira (Ordovícico medio y superior) que presentan intercalaciones volcánicas de afinidad ácida-básica, principalmente compuestas por metatobas, riolitas y depósitos vulcanosedimentarios. De manera discordantes, existen depósitos Miocenos formados por conglomerados cuarcíticos con matriz rojiza, así como depósitos cuaternarios de terrazas y coluviones.

TIPOLOGÍA DE LOS YACIMIENTOS

Se han reconocido diferentes tipos de mineralizaciones de oro y hierro.

Yacimientos de oro



fig 2. A) Oro aluvionar extraído mediante batea en depósitos miocenos (Valle del Eria). B) Partículas de oro suelto extraído por batea del lecho del río Eria.

Los yacimientos de oro primario en filones encajan en la cuarcita de la Serie los Cabos y están asociados a cuarzo y sulfuros como la arsenopirita, la pirita o la calcopirita. Los datos geoquímicos indican la presencia de hasta 30 ppb de oro en rocas volcánicas y entre 40 y 260 ppb en las pizarras (Guinea & Frías, 1992).

Los yacimientos secundarios están asociados denósitos aluviales а miocenos. depósitos de ladera. coluviones o materiales fluvioglaciares que ocupan los fondos de valle. Los sondeos realizados por el Instituto Geológico y Minero de España muestran valores en el aluvial Mioceno que varían desde 30 mg/m³ a 115 mg/m³ (IGME, 1982).

El oro puede también aparecer libre en el lecho del río. La batea sistemática en

MRU-2

34.00

varios puntos a lo largo del río Eria ha permitido obtener muestras con tamaños ≥ 2 mm (Fig. 2A).

Yacimientos de hierro

La existencia de yacimientos de hierro sedimentario es conocida desde los primeros trabajos llevados a cabo en la zona por Llopis-Lladó & Fontboté (1959). Sin embargo, existen otros yacimientos poco conocidos de carácter estratiforme, de longitud kilométrica con una mineralogía compleja, en algunos casos asociada a procesos de rubefacción (Fernández-Lozano et al., 2016). Estos aparecen en bandas intercaladas a techo de las capas de transición de la Serie Los Cabos.

Existen también otros depósitos de hierro en filones y brechas de falla que afectan a estas cuarcitas. Se trata de yacimientos masivos encajados formando un entramado de filones y venas de tipo *stockwork*.

METODOLOGÍA

Las muestras de oro fueron recogidas de depósitos aluviales miocenos, así como del lecho del río Eria mediante la técnica de batea (Fig. 2) y sus características estudiadas mediante el uso de una lupa binocular.

El mineral de hierro fue analizado mediante el estudio petrográfico de 24 muestras y su análisis mediante difracción de rayos-X fue realizado en los laboratorios de la Universidad de Salamanca.

RESULTADOS

Todas las muestras de oro obtenidas por batea en el lecho del río Eria pueden clasificarse siguiendo la recomendación de Viladeval (2005), considerándose como partículas con pesos inferiores a 200 mg y 3 mm de longitud. Por su







fig 3. A) Lámina delgada de muestra fresca de roca donde se observa la matriz rica en clorita. B) Muestra alterada compuesta principalmente por cuarzo y óxidos de hierro, que en algunos casos llegan a ocupar la porosidad.

redondeamiento, las partículas de oro pueden clasificarse como procedentes de yacimientos primarios (aquellas que presentan bordes angulosos) o secundarios (formas redondeadas) (Fig. 2). Las muestras de aluvial pueden tener formas angulosas discoidales o prismáticas, siguiendo la clasificación de Barrios et al. (2014).

Para el estudio de la mineralización se tomaron 24 muestras sobre las que se realizó un estudio petrográfico y de difracción de rayos-X. Las secciones de roca muestran la presencia predominante de mineral de hierro en las muestras más alteradas (Fig. 3), cubriendo gran parte de la roca. Las muestras con menor alteración presentan un menor contenido en óxidos de hierro y su mineralogía está próxima al de una arenisca compuesta principalmente por cuarzo y clorita, esta última producto de un metamorfismo de grado bajo (Pérez-Estaún, 1978). Los análisis de difracción de rayos-X permiten identificar el pico de la clorita en muestras frescas (Fig. 4), mientras que a medida que aumenta la alteración el contenido de clorita disminuye incrementándose la proporción de los oxihidróxidos de hierro (goetita).

GÉNESIS DE LAS MINERALIZCIONES

Yacimientos auríferos

Los yacimientos primarios de oro están asociados a fluidos mesotermales que acompañan al cuarzo y toda una paragénesis de sulfuros (Fernández-



fig 5. A) Bancos de rocas ferruginosas a techo de la Serie Los Cabos (Ordovícico inferior). B) Aspecto de uno de los bancos, que pueden variar de espesor centimétrico a decamétrico.

Gómez et a., 2012). Aunque su génesis ha relacionado con se procesos tectónicos extensionales ocurridos durante el ciclo Varisco, no puede descartarse la existencia de procesos alpinos tardi-Variscos o incluso relacionados con la inyección de fluidos hidrotermales como responsables de la mineralización (Fernández-Lozano, 2012). Estos fluidos mineralizados se encajan a lo largo de fracturas rellenando venas diques de v orientaciones NNE-SSO y ONO-ESE en todo el sinclinal de Truchas. La mineralización se produce en muchos casos formando enrejados tipo stockwork (Fernández-Gómez et al., 2005; Fernández-Lozano, 2012).

La meteorización y disgregación de los filones favorece su removilización y su posterior acumulación en sedimentos, favorecida por un proceso de lateritización que afecta a los sedimentos aluviales miocenos (Perea y Sánchez-Palencia, 1999). Durante este proceso, las partículas de oro pueden quedar sueltas y acumuladas en zonas puntuales del lecho del río.

Yacimientos de hierro

Su génesis es compleja y no responden a los vacimientos tipo sedimentarios estudiados por Llopis-Lladó y Fontboté (1959) ni a los estratiformes oolíticos de Lunar (1977). Se trata más bien de rocas ricas en cuarzo con una estructura sedimentaria en forma de bancos alargados que se acuñan lateralmente (se identifican hasta tres, con espesor centimétrico a decamétrico), con una extensión kilométrica, y de carácter discontinuo (Fig. 5). En algunos casos, estas rocas aparecen asociadas a vulcanitas o rocas volcanodetríticas intercaladas dentro de la Fm Pizarras de Luarca (Ordovícico Medio). Las rocas son ricas en clorita en estado fresco que, al alterarse, dan lugar a la formación de minerales de transformación como los

óxidos y oxihidróxidos de hierro (goetita).

CONCLUSIONES

El suroeste de la provincia de León se caracteriza por la presencia de importantes mineralizaciones de hierro y oro que han sido aprovechados mediante explotación al aire libre y, en menor medida, subterránea desde época antigua. Precisar el origen de estas mineralizaciones es complejo, siendo necesario un estudio geoquímico que permita conocer con más detalle su génesis y las relaciones existentes entre las distintas mineralizaciones estudiadas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto ODRE III-Oroclines & Delamination: Relations & Effects (CGL2013-46061-P) y el programa de Financiación de Grupos de Investigación de la Universidad de Salamanca. Los autores desean agradecer a José Vicente Casado Martínez por su colaboración y ayuda en el muestreo de oro.

REFERENCIAS

- Barrios, S., Merinero, R., Lozano, R., Reguilón, R.M. (2014): Morfogénesis de oro aluvionar recogido en terrazas del río Tormes (Salamanca) mediante un análisis de correspondencia canónico. Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, 19, 1-2.
- Fernández Lozano, J. (2012). Estudio geológico preliminar de un sector del cierre periclinal del Sinclinorio de Truchas (León): El anticlinal de Manzaneda. Geogaceta, 52, 17-20.
- Fernández-Lozano, J. & Gutiérrez-Alonso, G. (2016): Improving archaeological prospection using localized UAVs assisted photogrammetry: An example from the Roman Gold District of the Eria River Valley (NW Spain). J. Archaeol. Sci., 5, 509-520.
- Fernández-Lozano, J., Blanco-Sánchez, J.A., García-Talegón, J., Franco, P. (2016): Rubefaction processas prospection criteria

within the roman goldmining context of the EriaGold Mining District (León, NW Spain). Geo-temas, **16**(2), 371-374.

- Gómez-Fernández, F., Matías, R., Méndez, A. J., Cifuentes, J. (2005): Estudio preliminar de las mineralizaciones de la mina de oro romana de Llamas de Cabrera (León, NO de España). Estudios Geológicos, 61(3-6), 111-119.
- Gómez-Fernández, F., Vindel, E., Martín-Crespo, T., Sánchez, V., Clavijo, E.G., Matías, R. (2012). The Llamas de Cabrera gold district, a new discovery in the Variscan basement of northwest Spain: a fluid inclusion and stable isotope study. Ore Geol. Rev., 46, 68-82.
- Guinea, J.G. & Frías, J.M. (1992): Recursos minerales de España. 15. Editorial CSIC. 1448 p.
- IGME (1982): Inventario de las labores romanas de prospección y explotación de oro en el NO de la cuenca del Duero. Memoria, 63 p.
- Llopis-Lladó, N. & Fontboté, J.M. (1959): Estudio geológico de la Cabrera Alta (León). Departamento de Geología Aplicada del Instituto el Cano. CSIC. 134 p.
- Lunar-Hernández, R. (1977): Mineralogénesis de los yacimientos de hierro del noroeste de la península. Colección Memorias. Tesis Doctoral. IGME. 90, 211 p.
- Martínez-Catalán, J., Rodríguez, M.H., Alonso, P.V., Pérez-Estaún, A., Lodeiro, F.G. (1992): Lower Paleozoic extensional tectonics in the limit between the West Asturian-Leonese and Central Iberian Zones of the Variscan fold-belt in NW Spain. Geologische Rundschau, 81(2), 545-560.
- Perea, A. & Sánchez-Palencia, F.J. (1998): Arqueología del oro Astur: orfebrería y minería.
- Pérez-Estaún, A. (1978): Estratigrafía y estructura de la rama S. de la Zona Asturoccidental-Leonesa. IGME. 92.
- Pérez-Garcia, L. C., Sánchez-Palencia, F. J., Torres-Ruiz, J. (2000): Tertiary and Quaternary alluvial gold deposits of Northwest Spain and Roman mining (NW of Duero and Bierzo Basins). J. Geochem. Explor., **71**(2), 225-240.
- Viladeval, M. (2005): La prospección de placeres de oro y otros minerales densos. Servicio de Publicaciones de la Universidad de Barcelona. 157 p.

Caracterización de la Interacción de Disoluciones Ricas en Sr²⁺ con Cristales de Calcita a 25ºC

/ PABLO FORJANES PÉREZ (1*), JOSE MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE (1,2), LURDES FERNÁNDEZ- DÍAZ (1,2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040, Madrid (España) (2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). Facultad de CC. Geológicas, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

Los fenómenos de reemplazamiento mineral se encuentran muy extendidos en todo tipo de ambientes geológicos (Putnis, 2002; Ruiz-Agudo et al. 2014). Estos procesos suelen desarrollarse en presencia de una fase fluida que facilita que el reemplazamiento tenga lugar a través de reacciones de disolucióncristalización.

La calcita (CaCO₃) es el carbonato mineral más frecuente en la corteza terrestre. La interacción de la superficie de los cristales de esta fase mineral con las aguas naturales y las reacciones que de ello se derivan juegan un papel relevante en el desarrollo de los ciclos geoquímicos de numerosos elementos. Estas reacciones que involucran a la calcita se encuentran también en el origen de la formación de diversos tipos de depósitos minerales, como, los asociados a skarns o los de tipo Mississippi Valley (MVT).

La estroncianita (SrCO₃) es un carbonato con estructura tipo aragonito con un importante interés económico. Los depósitos económicamente explotables de este mineral resultan escasos: lo que determina que la mayor parte de la estroncianita que se consume en la actualidad proceda de la transformación de celestina (SrSO₄) mediante el tratamiento conocido como Black Ash Route, que es muy contaminante. Algunos autores han relacionado el origen de los depósitos de estroncianita celestina ligados rocas а ١ sedimentarias con la interacción de aguas naturales ricas en Sr2+ y rocas calizas y evaporíticas, respectivamente (Hanor, 2004). La relación Sr/Ca en distintos biominerales se considera además un buen indicador geoquímico de la paleotemperatura del agua del mar (Marshall & McCulloch, 2002)

En este contexto, el estudio de los fenómenos que se desarrollan como consecuencia de la interacción entre disoluciones acuosas ricas en Sr²⁺ y distintos polimorfos del carbonato cálcico aparece como especialmente relevante. Cuando esta interacción se desarrolla durante tiempos largos puede conducir al reemplazamiento parcial o completo de la fase primaria, calcita o aragonito, por estroncianita o soluciones sólidas (Ca,Sr)CO₃.

Este tipo de interacción ha sido estudiada a nanoescala en la calcita. evidenciando el desarrollo de complejos fenómenos de metaestabilidad ligados a reacciones acopladas de disolucióncristalización (Astilleros et al., 2003). También con calcita, esta interacción ha sido estudiada a microescala utilizando disoluciones ricas en Sr2+ en las que la fase fluida incluía etanol como co-solvente (Wu et al. 2015). Este estudio ha evidenciado la existencia de relaciones epitaxiales específicas entre las superficies $\{10\overline{1}4\}$ de calcita y la estroncianita. Independientemente de la escala de observación, en los dos estudios mencionados, los tiempos de interacción entre la fase de carbonato cálcico y la disolución rica en Sr fueron relativamente cortos (hasta 10 horas).

En el trabajo que presentamos se busca ampliar la perspectiva de dichos estudios ampliando la escala temporal. Los resultados que se exponen a continuación son preliminares ۷ corresponden a la interacción entre las superficies de cristales de calcita y disoluciones acuosas ricas en Sr2+ durante un tiempo máximo de 28 días. En ellos se presta especial atención a la cinética de las reacciones disolucióncristalización que tienen lugar y a la evolución química de los productos de las mismas. En el futuro, este trabajo se ampliará a tiempos de interacción significativamente más largos y se prestará atención además a la evolución textural del producto.

EXPERIMENTAL

En los experimentos de interacción se han utilizado fragmentos recién exfoliados de calcita de calidad óptica (variedad espato de Islandia). En cada experimento se empleó un pequeño fragmento de calcita (tamaño \sim 3 x 2 x 1,5 mm) limitado por superficies paralelas a planos $\{10\overline{1}4\}$. Cada fragmento se sumergió en 1,2ml de una solución acuosa 0,05M de SrCl₂. Los tiempos de interacción considerados fueron: 30min, 1, 3, 6, 12 y 18 horas y 1, 3, 7, 14 y 28 días. Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado en un sistema cerrado y a una temperatura de $25 \pm 1^{\circ}$ C. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los fragmentos de calcita fueron retirados de la disolución para su estudio mediante difracción de rayos X con incidencia rasante (Difractómetro Multi-Propósito PANalytical modelo X'Pert PRO MRD) y microscopía electrónica de barrido (MEB-SEM) con emisión de campo (JEOL JSM 6335F).

Los diagramas de difracción se recogieron utilizando tres ángulos de incidencia del haz de rayos X (0,1°; 0,5° y 1°). Las muestras se prepararon para su observación mediante MEB con doble recubrimiento, primero con carbono y, a continuación con oro. Las imágenes de microscopia electrónica se tomaron tanto sobre la superficie original de los cristales de calcita como en secciones longitudinales de los mismos, utilizando para ello tanto electrones secundarios como electrones retrodispersados. En secciones longitudinales las se realizaron análisis EDX para determinar la composición cualitativa de la(s) fase(s) neoformada(s).

palabras clave:ReemplazamientoMineral,Pseudomorfismo,key words:MineralReplacement,Pseudomorphism,Calcite,Calcita, Estroncianita, Epitaxia, Reacción Cristalización-DisoluciónStrontianite, Epitaxy, Dissolution-Crystallization Reaction

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras una hora de interacción con disoluciones ricas en Sr²⁺. las superficies $\{10\overline{1}4\}$ de los cristales de calcita muestran signos evidentes de disolución acompañados por la formación sobre las mismas de cristales de una fase secundaria. Estos cristales aparecen inicialmente tapizando los escalones de exfoliación de las superficies originales de la calcita y en parches dispersos en las zonas más llanas. El grado de recubrimiento de estas superficies por estos cristales secundarios aumenta con el tiempo, alcanzando un recubrimiento completo a los 3 días. Los cristales de la fase neoformada aparecen orientados sobre la superficie de calcita y muestran hábitos prismáticos pseudohexagonales, con terminaciones piramidales (Fig. 1a). Las caras de prisma de estos cristales secundarios muestran una hendidura central que los recorre longitudinalmente y que apunta a que están constituidos por tres individuos maclados (Fig. 1b). Durante la interacción se preserva la morfología externa de los cristales de calcita (Fig. 1c). Además, la observación de los detalles microscópicos de la superficie de estos cristales, como, por ejemplo, los escalones de exfoliación, evidencia que estos también se preservan durante la interacción (Fig. 1d).

Hay que destacar que el tamaño de los cristales de la fase secundaria que recubren la superficie original de los cristales de calcita varía entre 1 y 2 micras, mientras que los cristales de esta misma fase que aparecen en niveles inmediatamente por debajo muestran tamaños mayores (≥ 5 micras).

Estas observaciones apuntan a que la interacción de calcita con disoluciones ricas en Sr conduce al desarrollo de un proceso de reemplazamiento mineral de esta fase por una fase secundaria con la que tiene relaciones epitaxiales. Este reemplazamiento procede a través de la disolución de la fase primaria, calcita, y la precipitación simultánea de la fase secundaria. Las velocidades de ambas reacciones deben estar acopladas, lo que explicaría el carácter pseudomórfico del reemplazamiento, así como la del pseudomorfismo, que escala preserva con una considerable fidelidad la microtopografía de las superficies originales de la calcita (Putnis 2002; Ruiz-Agudo 2014). La alta sobresaturación que se alcanza en la



fig. 1. (a) Cristal de calcita parcialmente reemplazado por cristales de $(Ca,Sr)CO_3$ que aparecen orientados, en clara relación epitaxial con el sustrato (Tiempo de interacción = 18 horas). **(b)** Detalle de los cristales de $(Ca,Sr)CO_3$ que crecen epitaxialmente sobre la calcita. Nótese el hábito pseudohexagonal característico de la macla tipo aragonito formada por la asociación de tres individuos. **(c)** Cristal de calcita parcialmente reemplazado por $(Ca,Sr)CO_3$ tras 28 días de interacción con la disolución rica en Sr. Nótese el carácter pseudomórfico del reemplazamiento, con una perfecta preservación de la morfología original del cristal de calcita así como detalles de su superficie como los escalones de exfoliación. **(d)** Detalle de la superficie de un pseudomorfo de $(Ca,Sr)CO_3$ formado tras la interacción de calcita con una disolución rica en Sr que muestra tanto la reproducción de la microtopografía original como el diferente tamaño de los cristales formados según progresa la reacción disolución-cristalización hacia el interior del cristal original.

disolución acuosa en los momentos iniciales del proceso conduce a la formación de número elevado de cristales de pequeño tamaño. Según el reemplazamiento avanza hacia el interior del cristal de calcita, la cristalización de la fase secundaria tiene lugar en condiciones de menor sobresaturación, lo que explica que los cristales de esta fase alcancen mayores tamaños (Fig. 1d).

Para determinar la naturaleza de la fase secundaria que crece sobre los cristales originales se estudiaron muestras de calcita parcialmente reemplazadas mediante difracción de rayos X con haz rasante. Ejemplos de los difractogramas obtenidos para tiempos extremos se muestran en la Fig. 2. En todos los casos, todas las reflexiones se pueden asignar a un carbonato tipo aragonito rico en Sr. No se observaron diferencias significativas en las posiciones de las reflexiones al variar el ángulo de incidencia de los rayos X (0,1°, 0,5° y 1°).



fig. 2. Difractogramas obtenidos mediante incidencia rasante de rayos X (ángulo de incidencia = 0,1°) sobre la superficie {10 4} de un cristal de calcita tras 1 día (línea negra) y 28 días (línea roja) de interacción con una disolución 0,05 M de SrCl2. La indexación de los picos de reflexión se ha realizado tomando como referencia la ficha de la estroncianita. El desplazamiento de los picos hacía ángulos de reflexión más altos es consistente con la incorporación de Ca2+ sustituyendo al Sr2+ en la estructura de la estroncianita.

Con el fin de determinar la velocidad de avance del reemplazamiento mineral, los cristales de calcita se cortaron longitudinalmente y se observaron mediante MEB. Las medidas de la anchura de la capa reemplazada indican que, en el rango de tiempos de reacción considerados, el proceso progresa linealmente. La velocidad media de avance del frente de reemplazamiento es \sim 1,6 micras/día.

La composición cualitativa de este carbonato se determinó mediante análisis EDX de la región reemplazada. Estos análisis confirmaron que la fase secundaria se correspondía con un miembro rico en Sr de la solución sólida aragonito-estroncianita. El contenido de Sr de esta fase sufre una variación compleja a lo largo de la interacción, aumentando ligeramente al principio del proceso hasta alcanzar una fracción molar de SrCO3 máxima (0,86) a los 14 días. A continuación se observa un descenso del contenido en Sr, que a los 28 días se corresponde con una fracción molar de SrCO₃ de 0,76. Las características de esta evolución composicional se muestran en la Fig. 3.



fig. 3. Evolución de la composición de la fase secundaria (Ca,Sr)CO₃ como una función del tiempo de interacción.

La evolución composicional de la fase puede secundaria explicar se considerando la evolución de la composición de la disolución acuosa en la vecindad de la superficie del cristal de calcita y, una vez formados los primeros cristales de (Ca,Sr)CO₃, en la interfase entre las fases primaria y secundaria. También jugarían un papel relevante los posibles cambios en la velocidad de los procesos acoplados de disolución y cristalización, el consumo relativo de Ca2+ y Sr2+ en la precipitación de (Ca,Sr)CO₃, así como posibles procesos de recristalización.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad a través de los proyectos 2013-47988-C2-1-P y CGL2016-77138-C2-1-P). La caracterización de las muestras se ha realizado en el CNME y en el CAI de difracción de la UCM. Pablo Forjanes agradece la financiación recibida a través de una Beca de Colaboración (Ministerio de Educación).

REFERENCIAS

- Amjad, Z. (2002): Inhibition of Gypsum Scale Formation on Heat Exchanger Surfaces by Polymeric Additives en Water Soluble Polymers - Solution Properties and Applications. Z. Amjad, Springer US: 183-191.
- Astilleros, J.M., Pina, C.M., Fernández-Díaz, L., Putnis, A. (2003): Metastable phenomena on calcite {10-14} surfaces growing from Sr²⁺-Ca²⁺-CO₃²⁻ aqueous solutions. Chemical Geology. **193**, 93-107
- Hanor J.S. (2004): A model for the origin of large carbonate- and evaporite-hosted Celestine (SrSO4) deposits. Journal of Sedimentary Research, **74**, 168–175.
- Marshall, J.F. & Malcolm T (2002): An assessment of the Sr/Ca ratio in shallow water hermatypic corals as a proxy for sea Surface temperature. Geochimica et Cosmochimica Acta. **66**, 3263–3280
- Putnis, A (2002): Mineral Replacement Reactions: From macroscopic to microscopic mechanisms. Mineralogical Magazine. **66**, 689-708
- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C.V., Putnis, A. (2014): Coupled dissolution and precipitation at mineral-fluid interfaces. Chemical Geology 383, 132–146.
- Wu, W. Ma, Y. Xing, Y. Zhang, Y. Yang, H. Luo, Q, Wang, J, Li, Bi, Qi, Li (2015): Ca-Doped Strontianite-Calcite Hybrid Micropillar Arrays Formed via Oriented Dissolution and Heteroepitaxial Growth on Calcite. Crystal Growth and Design. 15. 2156-2164

El Sistema Granito-Pegmatita de Tres Arroyos (Alburquerque, Badajoz): Petrografía, Mineralogía y Modelo Petrogenético

/ IDOIA GARATE-OLAVE (1*), ENCARNACIÓN RODA-ROBLES (1) PEDRO PABLO GIL-CRESPO (1), AXEL MÜLLER (2,3) ALFONSO PESQUERA (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad del País Vasco UPV/EHU, Apdo 644, 48080 Bilbao (España) 2) Natural History Museum, University of Oslo, PO Box 1172, Blindern, Oslo 0318 (Norway)

3) Natural History Museum, Cromwell Road, London SW7 5BD, (United Kingdom)

INTRODUCCIÓN

El sistema granito-pegmatita de Tres Arroyos se sitúa al suroeste de la Zona Los Centro-Ibérica. cuerpos pegmatíticos se localizan en las proximidades del batolito de Nisa-Alburguerque (NA). Este batolito constituido tardivarisco está principalmente por monzogranitos peralumínicos, y por cuerpos menores de leucogranitos. Además, el conjunto presenta una facies granítica marginal en contacto con el campo pegmatítico de Tres Arroyos. Las pegmatitas de la zona de estudio encaian en metasedimentos precámbricos del Complejo Esquisto-Grauváquico (CEG).

De acuerdo con la mineralogía y las petrográficas características у geoquímicas, se han distinguido tres grupos de mineralizaciones: pegmatitas estériles, pegmatitas intermedias, y pegmatitas enriquecidas en Li y F. En este trabajo presentamos una descripción petrográfica general de las dos facies graníticas y de los tres tipos de pegmatitas, aportamos los datos más relevantes sobre la química mineral de estas rocas y discutimos sobre su petrogénesis y su relación con el batolito de Nisa-Alburguergue, con el objetivo de proponer un modelo de granitoevolución del sistema pegmatita, altamente fraccionado de Tres Arroyos.

LOCALIZACIÓN GEOLÓGICA

La zona de Tres Arroyos se localiza al suroeste del sector oriental del batolito de NA. Este batolito se extiende desde el noroeste de la provincia de Badajoz, hasta Portugal. El contacto sur del batolito coincide con el límite entre la zona Centro-ibérica y la zona de Ossa-Morena del Macizo Ibérico (González Meléndez, 1998). Las mineralizaciones, al igual que los cuerpos graníticos, se encuentran encajadas en materiales metamórficos pertenecientes al CEG. Estos materiales muestran un metamorfismo de grado bajo alcanzando la facies de esquistos verdes (Gallego, 1992). A pesar de que dentro del batolito se diferencian tres facies graníticas (González-Meléndez volumétricamente 1998). la más importante corresponde а un monzogranito porfídico de dos micas (1) (ver Tabla 1). Los megacristales de feldespato potásico del monzogranito pueden presentar una orientación preferente en algunas zonas. A pesar de que esta orientación es variable a lo largo del batolito, la fábrica del dominio cetro-oriental se caracteriza por direcciones constantes de N 100-120 E y los buzamientos son variables predominando los de componente N (González-Menéndez, 1998). Sus constituyentes mayoritarios son cuarzo, plagioclasa, feldespato potásico, moscovita y biotita, con andalucita, cordierita, turmalina, apatito, circón y óxidos como accesorios. En el borde suroeste del batolito se encuentra una facies leucogranítica marginal (2) con una mineralogía similar a la del monzogranito pero con un tamaño de grano muy fino y menor proporción de biotita. Esta facies marginal se localiza próxima a los cuerpos pegmatíticos de Tres Arroyos. Teniendo en cuenta su mineralogía, composición química y la relación espacial con las otras litologías presentes, este leucogranito podría considerarse como una facies intermedia entre el monzogranito y los

cuerpos mineralizados.

DESCRIPCIÓN DE LOS CUERPOS PEGMATÍTICOS

Los tres tipos de diques pegmatíticos muestran un tamaño de grano muy variable, dominando las facies aplíticas sobre las pegmatíticas, con cristales que raramente sobrepasan los 10 cm (principalmente, de longitud megacristales de feldespato "en peine"). Teniendo en cuenta su asociación mineral, y sus características y geoquímicas, petrográficas los cuerpos aplopegmatíticos de Tres Arroyos se pueden clasificar en tres tipos (Tabla 1), modificado de Gallego (1992): (3) cuerpos estériles con mineralogía simple, que se localizan cerca del plutón. En ocasiones puede resultar difícil diferenciarlos de la facies marginal, siendo la desaparición de la biotita y la aparición de topacio y fosfatos de Fe-Mn las características distintivas entre ambas facies. La alteración de los fosfatos da lugar a un color verde-marrón, característico en muestra de mano, que suele facilitar su reconocimiento en el campo; (4) el segundo tipo aflora, a mayor distancia del batolito, en forma de diques leucocráticos, subhorizontales, de hasta 7m de potencia, discordantes con las rocas metamórficas encajantes. La mineralogía de estos cuerpos consiste en cuarzo, feldespatos, moscovita, topacio, fosfatos de Li-Al, apatito y óxidos de Sn-Nb-Ta. Algunos diques contienen fosfatos de Fe-Mn de manera accesoria; y (5) diques enriquecidos en "elementos raros", principalmente Li y F, lo que se ve reflejado en una mineralogía más compleja, que incluye lepidolita, topacio, montebrasita,

palabras clave: Aplopegmatitas, Micas, Cuarzo, Tres Arroyos.

las mineralizaciones presentan, localmente, bandeados rítmicos de muy diversa compleiidad. Los pegmatiticos intermedios pueden presentar patrones relativamente simples, donde bandas ricas en albita alternan con bandas mayoritariamente constituidas por cuarzo. Otro ejemplo de bandeados con patrón simple es el que se observa en los diques enriquecidos en Li, donde se puede dar una alternancia entre lechos formados principalmente por lepidolita con otros de albita. Por el contrario, algunos cuerpos pegmatiticos intermedios (4), o enriquecidos en Li (5), también pueden mostrar patrones más complejos, con más de dos tipos diferentes de bandas, que muestran variaciones en la asociación mineral, en el porcentaje modal y en la textura en cada banda.

Teniendo en cuenta la distribución espacial de los diques pegmatíticos en relación con el batolito de Nisa-Alburquerque, en la zona de Tres Arroyos se observa cierta zonación. Esta se manifiesta como un incremento en el grado de fraccionamiento de los diques hacia el suroeste, al aumentar la Y CUARZO Y DISCUSIÓN distancia al granito. Por otro lado, y a excepción de los cuerpos bandeados, no se observa una zonación interna en los diques pegmatíticos, que, además, no presentan el núcleo de cuarzo masivo característico de muchas pegmatitas.

MÉTODOS ANALÍTICOS

Se han seleccionado micas representativas, de las dos facies del batolito consideradas (monzogranito y

fluorapatito y óxidos de Sn-Nb-Ta. Todas pegmatíticos. La composición química de las micas se ha determinado mediante microsonda electrónica. Se cuerpos han realizado alrededor de 800 análisis de microsonda en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica "Luis Brú" de la Universidad Complutense de Madrid, en la Universidad de Granada y en la Universidad Paul Sabatier de Toulouse (Francia).

> Algunas de las micas analizadas contienen litio, en ocasiones en cantidades importantes. Teniendo en que existe cuenta una buena correlación positiva entre los contenidos en F y Li, se ha utilizado la ecuación empírica (Li = $0.3112 * F^{1.3414}$) determinada por Roda et al., (2006) para estimar el contenido en Li en las micas.

> También se han seleccionado muestras de cuarzo, de las cinco facies, para analizar los elementos traza de este mineral. Dichos análisis se han realizado en el Geological Survey de Noruega (Trondheim), mediante ablación láser (LA-ICP-MS).

COMPOSICIÓN OUÍMICA DE MICAS

Son numerosos los estudios publicados que muestran la utilidad de la mica y feldespato como excelentes del indicadores del grado de fraccionamiento de los cuerpos pegmatíticos (Roda-Robles et al., 2012, Vieira et al., 2011). Gracias a los avances tecnológicos de las últimas décadas, a estos dos minerales se les ha sumado el cuarzo (Müller et al., 2015). El estudio de la concentración de marginal), y de los tres tipos de diques elementos traza en el cuarzo asociado a

Litología	Minerales	Tamaño	Características petrográficas
	principales	de grano	
(1) Monzogranito	Qtz, Kfs, Plg, Bt,	Muy Fino-	Halos de zircón metamíctico en Bt
porfídico	Ms, Crd, And, Tur,	Grueso	Cloritización y sericitización Al-
	Zrn, Ap, óxidos	0.1-7cm	silicatos
(2) Facies granítica	Qtz, Kfs, Plg, Ms,Fe-	Muy Fino	Bt en bandas
marginal	Li-Ms, Tur, Bt, Crd,	0.1-0.3cm	lintercrecimento Bt- Ms
_	And, óxidos		Cloritización y sericitización Al-
			silicatos
(3) Aplopegmatitas	Qtz, Kfs, Plg, Tur,	Muy Fino –	Localmente, color verdoso en
estériles	Ms, Znw, Tpz, Ap,	Medio	muestra de mano
	óxidos Nb-Ta,	0.1-3cm	Bandeados alterando, bandas de
	fosfatos de Fe-Mn		grano grueso con otras más finas.
(4) Aplopegmatitas	Qtz, Kfs, Plg, Ms,	Muy Fino-	Bandeados con un patrón simple,
intermedias	Tpz, fosfatos de Li-	Medio	alternancia entre bandas de albita
	Al y Fe-Mg, óxidos	0.1-2.5cm	con otras compuestas por cuarzo
	de Sn-Nb-Ta, Ap		
(5) Aplopegmatitas	Qtz, Plg, Kfs, Ms-Li,	Muy Fino-	Las micas tienen texturas en abanico
enriquecidas en Li	Tpz, fosfatos de Li-	Medio	o radiales y texturas "patchy-zoning"
	Al, Ap, óxidos de	0.1-2cm	Bandeados con un patrón más
	Sn-Nb-Ta		complejo

granitos y pegmatitas y sus variaciones se ha convertido en un método fiable, a la vez que novedoso, para determinar la naturaleza de estas rocas y su grado de evolución.

Las micas presentes en las cinco facies descritas en la zona de Tres Arroyos varían de composición dependiendo de facies a la que pertenecen. la facies Únicamente las graníticas contienen biotita. El resto de las micas analizadas se clasifican dentro de dos series: moscovita-zinnwaldita ۷ moscovita-polilitionita. Las micas pertenecientes a la primera serie se encuentran únicamente en la facies granítica marginal y en los cuerpos pegmatíticos estériles. Son generalmente incoloras al microscopio, aunque también pueden presentar un ligero tono marrón. Los contenidos en F que presentan las micas de las pegmatitas son superiores a los observados en la facies marginal, con contenidos en F que en ocasiones pueden alcanzar hasta el 8% en peso, lo que situaría a estas micas cerca del zinnwaldita término según la clasificación de Tischendorf et al., (1997). Por el contrario, las micas pertenecientes a la serie moscovitapolilitionita se localizan en los diques pegmatíticos intermedios y en los enriquecidos en Li, presentando valores de F de hasta un 8-9% en peso. Estos valores tan elevados de F (y por lo tanto de Li) son indicativos del elevado grado de fraccionamiento que presentan los cuerpos que las albergan.

En cuanto a la composición química del cuarzo, hay que destacar las variaciones observadas para los elementos traza más significativos en este mineral (aumento del Li, Ge, Al, v descenso del Ti), además del ascenso de los ratios Al/Ti y Ge/Ti, desde el monzogranito, pasando por el granito marginal y las pegmatitas menos fraccionadas, hasta los diques enriquecidos en Li. Estas variaciones indican que el grado de fraccionamiento va aumentando, en el mismo sentido, desde el granito hasta las pegmatitas enriquecidas en Li. Por lo tanto, teniendo en cuenta las relaciones de campo y la química mineral, el sistema granito-pegmatitas de Tres Arroyos parece estar constituido por litologías formadas según una única línea de fraccionamiento. Esta línea de fraccionamiento partiría del magma granítico que dio lugar al batolito de Nisa-Alburquerque, al menos en su

facies más común (monzogranito) y también a la facies marginal que aflora en la zona de estudio. Los tres tipos de pegmatíticos diques representan distintos grados de fraccionamiento del magma original, de manera que el magma residual fue enriqueciéndose paulatinamente en los elementos incompatibles Li y F, además de Rb y Cs, entre otros. Para explicar el origen de fundidos estos altamente evolucionados se han propuesto varios modelos, siendo el mecanismo de cristalización fraccionada el más ampliamente aceptado en la actualidad. Para establecer las relaciones petrogenéticas entre el monzogranito V los cuerpos pegmatíticos, se ha llevado a cabo una modelización geoquímica con la aplicación de la ecuación Rayleigh correspondiente a la cristalización fraccionada. Teniendo en cuenta los coeficientes de distribución del elemento compatible Ba, y de los incompatibles Li y Rb, además de las proporciones modales del granito y los valores de roca total de las cinco facies, se ha comprobado que con distintos grados de fraccionamiento a partir de una composición inicial similar a la del monzogranito de Nisa-Alburquerque, se pueden alcanzar composiciones como las que presentan los tres tipos de mineralizaciones de la zona de Tres descartándose Arrovos. así mecanismos como la anatexia o una combinación de ambos.

Por otra parte, las distintas texturas observadas dentro de los diques (p.ej. cristales de feldespato "en peine" y bandeados) indican que la cristalización de estos tuvo lugar desde la zona de pared hacia el interior de los cuerpos. La falta de variaciones composicionales en los elementos mayores y traza dentro de los diques, reflejada a su vez en la ausencia de una zonación interna, indican que el fraccionamiento del fundido pegmatítico fue insignificante una vez comenzada la cristalización de los diques pegmatíticos. Esto puede deberse a una alta razón de cristalización asociada al fuerte subenfriamiento que pudo sufrir el magma pegmatítico en contacto con la roca de caja más fría, y por la posible exsolución de una fase fluida debida a la pérdida de presión sufrida por el fundido al inyectarse en las fracturas en las que aparecen encajados los diques. Dicho subenfriamiento ha sido también relacionado con el desarrollo de bandeados y texturas aplíticas en otros

campos pegmatíticos (Webber et al., 1999).

AGRADECIMIENTOS

La financiación de esta investigación corre a cargo del proyecto de investigación CGL2012-31356 (con subvención de fondos FEDER) y cuenta con la ayuda para grupos de investigación de la UPV/EHU, GIU/1216. Además, Idoia Garate-Olave disfruta de una beca financiada por el Gobierno Vasco/Eusko Jaurlaritza.

REFERENCIAS

- Gallego M., (1992): Las mineralizaciones de Litio asociadas a magmatismo acido en extremadura y su encuadre en la Zona Centro-Iberica. Tesis doctoral. Universidad Complutense, España 328pp.
- González-Meléndez L., (1998): Petrología y geoquímica del batolito Nisa-Alburquerque. Tesis doctoral. Universidad de Granada, España.
- Muller, A., Ihlen, P.M., Snook, B., Larsen, R.B., Flem, B., Bingen, B., Williamson, B.J. (2015): The Chemistry of Quartz in Granitic Pegmatites of Southern Norway: Petrogenetic and Economic Implications. Econ. Geol., **110**, 1737-1757.
- Roda, E., Pesquera, A., Gil, P.P., Torres-Ruiz, J., de Parseval, P. (2006): Mineralogy and geochemistry of micas from the Pinilla de Fermoselle pegmatite (Zamora, Spain). Europ. J. Mineral., **18**, 369–377.
- Roda Robles, E., Pesquera, A., Gil-Crespo, P. Torres-Ruiz, J. (2012): From granite to highly evolved pegmatite: A case study of the Pinilla de Fermoselle granite-pegmatite sistema (Zamora, Spain). Lithos, 153, 192-207.
- Tischendorf, G., Gottesmann, B., Foersters, H.J., Trumbull, R.B. (1997): On Li-bearing micas; estimating Li from electron microprobe analyses and an improved diagram for graphical representation. *Min.* Mag., 61, 809-834.
- Vieira, R., Roda-Robles, E., Pesquera, A., Lima, A. (2011): Chemical variation and significance of micas from the Fregeneda-Almendra pegmatitic field (Central-Iberian Zone, Spain and Portugal). Am. Mineral., 96, 637-645
- Webber, K. L., Simmons, W. B., Falster, A. U., Foord, E. E. (1999): Cooling rates and crystallization dynamics of shallow level pegmatite-aplite dikes, San Diego County, California. Am. Mineral., 84, 708-717.

Mineral Characterization in the Geological Research Industry: a Combined Method Using Techniques of Drill Cutting Descriptions, Chemical Tests and Petrophysical Measurements by Logging Tools

/CARLOS GARCÍA ROYO (1*), GONZALO RUIZ CEBRIÁN (2), GONZALO UMPIERREZ NAVARRO (3).

(1) Departamento de Estratigrafía, Facultad de CC. Geológicas, UCM 28040 Madrid

(2) CVA-Engineering, 7 chemin de la Marouette 64100 Bayonne, France

(3) Departamento de Paleontología, Facultad de CC. Geológicas, UCM 28040 Madrid

INTRODUCTION

Precise sample description is essential in geologic work. Subsurface research rests on a careful and methodic analysis of well samples, (Swanson, 1981). Samples are useful in well to well correlation and identifying source rocks, seal rock and potential reservoirs (to be used in oil, mineral exploration, underground storage facilities and Well geothermal energy). site descriptions and chemical tests, give a valuable clue to the petrophysicists for using the adequate log to determine the composition of the minerals forming the geological formations of interest at the well site. The mineral determinations described in the previous paragraphs are of capital importance for the identification of minerals through well log curves.

Driven by the strong oil and gas industry, researchers realize de importance of a good mineralogical interpretation; coring is very expensive and cuttings are collected each ten meters (more or less) while logging tools can record a given physical property of the rock each $\frac{1}{2}$ Ft (0.124 m).

The objective, was originally oil, later gas, and recently any kind of resource that needs an accurate measurement of porosity, water saturation and permeability such as Deep aquifer exploration, geothermal energy, underground repositories (natural gas, waste, etc.).

MATERIALS AND METHODS

Mineralogical properties often become

visible when using binocular magnifying lenses either with transmitted or reflected light. Calcite reacts immediately with Hydrochloric acid diluted at 10%, -' (López de Azcona and Mingaro Martín, 1967).

CaC03+2HCI-C02+CaCl2+2H20

Dolomite crystals react slowly.

 (CO_3) 2CaMg+4HCl-CO₂+CaCl₂+MgCl₂+2H₂O.

A more detailed compositional percentage may be obtained by using a manocalcimeter, (Geoservices, 1981) or by versenate analysis. Alizarin Red S staining solution provides clearly the mineral distribution.

Calcium sulphates such as gypsum and anhydrite may be observed by the reaction taking place (Fig.1) with barium chloride. With 2g. of grinded samples washed with acidulated hydrochloric water, and adding BaCl₂ to the filtrate, the reaction takes place (Geoservices, 1981):

CaCO₃+BaCl₂-CaCl₂+BaSO₄.

Chloride test takes 2g. of grinded sample, adding distilled water and in the obtained filtrate some drops of AgNO₃ at N/10; NaCl+AgNO₃-AgCl+NaNO₃.

Coal and Lignite differentiation occurs in a test tube when some grams of powdered sample are put into a nitric acid solution at 10% diluted.



44



fig 1 whitish milky precipitate.

When working with log data, the equations for porosity calculations use mainly density log, sonic log and neutron log, modern tools such Nuclear Magnetic Resonance can solve directly for porosity and permeability, but the price of this technology far exceeds the budgets of the companies.

The equations using density, Sonic and neutron need an accurate knowledge of the minerals forming the rock (i.e. with the density equation, the petrophysicist or log analyst needs to use the correct grain density; for a given bulk density recorded by the logging tool,

porosity will vary if we consider the rock formed by quartz grains, with a density of 2.65 g/cc or the presence of quartz and some carbonate cement, with a density that will vary between 2.65 g/cc and the density of a calcitic cement of 2.71 g/cc.

I.e. The equation for calculating porosity by density tool has the following formulae:

palabras clave: Ripios, Ensayos químicos, Diagrafías	key words: Well-cuttings, Chemical test, Wireline logging

(RhoMa-RHOB)/ (RhoMA-RhoFI) =DPHI Where:

RhoMA is Matrix density RHOB is the Bulk density (as recorded by the tool) RhoFI is the fluid density DPHI is the calculated porosity

By applying this calculation using the density of the mineral, we may obtain the porosity of the formation. Thus, we have to provide the right

mineral composition in order to obtain a precise calculation of the petrophysical parameters.

RESULTS

Calcite Dolomite ratios may be well determined by using either a manocalcimeter or versenate analysis. Adequate tables provide the accurate readings for percentage evaluation. A deep red color takes place in the calcite crystals when using Alizarin Red S staining technique (Dickson, 1965, 1966).

A whitish milky precipitate occurs in either the sulphate or chloride samples when tests are performed.

The occurrence of a brown colored solution takes place if lignite is present in the sample. A colorless, transparent solution if coal is present. The presence of other minerals, such pyrite, glauconite, (Fig.2) and conductive clays can affect significantly the log responses.



fig 2. BSE image of glauconite

Regarding the well log response of the minerals described in the well cuttings and chemical tests, we use different tools and the appropriate cross plots and tables for a precise mineralogical determination.

The presence of pyrite in a rock increases density and conductivity; in

the first case, affects porosity calculation (pyrite is a dense metallic mineral) and the results of the calculations will leave low porosities.

Pyrite, glauconite (Fig.3) and shales are very conductive and consequently resistivity will be low; indicating a "fictitious" presence of salt water in a reservoir and low volume of hydrocarbons. In extreme cases, log response is unreliable, and in most cases correction is needed, having an electronic microscope and diffractometer at the well site is

expensive and can be considered near impossible.

DISCUSSION

Late generation logging tools such Elemental Capture Spectroscopy (Mark of Schlumberger) measure the atomic weights of the elements giving a very accurate mineral identification, but, this technology is again expensive, only available for large budgets, far from the budgets of small companies, ,in



fig 3. Glauconite occurrence as a marker of the seal location between the Cenozoic-Mesozoic unconformity. Formation Tops at Casablanca oil field.



fig 4. Graphical determination of mineralogical content using well-log and cross plotted tables (extracted from Schlumberger Chart Book (2009) and Element Mineral Rock Catalog (Schlumberger, 1999); compiled by Oberto Serra).

environmental studies and underground storage, etc.

This presentation will show the methods for mineral identification using classic logging tools such gamma rav spectroscopy gamma ray (Thorium, Potassium), Uranium, photoelectric factor, charts (Density vs. Neutron, Thorium versus potassium, Photoelectric factor vs. Potassium, Matrix volumetric factor vs Grain density and others) combining different measurements and the tables commonly used in the petrophysical interpretation, determining specific mineralized intervals, such as glauconitic sands.

CONCLUSIONS

An adequate consideration of sample cutting descriptions and chemical tests performed in the mud-logging unit, provide the correct election of the logging tools to be run into the open hole.

Mineralogical composition of the drilled rocks, affect the primary petrophysical properties of the formation, permeability and porosity.

Reducing or increasing porosity by chemical precipitation can be determined by the logging tools (Fig. 4 y 5).

Determining specific mineralized intervals, such as glauconitic sands are of valuable help while drilling in the Mediterranean Oil fields.

The occurrence of glauconite and high gamma ray readings are indicative of the proximity of the unconformity at the Mesozoic formations, separating seal rock from reservoirs.

Such considerations must be carefully observed, to avoid any potential damage to the oil reservoir.

The occurrence of glauconite is a clear stratigraphical key horizon.

ACKNOWLEDGEMENTS

To Dr. Ruben Piña, for his valuable assessment and encouragement while performing this article.

REFERENCES

Dickson, J.A.D. (1965): A modified Staining Technique for Carbonates in Thin Sections. Nature, 205, 587.



Source: Schlumberger Charts Book (2009)

fig 5.- Apparent matrix volumetric factor and grain density from well logs can give an accurate clue about the minerals present in the formation. Source: Schlumberger Charts Book (2009) and Elemental Mineral Rock Catalog (O. Serra, Schlumberger 1999)

- Dickson, J.A.D. (1966): Carbonate identification and genesis revealed by staining. J. Sed. Pet., 36, 491-505.
- Geoservices (1980): Note Générale: destinée aux opérateurs Geoservices travaillant pour Agip attivitá minerarie. (Unpublished)
- López de Azcona, M.C.; Mingarro Martín, F. (1967): Determinación del CO2 en rocas sedimentarias: carbometría. Estudios Geológicos, vol. xxili, pp 257-262, Instituto "Lucas Mallada" C.S.I.C
- Schlumberger (1999): Element Mineral Rock Catalog. 253 p.
- Schlumberger (2009): Schlumberger Chart Book.
- Swanson, R.G: (1981): Sample Examination Manual, AAPG. Tulsa, Oklahoma, USA.

Suelos afectados por sales en la Precordillera Andina: Propiedades y mineralogía

/ LAURA GARCÍA-ESPAÑA SORIANO (1*), / MARIA DESAMPARADOS SORIANO (2), INES LLORET (2)

(1) FACULTAD DE FARMACIA. C/ Vicente Andres Estelles s/n. Universitat de Valencia. 46017, Burjasot. Valencia (España)

(2) Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural. Cami de Vera s/n. Universitat Politécnica de Valencia. 46021, Valencia (España)

INTRODUCCIÓN

En la cordillera de los Andes (Chile) a una altitud de 2.500 msnm, en la comuna de San José de Maipo, Provincia de Cordillera, Región Metropolitan, se origina El embalse del Yeso debido a la captura de las aguas del río Yeso, afluente del río Maipo. El embalse tiene una capacidad de 253 millones de metros cúbicos, siendo la principal fuente de abastecimiento de agua potable para la Región Metropolitana Santiago. El río Yeso es un curso natural de agua que se forma de los deshielos del Paso del Portillo. cercano a las termas del Plomo, para desembocar unos 40 km después en el río Maipo, junto a los ríos Colorado, el Volcán y Mapocho principales afluentes del río Maipo. En la zona Río Volcán - Río Yeso, la mayor estructura que aflora es la falla inversa El Diablo, convergencia al este y orientación NNE-SSW, la cual monta a la formación Colimapu y sobre la formación Lo Valdés en el sector del Cerro Mesón alto-Loma Larga. En el sector del río Yeso, la falla se abre en 2 ramas: la rama oriental pone en contacto a un cuerpo intrusivo con rocas de la Formación Colimapu, produciendo una deformación intensa en las rocas menos competentes de ésta, y generando boudinage clivaje V penetrativo en lutitas; la rama occidental cubre areniscas rojas de la Formación Colimapu sobre el cuerpo intrusivo que aflora en el Cajón de las Leñas, llegando a montar estas areniscas rojas sobre la Formación Colimapu a medida que se asciende topográficamente (Fock, 2005). La importancia de este corrimiento radica en que pone en contacto rocas mesozoicas con rocas cenozoicas, siendo una estructura de carácter regional que marca un cambio en el estilo de la deformación y con un control importante en el desarrollo del orógeno (Fock, 2005). En el área de estudio

existen numerosos afloramientos de niveles fosilíferos, presentes en determinados niveles de las formaciones Río Colina y Lo Valdés, que acotan las edades de estas unidades, tales como bivalvos (ostras): Aetostreon sp. Icnofósiles: Gastrochaenolites isp.

En este trabajo se estudia las características de los suelos y los dominantes en la cuenca experimental en esta zona yesífera.

ÁREA DE ESTUDIO

La geomorfología regional del área de estudio corresponde a un dominio geomorfológico del tipo cordillera andina con retención nival.

El yeso es el principal recurso minero en la zona, se distribuye en franjas Norte-Sur. Relacionado con el techo y la base de la Formación Rio Colina y aparece de forma discontinua dentro de la Formación Lo Valdés. Genéticamente, se relaciona con ciclos de transgresiónregresión donde el nivel de yeso más potente corresponde al denominado yeso del Oxfordiano, perteneciente a la Formación Rio Colina, y se interpreta como el final de la primera subetapa del Ciclo Andino. cuando el mar progresivamente se retiró de la cuenca lo que generó los gruesos depósitos evaporíticos del Oxfordiano-Kimmeridgiano, cuya estructura se relaciona con una falla mayor de orientación Norte-Sur, identificada como la falla El Yeso. Los afloramientos tienen la misma orientación excepto casos puntuales que se interpretan como diapiros. Puntualmente se observan sinkholes circulares de diámetro superior a 2 m, cuando las capas de yeso soluble se hunden al disolverse por la acción del agua. Existen conos de deyección de alta pendiente en quebradas, asociados a caídas de rocas, y abanicos aluviales ubicados en los

piedemontes, destacando los ubicados al sur del embalse.

En la zona de estudio se localiza un pliegue de orientación N-S, con el flanco oriental limitado por la aparición de un cuerpo intrusivo del Mioceno, con un manteo de 80° al oeste en la zona más inclinada. Este pliegue se observa a lo largo del borde del embalse El Yeso (Aguirre, 1960).

Entre secuencias de calizas y unidades diapíricas de yeso se localiza una unidad intrusiva de color gris verdoso fanerítico, con cristales de cuarzo, plagioclasa y máficos diseminados, está alterado a sericita, epidota y ceolitas y tiene además microvetas de calcita. De acuerdo a su ubicación más al este de la franja de Intrusivos del Mioceno Inferior, es posible asociar estos afloramientos a la franja de Intrusivos del Mioceno Medio - Superior. El cuerpo intrusivo es una monzonita de color verde opaco, con textura fanerítica y presenta alteración en máficos a epidota y matriz cloritizada, además de arcillas. Aflora hacia el sector este del embalse El Yeso, en la ladera sur del valle, presentando una extensión de aproximadamente 700 m.

El aumento del nivel freático o la cantidad de agua superficial juega un papel fundamental en el nivel de saturación del suelo, siendo un factor importante en flujos de detritos, deslizamientos de suelo y reptaciones observados en la zona de estudio. El clima del sector y las condiciones de alta montaña promueven la formación de deslizamientos y caídas de rocas en laderas rocosas, las aue van conformando el paisaje. Entre la vegetación del área se incluyen taxones Ephemerum xerofíticos. como: recurvifolium. Gyroweissia tenuis. Phascum floerkeanum, Rhynchostegium megapolitanum y Tortellaflavovirens.

palabras clave: suelos yesosos, litología en yesos



flg 1. Zona de estudio. Geología de la zona

METODOLOGÍA

Sobre los distintos materiales de la cuenca Aguirre, (1960) se estudia la composición granulométrica y clase textural de las muestras (método de la pipeta de Robinson, límite líquido y plástico, capacidad de retención de agua, estabilidad estructural (Hennin, et al., 1972), pH y CE, ESP (MAPA, 1988), y mineralogía de la fracción por difracción de rayos-X. La estimación semicuantitativa relativa se realiza teniendo en cuenta los poderes reflectantes dados por Martín-Pozas et al., (1969), difractómetro, Diano, XRD 8000. Para microscopia electrónica (microscopio de barrido HITACHI mod. S-4100 con cañón de emisión de campo, detector BSE AUTRATA, sistema de captación de imágenes EMIP3.0, y sistema de microanálisis RONTEC), se prepararon las muestras, siguiendo el método reseñado por Beutjspacher & Van Der Marel, (1968).

RESULTADOS

Sobre la base de las unidades cartográficas identificadas por Alcayaga, et al, (1987). se distinguen suelos de la precordillera y cordillera (III y IV regiones) que corresponde a suelos ubicados en los sectores altos de la precordillera y Cordillera de los Andes, pertenecientes a los órdenes Entisoles y Aridisoles, son suelos derivados de materiales gruesos y escaso desarrollo, en posiciones de cerros escarpados y fuertes pendientes. Son suelos de texturas gruesas con gravas y estructura masiva o de grano simple con una mineralogía similar sin más horizonte diagnóstico que un epipedión ócrico con suelos de perfil A.-C. En ocasiones la secuencia de horizontes es variable pero con escasa evolución. Todos tienen en común la existencia de horizontes de acumulación de yeso edáfico (horizontes gypsicos a profundidad variable). Algunos perfiles pueden presentar un horizonte cámbico por encima del horizonte gypsico. La elevada altitud y la temperaturas extremas propician en ocasiones la formación de horizontes epipediones móllicos La mavor limitación de estos suelos radica en su escasa estabilidad, baja concentración de materia orgánica y abundancia de sales.

El análisis de las propiedades edáficas del suelo sobre suelos yesosos muestra que los suelos yesosos son del tipo (Leptosoles gypsicos y Gypsisol háplicos. Los Leptosoles poseen mayor contenido en material orgánica y estabilidad de agregados que los Gypsisoles, con

diferencias en el contenido en materia orgánica y estabilidad estructural. El pH y la alta concentración de Ca2+ pueden retrogradar el P a hidroxiapatito. Los principales minerales observados en Gypsisoles fueron el yeso y la dolomita (>90 %), mientras que el yeso, la dolomita, la calcita y el cuarzo presentaban similares proporciones en los Leptosoles. Los minerales arcillosos (caolinita e ilita) son escasos en ambos suelos, con baja capacidad de retención de agua y de nutrientes debido a que las arcillas son minoritarias. Los elementos totales contenidos en los horizontes superficiales de los Gypsisoles son típicamente inferiores a 1,5 % de N y 0,1 mg de P205%, por lo que se trata de suelos muy pobres en nutrientes con Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC) baja condicionada por el contenido de arcilla (10 cmol (+)/kg en la superficie del suelo e inferior en profundidad). El complejo de cambio se encuentra saturado por bases con edaforasgos amorfos de diversa morfología y de naturaleza férrica, manganífera o ferromanganífera.

Por microscopía electrónica se observan minerales de yeso bien construidos con hábito lenticular y maclado en punta de lanza, y también yeso microcristalino y pseudomicelios de yeso con contenidos de yeso en los horizontes superiores al 25%, y horizontes inferiores con colores claros y aspecto pulvurulento y tacto farinoso donde los yesos pueden ser superiores al 80% (Stoops, 1981).

Están presentes yesos rojos y blancos con intercalaciones de arcillas y margas



fig 2. Valle del rio Yeso

yesiferas de tonos roiizos. con abundantes cuarzos idiomorfos y aragonitos (Hoke, et al., 2008), donde el yeso es en estas áreas causa de subsidencia y de colapsos, a veces catastrófico, debido a la baja estabilidad de los minerales de sulfato cálcico en función de su temperatura y solubilidad. Con el secado el yeso pasa a anhidrita que puede tomar agua atmosférica, incluso a humedades bajas. No se encontraron Selenitas a pesar de ser un mineral accesorio en los depósitos de yeso de roca, pero si yeso formado por una acumulación desordenada de pequeños cristales (aspecto sacaroideo), típico de ambientes continentales con lagunas en climas áridos (Thiele, 1980). La gypsita se encuentra en zonas semiáridas, donde el ascenso por capilaridad de aguas subterráneas produce por evaporación, depósitos porosos con pequeños cristales. Se desarrolla especialmente, en depósitos arcillo limosos formando aglomeraciones con textura radiada o capas estratiformes. La acción química (floculación de las arcillas), afecta a la fertilidad de suelos con yeso debido a la gran cantidad de sales que perjudican la normal absorción de nutrientes, la abundante pedregosidad, y pequeñas subsidencias locales por su disolución en los horizontes de acumulación. La microscopía electrónica muestra la abundancia de gypsita aglomerada con textura radiada, junto a minerales acompañantes calcita. yesos ٧ feldespatos.

CONCLUSIONES

La presencia de yesos como material de origen determina la evolución de los suelos hacia la formación de horizontes gypsicos, en algunos casos acompañados por horizontes cálcicos o cámbicos.

Las propiedades de los suelos junto a los minerales presentes muestran frecuentes formaciones de cárcavas originadas por la acción de la escorrentía y la formación de grietas superficiales y hundimiento del terreno por procesos de tubificación que inducen el colapso del terreno, la aparición de cárcavas y la destrucción de la estructura.

REFERENCIAS

Aguirre, L. (1960). Geología de los Andes de Chile Central, provincia de Aconcagua. Instituto de Investigaciones Geológicas, Santiago, Chile, Boletín N°9, 70 p

- Beutekspacher, H., & Van Der Marel, H. W. (1968). Atlas of electron microscopy and their ad mixtures. Elsevier Publ. Co. Amsterdam. 333p.
- Alcayaga, S., Luzio, W. (1987). Clasificación Taxonómica de los suelos de las zonas semi-áridas, sub-húmedas y húmedas de la Región Central de Chile. V Simposio Nacional de la Ciencia del Suelo. Sociedad Chilena de la Ciencia del Suelo y Universidad Católica de Valparaiso. 251-257
- Besoain, E. (1985). Mineralogía de arcillas de suelos. Ediciones Centro Iberoamericano de documentación e información agrícola CIDIA.
- Fock, A. (2005). Cronología y tectónica de la exhumación en el Neógeno de los Andes de Chile Central (33° y 34°S). Memoria de Magíster en Ciencias, Departamento de Geología, Universidad de Chile. 179 p.
- Hoke, G.D., Garzione, C.N., (2008), Paleosurfaces, paleoelevation, and the mechanisms for the late Miocene topographic development of the Altiplano plateau, Earth and Planetary Science Letters, **271**: 192-201
- Martin-Pozas, J.M., Martin-Vivaldi, J.L., & Rodriguez-Gallego, M. (1989). Análisis cuantitativo de los filosilicatos de la arcilla por difracción de rayos X. Real Sociedad Española Serie B.L.V.: 109-112.
- MAPA, (1994). Métodos Oficiales de Análisis. Vol. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Madrid.
- Stoops, G (1981). Gypsum in arid soils. Morphology and génesis. Soil Sc Division ACSAD: 175-185.
- Thiele, R., (1980). Hoja Santiago, Región Metropolitana. Servicio Nacional de Geología y Minería, Carta Geológica de Chile N°39, 21.

Biomarker Analysis of the Bentonites from Esquivias (Toledo)

/JAVIER GARCÍA-RIVAS (1,2)*, TRINIDAD TORRES (3), JOSÉ EUGENIO ORTIZ (3), YOLANDA SÁNCHEZ-PALENCIA (3), EMILIA GARCÍA-ROMERO (2, 4), MERCEDES SUÁREZ (1)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Salamanca. Plaza de la Merced s/n. 37008. Salamanca. (Spain).

- (2) Instituto de Geociencias (IGEO). Universidad Complutense de Madrid Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Avd. José Antonio Novais s/n. 28040. Madrid. (Spain).
- (3) Laboratorio de Estratigrafía Biomolecular. ETSI de Minas y Energía. Universidad Politécnica de Madrid. Calle de Ríos Rosas 21. 28003. Madrid. (Spain)
- (4) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Geología. Universidad Complutense de Madrid. Avd. José Antonio Novais s/n. 28040. Madrid. (Spain).

INTRODUCTION

The Tajo Basin is an intracratonic basin located in the center of Iberian Peninsula. It is filled by Tertiary materials formed during the erosion of the surrounding mountain ranges (Cordillera Ibérica, Sierra de Altomira, Sistema Central and Montes de Toledo). This basin is particularly rare (García-Romero, 2004) considering its richness in magnesic clays, which need high silica and magnesium contents to be formed, and the lack of potential source rocks with high Mg to justify the formation of these clay minerals.

In this work, we studied samples collected in a quarry in which magnesic bentonites are exploited. A mineralogical and biomarker analysis of these samples were conducted.

MATERIALS AND METHODS

28 samples were collected at a quarry in the proximities of the locality of Esquivias (Toledo) (Fig.1). They were collected at a vertical wall consisting of green clays, pink clays, carbonates and micaceous sands and labeled ESB1 to ESB28 from the bottom to the top.

All the samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), with the typical methodology for clay studies that comprises the study of random powder of raw sample and the oriented aggregated of <2µm fraction (in normal ambience, after solvation with ethyleneglycol, and heated over 500°C 2h). A Siemens D-500 diffractometer with CuKα radiation and а graphite monochromator was used. Semiquantification of the samples was performed through the "reflective power method" (Martin Pozas, 1975),

For the analysis of biomarkers, dried samples were ground, and biomarkers extracted using accelerated solvent extraction (Dionex ASE 200). Free lipids were extracted with dichloromethane (DCM)/MeOH (2:1) at 1500 psi and 175°C. The time of the heating phase was 8 min and the static extraction time 5 min. The extract was concentrated using rotary evaporation. Prior to analysis using gas chromatographymass spectrometry (GC-MS), samples methylated were with trimethylsilyldiazomethane and silylated with a mixture of N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) and pyridine at 70°C for 2 h. Samples were injected into an HP 6890 gas chromatograph equipped with a selective mass detector (HP 5973) and an ATM-5 column (25 m x 0.25 mm; 0.20 µm). It was the carrier gas and decafluorobiphenyl an internal standard. The oven temperature was programmed from 60 to 300°C (held 20 min) at 6°C/min, and the injector was maintained at 275°C. Components were identified with the Data Analysis program and the Wiley Library. The identification and quantification of the nalkanes was determined by the fragmentation ion m/z = 57, while the nalkanoic acids were determined by the ion m/z = 74.

RESULTS AND DISCUSSION

X-Ray Diffraction.

The XRD characterization allowed us to identify the minerals present in the samples, being mainly quartz, calcite, potassium feldspar and plagioclase, along with phyllosilicates such as smectite, illite, chlorite and kaolinite (Fig.2). Smectites were trioctahedral according to the d-spacing of the 060 reflection at the most bentonitic levels, at the lower part of the column. Through the top of the section , the 060 reflection showed d-spacing values which corresponded to both tri- and dioctahedral character, due to the mixture of dioctahedral illite and trioctahedral smectite.



fig 1. Localization of the samples. Map of the Madrid Basin, taken from Leguey and Doval, (1987).

According to the content in the main minerals, we established 4 different mineralogical associations. All the minerals previously mentioned were included within the four groups, but in different proportions. Feldspar, chlorite, and kaolinite were always minority and the relative amounts of smectite, illite, quartz, and calcite determined the association:

- Bentonitic: >45% smectite (ESB1, ESB2, ESB3, ESB4, ESB5, ESB6, ESB8)

- Illitic: >35% illite and smectite < Illite, (ESB10, ESB11, ESB12, ESB14,

50

ESB17, ESB21, ESB22, ESB26, ESB27)

- Sandy: >50% quartz + kfeldspar + plagioclase (ESB15, ESB16, ESB18, ESB23, ESB24, ESB28)

Carbonatic: >30% calcite (ESB7, ESB9, ESB13, ESB19, ESB20, ESB25)

It is remarkable that the bentonitic samples were the ones where smectite had a lower crystallinity, characterized by a higher FWHM with a Biscaye Index close to zero in the pink clays.

> Quartz

Smectite

Illite

Kaolinite

Chlorite

K feldesp

Plagioclas

Calcite



flg 2. Variation in the mineral content.

Biomarker Analysis.

We selected two types of biomarkers. nalkanes and n-alkanoic acids. Some proxies were employed in this study, such as the Carbon Preference Index (CPI) (Brav and Evans. 1961). Predominant Chain Length, Average Chain Length (ACL) (Eglinton and Hamilton, 1967), Paq (Ficken et al., 2000) and the terrigenous / aquatic ratio (TAR_{HC}) (Silliman et al., 1996) for nalkanes, and Predominant Chain Length and terrigenous / aquatic acid ratio (TAR_{FA}) (Bourbonniere and Meyers, 1996; Tenzer et al., 1999) in the case of the n-alkanoic acids.

Of note, both n-alkanes and n-alkanoic acids presented the highest concentration in the bentonitic samples, especially in the pink clays, probably due to their high specific surface. Performing a bivariate correlation matrix, it can be observed that these biomarkers only positive significative showed а correlation with smectite.

In the multivariate cluster analysis considering the mineral and the biomarker content, we observed that samples were perfectly grouped, except sample ESB19, according to their high content in phyllosilicates (Fig.3). Samples of the Carbonatic association separated from the others and, in the same way, samples of the Bentonitic, Illitic, and Sandy associations were separated from each other.



flg 3. Multivariate cluster of mineralogy and biomarker content.

The n-alkanes showed a distribution with odd over even chains predominance. In fact, the CPI values were superior to 2. indicating that the organic matter did not show an important maturity. Samples ESB13 and ESB16 were an exception, as CPI values were close to 1, which might be linked to microbial degradation or diagenetic processes (Hedges and Prahl, 1993).

In general, there was a predominance of alkanes with 25, 27, 29 and 31 carbon atoms (Fig.4), the last three indicating a terrestrial origin of the organic matter (Rieley et al., 1991). The predominance of C27 and C29 alkanes is linked to trees and woody plants (Cranwell, 1973). Some authors link the C27 alkane to a significant presence of deciduous trees (Engel and Macko,

1993). The C31 n-alkane is linked to herbaceous plants (Cranwell, 1987; Ficken et al, 1998). On the other hand, the only alkane that is linked to an aquatic origin is the C25 n-alkane, which is related to aquatic macrophytes (Ficken et al., 2000).

Predominant chain length



Since we could observe a bimodal distribution at some samples, indicating a mixed origin, we used the ACL. This proxy is more trustworthy than the Predominant Chain Length when considering the possible origin of the organic matter. Samples ESB1, ESB2, ESB3, ESB6, ESB25 and ESB28 had lower ACL values (Fig.5), indicating a mixed origin of terrestrial vegetation and aquatic macrophytes or algae (Pancost et al., 2002). In the rest of the samples, the organic matter had a terrestrial origin, with certain influence of aquatic macrophytes. This is corroborated by the Pag index, with values between 0.1 and 0.6 (Ficken et al. 2000). Moreover, the TAR_{HC} values, together with those of ACL, showed that samples ESB1, ESB2, ESB3, ESB6 and ESB25 had a mixed input of terrestrial vegetation and algae (Silliman et al., 1996).



fig 5. Average Chain Length (ACL) of n-alkanes.

The *n*-alkanoic acids showed a unimodal distribution, being predominant the C16 homologue (Fig.6), indicating certain bacterial activity and degradation (Cranwell, 1974, 1976; Kawamura and Kaplan, 1987; Haddad et al., 1992; Ho and Meyers, 1994). Samples ESB3 -ESB8 showed a bimodal distribution, being the C24 and C28 homologues predominant in some of them.

Samples with a bimodal distribution,

present TAR_{FA} values higher than 1 (Fig.7). This fact indicated a major input of terrestrial organic matter with certain degradation, but less important than in the rest of the samples.







fig 7. Terrigenous / aquatic acid ratio (TAR $_{\mbox{\scriptsize FA}}$) of n-alkanoic acids.

CONCLUSIONS

Considering all the previous data exposed, we can conclude:

- 1. Smectite content is linked with the content of biomarkers.
- 2. Biomarkers, along with mineralogy, give excellent criteria to separate samples in different clusters.
- 3. Biomarkers are an important tool to identify diagenetic processes, such as the ones that took place at sample ESB13.
- 4. *n*-alkanes indicate that the organic matter input of these samples was aquatic, terrestrial, as well as a mixture of both of them.
- Green clays present organic matter with a mixed origin, with influence of aquatic macrophytes or algae, while pink clays present mainly organic matter of terrestrial origin.
- n-alkanoic acids indicate a notable degradation of organic matter in all the samples except in samples ESB3 – ESB8, whose degradation is less important.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support of CGL2016-77005-R MINECO project and BES-2013-065092 grant are acknowledged.

REFERENCES

- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A. (1996): Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. Limnol. Oceanogr. **41**, 352–359. doi:10.4319/lo.1996.41.2.0352
- Bray, E., Evans, E. (1961): Distribution of nparaffins as a clue to recognition of source beds. Geochim. Cosmochim. Acta 22, 2– 15. doi:10.1016/0016-7037(61)90069-2
- Cranwell, P.A. (1973): Chain-length distribution of n-alkanes from lake sediments in relation to post-glacial environmental change. Freshw. Biol. **3**, 259–265. doi:10.1111/j.1365-2427.1973.tb00921.x
- Cranwell, P.A. (1974): Monocarboxylic acids in lake sediments: Indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels. Chem. Geol. **14**, 1–14. doi:10.1016/0009-2541(74)90092-8
- Cranwell, P.A. (1976): Decomposition of aquatic biota and sediment formation: lipid components of two blue-green algal species and of detritus resulting from microbial attack. Freshw. Biol. **6**, 481– 488. doi:10.1111/j.1365-2427.1976.tb01639.x
- Cranwell, P.A., Eglinton, G., Robinson, N. (1987): Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments—II. Org. Geochem. 11, 513– 527. doi:10.1016/0146-6380(87)90007-6
- Eglinton, G., Hamilton, R.J. (1967): Leaf Epicuticular Waxes. Science **156**, 1322. doi:10.1126/science.156.3780.1322
- Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.) (1993): Organic Geochemistry, Topics in Geobiology. Springer US, Boston, MA.
- Ficken, K., Barber, K., Eglinton, G. (1998): Lipid biomarker, δ 13C and plant macrofossil stratigraphy of a Scottish montane peat bog over the last two millenia. Org. Geochem 28, 217–237.
- Ficken, K., Li, B., Swain, D., Eglinton, G. (2000): An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. Org. Geochem. **31**, 745–749. doi:10.1016/S0146-6380(00)00081-4
- García-Romero, E. (2004): Génesis de arcillas magnésicas en la cuenca de Madrid: interrogantes planteados. Boletín Geológico y Minero, **115 (4)**, 629-640.
- Haddad, R.I., Martens, C.S., Farrington, J.W. (1992): Quantifying early diagenesis of fatty acids in a rapidly accumulating coastal marine sediment. Org. Geochem. 19, 205-216. doi:10.1016/0146-6380(92)90037-X
- Hedges, J.I., Prahl, F.G. (1993): Early Diagenesis: Consequences for Applications

of Molecular Biomarkers, in: Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.), Organic Geochemistry: Principles and Applications. Springer US, Boston, MA, pp. 237–253. doi:10.1007/978-1-4615-2890-6_11

- Ho, E.S., Meyers, P.A. (1994): Variability of early diagenesis in lake sediments: Evidence from the sedimentary geolipid record in an isolated tarn. Chem. Geol. 112, 309-324. doi:10.1016/0009-2541(94)90031-0
- Kawamura, K., Kaplan, I.R. (1987): Dicarboxylic acids generated by thermal alteration of kerogen and humic acids. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 3201-3207. doi:10.1016/0016-7037(87)90128-1
- Martín Pozas, J.M. (1975): Análisis cuantitativo de fases cristalinas por DRX. En Difracción de muestras policristalinas. Método de Debye-Scherrer. Ed. ICE -Universidad de Valladolid
- Pancost, R.D., Baas, M., van Geel, B., Sinninghe Damsté, J.S. (2002): Biomarkers as proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog. Org. Geochem. **33**, 675–690. doi:10.1016/S0146-6380(02)00048-7
- Rielley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G. (1991): The biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.—I: source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary lipid record. Org. Geochem. **17**, 901–912. doi:10.1016/0146-6380(91)90031-E
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Bourbonniere, R.A. (1996): Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. Org. Geochem. 24, 463– 472. doi:10.1016/0146-6380(96)00041-1
- Tenzer, G.E., Meyers, P.A., Robbins, J.A., Eadie, B.J., Morehead, N.R., Lansing, M.B. (1999): Sedimentary organic matter record of recent environmental changes in the St. Marys River ecosystem, Michigan–Ontario border. Org. Geochem. **30**, 133–146. doi:10.1016/S0146-6380(98)00209-5

Mineralogía de los Diques Fonolíticos del Enjambre Cónico de Boa Vista (Cabo Verde)

/ DANIEL GÓMEZ-FRUTOS (1), DAVID SANZ-MANGAS (1), MARÍA JOSÉ HUERTAS (1*), EUMENIO ANCOCHEA (1)

(1) Departamento de Petrología y Geoquímica. Fac. Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais, nº 12, Ciudad Universitaria, 28040, Madrid (España).

INTRODUCCIÓN

Boa Vista es la isla más oriental del archipiélago de Cabo Verde, uno de los tres archipiélagos volcánicos que forman la llamada Macaronesia. En tamaño, es la tercera isla del archipiélago (620 km²).

En su evolución volcánica pueden diferenciarse tres fases de crecimiento (Serralheiro et al., 1974, Ancochea et al., 2012). La primera de vulcanismo basáltico corresponde a la "fase de escudo" de otras islas y de la que actualmente sólo existen algunos afloramientos al N-NE. La segunda fase dio lugar a dos grandes unidades volcánicas de naturaleza félsica: por un lado el Complejo Traquítico-Fonolítico (TPC) y por otro el Complejo Félsico Subvolcánico (FSC) (Fig. 1). La tercera fase corresponde a un vulcanismo más reciente, disperso, de naturaleza básicaultrabásica y que cubre parcialmente los edificios más antiguos.

Tras la segunda fase, la actuación prolongada de la erosión ha eliminado la mayoría de las características primitivas de los edificios volcánicos, exponiendo niveles estructurales profundos (Ancochea *et al.*, 2014). En estos niveles es característica la presencia de enjambres de diques que actualmente destacan como resaltes morfológicos en el paisaje.

En Boa Vista, Ancochea et al. (2014) han identificado un enjambre de diques cónicos de grandes dimensiones. Está formado por varios centenares de diques que se distribuyen por un espacio circular de unos 11 km de radio. Forman parte de la segunda fase de evolución de la isla y encajan tanto en el FSC, como en el TPC. Su edad se sitúa entre 12,0 Ma y los 10,4 Ma.

Este trabajo tiene como objeto



 fig 1. Situación de las unidades de la segunda fase de crecimiento de Boa Vista y distribución de los enjambres de diques. BRS = enjambre de diques radiales, CSS = enjambre de diques cónicos, TPC =

 Tras la segunda fase, la actuación
 actuación complejo traquítico-fonolítico, FSC = complejo félsico subvolcánico (Ancochea et al., 2014).

caracterizar las principales fases minerales de esos diques cónicos y analizar su variabilidad composicional conjuntamente con la de las rocas a las que pertenecen.

LOS DIQUES CÓNICOS

Los diques del enjambre cónico tienen de uno a varios metros de espesor, inclinación variable, de 25° a 60°, estando menos inclinados cuanto más lejos están del centro de los mismos. Son todos de composición fonolítica.

Se trata de fonolitas nefelínicas con un grado de meteorización variable. Su textura es holocristalina y porfídica (Fig. 2), con fenocristales idiomorfos a subidiomorfos de nefelina, feldespato alcalino, clinopiroxeno, anfíbol. y biotita Ésta sólo se ha observado en una muestra. En todas ellas los accesorios más frecuentes son óxidos de Fe-Ti, apatito y esfena. La matriz varía de criptocristalina a microcristalina, tiene marcada textura fluidal y está formada por feldespatos alcalinos, minerales máficos y óxidos de Fe-Ti.

53



fig 2. Microfotografía de la muestra B124 (nicoles //): fenocristales de sanidina y clinopiroxeno en una matriz microcristalina.



fig 3. Clasificación de las rocas del enjambre cónico en el diagrama TAS de la IUGS (Le Bas et al., 1986).

En el diagrama TAS de la IUGS (Le Bas et al., 1986) todas las rocas analizadas (Ancochea et al., 2014) se proyectan en el campo de las fonolitas. A pesar de su homogeneidad composicional, pueden distinguirse dos grupos, uno más rico en álcalis (Na₂O+K₂O>15%) y otro menos rico (Na₂O+K₂O<15%) (Fig. 3). Son mayoritariamente metalumínicas, y sólo en algunos casos, peralcalinas. Éstas últimas pertenecen al grupo de las fonolitas más ricas en álcalis.

Se han analizado minerales de los dos grupos de fonolitas: la B-117 y la B-72 son representativas del grupo de fonolitas menos rico en álcalis y la B-61 y la B-124 del grupo más rico.

Feldespatos:

En estas rocas los únicos feldespatos son los feldespatos alcalinos. Aparecen en todas las muestras de los diques del cone sheet, al igual que las nefelinas. Se trata esencialmente de sanidina. presentándose en fenocristales de idiomorfo-subidiomorfo hábito con tamaños entre 1,7 y 2,2 mm y con macla binaria bien marcada. En la matriz se presenta como microlitos que definen la textura fluidal de la roca. Su contenido en ortosa varía entre Or*47 y Or*75 (Or*= Orx100/(Or+Ab)) (Fig. 4). El porcentaje de An es muy pequeño entre An₁ y An₃.



flg 4. Composición de los feldespatos de los diques cónicos (Deer et al., 1992). Símbolos como

Fig. 3.

Nefelinas:

El feldespatoide que aparece en estas rocas es siempre nefelina (Fig. 5) Está presente en forma de fenocristales muy idiomorfos de hábitos hexagonales y/o cuadrangulares, con tamaños entre 0,5 y 1,5 mm y un grado variable de alteración a minerales subsolidus. De hecho en las fonolitas más pobres en álcalis está tan transformada que sólo quedan pequeños fragmentos del cristal sin alterar. Con frecuencia tienen inclusiones de óxidos de hierro y titanio, apatito y esfena. En la matriz aparecen en pequeños cristales subidiomorfos.



flg 5. Microfotografía de a muestra B61 (nicoles //): agregado de cristales de nefelina.

En las fonolitas más ricas en álcalis donde se han podido analizar su composición se ha obtenido un rango de valores comprendidos entre Ne₇₉Ks₁₁Q₁₀ y Ne₈₄Ks₁₂Q₄. Las nefelinas con mayor componente en Ne y Ks corresponden a la muestra B-124 que es la más rica en álcalis del conjunto estudiado

Clinopiroxenos:

Los piroxenos son los minerales máficos más abundantes en estas fonolitas. Todos ellos son clinopiroxenos que se presentan en fenocristales subidiomorfos de 0,4 mm de tamaño medio y en cristales alotriomorfos en la matriz de las rocas. Con frecuencia están maclados y zonados.

Composicionalmente son diópsidos y hedenbergitas (Fig. 6). Los de las fonolitas más ricas en álcalis (muestras B124 y B61) son siempre hedenbergitas muy idiomorfas, de color verde oscuro y que varían poco de composición (Wo₄₈₋₅₀ En₁₂₋₂₀ Fs₄₀₋₃₀).



fig 6 Diagramas de clasificación de los clinopiroxenos de los diferentes diques (Morimoto et al., 1988). Símbolos como Fig. 3.

Los de las otras fonolitas son diópsidos o diópsido - hedenbergitas, con una tonalidad más pálida y con un mayor grado de variación en la composición (Wo₅₀₋₄₇En₃₅₋₁₉Fs₁₅₋₃₄).

Anfíboles:

El anfíbol es otro de los minerales ferromagnesianos frecuentes en estas rocas, aunque volumétricamente es menos significativo que el clinopiroxeno, e incluso en alguna de las fonolitas aparece en proporción accesoria.

presente en fenocristales Está subidiomorfos de 0,7 a 1,3 mm y en cristales menores de 0,2 mm. Presenta maclado ocasional, colores rojizos y suele estar muy fresco, a excepción de la roca B-61 donde se presenta total o parcialmente transformado a minerales anhidros. Es el mineral que presenta mayor variabilidad composicional (Fig. 7), desde pargasitas a hastingsitas. Los anfíboles de las fonolitas más ricas en álcalis son ferropargasitas y hastingsitas (muestra B-124) y los de la fonolita menos alcalina (muestra B-72) pargasitas y magnesio-hastingsitas. Es en esta roca donde los anfíboles son más abundantes y tienen mayor tamaño.

Biotitas:

Las biotitas son exclusivas de las fonolitas más pobres en álcalis, apareciendo especialmente en la muestra B72. Se trata de fenocristales idiomorfos o subidiomorfos. Tienen



flg 7. Clasificación de los anfíboles según Leake et al (2004). Símbolos como Fig. 3.

coloración marrón-rojizo y un tamaño medio de 0,3 mm. Presentan inclusiones de apatito.

Se caracterizan por tener relaciones Fe/(Fe+Mg) entre 0,35 y 0,38, es decir, son biotitas, pero en el límite con la composición de las flogopitas. Destacan sus elevados contenidos en Ti, entre 0,69 y 0,84.

Esfenas:

Las esfenas aparecen en todas las muestras en proporciones accesorias. Se trata de microfenocrisles idiomorfos o subidiomorfos de tamaños comprendidos entre 0,3 y 0,5 mm. En ocasiones se encuentran macladas. Su contenido medio de CaO es del 35%, y de TiO₂ del 27%.

Óxidos de Fe y Ti:

Los óxidos de hierro y titanio forman parte de la matriz de todas las muestras, en algunos casos se presentan también como fenocristales. Todos ellos pertenecen a la serie magnetita - ulvoespinela, y son de composición homogénea.

COMPOSICIÓN MINERAL - ROCA

Como se ha mencionado, la variabilidad química de los diques cónicos es relativamente pequeña, y aunque todas las rocas son de composición fonolítica, se observan diferencias ligeras, pero significativas, entre sus elementos mayores y trazas. Las fonolitas más alcalinas no sólo tienen mayor contenido en álcalis, sino también en elementos incompatibles como Zr, Rb, Th o U y contenidos menores en MgO,

CaO, TiO₂, Ba o Sr, indicando que son rocas más evolucionadas.



flg 8. Variación de la composición de los minerales con el contenido en álcalis de las rocas. A: sanidinas. B: piroxenos. C y D: anfíboles. Símbolos como Fig. 3.

En la figura 8 se puede observar como varían algunos de los parámetros más característicos de la composición de los minerales principales, con el contenido en álcalis, que refleja el grado de evolución de estos magmas.

En los clinopiroxenos (Fig. 8B), el contenido en enstatita (Enx100/(En+Fs) disminuye notablemente con la evolución, desde valores medios de 50% a inferiores al 30%.

En los anfíboles sucede algo muy parecido. La relación $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ es superior a 0,4 en los anfíboles de las fonolitas menos alcalinas e inferior al 0,45 en los de las fonolitas ricas en

álcalis (Fig. 8C). Con el contenido en Ti de los anfíboles sucede algo parecido, claramente más elevado en los de las rocas más pobres en álcalis (Fig. 8D).

El contenido en ortosa de la sanidina (Orx100/(Or+Ab)), por el contrario aumenta desde las fonolitas menos alcalinas a las más alcalinas (Fig. 8A).

En resumen, aunque las variaciones en el quimismo de los diques fonolíticos son pequeñas (Fig. 3), las diferencias de composición en los minerales, especialmente en piroxenos y anfíboles (Fig. 8) son muy significativas y reflejan variaciones importantes en sus condiciones de formación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha recibido soporte del proyecto CGL2012-32135. Los datos de química mineral se han obtenido en el Centro Nacional de Microscopía Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid.

REFERENCIAS

- Ancochea, E., Hernán, F. Huertas, M.J., Brändle, J.L. (2012). The basaltic dikes of Boa Vista (Cape Verde Islands). Their significance in the interpretation of the evolution of the island. Jour. Volcanol. Geotherm. Res., **243-244**, 24-37.
- Ancochea, E, Huertas. M. J., Hernán. F., Brändle, J. L. (2014). A new felsic conesheet swarm in the Central Atlantic Islands: The cone-sheet swarm of Boa Vista (Cape Verde). Jour. Volcanol. Geotherm. Res., 274, 1-15.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J. (1992). An Introduction to the Rock-Forming Minerals. Longmans, London, 696pp.
- Leake, B. E., Woolley, A.R., Birch, W.D., Burke, E.A., Ferraris, G., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Schumacher, J.C., Stephenson, C.N., Whittaker, E. (2004). Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature. Eur. J. Mineral., 16, 191-196.
- Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., Zanettin, B. (1986). A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. Jour. Petrol., 27, 745-750.
- Morimoto, N., Fabries, J., Fergunson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M. Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K., Gottardi, G. (1988). Nomenclature of pyroxenes. Bulletin of Mineralogist, **111**, 535-550.
- Serralheiro, A., Matos Alves, C.A., Macedo, J.R., Silva, L.C. (1974). Note préliminaire sur la géologie de l'ile de Boa Vista Cap-Vert. Garcia de Orta, Ser. Geol., 1, 53–60.

Análisis mediante Espectroscopía Raman de Huesos Fósiles de Micromamíferos del Yacimiento Paleontológico de Húmera (Madrid)

/ISABEL HERNANDO ALONSO (1), OMID FESHARAKI (2*), NURIA SÁNCHEZ-PASTOR (1), ANA I. CASADO (3), JOSÉ MANUEL ASTILLEROS (1,3), ÁLVARO LOBATO (4), MERCEDES TARAVILLO (4), LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ (1,3)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Novais 12, 28040 Madrid (España)

- (2) Departamento de Paleontología, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid, C/ José Antonio Novais 12, 28040 Madrid (España)
- (3) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC), C/ José Antonio Novais 12, 28040 Madrid (España)
- (4) Departamento de Química Física I. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid, Av. Complutense s/n 28040 (España)

INTRODUCCIÓN

El yacimiento de fósiles de vertebrados del Mioceno medio de Húmera se encuentra al oeste de la ciudad de Madrid. Tanto el yacimiento de Húmera como el cercano yacimiento de Somosaguas se encuentran en el denominado "Pasillo lutítico de Majadahonda", una franja lutíticoarcillosa entre dos abanicos aluviales arenosos, al oeste de la cuenca de Madrid (Torres et al., 1995).

En este vacimiento se han descrito hasta el momento dos columnas estratigráficas, Húmera Norte (Fig. 1) y Húmera Oeste, con una potencia media de la sucesión de unos 3,60 m (Cárdaba et al., 2013). Ambas columnas están constituidas por sedimentos siliciclásticos. Se han definido cinco tramos según sus características sedimentológicas, petrológicas paleontológicas (Menéndez Gamella et al., 2010). Los tramos H1 y H2 están constituidos por areniscas con fósiles de macromamíferos. H3 v H4 son tramos limo-arcillosos y están separados por un nivel de carbonato laminar. Por último, en el tramo H5 se observa una litología similar a las dos anteriores, pero con características de un horizonte edáfico (Menéndez Gamella et al., 2010). El único tramo que ha proporcionado restos paleontológicos de microfauna es el tramo H3.

Los medios sedimentarios que se han inferido en trabajos previos (Menéndez Gamella *et al.* 2010, Cárdaba *et al.* 2013, Fesharaki, 2016) son de abanicos aluviales medio-distales con efímeras superficies inundadas por una capa



Fig. 1. Columna estratigráfica de Húmera Norte (modificado de Fesharaki, 2016).

poco profunda de agua. Además, se ha inferido un paleoambiente de sabana seca con zonas más vegetadas, y un clima con estacionalidad hídrica marcada, con una larga época seca y una corta época húmeda (Fesharaki, 2016). En trabajos recientes, tanto en el área de estudio (Hernández Fernández et al., 2006; Carrasco et al., 2008; Domingo et al., 2009) como de forma general en la Cuenca de Madrid (Domingo et al., 2012) se ha detectado un periodo de enfriamiento global posterior al Óptimo Climático del Mioceno entre los 14 y 13,5 millones de años (Zachos et al., 2001; Böhme, 2003).

macrovertebrados Los restos de presentan estados de conservación variables, desde huesos bien preservados hasta aquellos que están muy fracturados, lo que es común en medios como los descritos para estos vacimientos (Menéndez Gamella et al., 2010, Cárdaba et al., 2013). Las características tafonómicas de los restos de microfauna son mucho menos comunes en la bibliografía, y hay rasgos destacables como la disolución total de la dentina en los molares de los micromamíferos. Además, estudios mineralógicos en este yacimiento han detectado procesos de diagénesis temprana (Fesharaki, 2016). En el tramo H3, en concreto, se ha observado

palabras	clave:	Espectroscopía	Raman,	Húmera,	fósiles	de	key	words:	Raman	Spectroscopy,	Húmera,	mammals	fossils,
mamíferos, alteración diagenética.				Diag	enetic all	teration.							
-											12		

que los huesos de los micromamíferos presentan una amplia gama de colores, desde su propio tono blanco-marfil hasta colores rojos rosáceos, negros grisáceos y verdes azulados.

En este trabajo preliminar mostramos los resultados del estudio mediante espectroscopia Raman de aquellos restos fósiles que presentan colores blanco-marfil y negro grisáceo con el objetivo principal de determinar si este cambio de color se relaciona con procesos que hayan podido afectar la mineralogía de los huesos, tanto por cambios composicionales de la fase original como por transformación parcial o total de dicha fase en otra u otras.

METODOLOGÍA

Los fósiles se han separado en función de su color y porosidad en seis grupos de estudio: blancos densos (BD), rojos densos (RD), grises densos (GD), grises porosos (GP), verdes densos (VD) y verdes porosos (VP). Para este estudio se han elegido los grupos blancos densos (BD) y grises (GD).

Las medidas se han obtenido mediante un espectrómetro portable B&W Tek i-Raman (BWS415), equipado para la excitación con un diodo láser de 785 nm con el que se puede alcanzar una potencia máxima de 300 mW acoplado a un video microscopio BAC151A, con un objetivo 20x mediante fibra óptica. La señal Raman ha sido adquirida con un detector CCD (charged couple device) de 2048 píxeles, enfriado termoeléctricamente.

Los espectros Raman han sido adquiridos con el software BWSpec[™] 4.03, cubriendo el rango espectral desde 175 cm⁻¹ hasta 3200 cm⁻¹ con una resolución de 5 cm⁻¹, trabajando con potencias entre 3 y 120 mW, y tiempos de adquisición desde los 0,8 s hasta los 2,5 s.

Se realizaron análisis en las superficies lo más planas posibles para obtener la mejor calidad de enfoque y señal. En los huesos alargados, como es el caso de los huesos de fémur, se hicieron los análisis en los extremos y centros de los fósiles. La razón es que la estructura y la densidad mineral son diferentes en estas zonas de los huesos y, por lo tanto, pueden ser susceptibles de mostrar diferente reactividad y, en consecuencia, diferencias composicionales y mineralógicas desarrolladas durante la



Fig 2. Espectros del grupo BD obtenidos mediante espectroscospía Raman.



Fig 3. Espectros del grupo GD obtenidos mediante espectroscospía Raman.

Región espectral (cm ⁻¹)	Asignación		Referencias	
~1200-1320	Amida III			
~1595-1700	Orgánico	Amida I	Penel <i>et al</i> . (2005)	
~1400-1470	organico		Kazanci et <i>al</i> . (2006)	
~2800-3100		Grup0S C-H		
~960-961		U1		
~430-450		ບ2	Penel <i>et al</i> . (2005)	
~1035-1048	PO43-	•>-	Kazanci et al. (2007)	
~1070-1075		03	Goodyear et al. (2009)	
~587-604		U4		
~1063-1094		U1	Penel <i>et al</i> . (2005)	
~1415-1437	CO32-	U3	Schauble et al. (2006)	
~680-711		U4	Antonakos et al. (2007)	

Tabla I. Asignación de bandas de los espectros Raman de las muestras BD y GD.

diagénesis (Lyman, 1894), tal como se puede deducir de los resultados del estudio llevado a cabo por Stathopoulou *et al.* (2008) utilizando difracción de rayos X para evaluar la evolución diagenética de huesos fósiles.

RESULTADOS

Se han realizado 5 análisis a los fósiles BD (Fig. 2) y otros 5 análisis a los fósiles GD (Fig. 3). Los espectros Raman obtenidos presentan bandas е intensidades similares con pequeñas diferencias y desplazamientos. La asignación de bandas se ha realizado por regiones espectrales y se han comparado con datos de la bibliografía (Tabla I). De este modo, se han asignado las bandas a tres grupos principales: orgánicos (Amida III, Amida I y Grupos C-H) en la región espectral entre los 1200 y 3100 cm⁻¹. Como se observa en las figuras 2 y 3, las bandas de mayor intensidad son las correspondientes a la Amida III en la región de 1200 a 1320 cm-1. Los enlaces C-H se corresponden con las bandas de 1400-3100 cm-1. Hay una biomolécula, en concreto Amida I que está representada en la región de 1595-1700 cm⁻¹. Se observa también una banda en 1540 cm-1, la cual no se ha podido asignar a ninguna de las fases que se encuentran habitualmente en huesos fósiles.

El segundo tramo de bandas asignado se corresponde con los modos de vibración del grupo del PO4³⁻ (υ_1 , υ_2 , υ_3 y υ_4).

Por último, se han identificado varias regiones que se corresponderían con las bandas pertenecientes a los modos de vibración υ_1 , υ_2 y υ_4 del grupo CO_3^{2-} . Están representados enlaces C-C de fosfolípidos en la región comprendida entre 1063 y 1094 cm⁻¹.

En ambos grupos de muestras se puede inferir la influencia de los procesos de diagénesis por el desplazamiento de las bandas debido seguramente a una mayor sustitución iónica en el bioapatito (Thomas *et al.*, 2007). Sin embargo, tanto en el grupo BD como en el GD, aparecen diferentes bandas que no se han podido relacionar con ninguna fase mineral ni biomolécula debido a las limitaciones en la base de datos de los espectros Raman. Por ello, es necesario, además de un estudio más exhaustivo de cada uno de los tipos de huesos con análisis del desplazamiento e intensidad

las de cada una de bandas. complementar la información con la que pueden aportar otras técnicas analíticas, que permitan conocer con detalle la composición de las fases minerales que constituyen estos huesos fósiles. Esta información permitirá establecer los mecanismos que han dado lugar a las variaciones de color observadas en los restos fósiles del vacimiento estudiado V alcanzar conclusiones respecto al origen de los restos y los procesos diagenéticos que les han afectado.

AGRADECIMIENTOS

El análisis Raman de las muestras se ha llevado a cabo en los laboratorios del Departamento de Química Física I de la Facultad de CC. Químicas (UCM). Esta investigación ha sido financiada por los proyectos CGL2013-47988-C2-01-P, CGL2016-77138-C2-1-P y CTQ2015-67755-C2-1-R

REFERENCIAS

- Antonakos, A., Liarokapis, E.n Leventouri, T. (2007): Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites. Biomaterials, **28**: 3043-3054.
- Böhme, M. (2003): The Miocene Climatic Optimum: evidence from ectothermic vertebrates of Central Europe. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., **195**: 389-401.
- Cárdaba, J.A., Presumido, M., Fesharaki, O., Casado, A.I., Perales, R., Muniz Perez, M. (2013): New data on taxonomy and biostratigraphy of Húmera paleontological site (Middle Miocene, Madrid Basin). Spanish J. Palaeontology, 28(1): 29-42.
- Carrasco, A., Sacristán, S., Benítez-López, G., Romero-Nieto, D., Fesharaki, O., López-Martínez, N. (2008): Aplicaciones paleoclimáticas y paleoambientales de los estudios mineralógicos al yacimiento de vertebrados miocenos de Somosaguas. Publicaciones del Seminario de Paleontología de Zaragoza, 8: 135-149.
- Domingo, L., Cuevas-González, J., Grimes, S.T., Hernández Fernández, M., López-Martínez, N. (2009): Multiproxy reconstruction of the palaeoclimate and palaeoenvironment of the middle Miocene Somosaguas sites (Madrid, Spain) using herbivore dental enamel. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 272: 53-68.
- Domingo, L., Koch, P.L., Grimes, S.T., Morales, J., López-Martínez, N. (2012): Isotopic paleoecology of mammals and the Middle Miocene cooling event in the Madrid Basin (Spain). Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., **339**: 98-113.
- Fesharaki, O. (2016): Análisis Paleoambiental y Paleoclimático de los Yacimientos de Somosaguas y Húmera (Mioceno Medio, Madrid): Sedimentología, Petrología,

Mineralogía y Aplicación a Divulgación e Innovación Educativa. TESIS DOCTORAL. Universidad Complutense de Madrid.

- Goodyear, S.R., Gibson, I.R., Skakle, J.M., Wells, R.P., Aspden, R.M. (2009): A comparation of cortical and trabecular bone from C57 Black 6 mice using Raman spectroscopy. Bone, 55: 899-907.
- Hernández Fernández, M., Cárdaba, J.A., Cuevas-González, J., Fesharaki,O., Salesa, M.J., Corrales, B., Domingo, L., Élez, J., López Guerrero, P., Sala-Burgos, N., Morales, J., López Martínez, N. (2006): Los yacimientos de vertebrados del Mioceno Medio de Somosaguas (Pozuelo de Alarcón, Madrid): implicaciones paleoambientales y paleoclimáticas. Estudios Geológicos, **62**: 263-294.
- Kazanci, M., Roschger, P., Paschalis, E.P., Klaushofer, K., Fratzl, P. (2006): Bone osteonal tissues by Raman spectral mapping: Orientation-composition. Journal of Structural Biology, **156** (3): 489-496.
- Kazanci, M., Wagner, H.D., Manjubala, N.I., Gupta, H.S., Paschalis, E., Roschger, P., Fratzl (2007): Raman imaging of two orthogonal planes within cortical bone. Bone, 41: 456-461.
- Lyman, R.L. (1984): Bone density and differential survivorship in fossil classes. J. Anthropol. Archaeol., **3**: 259-299.
- Menéndez Gamella, A., Serrano, H., Presumido, M. Cardaba, J.A., Fesharaki, O. (2010): Yacimientos paleontológicos de Húmera (Mioceno medio, Cuenca de Madrid): Datos preliminares en Estratigrafía y Paleontología. Cidaris, **30**: 187-196.
- Penel, G., Delfosse, C., Descamps, M., Leroy, G. (2005): Composition of bone and apatitic biomaterials as revealed by intravital Raman microspectroscopy. Bone, **36**(5): 893-901.
- Schauble, E.A., Ghosh, P., Eiler, J.M. (2006): Preferential formation of 13C-180 bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. Geochim. Cosmochim. Acta, 70: 2510-2529.
- Stathopoulou, E. T., Psycharis, V., Chryssikos, G. D., Gionis, V., Theodorou, G. (2008): Bone diagenesis: new data from infrared spectroscopy and X-ray diffraction. Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol., 266(3): 168-174.
- Thomas, D. B., Fordyce, R. E., Frew, R. D., & Gordon, K. C. (2007). A rapid, non-destructive method of detecting diagenetic alteration in fossil bone using Raman spectroscopy. Journal of Raman Spectroscopy, 38(12), 1533-1537
- Torres, T., Maldonado, A., Querol, R., Zamora, I. (1995): Evolución en el subsuelo de los sistemas de abanicos aluviales del Mioceno de la cuenca de Madrid (España). Geogaceta, **18**: 56-58.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K. (2001): Trends, rhythms, and aberrations in global climate 65 Ma to present. Science, **292**: 686-693.

Alteraciones en los Niveles Arcillosos de la Formación Barrios (Asturias)

/ DANIEL JIMÉNEZ LÁZARO (1*), OLGA GARCÍA MORENO (1), ÁLVARO RUBIO ORDOÑEZ (1), CELESTINO GONZÁLEZ PALACIO (2)

(1) Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco s/n. 33005. Oviedo. (España) (2) Caolines de Merillés S.L. C/ Uría nº 76, 3ºD. 33003. Oviedo. (España)

INTRODUCCIÓN

En este resumen se exponen la metodología y algunos resultados del estudio mineralógico del caolín de los niveles arcillosos de la Formación Barrios. El objeto del estudio es comprobar su adecuación como materia prima para la fabricación de cerámicas refractarias. Las muestras estudiadas provienen principalmente de la explotación activa denominada Las Colladas, que se emplaza en la falda oriental de la Peña del Palo. perteneciente al término municipal de Salas, en el Principado de Asturias.

Contexto geológico

El nivel de caolín que se explota tiene una potencia de 65-70 cm y se depositó durante el Ordovícico Inferior, intercalado en la Cuarcita Armoricana-Formación Barrios, sobre gran parte de la región centro-asturiana (NW España) cubriendo al menos una extensión de 1.800 km².

La capa tiene gran continuidad en toda la región y la potencia de la misma es bastante constante, sin embargo, es afectada por fallas y plegamientos que afectan a los materiales de la Zona Cantábrica. Esto hace que dicha capa aparezca con buzamientos y direcciones muy diferentes, aunque generalmente tienden a la verticalidad en la mayoría de explotaciones. (ITGE, 1972)

La formación de esta capa de caolín beneficiable industrialmente está relacionada con la alteración diagenética de una toba de cenizas volcánicas de transporte eólico, interpretada como un tonstein de caolinita. (García Ramos et al., 1984).

METODOLOGÍA

La metodología que se está siguiendo

para realizar el estudio engloba la recogida y preparación de las muestras para la realización de análisis químicos y estructurales.

Localización y recogida de las muestras

Las muestras de caolín se han tomado mina interior en la explotada actualmente por la empresa Caolines de Merillés S.L., y también del arcillero explotado por la misma empresa en las inmediaciones. El acceso a la mina se realiza mediante una pista, situándose las labores en la falda oriental de la Peña del Palo. El modelo de explotación de la mina consiste básicamente en dos galerías con 200 metros de desnivel entre ellas, que dan acceso cada una a una serie de rampas de unos 400 metros aproximadamente, con tajos sobre la capa de 40 metros de profundidad, es en ellas donde se encaja el mineral de interés. La extracción se lleva a cabo mediante perforación y voladura debido a que es un caolín pétreo (flint clay) y es bastante competente. La inclinación de los tajos viene definida por el buzamiento de la capa de caolín que se explota, dicha capa buza aproximadamente 65°NE. El material, una vez arrancado del macizo mediante el uso de explosivos desciende por gravedad a unas tolvas situadas al final de cada tajo, dichas tolvas conducen a una galería donde una serie de vagonetas recogen el caolín y lo transportan por dicha galería mediante un trazado de ferrocarril que conduce al exterior de la mina. Cuando el material ha caído deja en su lugar un hueco que es sostenido mediante mampostas de madera, como se puede ver en las figuras 1 v 2.

La toma de muestras de caolín se hizo durante la fase de perforación y colocación de explosivos que es cuando tenemos acceso seguro a través del nivel de caolín. Por el momento se han tomado seis muestras cuyo aspecto macroscópico puede observarse en la figura 3.



fig 1. Proceso de extracción del caolín representado en cuatro fases.



fig 2. Frente de explotación de la capa de caolín donde puede verse el hueco que se forma tras la voladura y algunas mampostas de sostenimiento.



fig 3. Diferentes muestras de caolín ya sigladas, recogidas de uno de los niveles de la mina. También se recogieron muestras de

palabras clave: Caolín, Mina, Fm. Barrios.

key words: Kaolin, Mine, Fm. Barrios.

* corresponding author: danidan_tudela@hotmall.com

pizarras alteradas en torno al contacto con el nivel de caolín, en una zona situada aproximadamente a 7 Km de la mina, donde el nivel de caolín aflora en superficie. En la figura 4, se pueden ver las muestras tomadas en el arcillero.



fig 4. Diferentes muestras del arcillero en el contacto con el caolín, ya sigladas,

Preparación de las muestras

Las muestras, una vez recogidas en el campo se dejan secar en el laboratorio ya que, sobre todo las que procedían del arcillero, han estado expuestas al agua de lluvia. A continuación, se molieron utilizando un mortero de ágata, hasta obtener un polvo muy fino. Este polvo ha sido utilizado para su análisis en los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo.

En este estudio por el momento se están llevando a cabo dos tipos de análisis: difracción de rayos X por la técnica del polvo (DRX) y fluorescencia de rayos X (XRF). Los difractogramas de polvo se obtuvieron en un difractómetro de Rayos X X'Pert -PRO operando con geometría BRaff-Brentano ($\theta/2\theta$) y radiación Cu-K α (λ =1.5418), con paso de 0.0167 y 90 segundos, en el rango de 5 a 80 ° de 20. Para la obtención de los análisis químicos por XRF, se han fabricado perlas por fusión con tetraborato de litio con una dilución 10/1 y se han analizado en un espectrómetro Philips PW2404 con cargador automático PW2540.

Tratamiento de los resultados

Los resultados de DRX se han tratado con un paquete de software del grupo PANalytical, X'Pert HightScore Plus y X'Pert Data Viewer, utilizando la base de datos PDF2 para la identificación de las fases.

RESULTADOS

En lo referente a los resultados de DRX, después de obtener los difractogramas (Fig. 5) de las muestras e identificar las fases se han tabulado todas ellas, para poder comparar la mineralogía de las distintas muestras.

En la Tabla 1 se observan las fases minerales presentes en cada muestra. Podemos apreciar que las fases más abundantes en todas las muestras son caolinita y cuarzo. Sin embargo, en las muestras pertenecientes al arcillero solo dos muestras presentan caolinita, y todas presentan pirofilita y moscovita, dichas fases no suelen aparecen en las muestras de la mina.

Vemos además una relación entre el color de las muestras y su composición, ya que las muestras 1611102 y 1611103 tienen hematites y es lo que da el tono rojizo a ambas muestras. También aparece illita en las muestras del arcillero.

Respecto a los resultados de XRF hemos realizado tres gráficos de variación con respecto a sílice mostrados en la figura 6. En la dicha figura se puede ver una



flg 5. Ejemplo de 2 difractogramas de dos muestras, de la mina y del arcillero respectivamente obtenido con el software X'Pert Data Viewer.

vaga correlación entre el contenido en K_2O y el de SiO₂, más claramente marcada en las muestras de la mina. En cambio, observamos una correlación más fuerte entre la pérdida al fuego (L.O.I) y el contenido en SiO₂ de ambos grupos de muestras. También se observa como a medida que aumenta el contenido en SiO₂ disminuye el de Al₂O₃. Tanto para la LOI como para el Al₂O₃ se observan de nuevo las dos poblaciones de muestras muy bien separadas en función de su origen.

DISCUSIÓN

La principal motivación de este estudio, para el que se muestran estos resultados preliminares, es el análisis de la calidad del caolín explotado. Sabemos que tanto en la mina como en el arcillero hay zonas donde el caolín no es de la calidad demandada. La empresa que lo explota señala que justo en esos casos el contenido en potasio aumenta de manera inversamente proporcional a la calidad del caolín.

El análisis simultáneo de las muestras de la mina y del arcillero, y a la vista de los resultados tanto de DRX como de XRF, nos permite establecer una relación entre el grado de alteración de la capa de caolín y la calidad del mismo. Las muestras analizadas en el arcillero presentan un mayor contenido en potasio y presencia de filosilicatos como la illita y la moscovita. Es precisamente en el afloramiento de la capa de caolinita donde se ha observado el contacto con rocas terciarias inmediatamente por encima. Podría interpretarse, como ha sido observado

171131 I <th>VInt</th>	VInt
171132 Image: Constraint of the second sec	
171133 1 <td< td=""><td></td></td<>	
171134	
171135	
171136	
171137	
1611101	
1611102	
1611103	
1611104	
1611105	

Tabla 1.
 Tabla con las diferentes fases identificadas. La casilla sombreada indica la presencia de la fase en la muestra analizada.

en otras zonas similares en facies del paleoceno en la provincia de Zamora (Martin-Serrano García, 1988), donde se observan fenómenos de alteración semejantes, que el lixiviado de los sedimentos terciarios haya podido producir la alteración de los niveles inferiores, afectando a la mineralogía de la capa de tonstein. En la zona de Zamora, las alteraciones observadas son similares y mineralógicamente, sus constituyentes principales son el cuarzo y la caolinita como es nuestro caso.

5

4.5

Sedimentológicamente, los terciarios que han sufrido el lixiviado, presentan facies que se interpretan como sistemas de abanicos aluviales.

CONCLUSIONES

Los resultados preliminares expuestos en este trabajo nos permiten concluir que tanto la mineralogía como la composición química de las muestras del procedentes del arcillero y de la mina son diferentes, respecto al contenido en filosilicatos y en contenidos de K₂O, Al₂O₃, SiO₂ y agua. La presencia de materiales terciarios en contacto con la capa de tonstein en el arcillero, parece ser la causa de la alteración potásica en este nivel.

AGRADECIMIENTOS

En este apartado dar las gracias entre otras cosas por el apoyo prestado durante el proceso de recogida de las muestras al ingeniero de minas Jose Luis Silva Ordiz y al grupo de mineros que nos ayudaron a desenvolvernos con seguridad por el entorno de la mina.

REFERENCIAS

- Garcia Ramos, J.C.; Aramburu, C. and Brime, C. (1984). Kaolin tonstein of volcanic ash origin in the lower Ordovician of the Cantabrian mountains (NW Spain). Trabajos de Geologia, 14: 27-33.
- ITGE (1972): Investigacion de caolines y cuarzo en Asturias. Informe del año 1972. 1 Vol. ITGE, Madrid.
- Martin-Serrano García, A. (1988). El relieve de la región occidental zamorana. La evolución geomorfológica de un borde del macizo hespérico. Instituto de estudios zamoranos "Florián de Ocampo", Diputación de Zamora, 97p.



fig 6. Gráficas a partir de los datos de la Tabla 1 en la que se representa los diferentes % de K₂O, L.O.I y AI_2O_3 frente al SiO₂ respectivamente.

Planteamiento de la Georuta de la Vía Verde de la

Jara

/ DANIEL MARTÍN MUÑOZ (1*)

(1) Departamento de Estratigrafía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais, 12. 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

En España existen más de 2500 km de infraestructura ferroviaria en desuso, de los que más de 2000 km han sido reconvertidos en itinerarios de senderismo o Vías Verdes (Dirección de Actividades Ambientales y Vías Verdes, 2010).

Según la ley 42/2007 del Patrimonio Natural: "el patrimonio geológico es el conjunto de recursos naturales geológicos de valor científico, cultural y/o educativo, que permiten conocer, estudiar, e interpretar el origen y evolución de la Tierra, los procesos que la han modelado, los climas y paisajes del pasado y el presente, y el origen y evolución de la vida".

Para su preservación, debido a su valor científico y cultural, se han desarrollado diversas iniciativas, como Geoparques, o Georutas, cuyo fin es el cuidado y divulgación de este patrimonio. Algunos ejemplos notables en España son el Geoparque de Sobrarde o la Georuta Transpirenaica. Las Vías Verdes tienen un gran potencial como infraestructuras turísticas, que podrían usarse como Georutas para acercar al público el patrimonio geológico, y poner en valor su importancia económica, ambiental y cultural.

En este proyecto se pretende implantar la Georuta de la Vía Verde de la Jara con la realización de diversas cartografías temáticas, bloques diagrama y paneles explicativos. En la primera fase de este proyecto se definen las diversas etapas en las que se dividirá la Georuta, para establecer en cada una de ellas los puntos geológicos más interesantes, y reconstruir los hitos más relevantes acontecidos. La Vía Verde de la Jara con podría ser una Georuta características únicas, debido a que nos permite contemplar evidencias de tres orogenias, con una historia geológica de más de 540 M.a., y una gran diversidad de paleopaisajes, desde los depósitos submarinos del Proterozoico hasta los depósitos fluviales actuales del Tajo.

Localización de la Vía Verde de la Jara

La Vía Verde de la Jara (http://www.viasverdes.com/itinerarios/ itinerario.asp?id=103) se encuentra en la provincia de Toledo, cerca del límite con la provincia de Cáceres, en los Montes de Toledo, al Este del Puente del Arzobispo.

Se propone recorrer la ruta de Sur a Norte, para comenzar por las rocas más antiguas del registro geológico de la región, hasta finalizar en los episodios más recientes, con la formación de la Fosa Tectónica del Tajo y sus sedimentos cenozoicos. La ruta comienza en la antigua estación de Santa Quiteria y discurre 52 Km hasta finalizar en Calera y Chozas.

Encuadre Geológico

La ruta discurre por el sector central del Macizo Hespérico (Lotze, 1945). En concreto, dentro del Macizo Hespérico, se encuentra en la Zona Centroibérica, en el Dominio del Complejo Esquisto-Grauváquico (Vera et al, 2004).

El paisaje está dominado por las cumbres de los materiales del Ordovícico, que describen amplios sinclinales de dirección NE-SO (García-Hidalgo, 1984). Entre estos sinclinales aparecen anticlinales en donde afloran materiales Precámbricos, situándose la Vía Verde de la Jara al Norte del Gran Anticlinorio Centro Extremeño (García-Hidalgo, 1984).

El recorrido de la Vía Verde permite adentrarse en diferentes intervalos de la historia geológica de la región.

ETAPAS DE LA GEORUTA

La Georuta se ha dividido en tres intervalos de la historia geológica que corresponden a: el Proterozoico (Etapa 1), el Paleozoico (Etapa 2) y el Cenozoico (Etapa 3).

Etapa 1 Proterozoico

Los primeros kilómetros de la Georuta atraviesan las unidades más antiguas, la Ritmita del Río Uso y el Nivel de Fuentes, del Ediacárico.

La Ritmita del Río Uso es una alternancia de pizarras y areniscas, que fueron depositadas por corrientes de turbidez por antiguos abanicos submarinos (IGME, 1986).

El Nivel de Fuentes corresponde a un depósito caótico de brechas carbonáticas, que constituyen un depósito olitostrómico, que representa el deslizamiento, destrucción v transporte en masa de una antigua plataforma marina (Moreno, 1975). En los bloques hay restos fósiles de Cloudina (Santamaría & Ramacha, 1994), que fueron los primeros invertebrados con un exoesqueleto biomineralizado (Cortijo et al., 2015). Estos fósiles forman parte de la conocida como Biota de Ediacara, que precede a la famosa Explosión Cámbrica, el mayor evento de la evolución durante el Cámbrico inferior, caracterizado por la radiación y aparición de nuevos filos con exoesqueleto biomineralizado (Cortijo et al., 2015). En todo el mundo solo hay nueve lugares donde hay yacimientos de Cloudina, siendo la zona en la que se ubica este recorrido la única en toda Europa (Grant, 1990).

El Nivel de Fuentes yace discordante sobre la Ritmita del Río Uso, debido a la Orogenia Cadomiense, responsable también del fuerte plegamiento que afecta a la Ritmita del Río Uso (San José, 1984).

Etapa 2 Paleozoico

Al principio de la etapa se observan las litologías del Cámbrico inferior, como son las Pizarras del Pusa, las Areniscas del Azorejo y las Calizas de la Estrella, formadas en una plataforma marina

palabras clave: Georuta, Vía Verde de la Jara, Precámbrico,	key words: Geo-routes, .Jara green Way, Precambrian, Cambrian,
Cámbrico, Terrazas del tajo, Nivel de Fuentes.	Tajo terrace, Nivel de Fuentes.

mixta (Herranz et al., 1977).

Las Pizarras del Pusa se interpretan como una sucesión turbidítica (San José, 1984). En los primeros metros de la sucesión aparecen trazas o pistas de Chuaria (Gil, 1986), un icnofósil simple del cual no se conoce con certeza el animal que pudo haberla producido, apareciendo en rocas de 1000 M.a. hasta finales del Ediacárico (Warren et al., 2011). Hacia el techo aparecen icnofósiles complejos como Monomorphichnus, atribuidos a pistas de trilobites, así como destaca la presencia de Phycodes pedum, de afinidad incierta. El paso de icnofósiles simples a complejos se ha usado para caracterizar el límite entre el Ediacárico y el Cámbrico (Brasier et al., 1979). El estratotipo de límite entre el Ediacárico y el Cámbrico se encuentra en Fortune Head, Canadá (Brasier et al., 1994), y se observa en pocas regiones del mundo.

Las Areniscas del Azorejo están constituidas por grauvacas, areniscas y lutitas, que presentan abundantes estructuras sedimentarias típicas de facies arenosas costeras (San José, 1984). Por encima de las Areniscas del Azorejo aparecen las Calizas de la Estrella, formadas por calizas y dolomías con intercalaciones de margas y pelitas, en las que se observan estromatolitos y restos fósiles de arqueociatos (Moreno, 1979; Menéndez Carrasco, 2013), que fueron los primeros invertebrados sésiles bioconstructores que aparecieron en el planeta (Martin Caro, 1979).

A continuación se puede observar la discordancia angular y erosiva entre los materiales del Ordovícico y el Cámbrico. Los materiales del Ordovícico conforman los relieves más prominentes de la zona, y corresponden a conglomerados, areniscas y limonitas que han sido interpretados como una plataforma marina siliciclástica (San José, 1984).

En la parte Norte de la etapa se encuentran dos grandes plutones que intruveron las unidades en metasedimentarias del Proterozoico, Cámbrico y Ordovícico (IGME, 1986). En el recorrido S-N primero se atraviesa el plutón más moderno, de edad Paleozoica y postcinemático, y a continuación, aflora el más antiguo, de edad Precámbrica y sincinemático (IGME, 1986).

El plutón Paleozoico se trata de un granitoide de grano grueso de tipo S, es decir, formado por la fusión de materiales sedimentarios. Hacia el Norte gradualmente a pasa un granitoide microporfídico, con fenocristales de feldespato. Este granitoide está atravesado por rocas filonianas como aplitas, pegmatitas o cuarzo, que aparecen en forma de diques de 10 a 20 cm de espesor (IGME, 1986).

El plutón de edad Precámbrica es un granitoide de grano medio a fino en el que se observan enclaves de la roca a la que intruye, encontrándose deformado, al igual que esta, es decir, es sincinemático (Muñoz Jimenez, 1976).

Todos los materiales de esta etapa fueron deformados durante la Orogenia Varisca, a finales del Paleozoico (Vera, 2004). Esta deformación es la responsable de la estructura característica de la zona en anticlinales sinclinales de dimensiones kilométricas, que forman parte de una gran cordillera que ha sido erosionada durante millones de años. En esta región montañosa no hubo, por tanto, sedimentación durante el Mesozoico.

Etapa 3 Cenozoico

Esta parte de la Georuta transcurre por los materiales más modernos, depositados durante el Cenozoico. Una parte de la sedimentación fue coetánea a la Orogenia Alpina. Fue durante el Mioceno cuando se pasó de un régimen tectónico compresivo a uno extensional, durante el cual se generó la Fosa Tectónica del Tajo (Capote et al., 1990).

Los materiales del Paleógeno corresponden a conglomerados y areniscas que se sedimentaron en las primeras etapas compresivas de la Orogenia Alpina. Estos materiales fosilizan el relieve apalachiano generado en las estructuras plegadas del Paleozoico (Jiménez, 1977).

Los depósitos del Mioceno están formados por arenas arcósicas y arenas pardas, y se interpretan como depósitos continentales de abanicos aluviales, que rellenaron la Fosa Tectónica del Tajo, generados por la desmantelación de los relieves circundantes (Rodas et al., 1991).

Los depósitos del Cuaternario más notables son las terrazas fluviales del río

Tajo. Estas terrazas están compuestas por dos tramos, los conglomerados del relleno del canal y los limos de la llanura de inundación (Alférez Delgado, 1977).

Otros depósitos Cuaternarios que se pueden observar son los coluviones actuales de grava y arena, así como los sedimentos de la llanura de inundación actual, formados por limos arcillosos, arenas y gravas.

Los sedimentos Cuaternarios tienen gran relevancia, tanto en estudios geomorfológicos y ecológicos (Alferez Delgado, 1977), como en estudios paleoclimáticos, dado que nos permiten analizar y reconstruir los paleoambientes del Pleistoceno y el Holoceno (Benito, 2003).

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto forma parte de una Beca de Colaboración del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, de la convocatoria 2016/2017. Agradezco a los profesores Agustín Pieren Pidal y Marta Rodríguez Martínez su paciencia y su inestimable ayuda, sin la que no podría hacer este proyecto.

REFERENCIAS

- Alférez Delgado, F. (1977): Estudio del sistema de terrazas del río Tajo del W. de Toledo. Estudios Geológicos, **33**, 233 p.
- Benito, G., Sopeña, A., Sánchez-Moya, Y., Machado, M.J., Pérez-González, A. (2003): Paleoflood record of the Tagus River (Central Spain) during the Late Pleistocene and Holocene. Quat. Sci. Rev., 22, 1737– 1756
- Brasier, M.D., Perejon, A., San José, M.A. (1979): Discovery of as important fossiliferous Precambrian – Cambrian sequence in Spain. Estudios Geológicos, **35**, 379-389
- Brasier, M.D., Cowie, J., Taylor, M. (1994): Decision on the Precambrian-Cambrian boundary stratotype. Episodes, **7**, 3–8
- Capote, R., De Vicente, C., Fernández Casals, M.J. (1981): Evolución de las deformaciones alpinas en el Sistema Central Español. Geogaceta, **7**, 20–22
- Cortijo, I., Cai, Y., Hua, H., Schiffbauer, J., Xiao, S. (2015): Life history and autecology of an Ediacaran index fossil: Development and dispersal of Cloudin. Gondwana Res., **28**, 419–424
- Dirección de actividades Ambientales y Vías Verdes (2010): Desarrollo sostenible en las Vías Verdes. Dirección de Actividades ambientales y Vías Verdes. Fundación de Ferrocarriles Españoles.
- Garcia Hidalgo, J.F. (1984): Estratigrafía y sedimentología del Alcudiense superior en los anticlinorios de Ibor y Nevezuelas-

Robledollano. Seminarios de estratigrafía. Series monográficas. Departamento de estratigrafía. Facultad de Ciencias Geológicas. UCM.

- Gil, M.D. (1986): Informe paleontológico y bioestratigráfico de los materiales Pre-Ordovícicos de la Hoja nº 654 (Puente del Arzobispo) del mapa geológico de España escala 1:50000 (2ª Serie). IGME.
- Grant, S.W.F. (1990): Shell structure and distribution of Cloudina, A potencial Index fossil for the terminal Proterozoic. Botanical Museum, Harvard University.
- Herranz, P., San José, M.A., Villas, L. (1971): Ensayo de correlación del Precámbrico entre los Montes de Toledo occidentales y el Valle del Michael. Estudios Geológicos, **33**, 327-342
- IGME (1986): El Puente del Arzobispo. Memoria y Hoja Geológica 1/50000. Serie MAGNA, nº 15 - 26 (654).
- Jimenez, E. (1977): Sinopsis sobre los yacimientos fosilíferos paleógenos de la provincia de Zamora. Boletín Geológico y Minero, **85**, 357–364
- Martin Caro, I., Moreno, F., Perejón, A., San José, M.A. (1979): Hallazgo de arqueociatos en las calizas de la Estrella. Estudios Geológicos, **35**, 385-388
- Menéndez Carrasco, S. (2013): Los arqueociatos de la formación de los Navalucillos en los Montes de Toledo. Tesis inédita de la Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Geológicas. Departamento de Paleontología.
- Moreno, F. (1975): Olitostromas, fangoconglomerados y slump folds. Distribución de facies en las series de tránsito Precámbrico-Cámbrico en el anticlinal de Valdelacasa. Estudios Geológicos, **31**, 249-260
- Moreno, F. & San José, M.A. (1979): Hallazgo de arqueociatos en las Calizas de la Estrella (Montes de Toledo occidentales, Toledo, España). Estudios Geológicos, **35**, 385-388
- Muñoz Jimenez, J. (1976): Los Montes de Toledo. Revisión de Geografía de la Universidad de Oviedo. Instituto Juan Sebastián Elcano (CSIC).
- Lotze, F. (1945): Einige problema der Iberischen Meseta. Geotek. Forsch, 6, 72-92
- Rodas, M., Garzón, G., Fernández García, P., Mas, R. (1991): Correlation between the Paleogene detritic facies in the margins of Tajo and Duero basins: mineralogical, sedimentological and geomorphological characteristics. Science Geologic, **8**, 43–52
- San José, M.A. (1984): Los materiales anteordovicicos de Navalpino (Provincias de Badajoz y ciudad Real, España Central). Cuadernos de Geología Ibérica, Vol. 9, 81 – 117 p.
- Santamaría, J. & Ramacha, E. (1994): Variaciones laterales del "Nivel de Fuentes", Precámbrico-Cámbrico de la Zona Centro - Ibérica. Geogaceta, 15.
- Vera, J.A. (2004). Geología de España. Sociedad Geolgógica de España. Instituto Geológico y minero de España. 78 - 81 p.
- Warren, L., Fairchild, T., Gaucher, C., Boggiani,

P., Poiré, D., Anelli, L., Inchausti, J. (2011): Corumbella and in situ Cloudina in association with Thrombolites in the Ediacaran Itupucumi Group, Paraguay. Blackwell Publising, **23**, 382–390

Caracterización mineralógica de los yacimientos de grafito del Complejo Anatéctico de Toledo

/ IVÁN MARTÍN-MÉNDEZ (1*), ESTER BOIXEREU (1), CARLOS VILLASECA (2)

(1) Instituto Geológico y Minero de España. Calle Ríos Rosas, 23. 28003 Madrid (España)
 (2) Dpto. Petrología y Geoquímica, Facultad Geología, Instituto de Geociencias IGEO (UCM, CSIC), Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

El grafito está considerado por la Unión Europea como un mineral crítico debido a que tiene una gran importancia estratégica en la industria electrónica y de los nuevos materiales, y a que los yacimientos en Europa son escasos.

Los principales yacimientos de grafito del mundo se encuentran en terrenos granulíticos, como son los del estado de Orissa en la India y los del Complejo granulítico Precámbrico de Wanni en Sri Lanka. También existen otros yacimientos de menor importancia en México y Madagascar (Luque et al., 1992).

En la península Ibérica los yacimientos de grafito son muy escasos, los más importantes se encuentran en Málaga (Peridotitas de la Serranía de Ronda, ligado a sulfuros en rocas ultrabásicas), en Huelva (Almonaster la Real, Cortegana, Aroche y Santa Ana la Real, en áreas de alto grado metamórfico), en Segovia (El Muyo, Madriguera, Becerril y Ayllón, ligado a pizarras negras) y en Toledo (Luque et al., 1992).

En Toledo, las mineralizaciones de grafito aparecen asociadas al Complejo Anatéctico de Toledo (CAT). Éstas fueron explotadas durante el siglo XX. Destacan las minas de Guadamur y la mina "La Española" (Puebla de Montalbán), y fueron durante más de dos décadas, (1939-1961), prácticamente las únicas productoras de grafito en la península. El resto de producción de grafito española, en esa época, procedía de las minas situadas en el Protectorado de Marruecos (Tabla 1).

El presente artículo tiene como objetivo realizar una caracterización física y petrográfica de las mineralizaciones de grafito que aparecen asociadas al citado complejo anatéctico.



Figura 1. Localización de las zonas mineralizadas dentro del Complejo Anatéctico de Toledo (modificado de Barbero y Villaseca, 2004).

CONTEXTO GEOLÓGICO

El CAT está situado al sur de la ciudad de Toledo ocupando una superficie de unos 500 km² con dirección E-W controlada por el gran accidente tectónico (Banda milonítica de Toledo) que lo separa de los materiales Paleozoicos y Neoproterozoicos de bajo grado del Complejo Esquisto-Grauváquico (Barbero, 1992; Barbero y Villaseca, 2004)

Su límite Norte está delimitado por un conjunto de grandes fracturas alpinas de dirección E-W, que ponen en contacto las rocas de alto grado con los sedimentos Cenozoicos del borde sur de la cuenca del Tajo. Hacia el Sur está limitado por la Banda milonítica de Toledo, una falla dúctil normal que tiene una geometría lístrica en profundidad (Barbero, 1995). Esta zona de cizalla pone en contacto las rocas de alto grado del complejo con los materiales metasedimentarios que forman los Montes de Toledo, y con el plutón de Mora-Las Ventas. En la zona E y W está limitada por los materiales Terciarios que afloran cerca de Tembleque y de Villarejo de Montalbán, respectivamente (Barbero, 1992).

El CAT es un terreno metamórfico de alto grado localizado en la zona interna de la Zona Centro Ibérica. Este alto grado metamórfico es de edad Varisca (314-310 Ma, Castiñeiras et al. 2008) Se distinguen tres grupos principales de rocas en el CAT (Barbero, 1992; Barbero, 1995; Barbero y Villaseca 2004): (1) Rocas metamórficas de alto grado que pueden ser rocas metasedimentarias de facies granulita que muestran estructuras migmatíticas y ortogneises de composición félsica. (2) Granitoides calcoalcalinos (tipo Argés) v básicas asociadas y (3) rocas Granitoides peralumínicos sinorogenicos de carácter anatéctico (tipo Layos y tipo Cervatos) (Fig.1).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se reconocieron en el campo todos los indicios de grafito de los que se tenía constancia. Se observaron con detalle las relaciones con la roca encajante, así como entre las distintas mineralizaciones y se recogieron muestras para su posterior estudio petrográfico.

Se ha utilizado un microscopio óptico petrográfico modelo Carl Zeiss Standard

palabras	clave:	Grafito,	Toledo.
----------	--------	----------	---------

Universal Pol binocular. Las fotografías de las láminas delgadas seleccionadas se han tomado a través de un microscopio Olympus BX51 dotado de 8 una cámara fotográfica digital Oympus DP12 (Departamento de Petrología y Geoquímica, UCM).

Por otro lado se seleccionaron una serie de sectores de la lámina petrográfica para la realización de análisis químicos mediante microsonda electrónica, modelo JEOL JXA-8900 M con cinco analizadores WDS, en el centro de Microscopía Electrónica Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid. Las condiciones de medida fueron 15 kV de diferencia de potencial y un haz de electrones de 20 nA de intensidad de corriente y 5 µm de diámetro (para silicatos) y 1 µm (para sulfuros), el tiempo de medida fueron 10 segundos para la posición de pico y 5 segundos para la posición de cada fondo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el CAT aparecen minerales de alto grado metamórfico principalmente como son la biotita, el granate, la ilmenita, la silimanita, la cordierita y el feldespato potásico, además del grafito como mineral accesorio y que se encuentra de forma diseminada, normalmente asociado a la biotita (Barbero, 1995).

Las granulitas del CAT muestran gran abundancia de silicatos alumínicos (cordierita, sillimanita y granate y andalucita) otros minerales v principales: cuarzo, feldespato potásico plagioclasa. Localmente ٧ hav ortopiroxeno, espinela y corindón. En el CAT se explotaron dos sectores principales de granulitas para la obtención de grafito: en Puebla de Montalbán (mina La Española) y en Guadamur.



Figura 2 Grafito concentrado en microbandas de cizalla en la mina La Española (La Puebla de Montalbán).

	Producción de Grafito (toneladas de mineral)					
	La Esp.	Guad.	R. España	, Total		
1918	0	0	710	710		
1919	0	210	1747	1957		
1920	0	100	0	6315		
1921	0	0	2772	2772		
1922	0	0	530	0		
1925	0	0	1945	1945		
1926	0	0	603	603		
1927	0	0	352	352		
1938	0	0	72	72		
1939	0	0	54	54		
1940	0	0	353	353		
1941	0	0	23	23		
1942	0	0	251	251		
1943	57	0	79	136		
1944	91	0	959	1050		
1945	129	0	2400	2529		
1946	305	0	320	625		
1947	0	309	0	309		
1948	241	0	25	266		
1949	256	0	15	271		
1950	310	0	3	313		
1951	274	0	0	274		
1952	453	0	347	800		
1953	319	0	0	319		
1954	300	0	109	409		
1955	317	0	117	434		
1956	300	0	124	424		
1957	275	0	0	275		
1958	206	0	0	206		
1959	415	0	0	415		
1960	261	0	0	261		
1961	275	0	0	275		

Tabla 1. Producción de grafito en España en el periodo 1918-1961 (Estadísticas Mineras, IGME).

Mina "La Española" (Puebla de Montalbán)

Está situada al sur del término municipal de La Puebla de Montalbán. Este yacimiento estuvo en explotación entre los años 1943-1947 y de ella se extrajeron unas 530 t de grafito.

que el grafito aparece asociado a rocas granulíticas, siempre en las zonas con más biotita. A veces hay concentrados de grafito asociados a pequeñas cizallas de 110 42NE y con cristales de similar tamaño que en las zonas más micáceas de las granulitas. (Fig. 2 y 3).



Figura 3 Muestra de mano de granulita rica en grafito recogida en Puebla de Montalbán, donde pueden observarse las bandas de microcizallas tardías.

Minas de Guadamur

El Coto minero de Guadamur se encuentra situado, al NE de Guadamur, en las proximidades del núcleo urbano (Fig. 4). Estas minas estuvieron en explotación en dos periodos de tiempo, uno que duró apenas dos años, de 1919 a 1920 en la que se extrajeron 310 toneladas, y otro de 1947 a 1961 en la cual se extrajeron unas 4500 toneladas. Éste fue el último yacimiento de grafito explotado en España, cerró en 1961,

El muestreo se realizó en la escombrera de la mina con predominio de rocas filitosas bandeadas con numerosos minerales de alteración. También se recogieron en un afloramiento en el exterior de la mina, muestras de grafito en escamas, que a diferencia de las muestras de las escombreras tenían una textura brechoide con minerales de alteración.

Caracterización mineralógica

muestras recogidas se Las han identificado con el microscopio petrográfico y se han reconocido minerales accesorios propios de las granulitas: ilmenita, apatito, circón, monacita y xenotima que aparecen en concentraciones variables en muchas de las muestras ricas en grafito estudiadas, sobre todo en las ricas en minerales de alta-T (Fig. 4a).

Se han observado varios tipos de filosilicatos en las muestras, dentro del grupo de las micas se han reconocido biotita, en forma de grandes placas En las muestras estudiadas se observa subeuhedrales, de color marrón y un



Figura 4. Microfotografías ilustrando texturas del grafito. Minas de Guadamur: a Escamas de grafito en cuarzo en una granulita. b Grafito en moscovita, clorita y asociado a goethita. c Venas de calcita con aragonito accesorio en geodas. Mina La Española: d Escamas de grafito intersticial con pseudorutilo, cuarzo y feldespato-k. Gr grafito, Qtz cuarzo, Ms moscovita, Chi clorita, Gt goethita, Cal calcita Arg aragonito, Psrt pseudorutilo, Kf feldespato-k.

marcado pleocroísmo, algunas muestran cierta cloritización. Iа moscovita secundaria es abundante en las muestras de ambas minas, y aparece normalmente asociada al grafito, con colores blanquecinos con una buena foliación y con una anisotropía muy marcada. Suele tener un hábito tabular, formando estructuras en roseta relacionadas con las escamas de grafito (Fig. 4b).

También se ha observado clorita, únicamente en las muestras de Guadamur, indicando una más intensa retrogradación que en la zona de la Puebla de Montalbán. Presenta un relieve bastante bajo y con un color más oscuro lo que la diferencia de la moscovita a la que suele ir asociada. En algunas ocasiones aparece como producto de alteración de la biotita.

La calcita es el carbonato mayoritario en las muestras analizadas y se encuentra en muestras de ambas minas. En la zona de Guadamur la calcita se presenta como cristales prismáticos que rellenan grietas y filoncillos tardíos. Sin embargo, en la mina La Española se observan pequeñas venas con cristales prismáticos de calcita (Fig 4 c).

El grafito que presenta forma de escamas, aparece asociado a biotita primaria o con los filosilicatos secundarios (moscovita, clorita y caolinita) en texturas de forma fibrosa y en el campo se observa que se concentra en bandas formando franjas ricas en grafito (Figs. 2 y 3) (Martín-Méndez, 2015).

Al microscopio se observa que el tamaño varía, en las zonas granulíticas hasta 450 micras y en las escombreras de las minas, entre 150 y 250 micras.

Los estudios de micro-Raman muestran que el grafito está altamente ordenado con espectros bastante parecidos en todas las muestras y donde no parece observarse pérdida de cristalinidad en las muestras más afectadas por los fluidos hidrotermales (Martín-Méndez et al., 2015).

La cantidad modal de grafito es similar o algo mayor en las rocas metasedimentarias de alto grado del CAT, tanto en las migmatitas como en las granulitas residuales alcanzando hasta el 24%. En las dos zonas mineras estudiadas alcanza valores de hasta el 14% en algunas de las muestras recogidas en Guadamur, y localmente el 25% (Martín-Méndez. 2015).

Además de estos minerales, se han encontrado otros de aún más baja temperatura como son la jarosita, goethita y la chamosita. Estos forman bandas de oxidación en algunas de las muestras observadas debido a la alteración por medio de fluidos hidrotermales.

Es importante remarcar la existencia de

un pseudorutilo que se ha originado por la alteración de las ilmenitas presentes en el CAT (Fig. 4d).

Este pseudorutilo está hidroxidado (10-12 wt% H₂O, llegando hasta el 25 wt%), además de tener contenidos bajos en FeO, y contenidos elevados en SiO₂ (23 wt%) and Al₂O₃ (23 wt%) (Martín-Mendez et al, 2015)

CONCLUSIONES

El grafito se encuentra como mineral accesorio en las facies granulíticas del CAT, sin embargo está concentrado en bandas de reparto muy heterogéneo y en algunas cizallas tardías dúctilfrágiles, dónde se han desarrollado los trabajos mineros de Guadamur y La Puebla de Montalbán.

En las zonas de cizalla, el grafito aparece asociado a moscovita retrogradada, caolinita y clorita, y otros minerales de alteración como jarosita, goethita, chamosita y ocasionalmente pseudorutilo.

El grafito presenta en todos los casos forma laminar, con un tamaño de grano que varía en las zonas granulíticas (450 micras), al observado en las escombreras de las minas (150-250 micras).

REFERENCIAS

- Barbero L (1992): Plutonismo sin-orogénico en un área granulítica Hercínica: El Complejo Anatéctico de Toledo. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Barbero, L., Villaseca, C., Rogers, G., Brown, P. (1995): Geochemical and isotopic disequilibrium in crustal melting: An inight from the anatectic granitoids from Toledo, Spain. Journal of Geophysical Research, 100: 15745-15765.
- Barbero L., Villaseca C. (2004): El macizo de Toledo. En Geología de Geología de España, (Vera J.A. editor), SGE-IGME, Madrid: 110-115.
- Luque, F.J., Rodas, M. (1992): Características geológicas de los yacimientos de grafito. (1992). En recursos minerales de España (García Guinea, J., Martínez Frías J., coord.) CSIC, Madrid: 501-513.
- Castiñeiras P, Villaseca C, Barbero L, Martín Romera C (2008): SHRIMP U-Pb zircon dating of anatexis in high-grade migmatite complexes of Central Spain: implications in the Hercynian evolution of Central Iberia. Int J Earth Sci **98**: 1609-1624.
- Martin-Méndez, I. (2015): Caracterización del Grafito en el Complejo Anatéctico de Toledo. Trabajo de Fin de Máster. Universidad Complutense de Madrid.
- Martín-Méndez, I., Boixereu, E., Villaseca, C. (2015): Mineralogical and isotopic characterization of graphite deposits from the Anatectic Complex of Toledo, central Spain. Miner Deposits.
Estudio de los Diques del Basamento de la Hoja Geológica 483 de la Serie MAGNA, Segovia

/ MANUEL MAZUELAS DE FRANCISCO (1*),

(1) Facultad de Ciencias Geológicas. Campus Moncloa. c/José Antonio Nováis, 12, 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

Los diques del Sistema Central han sido objeto de numerosos análisis en las últimas décadas. La mayoría de estos estudios han estado enfocados desde un punto de vista petrológico, pero no estructural/tectónico. Por lo tanto, se tratará de relacionar los diferentes episodios de fracturación tardivarisca con los numerosos diques del Sistema Central.

ANTECEDENTES

Geológicamente la zona de estudio se encuentra en el complejo Guadarrama dentro del Sistema Central. Este complejo se originó como consecuencia del levantamiento del basamento varisco a favor de las fallas inversas durante la compresión alpina.

Se han descrito varios modelos para la explicación de los diferentes diques. El modelo que actualmente se considera más realista es el modelo propuesto por Doblas (1987) (Fig. 1), denominado tectonomagmático y el cual explica las diferentes estructuras extensionales del Sistema Central.

ANÁLISIS DE LAS FAMILIAS DE DIQUES

Para este estudio de direcciones de los diques se ha realizado un mapa de diques (Fig. 2) de la hoja 483 de la serie MAGNA.

Se han diferenciado 4 tipos de diques. Los diques diferenciados son de leucogranito, microdiorita, pórfido y cuarzo. A continuación, y después de un análisis estadístico, se realizará una conclusión sobre las diferentes etapas de fracturación tardivarisca y la presencia de estos diques.

El primer tipo de dique a tratar son los diques de composición leucogranito. La dirección predominante de estos diques es E-W como se puede observar en el diagrama de rosas de la figura 3.

El segundo tipo de diques son aquellos denominaod como microdioríticos de composición diorítica-cuarzodiorítica. Estos diques son los que menor presencia tienen en la hoja del MAGNA, con una dirección predominante N-S (Fig. 4)



flg 3. Diagrama de rosas para los diques de leucogranito.



fig 4. Diagrama de rosas de los diques de microdiorita.



fig 1. Modelo tectonomagmático (Doblas, 1987).



fig 2. Mapa de diques de la Hoja 483 de la serie Magna.

palabras	clave:	Diques,	Basamento,	Sistema	Central,	key	words:	Dykes,	Basement,	Central	System,	Fracture,	Post-
Fracturación, Tardivarisca.				variscan.									

El tercer tipo de diques son los de pórfido. En el diagrama de rosas de la Figura 5 se observa que las direcciones predominantes son N-S, pero también tenemos algunas familias próximas a E-W.



flg 5. Diagrama de rosas de los diques de pórfido.

Por último, los diques de cuarzo presentan una dirección predominante NE-SW, muy próxima al N (Fig. 6).



fig 6. Diagrama de rosas para la familia de diques de cuarzo.

CONCLUSIÓN Y DISCUSIÓN

Las conclusiones de este trabajo se han podido realizar contrastando los datos bibliográficos con un tratamiento estadístico de los diques. En la bibliografía se han descrito dos etapas de deformación tardivarisca (Capote et al. 1987). Estas dos etapas se denominan "Etapa Malagón" y "Etapa Hiendelaencina". La etapa Malagón se caracteriza por el emplazamiento de diques con direcciones predominantes E-W, mientras que la etapa Hiendelaencina es la etapa fundamental de la fracturación tardivarisca en el Sistema Central. Las direcciones predominantes de los diques de esta etapa son N-W y SE-SW.

Por lo tanto, con los datos obtenidos, se pueden relacionar los diferentes tipos de diques con las diferentes etapas de fracturación. Los diques de leucogranito al tener direcciones predominantes E-W pertenecerían a la etapa Malagón. Mientras que los 3 tipos de diques resultantes pertenecerían a la etapa Hiendelaencina al tener diques con direcciones próximas a N-W.

REFERENCIAS

- Doblas, M. (1987): Tardi-hercynian extensional and Transcurrent tectonics in Central Iberia. En resúmenes "Conference on Deformation and plate tectonics", Gijón, España: Universidad de Oviedo, 29 p.
- Capote, R., González Casado, J.M., De Vicente, G. (1987). Análisis poblacional de la fracturación tardihercínica en el sector central, del Sistema Central Ibérico. Cuaderno Lab. Xeol. Laxe., 11, 305-314.

Estudio Mineralógico y Termodinámico de las Meta-Hialoclastitas de Espasante (Complejo de Cabo Ortegal)

/ IRENE NOVO-FERNÁNDEZ (1), RICARDO ARENAS (1), ANTONIO GARCÍA-CASCO (2), RUBÉN DÍEZ FERNÁNDEZ (3)

(1) Departamento de Petrología y Geoquímica e Instituto de Geociencias (UCM, CSIC). Universidad Complutense. 28040, Madrid (España)
 (2) Departamento de Mineralogía y Petrología e Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (UGR, CSIC). Universidad de Granada. 18071, Granada (España)

(3) Departamento de Geodinámica e Instituto de Geociencias (UCM, CSIC). Universidad Complutense. 28040 Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

En el NO de la Península Ibérica, en Galicia, aflora la zona más interna del Orógeno Varisco, que se caracteriza por la presencia de tres complejos alóctonos, los Complejos de Cabo Ortegal, Órdenes y Malpica-Tui. Estos complejos están constituidos a su vez por tres terrenos diferentes: las unidades superiores, las unidades ofiolíticas y las unidades basales. Además, en la base del Complejo de Cabo Ortegal, aparece una mélange serpentínitica conocida como Mélange de Somozas (Arenas et al., 1986; Arenas et al., 2016). Esta mélange representa el frente de avance de los complejos alóctonos de Galicia y aflora en los núcleos de antiformas verticales tardías. La matriz serpentínitica está fuertemente cizallada y envuelve bloques de diferente tamaño. En este trabajo se realiza el estudio de un bloque tectónico de la mélange, que se encuentra próximo a la localidad de Espasante, y está constituido por rocas volcánicas submarinas, brechas de pillow lavas fragmentadas, pillow lavas empaquetadas y hialoclastitas, todo ello intruido por una red de diques diabásicos (Arenas y Peinado, 1981; Arenas et al., 2009). El objetivo es determinar las condiciones P-T del bloque a partir de un análisis petrográfico, mineralógico ٧ termodinámico de las hialoclastitas.

METODOLOGÍA

Para la determinación de las condiciones P-T de las hialoclastitas se ha realizado un estudio petrográfico sobre 15 láminas delgadas, de las que se han escogido las 2 muestras más representativas. Estos ejemplares han sido analizados de forma preliminar en la Microsonda Jeol JXA-8900 M del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (Universidad Complutense, Madrid). Posteriormente se han realizado mapas de Rayos-X en la Microsonda Cameca SX100 del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada. Las condiciones de operación de la microsonda fueron 300nÅ y 20kV, realizando análisis cada 8 µm, con un tiempo de contaje de 20ms. Las imágenes obtenidas fueron tratadas con el software Imager (Torres-Roldán y García Casco, 2003). A continuación, se han realizado nuevos análisis de microsonda de mayor calidad sobre puntos seleccionados en los mapas de Rayos-X. Por último, se han calculado pseudosecciones de las muestras elegidas en el sistema químico KNCFMnMASHTO, considerando el agua en exceso. Estos cálculos se han realizado con el software de modelización termodinámica Theriak-Domino (de Capitani y Brown, 1987; de Capitani y Petrakakis, 2010), utilizando la base de datos internamente consistente 5.5 de Holland y Powell (1998).

PETROGRAFÍA Y MINERALOGÍA

Petrográficamente, las hialoclastitas tienen un tamaño de grano muy fino y presentan una textura pórfidogranolepidoblástica. La asociación mineral del pico metamórfico está constituida por cuarzo-opacos-mica blanca-distena-clorita-granate-epidota, con turmalina, apatito y rutilo como minerales accesorios. Mientras que la distena, el granate y la clorita aparecen como porfidoblastos, la mica blanca, los opacos y el cuarzo se encuentran en la matriz marcando la foliación principal.

La mica blanca se distribuye en la matriz y se distinguen dos términos, moscovita y paragonita, aue se caracterizan por SU variabilidad composicional. Se diferencian dos tipos de moscovita, una más fengítica formada durante el pico metamórfico que constituye los núcleos con mayor contenido en Mg, y otra menos fengítica, originada durante la retrogradación, que se dispone rodeando a estos núcleos. La paragonita aparece en dos dominios claramente diferenciables entre sí. Por un lado se encuentra en la matriz en menor proporción que la moscovita. Por otro lado aparece rodeando a los granos de distena, formando finas coronas donde el contenido en Na disminuve hasta alcanzar su mínimo en el contacto con la distena (Fig. 1). Los mapas de Rayos-X han permitido identificar la presencia de una tercera mica rica en Ca, la margarita. Ésta aparece exclusivamente asociada a los granos de distena, y los reemplaza desde sus bordes hacia el interior (Fig. 2).

La distena muestra texturas complejas, formando agregados circulares donde la distena crece de forma radial, o agregados tabulares. Este mineral alcanza aproximadamente el 30% del total de la muestra.

El granate se presenta como pequeños cristales idiomorfos a subidiomorfos, donde no es posible diferenciar núcleo y borde, bien por su pequeño tamaño, bien porque no se han desarrollado bordes de distinta composición.

La clorita forma porfidoblastos con fuertes zonados, donde los bordes son ricos en Fe mientras que los núcleos están enriquecidos en Mg.

La epidota aparece generalmente como

palabras	clave:	Mélange	serpentinítica,	Metavulcanitas,	Alta	key	words:	Serpentinitic	mélange,	Metavolcanic	rocks,	High-		
presión, Pseudosecciones							pressure, Pseudosections							
Jornada SEN	1								* correspon	ding author: in	ovo@uc	m.es		



Fig. 1. Mapa de Rayos-X que muestra la distribución del Na en la mica blanca. Nótese la distribución en forma de coronas de la paragonita alrededor de la distena, y su presencia de forma dispersa en la matriz.



Fig. 2. Mapa de Rayos-X que muestra la distribución del Ca en el interior de la distena, indicando la presencia de margarita reemplazándola desde los bordes hacia el interior.

cristales idiomorfos, donde se observan núcleos empobrecidos en Al (tienden al término epidota) y bordes enriquecidos en este elemento (tienden al término clinozoisita).

Los opacos aparecen en la matriz y son muy abundantes. Se trata de hematites y hematites titanadas, tanto con hábito tabular como alotriomorfas, que marcan la foliación. El rutilo se presenta como cristales de tamaño muy pequeño, que se diferencian en los mapas de Rayos-X al generar picos de Ti muy altos que no llevan aparejados picos de otros elementos.

El apatito forma cristales subidiomorfos a alotriomorfos y no muestra variación composicional.

CONDICIONES P-T

Para determinar la trayectoria P-T seguida por las hialoclastitas se calculan diagramas de fases para la composición determinada de las mismas (o pseudosecciones). La Fig. 3 muestra la pseudosección calculada para una de las muestras, en un rango de presión de 5 a 20 kbar y un rango de temperatura entre 400 y 700°C. Los campos de estabilidad aparecen coloreados en función del grado de libertad, siendo los colores más claros los que indican menor grado de libertad.

La paragénesis mineral del pico metamórfico aparece acotada en el campo de estabilidad donde la presión se encuentra entre los 16.5 y 18.5 kbar, mientras que la temperatura está en un rango entre los 525 y 575°C. Las isopletas de Si en fengita permiten determinar con mayor exactitud la presión a la que estuvieron las rocas durante el pico metamórfico. Las moscovitas formadas en este estadio son ricas en fengita, con valores de Si de 3.15 apfu (normalizado a 11 oxígenos). De acuerdo con estos datos, la presión del pico metamórfico se encuentra entre los 17.5 y 18 kbar, lo que corresponde a aproximadamente 66 km de profundidad. La margarita, mineral retrógrado asociado a las distenas, aparece por debajo de los 11 kbar. Todo esto permite deducir una trayectoria P-T (Fig. 3) que se caracteriza por ser muy vertical, casi isotérmica hasta los 10 kbar de presión, donde comienza un enfriamiento moderado. Esto indica una drástica descompresión de unas rocas comenzaron a exhumarse aue inmediatamente después de alcanzar su



Bulk = SI(48.16)AL(40.07)FE(16.04)MN(0.68)MG(3.59)CA(3.85)NA(3.69)K(6.80)TI(2.40)O(198.10) H₂O en exceso

Fig. 3. Pseudosección calculada para una de las muestras. Las líneas discontinuas muestran las isopletas de Si en fengita.

pico bárico. Teniendo en cuenta las características del metamorfismo de alta presión y la trayectoria, se puede afirmar que las hialoclastitas fueron subducidas y posteriormente exhumadas mediante el canal de baja viscosidad que se desarrolla en la interfase de la placa que subduce y la cuña de manto suprayacente.

CONCLUSIONES

Las hialoclastitas manifiestan un evento de metamorfismo de alta presión. Muestran una petrografía compleja, caracterizada la presencia de minerales estables a una presión significativa (distena, granate, rutilo).

La alta presión calculada para este bloque, así como la drástica y rápida exhumación deducida, pone de manifiesto que la Mélange de Somozas representa una zona de subducción. El metamorfismo de alta presión registrado por las metahialoclastitas ocurrió durante la subducción. El bloque metavulcanitas tectónico de fue subducido hasta 66 km de profundidad exhumación experimentó una

consistente con la existencia de un flujo de retorno en el canal de subducción.

REFERENCIAS

- Arenas, R. & Peinado, M. (1981): Presencia de pillow-lavas en las metavulcanitas submarinas de las proximidades de Espasante, Cabo Ortegal, NW de España. Cuadernos Geología Ibérica, 7, 105-119.
- Arenas, R., Gil Ibarguchi, J.I., González Lodeiro, F., Klein, E., Martínez Catalán, J.R., Ortega Gironés, E., Pablo Maciá, J.G., Peinado, M. (1986): Tectonostratigraphic units in the complexes with mafic and related rocks of the NW of the Iberian Massif. Hercynica, 2, 87-110.
- Arenas, R., Sánchez Martínez, S., Castiñeiras, P., Jeffries, T.E., Díez Fernández, R., Andonaegui, P. (2009): The basal tectonic mélange of the Cabo Ortegal Complex (NW Iberian Massif): a key unit in the suture of Pangea. Journal of Iberian Geology, 35, 85-125.
- Arenas, R., Sánchez Martínez, S., Díez Fernández, R., Gerdes, A., Abati, J., Fernández-Suárez, J., Andonaegui, P.,

González Cuadra, P., López Carmona, A., Albert, R., Fuenlabrada, J.M., Rubio Pascual, F.J. (2016): Allochthonous terranes involved in the Variscan suture of NW Iberia: A review of their origin and tectonothermal evolution. Earth-sciencies reviews, **161**, 140-178.

- De Capitani, C. & Brown, T.H. (1987): The computation of chemical equilibrium in complex systems containing non-ideal solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, **51**, 2639-2652.
- De Capitani, C. & Petrakakis, K. (2010): The computation of equilibrium assemblage diagrams with Theriak/Domino software. American Mineralogist, **95**, 1006-1016.
- Holland, T.J.B. & Powell, R. (1998): An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. Journal of Metamorphic Geology, **16**, 309-343.
- Torres-Roldan, R. & Garcia-Casco, A. (2003): DWImager: Una Implementación para el Procesamiento Matrices de de Intensidades de Rayos X. Artículo no publicado. Departamento de Mineralogía y Petrología, Universidad de Granada. Disponible en:
- http://www.ugr.es/~agcasco/personal/> Imágenes de RX>DWImager

Relaciones porosidad-permeabilidad en carbonatos de la Fm Reocín (Cantabria).

/ RAÚL PRADANA (1*), CARLOS ROSSI (1)

(1) Facultad de Ciencias Geológicas. C/ José Antonio Novais, 12. Universidad Complutense de Madrid. 28040, Madrid (España)

INTRODUCCIÓN

Porosidad permeabilidad son v probablemente las propiedades petrofísicas más importantes, ya que condicionan la capacidad de las rocas para almacenar y transmitir fluidos. Dado que la permeabilidad es más difícil de estimar de forma indirecta que la porosidad, comprender y cuantificar las relaciones porosidad-permeabilidad para un determinado tipo de roca es relevante en la práctica. Junto con las areniscas, las dolomías forman la mayor parte de los acuíferos y rocas almacén de hidrocarburos. Comparadas con las areniscas, las dolomías presentan sistemas porosos relaciones porosidad-permeabilidad más complejos. Las dolomías aptienses de la Fm Reocín aflorantes en la Sierra de (Cantabria) ofrecen Arnero una excelente oportunidad para estudiar estas relaciones, ya que son accesibles en una extensa red de galerías mineras abandonadas (minas de la Florida) que cubren un amplio rango de profundidades posiciones V estratigráficas. El estudio petrofísico de estas dolomías puede aplicarse además a un mejor entendimiento de sus procesos de mineralización por sulfuros (Tornos v Velasco, 2011) v de su karstificación cuaternaria (Rossi et al. 2016).

CONTEXTO GEOLÓGICO

En la sierra de Arnero, la formación Reocín está constituida esencialmente por dolomías masivas (López-Cilla *et al.* 2009), pasando a calizas marinas tanto hacia la base como hacia techo. Con un buzamiento de ~45° hacia el Norte, la Fm Reocín yace discordante sobre el Buntsandstein de la sierra del Escudo de Cabuérniga (Fig. 1B). Las dolomías albergan un yacimiento de sulfuros de Pb-Zn de tipo Mississippi Valley (MVT), con su correspondiente zona de



fig. 1. A: Proyección en planta de las galerías mineras y kársticas con la situación de las zonas de muestreo. B: Mapa geológico de la zona. Modificado de Rossi et al (2016).

alteración formada esencialmente por silicatos y carbonatos de Pb-Zn (Tornos y Velasco, 2011). Este yacimiento fue objeto de una intensa explotación minera desde el siglo XIX hasta 1978 (García et al., 2007).

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras estudiadas (12 en total) son esencialmente dolomías obtenidas en la galería minera Maestra (MAE) y en una galería kárstica que corta la parte superior de las dolomías (CAR) (Fig. 1). Además, se han analizado dos muestras de las calizas superiores, procedentes de afloramientos en superficie (CLZ) (Fig. 1). Con el fin de evitar fracturas artificiales que podrían afectar a la permeabilidad, las muestras se obtuvieron in situ con una cortadora portátil de disco de diamante. En el laboratorio, las muestras se cortaron en forma de paralelepípedos, cuyas caras se desbastaron y pulieron con abrasivos. Los bloques se secaron en estufa a 50°C

palabras clave: Porosidad, Permeabilidad, Minas de la Florida,	key words: Porosity, Permeability, La Florida mines, Dolostones
Dolomías	
Jornada SEM	* corresponding author: rpradana@ucm.es

durante varios días. El volumen de cada bloque se determinó usando un calibre con una precisión de 0.01 mm, tomando cuatro medidas por cada eje. La masa seca de cada bloque se midió con una precisión de 0.01 g. A partir de medidas repetidas del mismo bloque, el error en la estimación de la densidad global (p global) es mejor que 0.01 g/cm³.

La densidad de sólidos (p sólidos) se midió a partir de una rodaja de muestra representativa del bloque usando un picnómetro de líquidos, calibrado para tener en cuenta las diferencias de temperatura. La rodaja se disgregó empleando un mortero manual de porcelana y un tamiz de 1.6 mm (2 mm para las calizas) y se separaron 30-35 g de cada muestra usando un cuarteador. Se realizaron dos medidas por cada muestra, siendo las diferencias entre ambas inferiores a 0.002 g/cm3 en prácticamente todos los casos. A partir de tres medidas de un patrón de densidad conocida (cuarzo puro sin inclusiones: 2.648 g/cm3), el error estimado en la medida de la densidad de sólidos es 0.013 g/cm³.

La porosidad (ϕ) se obtuvo a partir de la densidad global de sólidos mediante la ecuación (1), despreciando la densidad de los fluidos por tratarse de aire.

$$\Phi = \frac{\rho(\text{solidos}) - \rho(\text{global})}{\rho(\text{solidos}) - \rho(\text{fluidos})} (1)$$

La permeabilidad (k) se midió en los mismos bloques usados para la densidad global, usando un permeámetro TinyPerm 3 (New England Research), obteniéndose entre una y tres medidas por cada cara (según su heterogeneidad), totalizando entre cinco y siete medidas por muestra. Dada la alta resolución espacial del permeámetro, se procuró obtener el número de medidas adecuado para posible lo refleiar meior la heterogeneidad textural de cada muestra.

RESULTADOS

Las muestras representan en su dolomías mesocristalinas mayoría compactas, beiges-grises, con presencia local de fantasmas de rudistas (MAE-9), estilolitos (MAE-3), vacuolas y venas de dolomita. Normalmente, las dolomías preservan relictos de texturas clásticas previas а la dolomitización. probablemente heredadas de protolitos

	ρ global (g/cm³)	ρ sólidos (g/cm³)	Ф (%)	K (mD)	N	sigma
CLZ-1	2.693 ± 0.001	2.709 ± 0.004	0.6	0.39	5	0.01
CLZ-2	2.650 ± 0.001	2.699 ± 0.004	1.8	0.57	5	0.11
MAE-3	2.773 ± 0.001	2.855 ± 0.004	2.9	0.46	5	0.05
MAE-4	2.814 ± 0.001	2.892 ± 0.004	2.7	0.50	5	0.13
SRA-6	2.817 ± 0.001	2.864 ± 0.004	1.6	0.65	6	0.43
MAE-7	2.768 ± 0.001	2.857 ± 0.004	3.1	0.38	5	2.46
MAE-9	2.670 ± 0.001	2.843 ± 0.004	6.1	0.36	5	3.24
MAE-10	2.811 ± 0.001	2.875 ± 0.004	2.2	0.6	6	0.1
MAE-11	2.622 ± 0.001	2.837 ± 0.004	7.6	127	6	167
MAE-12	2.753 ± 0.001	2.880 ± 0.004	4.4	0.40	7	0.05
CAR-1X	2.516 ± 0.001	2.828 ± 0.004	10.7	177	6	215
CAR-1Y	2.440 ± 0.001	2.817 ± 0.004	13.7	198	7	371

ides petrofísicas en la Fm Reocín.

calcareníticos. Tres de las muestras son relativamente friables y pueden describirse como dolomías sacaroideas (MAE-11, CAR-1X, CAR-1Y), dos de las cuales contienen abundantes fragmentos carbonosos (CAR). Varias muestras contienen fracturas abiertas y vacuolas de origen incierto, en ambos casos normalmente tapizadas por cementos de dolomita y muy localmente de calcita. La muestra MAE-10 es singular, ya que contiene abundantes cementos de dolomita barroca rellenando fracturas irregulares y vacuolas. Las muestras CLZ representan calizas bioclásticas (calcarenitas) muy compactas con escasa porosidad visible. Los datos petrofísicos obtenidos están detallados en la tabla 1.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Las densidades de sólidos medidas (Tabla 1) indican que, en la mayor parte de los casos, las muestras representan litologías puras, próximas a los valores teóricos de dolomías y calizas puras g/cm³ g/cm³. (2.84)2.71 v respectivamente). Sin embargo, en la mayor parte de las dolomías, las densidades de sólidos son ligeramente superiores al valor teórico de la dolomita. Aunque la presencia de otros minerales más densos que la dolomita (sulfuros, barita...) es posible dado el contexto geológico (MVT), la inspección de superficies pulidas con lupa no revela su presencia, al menos aparentemente. Por tanto, es probable que las relativamente altas densidades de sólidos medidas en las dolomías se

deban a la naturaleza ferrosa de parte de la dolomita (Bustillo et al., 1992; Rossi et al., 2010), lo que deberá confirmarse mediante estudios mineralógicos petrográficos y adicionales (actualmente en curso).

En general, los rangos de valores y la relación porosidad-permeabilidad de las muestras estudiadas son comparables a los de los carbonatos arrecifales (Tiab y Donaldson, 2003). En las muestras de la Fm Reocín, porosidad y permeabilidad presentan un alto grado de correlación, tanto a escala de todas las muestras (R²=0.8231) como sólo para las dolomías (R2=0.8026) (Fig. 2). Fn ambos casos, los coeficientes de determinación son significativos con una confianza mayor del 99%. En el caso de las dolomías, el alto grado de porosidad-permeabilidad correlación sugiere aue la variación de permeabilidad está controlada esencialmente por variaciones en la abundancia, tamaño y distribución de la porosidad intercristalina. Aparentemente, las fracturas y vacuolas no contribuyen de forma decisiva a explicar la variación de permeabilidad, como sugiere que, en general, las medidas realizadas en vacuolas y fracturas no difieren significativamente de las realizadas en otras zonas de la misma cara dentro de un mismo blogue (MAE-3, MAE-4, MAE-9), mientras que ciertas zonas de distinta coloración sí presentar ligeras variaciones (SRA-6, MAE-11). MAE-7. No obstante. comprender la heterogeneidad de la permeabilidad en las muestras



flg. 2. Relación Porosidad-Permeabilidad en la Fm Reocín para todas las muestras (A) y sólo para las dolomías (B).

estudiadas requiere probablemente un análisis más profundo del que se muestra aquí.

Los valores máximos tanto de porosidad como de permeabilidad corresponden a las dolomías sacaroideas con carbón de la parte superior de la Fm Reocín (muestras CAR-1X y CAR-1Y). Estas muestras presentan características comparables a las de una roca granular, representando probablemente un acuífero de flujo difuso cuya extensión está por determinar y evaluar.

REFERENCIAS

- Bustillo, M., Fort, R., and Ordónez, S., (1992): Genetic implications of trace-element distributions in carbonate and non-carbonate phases of limestones and dolostones from western Cantabria, Spain: Chemical Geology, 97, 273–283, doi:10.1016/0009-2541(92)90081-F.
- García, G., Palero, F.J., Rabadán, J., Medrosa, M., (2007) :La Florida. Bocamina, **20**, 14–79.
- López Cilla, I., Rosales, I., Najarro, M., Martín Chivelet, J., Velasco, F., & Tornos, F. (2009): Etapas de formación de dolomías masivas del entorno de La Florida-El Soplao, Cantabria. Geogaceta, **49:** 65-68.
- Tiab, D., & Donaldson, E. C. (2003): Petrophysics: theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties. Gulf professional publishing.
- Tornos F, Velasco F. (2011): Un yacimiento mineral muy especial. En: El Soplao: una ventana a la

ciencia subterránea. Gobierno de Cantabria, 54–68.

Rossi, C., Lozano, R.P. Isanta, N. and Hellstrom J. (2010): Manganese stromatolites in caves: El Soplao (Cantabria, Spain). Geology **38**, 1119-1122.

Rossi, C., Villalaín, J.J., Lozano, R.P. and Hellstrom, J. (2016): Paleo-watertable definition using cave ferromanganese stromatolites and associated cave-wall notches (Sierra de Arnero, Spain). Geomorphology, **261**, 57–75.

Vesuvianite from the metamorphic aureole of the Panticosa Pluton (Huesca, Spain)

ELISENDA RODRÍGUEZ PÉREZ (1*), JOSÉ F. BARRENECHEA (2)(4), CÉSAR CASQUET (3)(4), ELENA CRESPO(2)

(1) Clariant Ibérica Producción, S.A. Camino de la Magdalena s/n, 45210, Yuncos, Toledo (Spain)

(2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. José Antonio Novais, 12. Universidad Complutense de Madrid. 28040, Madrid (Spain)

(3) Departamento de Petrología y Geoquímica. Facultad de Ciencias Geológicas. José Antonio Novais, 12. Universidad Complutense de Madrid. 28040. Madrid (Spain)

(4) Instituto de Geociencias IGEO (CSIC-UCM).

INTRODUCTION

Devonian marbles within the internal aureole of the Panticosa Pluton contain good examples of vesuvianite that were overlooked. The pluton emplacement provoked recrystallization of the regional low-grade organic matter-bearing limestones and the formation of skarnoids at the expenses of interbedded siliclastic layers. The latter contain large crystal of vesuvianite. Other minerals in addition to vesuvianite are clinopyroxene, wollastonite, and graphite, among others. Graphite is abundant in both marbles and skarnoids.

The subject of this work is the mineralogical and chemical description of vesuvianite, i.e., the more significant mineral of the skarnoid layers. Relevant variations in color, optical and textural features and mineral assemblages are confronted with EPMA compositional data.

GEOLOGICAL SETTING

The marble spot referred to here is located within the metamorphic aureole at the southern contact of the Panticosa Pluton on the road from the Panticosa Spa to the homonymous town (Fig. 1). The latter pluton is part of a complex formed by several granitic plutons between Cauterets (France) and Panticosa (Spain) in the Variscan basement of the Pyrenees in the Axial Zone (Santana, 2002). The more recent radiometric age of the complex (using the U-Pb method), yielded ca. 301 My (Ternet et al., 2004). Host rocks to the pluton belong to the regional low-grade Larrue Black Limestones and to the detrital series Facies Sia. Both series are middle Devonian (Bresson, 1903).



fig 1.Panticosa pluton geologic map, where the red square indicates the study area. Modified from Santana (2002).

VESUVIANITE

Vesuvianite or idocrase is a rare rockforming or accessory silicate mineral mainly found in skarns, rodingites and altered alkali syenites. The vesuvianite crystalline structure was determined by Warren and Modell (1931), who found an arrangement similar to the structure of grossular structure, but including additional atoms on the fourfold axes. This resulted in a lower symmetry, which corresponds to space group P4/nnc. However, there still are some uncertainties related to the actual symmetry and complexity of the crystalline structure. Several crystalchemical formulae have been proposed. The huge range of possible cationic substitutions generated the major difficulty to adequate a general formula for this mineral.

In order to generate a structural formula, the cations are assigned to three different coordination groups according to their charge and atomic ratio, following the schematic formula (1):

$$X_{19}Y_{13}Z_{18}O_{70}W_8$$
 (1)

The Z sites are in tetrahedral coordination and are occupied by Si^{4+,} with some minor substitutions by Al⁴⁺. The X locations show [8]- or [9]- fold

coordination and are mainly occupied by Ca^{2+} , although possible substitutions by Na^+ , La^{3+} (REE), Pb²⁺, Bi³⁺ y Th⁴⁺ have been described (Groat et al., 1992). For the Y positions, the most relevant cation is Al³⁺, with some important amounts of others elements as Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, sometimes Ti⁴⁺, and less frequently other metallic elements as Cr²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ or Zn²⁺.

The refined structure of the vesuvianite without B⁻ shows the presence of 78 anions (a.p.f.u), where 68 are unmistakably 0^{2-} , based on the joins valences (Groat et al., 1992). The W corresponds to 0^{2-} , (OH)⁻ or F⁻. Accordingly, the ionic charge range from 146⁻ to 156⁻, depending on the number of OH⁻, from ten to cero, respectively.

It is relevant to point out that vesuvianite may contain a variable amount of B in the structure, thus producing a significant variation in the general formula (2):

$$X_{19}Y_{13}T_{(0-5)}Z_{18}O_{68}W_{10}$$
 (2)

Where the boron positions correspond to the T, from cero to five.

As mentioned above, vesuvianite is a mineral with a wide range of compositional variations, thus allowing the existence of crystals with differences in physical properties like color and optical behavior based on their chemistry, even if the mineral structure and symmetry are preserved.

Materials and Methods

X-ray diffraction (XRD) and optical microscopy was used to characterize the mineral assemblage in each sample. The textural relationships were established through а detailed petrographic study. The analytical methods used the chemical for

palabras clave: Vesubiana, Idocrasa, Panticosa, Química mineral.

characterization were scanning electron microscopy (SEM) and electron microprobe analyses (EMPA). Due to the limitations of these techniques, it was not possible to measure the amount of structural water and light ions like B. All the iron measured was assumed as Fe^{2+} , the sulfur as SO₃, and the H₂O content has been calculated according to the balanced charges for 78 a.p.f.u. anions.

The first proposed formula was calculated based on 78 oxygen atoms (Coda et al., 1970; Rucklidge et al., 1975). This is a preliminary useful method, but since the vesuvianite structural formula can contain F-, Cl-, and OH- as additional anions substituting for O²⁻, an alternative properly formulation is based on the reduction to 50 cations, excluding the B (Hoisch, 1985). In the case of Panticosa, both methods have been proved and the resulting formulae show an excess on the ionic charges valence and of Ca^{2+} in the X cation positions, which cannot be fit in another place due to its large size. For this reason, the used method has been a normalization to ΣX (Ca²⁺) = 19 cation p.f.u. (Groat et al., 1992).

MINERAL PARAGENESIS

Vesuvianite dealt with here is found in two mineral paragenesis into the restricted area occupied by the aureole of the Panticosa pluton. In both cases the crystals morphology, size and setting are similar, i.e., isolated idiomorphic prisms 1 to 4 cm long with a perceptible zoning.

The most common paragenesis (MP1) consists of brown vesuvianite, diopside,

prenhite, calcite, wollastonite, graphite and minor amounts of quartz and pyrite (Fig. 2).



fig 2. Skarnoid sample with paragenesis MP1, with graphite patches around brown idiomorphic vesuvianite crystals.

The second paragenesis (MP2) is formed mainly by yellow to green vesuvianite and calcite (Fig. 3), together with fragmented clinopiroxene and prenhite crystals cemented by recrystallized calcite. It is remarkable the absence of graphite and the presence of pyrite crystals in this assemblage.



fig 3. Sample with Paragenesis MP2. Blackish marble (without graphite) in the upper half, and calcite veins and yellow vesuvianite prismatic crystals in the lower part.

Vesuvianite skarnoids formed at the expense of strongly folded competent beds within the Devonian marbles. Folding was in part older than the pluton

Fe-Vesuvianite* (MP1) Mg-Vesuvianite** (MP2) SIO₂ 36.2 36.17 Al₂O₃ 16.59 18.33 FeO 0.58 2.44 MnO 0.11 0 2.57 MgO 2.78 CaO 36.78 36.83 Na₂0 0.04 0.02 K₂O 0.01 0.01 TIO₂ 1.72 1.07 NIO 0.02 0 Cr₂O₃ 0.01 0.03 S0₂ 0.08 0.6 F 1.62 1.56 CI 0.18 0.43 -0≈ F.Cl 0.72 0.76 Total 97.55 97.73

*Ca19.00(Al8.88Mg1.85Fe0.98Tl0.62)Al0.55Sl17.45O68(OH)7.39F2.47Cl0.14

**Ca19.00(Al9.92Mg2.00Fe0.23Tl0.39)Al0.58Sl17.42O68(OH)7.28F2.37Cl0.35

 Table 1. Representative analyses and mineral formulae calculated for the both types of vesuvianite, based on 19X cations (without S).

emplacement but flattening probably reactivated during intrusion provoking some deformation of the vesuvianite crystals. These competent beds can be further correlated with fine grained sandstones interbedded with marbles that outcrop on the same road outside the metamorphic aureole.

Mineral Chemistry

A comparison between the two different types of vesuvianite found inside the contact aureole has been performed. SEM and EPMA analyses have allowed determine the chemical differences in crystals with distinct colors.

The brown vesuvianite crystals show higher Fe contents (Fe-vesuvianite henceforth), however the green to yellow vesuvianite crystals contain lesser Fe and higher amounts of Mg (Mgvesuvianite) AI, F and CI. A relevant point is that the same chemical variation trend is shown by clinopyroxene from each paragenesis. Cpx from PM1 (Fevesuvianite) and PM2 (Mg-vesuvianite) show higher iron and magnesium contents, respectively.

Selected analyses from both types of vesuvianite are shown in Table 1. Briefly, the Fe-vesuvianite has a large variation range among the different measured crystals, being most remarkable in the following oxides: FeO (2.13-5.53 wt. %), MgO (1.15-2.57 wt. %), TiO2 (0.14-2.21 wt. %), SO3 (0.02-0.17 wt. %) y Cl (0.15-0.28 wt. %). In contrast, Mg-vesuvianite has a lower range of chemical variation with a lesser FeO content (0.41-0.67 wt. %) and higher MgO (2.59-2.89 wt. %), SO3 (0.37-0.67 wt. %) and CI (0.25-0.49 wt. %) values, variations in TiO₂ (0.07-2.12 wt. %) and F (1.31-1.89 wt. %) also remarkable.



populations, for the Fe-Mg-Ti elements (a.p.f.u).

Figure 4 shows a triangular plot of the Fe, Ti and Mg contents in both crystal populations, with distinguishable patterns lined up depending on their Ti values.

Crystal Zonation

Zoning of vesuvianite is recognized on the naked eye and under the microscope. EMPA analyses were performed from core to rim to search for relations between zoning and chemical composition. Core to rim chemical profiles are shown in Fig. 5. In both types of vesuvianite zoning resulted from changes in the cations which occupy the Y positions, mainly from substitutions of Ti4+ relative to Al3+, Fe2+, Mg²⁺. Ti decreases from core to rim, i.e., during crystal growth. It is interesting to notice that while Mg-vesuvianite shows rather regular Mg/Fe ratios, Fevesuvianite displays some significant variations, the more remarkable being the increase of the Mg/Fe ratio at the rim, and the decrease in S content from core to rim (Fig. 5).

FORMATION CONDITIONS

Mg-vesuvianite stability field is constrained by the reaction (Valley et al., 1985): vesuvianite (Mg) + CO₂ \leftrightarrow silicates + calcite + H₂O. The latter implies a water-rich fluid (XH₂O>0.8) and correspondingly low CO₂ content (XCO₂<0.2) at P=1-4 kbar and T=600°C, i.e., values close to those estimated for the metamorphic aureole formation (Debon, 1975). The different mineral assemblages and the variety of chemical composition of vesuvianites probably are a reflection of the sedimentary protolith. Moreover other causes such as local fO_2 differences constrained by the presence/absence of graphite probably also played a role.

CONCLUSIONS

The compositional differences in the host rock (detrital intercalations inside limestones) probably play an important role to explain the chemical variations in both mineral paragenesis. The mineralogical study has shown the main chemical differences of the vesuvianites found into the metamorphic aureole of the Panticosa Pluton. The color variations are associated to the Fe-Mg content, and the optical zonation might be related changes in the Ti content.

The precise role of sulfur within the vesuvianite structure remains uncertain, as well as the potential presence of Fe^{3+} and boron in the Panticosa vesuvianite.

REFERENCES

- Bresson, A. E. (1903): Études sur les formations anciennes des Hautes et Basses-Pyrénées (Haute-Chaîne). Librairie polytechnique. C. Béranger, 278 p.
- Coda, A., Della Giusta, A., Isetti, G., Mazzi, F. (1970): On the crystal structure of vesuvianite. Atti Accad Sci Torino, **105**, 63-

Fe-Vesuvianite



- Debon, F. (1975): Les massifs granitoïdes à structure concentrique de Cauterets-Panticosa (Pyrénées occidentales) et leurs enclaves: une étude pétrographique et géochimique. Thèse Sciences, Nacy. Sciences de la Terre, 33, 420p.
- Groat, L., Hawthorne, F. C., Ercit, T. S. (1992): The chemistry of vesuvianite. Canadian Mineralogist, **30**(1), 19-48.
- Hoisch, T. D. (1985): The solid solution chemistry of vesuvianite. Contributions to Mineralogy and Petrology, 89(2-3), 205-214.
- Rucklidge, J.C., Kocman, V., Whitlow, S.H., Gabe, E.J. (1975): The crystal structures of three Canadian vesuvianites. Canadian Mineralogist, **13**, 15-21.
- Santana, V. J. (2002): El plutón de Panticosa (Pirineos Occidentales, Huesca): Fábrica magnética y modelo de emplazamiento. Revista de la Sociedad Geológica de España, 15(3-4), 175-191.
- Ternet, Y., Majesté-Menjoulàs, C., Canérot., Baudin, T. Cocherie, A., Guerrot, C., Rossi, P. (2004): Carte géologique de la France à 1:50.000, hoja n° 1069 (Laruns-Somport). BRGM, Aquitaine.
- Valley, J. W., Peacor, D. R., Bowman, J. R., Essene, E. J.,Allard, M. J. (1985): Crystal chemistry of a Mg-vesuvianite and implications of phase equilibria in the system Ca0-Mg0-Al203-Si02-H20-C02. Journal of Metamorphic Geology, 3(2), 137-153.
- Warren, B. & Modell, D. (1931): The structure of vesuvianite Ca10Al4 (Mg, Fe) 2Si9034 (OH) 4. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, **78**(1-6): 422-432.

Mg-Vesuvianite



fig 5. BSI images of two vesuvianite crystals with spots selected for analysis. Chemical profiles are shown below in a.p.f.u. Fe–vesuvianite (left); Mg–vesuvianite right. Rim (R), core (C).

Los Anfíboles de los Roques Sálicos del Sur de la Isla de Tenerife.

/ DAVID SANZ-MANGAS (1*), EUMENIO ANCOCHEA (1), MARÍA JOSÉ HUERTAS (1)

(1) Departamento de Petrología y Geoquímica. Fac. Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais, nº12, Ciudad Universitaria, 28040, Madrid (España).

INTRODUCCIÓN

En el sur de la isla de Tenerife se encuentra el Edificio Antiguo Roque del Conde, uno de los tres grandes edificios volcánicos miocenos que constituyen la isla (Ancochea et al., 1990). Los materiales de este edificio han sido erosionados intensamente y aparecen en la actualidad como afloramientos aislados, cubiertos por los productos del Edificio pliocuaternario Cañadas. El Edificio Roque del Conde está formado por centenares de metros de coladas y piroclastos basálticos y traquibasálticos, atravesados ocasionalmente por rocas intrusivas sálicas. Éstas aparecen como domos y chimeneas que, al ser más resistentes a la erosión que las rocas que atraviesan, dan lugar a relieves pronunciados que reciben el nombre local de "roques". El objetivo de este trabajo consiste en el estudio de los anfíboles de los distintos roques, puesto que se trata de uno de los minerales más característicos de estas rocas, que además no son tan frecuentes en otras rocas sálicas de Tenerife y que proporcionan interesantes datos sobre las condiciones de formación de los magmas.

LOS ROQUES SÁLICOS

La mayoría de roques sálicos del Sur de Tenerife aparecen en seis afloramientos principales que se encuentran próximos a la localidad de Valle de San Lorenzo (Fig. 1). Están formados por rocas ácidas o intermedias con una gran variedad composicional; variedad que no sólo se da entre un roque y otro, también, en algunos casos, dentro del mismo roque. Se puede hablar de tres tipos composicionales: fonolitas, traquitas y traquiandesitas.

El Roque de Malpaso y el Domo de Adeje tienen composición traquítica, mientras que los de Higara y Jama son



fig 1. Situación de los Roques sálicos del Sur de Tenerife.

fonolíticos. El Roque es traquiandesítico y en el caso de Roque Vento, su facies central (porfídica) es fonolítica, mientras que la facies de borde (bandeada) es traquiandesítica.

Se trata esencialmente de rocas de textura holocristalina, inequigranular y porfídica, con fenocristales idiomorfos y subidiomorfos de feldespatos alcalinos de tipo sanidina y anortoclasa, clinopiroxeno y anfíboles, y, en las fonolitas, también nefelina. La matriz es microcristalina, fluidal y está formada en su mayoría por feldespatos alcalinos y plagioclasa, y en menor medida minerales máficos y óxidos de Fe y Ti. Las fases accesorias más significativas son además de los óxidos de hierro y titanio, el apatito y la esfena.

LOS ANFÍBOLES

El anfíbol es uno de los minerales ferromagnesianos más abundantes, especialmente en los roques fonolíticos de Jama, Higara y Vento, mientras que en los demás, o no aparece, o se encuentra transformado a minerales anhidros.

El tamaño del anfíbol varía desde fenocristal a microfenocristal de forma gradual. Pueden encontrarse dentro de

otros minerales y suelen presentar un zonado composicional de núcleo a borde (Fig. 2). Su composición varía de unos roques a otros y dentro del mismo roque.



flg 2. Roque de Higara: Muestra 58335: Imagen de BSE (Back-Scattered Electron) de un anfíbol donde se puede apreciar la diferencia composicional entre el borde y núcleo. La parte más oscura (1) del núcleo kaersutita y los bordes ferropargasita (2).

Todos los anfíboles de estas rocas son de aspecto muy similar. Son todos anfíboles cálcicos (Leake et al., 2004), Ca_B≥0,5 y la mayoría con con (Na+K)_A≥0,5. Su contenido en Ti varía entre 0,4 y 0,8, de forma continua. Sin embargo, el que al clasificarlos se utilice como criterio de separación que el Ti sea mayor o menor de 0,5, hace que mientras si su contenido es mayor de 0,5 se clasifiquen como kaersutitas, si son menores lo hacen bien como pargasitas (VIAI>Fe3+) o bien como hastingsitas (^{VI}AI<Fe³⁺). Algunos anfíboles (con (Na+K)_A<0,5) se clasifican como tschermakitas (Fig. 2 y 3).

El anfíbol en el Roque Vento, presenta un color pardo y maclas simples (Fig. 4). Son todos fenocristales idiomorfos de kaersutita con tamaños medios que oscilan entre 0,2 y 2 mm. En la facies fonolítica aparece normalmente transformado, sólo conservándose el

palabras	clave:	Tenerife,	Edificios	Antiguos,	Rocas	sálicas,	key words: Tenerife, Old Edifices, Salic Rocks, Mineralogy.
Anfíbol.							
Jornada SEN	Л						* corresponding author: ssanz1989@gmail.com





fig 4. Roque Vento: Muestra 78667: fenocristal de anfíbol en una matriz microcristalina de tamaño muy fino (nicoles X).

fig 3. Clasificación de los anfíboles según Leake et al (2004).

núcleo del anfíbol. La facies traquiandesítica presenta anfíboles frescos de tonalidad marrón.



flg 5. Roque de Vento, facies fonolítica: Muestra 58345: Imagen de BSE de un anfíbol completamente transformado.

En el Roque de Higara el anfíbol es el fenocristal máfico más abundante, es idiomorfo, con tamaños medios que oscilan entre 0,1 y 0,5 mm. Suele presentar maclas simples y tener incluidos óxidos de hierro y titanio. Es el roque con mayor variedad de anfíboles: pargasitas, hastingitas y kaersutitas. Ocasionalmente se puede observar diferencias composicionales entre borde y núcleo, siendo el núcleo kaersutita y el borde ferropargasita (Fig 2).

En el Roque de Jama los anfíboles aparecen transformados a minerales anhidros, conservándose sólo pequeños fragmentos dispersos del mismo, se trata de kaersutitas y tschermakitas.

Los anfíboles presentan varios grados de transformación en los distintos Roques: cristales con bordes parcialmente alterados de 10 µm de anchura aproximadamente, anfíboles en los que sólo se conserva el núcleo o fragmentos aislados (de aproximadamente 500 µm) y cristales en los que el anfíbol se encuentra transformado en su totalidad, dando como resultado un agregado policristalino con la forma del anfíbol (Fig. 5). Dentro de este agregado resultante se encuentran minerales como clinopiroxenos, óxidos de hierro y titanio y minerales accesorios como esfenas y apatitos (estos últimos probablemente incluidos en un principio en el interior del anfíbol y que han resistido la alteración manteniéndose intactos).

CONDICIONES DE FORMACIÓN

Son muchos los termobarómetros que han sido propuestos utilizando la composición de los anfíboles cálcicos (p.e. Hammarstrom & Zen 1986; Hollister et al. 1987; Johnson & Rutherford 1989; Schmidt 1992; Ridolfi & Renzulli 2012). Hammarstrom & Zen (1986) señalan que existe una relación presión empírica entre la de cristalización de rocas plutónicas

calcoalcalinas y el contenido de Al total de las hornblendas, Hollister et al. (1987) la precisan más. Por su parte, Johnson & Rutherford (1989) calibran experimentalmente el contenido en Al en la hornblenda a más temperaturas y Schmidt (1992) amplía el rango de presiones y temperaturas. Hammarstrom & Zen (1986) proponen también un geotermómetro, basado en el contenido en Ti de los anfíboles.

Más recientemente Ridolfi & Renzulli (2012) han propuesto un nuevo termobarómetro, más complejo, válido también para anfíboles ricos en Mg y Ca en magmas alcalinos, con bastantes restricciones de uso en cuanto a la composición de los mismos.

Con los termobarómetros de Hammarstrom & Zen (1986); Hollister et al. (1987); Johnson & Rutherford (1989) y Schmidt (1992) se han obtenido las temperaturas y presiones que se resumen en la tabla 1.

Se puede apreciar que las kaersutitas de Roque de Jama, Vento e Higara se habrían formado a temperaturas

	Hammarst Zen (1	rom and 986)	Hollister et al. (1987)	Johnson & Rutherford (1989)	Schmidt (1992)	Ridolfi & Renzulli (2012)	
	T°C	P kbar	P kbar	P kbar	P kbar	T℃	P kbar
Higara: kaersutitas	1047	7,3	7,8	6,0	7,6	1 025	4,7
Higara: pargasitas y hastingitas	997	6,5	6,9	5,3	6,9	980	3,8
Vento kaersutitas traquiandesita	1 045	5,5	5,8	4,5	5,9	1 027	2,9
Vento kaersutitas fonolita	1057	5,5	5,8	4,4	5,9	998	2,8
Jama: kaersutitas	1 048	7,4	7,9	6,1	7,7	1 020	4,9

Tabla 1. Valores medios de P y T calculados a partir de los anfíboles de Roque de Higara, Jama y Vento.

similares (1045-1057°C) Hammarstrom & Zen, 1986), aunque a mayor presión en los Roques de Higara y Jama que en Vento. Por otro lado, las kaersutitas de la facies traquiandesítica de Roque Vento se formarían a mayores temperaturas que las de la facies fonolítica del mismo.

Para el termobarómetro de Ridolfi & Renzulli (2012), el más adecuado para estas rocas, se obtienen temperaturas algo más bajas que con los otros geotermómetros para las kaersutitas (media entre 998° y 1027°C) y ferropargasitas y magnesio-hastingitas (media 980°C), aunque dentro del margen de error del método (22°C), pero sobre todo, lo más significativo es que se obtienen presiones mucho menores: 3,8 kbar con un error de 0,3 kbar.



fig 6. P y T de formación de los anfiboles según el termobarómetro de Ridolfi & Renzulli (2012). Las líneas unen los núcleos y los bordes de los mismos cristales.

kaersutitas de Higara, Las aue constituyen los núcleos de los cristales, se han formado a mayor P y T que las pargasitas y hastingsitas de los bordes (media 997°C) (Fig. 6). En el Roque Vento la facies fonolítica ٧ la traquiandesítica se han formado a similares presiones. aungue las fonolitas a menores temperaturas.

Ridolfi and Renzulli (2012) calculan también, a partir de la composición de los anfíboles, las condiciones de fugacidad de oxígeno durante su cristalización. En la figura 7 se observa que la mayor parte de ellos se formaron con fugacidades de oxígeno menos oxidantes que NNO (Ni-NiO), próximas a las de los buffer FMQ (Forsterita-Magnetita-Cuarzo), únicamente los anfíboles de las traquiandesitas de Roque Vento se han formado en condiciones por encima de NNO, en un ambiente mucho más oxidante que el

resto de los anfíboles, incluso de las fonolitas del mismo roque.



fig 7. Fugacidad de oxígeno de los anfíboles de los roques (Ridolfi & Renzulli, 2012).



fig 8. Profundidad de formación de los anfíboles (% anfíboles vs Profundidad), según el termobarómetro de Ridolfi & Renzulli (2012).

En la figura 8 se representan las profundidades de formación de los anfíboles deducidas a partir del barómetro de Ridolfi & Renzulli (2012). Los anfíboles del Roque de Jama son los que se habrían formado a mayores profundidades (16-20 km). Los núcleos de los anfíboles del Roque de Higara se formarían a similares profundidades que los de Jama, pero los bordes se habrían formado en un nivel superior, donde se encontraría estacionado el magma en un segundo momento, entre los 12 y los 15 km de profundidad. Los anfíboles de Roque Vento son los generados a menor profundidad (8 a 12 km), algo más superficiales los de las fonolitas que los de las traquiandesitas. Todos estos datos parecen indicar que estos magmas se habrían comenzado a formar próximos a la base de la corteza de Tenerife, que Watts et al (1997) sitúan sobre los 13 km.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto CGL2012-32135. Los datos de química mineral se han obtenido en el Centro Nacional de Microscopía Luis Bru de la Universidad Complutense de Madrid.

REFERENCIAS

- Ancochea, E.; Fúster, J.M.; Ibarrola, E.; Cendrero, A.; Coello, J.; Hernán, F.; Cantagrel, J.M. & Jamond, C. (1990). Volcanic evolution of the Island of Tenerife (Canary Islands) in the light of new K-Ar data. Jour. Volcanol. Geotherm. Res., 44, 231-249.
- Hammarstrom, J.M., & Zen, E.A. (1986). Aluminium in hornblende: an empirical igneus geobarometer. Am. Mineral., 71, 1297-1313.
- Hollister, L.S., Grissom, G.C., Peters, E.K., Stowell, H.H., & Sisson, V.B. (1987). Confirmation of the empirical correlation of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons. Am. Mineral., **72**, 231-239.
- Johnson, M.C., & Rutherford, M.J., (1989). Experimental calibration of the aluminumin-hornblende geobarometer with application to Long Valley caldera (California) volcanic rocks. Geology., 17, 837-841.
- Leake, B. E., Woolley, A.R., Birch, W.D., Burke, E.A., Ferraris, G., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Schumacher, J.C., Stephenson, C.N. & Whittaker, E. (2004). Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature. Eur. J. Mineral., 16, 191-196.
- Ridolfi, F., & Renzulli, A., (2012). Calcic amphiboles in calc-alkaline and alkaline magmas: thermobarometric and chemometric empirical equations valid up to 1,130°C and 2.2 GPa. Contrib. Mineral. Petrol., 163, 877-895.
- Schmidt, M.W., (1992). Amphibole composition in tonalite as a function of pressure; an experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer. Contrib. Mineral. Petrol., 110, 304-310.
- Thirlwall, M.F., Singer, B.S. & Marriner G.F. (2000). 39Ar±40Ar ages and geochemistry of the basaltic shield stage of Tenerife, Canary Islands, Spain. Jour. Volcanol. Geotherm. Res., 103, 247-297.
- Watts, A. B., Peirce, C., Collier, J., Dalwood, R., Canales, J-P., & Henstock, T.J. (1997). A seismic study of lithospheric flexure at Tenerife, Canary Islands. Earth Planet. Sci. Letts., 146, 431-448.



Sociedad Española de Mineralogía Museo Nacional de Ciencias Naturales c/ José Gutierrez Abascal, 2 28006 Madrid



Organizadores y patrocinadores:



