

Microdifracción con Radiación Sincrotrón en Minerales del Grupo de la Alunita del Yacimiento de Arcillas Especiales de Tamame de Sayago (Zamora)

/ EVA MANCHADO MACÍAS (1,*), MANUEL SÁNCHEZ DEL RÍO (2), EMILIA GARCÍA-ROMERO (3), MERCEDES SUÁREZ BARRIOS (1)

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

(2) European Synchrotron Radiation Facility, B.P. 220, 38043Grenoble Cedex, France.

(3) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense. Ciudad Universitaria, 28040 Madrid (España).

INTRODUCCIÓN.

El yacimiento de arcillas especiales (caolinita y esmectita) de Tamame de Sayago, está situado al SW de la cuenca del Duero. Se trata de un granito Paleozoico afectado por alteración meteórica e hidrotermal (Manchado et al., 2007) que aparece recubierto por sedimentos Terciarios. Los minerales del grupo de la alunita se encuentran, principalmente, en filones que cortan al granito alterado y que están asociados a la reactivación de fallas tardivas, con aportes de fluidos hidrotermales.

Los minerales del grupo de la alunita, según Stoffregen et al. (2000), tienen una fórmula general $DG_3(TO_4)_2(OH,H_2O)_6$. Donde "D" puede estar ocupado por iones monovalentes (K, Na, Ag, Tl...), divalentes (Ca, Sr, Ba, Pb), trivalentes (Bi, REE) y ocasionalmente tetravalentes (Th). La posición "G" está ocupada por Al (si está ocupada por Fe^{3+} da lugar al grupo de la jarosita) y excepcionalmente Ga o V, mientras que la posición "T" puede estar ocupada por S^{6+} , P^{5+} y As^{5+} , dando lugar a los tres grandes subgrupos: alunita, crandalita y arsenocrandalita.

El objetivo de este trabajo es el estudio cristal-químico de la alunita que aparece con tamaños micrométricos diseminada entre esmectitas. Esta alunita, identificada mediante DRX parece corresponder, según los datos geoquímicos, a una solución sólida entre alunita y natroalunita con menores proporciones de la mezcla de plumbogummita, arsenogoyacita, y arsenogoceixita (Manchado et al. 2008). Todos estos minerales son

isoestructurales, sus correspondientes difractogramas son similares y las posibles sustituciones isomórficas entre ellos influirán en las intensidades relativas de los principales picos de difracción.

Dado que la alunita se encuentra diseminada entre las esmectitas de los filones (Fig. 1), se realizó un estudio con microdifracción, con objeto de comprobar si existe una mezcla de minerales puros, o por el contrario todos los cristales contienen disolución sólida de los distintos términos.

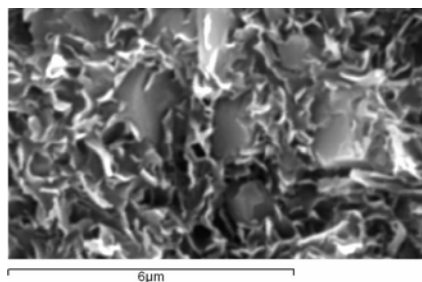


fig 1. Microfotografía SEM de los cristales de alunita diseminados entre esmectita.

METODOLOGÍA.

Se han estudiado tres muestras (Nav9, Nav9bis, y Nav99) con contenidos aproximados del 30-60% de alunita, mediante microdifracción con radiación Sincrotrón ya que el tamaño de estos minerales en las muestras estudiadas oscila entre 2µm y 4µm (Fig. 1). Además se han estudiado dos submuestras procedentes de Nav9, que tiene dos zonas fácilmente diferenciables, una interior de un color amarillo oscuro (Nav9ama), y una zona hacia los bordes de color blanco (Nav9bla).

Se han tomado un total de 557 imágenes de microdifracción en la línea ID18F del European Sychrotrón Radiation Facility (Grenoble, Francia). En el experimento se utilizó una $\lambda=0,861002\text{Å}$, haz focalizado por una CRL (Compound Refractive Lense) de dimensiones $1,5\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ y como detector una cámara MAR165, a 115mm de la muestra. La cámara tiene 2048×2048 pixeles y la dimensión de 1pixel es de 78,5µm.

El software empleado para el tratamiento de los datos es el XOP/XPLOT2D que permite la visualización de las imágenes de microdifracción así como la integración azimutal de las mismas obteniendo un difractograma convencional (Intensidad vs 2theta). Mediante este programa también se han calculado 35 difractogramas teóricos de diferentes minerales del grupo de la alunita, manteniendo fijos los parámetros de celdilla dados por Majzlan J. et al. (2006) y variando la composición química, considerando los posibles términos que pueden aparecer en estas muestras, según los datos del estudio geoquímico (Manchado et al. 2008).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los difractogramas de alunita obtenidos presentan, en todos los casos, una gran variabilidad de las intensidades relativas. Los casos extremos (correspondientes a una misma muestra) se muestran en la Fig. 2. (Nav9), en la que la intensidad relativa máxima es en un caso la de la reflexión de la 113, y en el otro corresponde a la reflexión de la 012. En ningún caso se

palabras clave: Alunita, Natroalunita, Microdifracción, Radiación Sincrotrón.

key words: Alunite, Natroalunite, Microdiffraction, Sychrontron Radiation.

ha observado que la intensidad máxima corresponda a la reflexión 101.

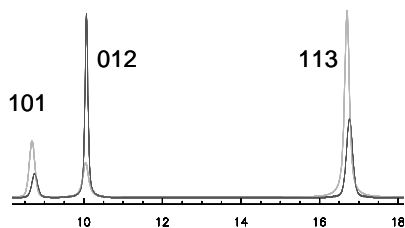


Fig. 2. Difractogramas modelizados (8 - 18 ° 2θ) con máxima diferencia encontrada de intensidades relativas y posición de las principales reflexiones de la alunita.

En la tabla 1, se muestran las medias de las intensidades normalizadas, es decir, la máxima intensidad con el valor de 100 y la desviación estándar de las mismas para cada muestra.

Muestra		I_{101}	I_{012}	I_{113}
Nav9	mean	20,73	37,82	99,84
	Std.dv.	3,52	8,37	2,88
Nav9 ama	mean	41,14	36,92	100
	Std.dv.	2,40	2,56	0,00
Nav9 bla	mean	17,89	47,10	100
	Std.dv.	2,52	6,36	0,00
Nav9 bis	mean	14,14	41,47	100
	Std.dv.	3,18	7,30	0,00
Nav 99	mean	20,57	43,93	100
	Std.dv.	2,26	4,82	0,00

Tab 1. Intensidades normalizadas medias para cada muestra y su desviación estándar.

Se puede observar (Tab. 1) que hay importantes diferencias entre los valores medios de cada muestra. El valor de la intensidad normalizada de la reflexión 113 de la muestra Nav9, no es 100 porque hay dos análisis en los que la reflexión más intensa es la 012. Cabe destacar que los valores de las intensidades normalizadas de los análisis de conjunto de la muestra Nav9, son intermedios a los valores encontrados para las zonas Nav9ama y Nav9bla de esta misma muestra estudiados por separado, lo que indica que el cambio de color va a asociado a una variación en la composición química de la muestra que se refleja en la variación de las intensidades relativas de los picos de difracción.

En la figura 3 se proyectan los valores de las intensidades de las reflexiones 101 y 012 de los difractogramas obtenidos así como los calculados para

composiciones teóricas clasificados en función de la ocupación de la posición T (Fig. 3, gráfico superior) y la posición D (Fig. 3, gráfico central). Como puede observarse hay una mayor influencia de los cationes ya que tanto sulfatos como fosfatos y arseniatos sódicos se separan de los potásicos y de los compuestos por otros cationes más pesados (Fig. 3 central), mientras que si se clasifican por posición T todos ellos aparecen mezclados (Fig. 3, superior). En los diagramas de microdifracción se observa una mayor variabilidad en la intensidad de la reflexión 012 que parecen estar principalmente influidas por la sustitución del K por cationes pesados (Sr, Ba y Pb), mientras que sólo dos cristales resultaron ser ricos en Na.

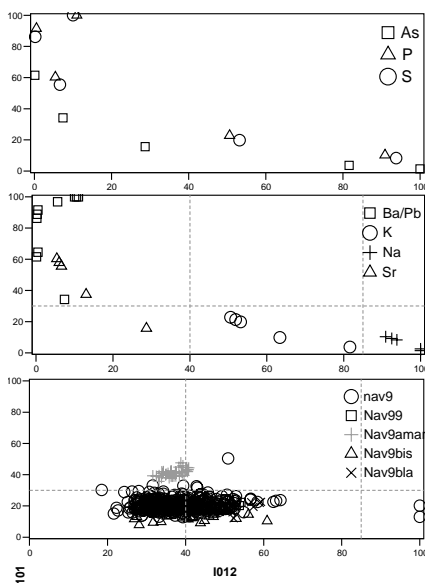


Fig. 3. Gráficos de Intensidad normalizada de la reflexión 012 vs 101 de los difractogramas teóricos clasificados según el elemento que ocupa la posición T (el gráfico superior), la posición D (el gráfico central) y las muestras analizadas (en el gráfico inferior)

Si la posición D está ocupada por K, los valores de estas intensidades varían entre 40 y 85 (intensidad normalizada) y entre 0 y 30 para las reflexiones 012 y 101 respectivamente. Gran parte de los análisis realizados se proyectan en esta región. Cuando los valores de las reflexiones 012 y 101 están entre 0 y 40 y entre 30 y 10 la posición D está ocupada por cationes pesados, como el Sr, Ba o Pb. De los análisis realizados

(Fig. 3, inferior) hay una nube, correspondiente a los análisis de la Nav9ama que está dentro de esta región. El resto de análisis está en una zona intermedia donde se sitúan las composiciones intermedias entre K y elementos pesados.

Por tanto, las variaciones en la intensidad relativa de la reflexión 012 están principalmente relacionadas con la presencia de cantidades variables de Na, K, Sr, Ba y Pb en la posición D. La posición D está ocupada por K en la mayoría de los casos, con influencia de elementos pesados. Al contrario de lo que se pensaba en un principio, tan sólo dos cristales tendrían composición de natroalunita. Es posible entonces que el Na que aparece en los análisis de roca total se encuentre como catión de cambio de las esmectitas.

Las variaciones de intensidades relativas están también, aunque en menor medida, relacionadas con la presencia de cantidades variables de P^{5+} y As^{5+} en posición T, pero no se han encontrado cristales con composición de plumbogumita o de arsenogorsceixita.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo ha sido financiado conjuntamente por la empresa "Arcillas y Feldespatos Río Pirón", el proyecto SA046A07 de la Junta de Castilla y León, y el ESRF de Grenoble (Francia).

REFERENCIAS.

- Majzlan J, Speziale S, Duffy T S, Burns P C. (2006): *Single-crystal elastic properties of alunite, $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$* . *Physics and Chemistry of Minerals* 33, 567-573.
- Manchado Macías, E.M, García-Romero E. Suárez Barrios, M. (2007): *Mineralogical Study of the Kaolinite deposit from Tamame de Sayago (Zamora, Spain)*. *Abstract book Euroclay2007*.
- Manchado, E.M., Suárez, M., García-Romero E. (2008): *Minerales del grupo de la Alunita en el Yacimiento de Caolinita de Tamame de Sayago (Zamora)*. *Macla*, 9, 151-152
- Stoffregen, R.E., Alpers, C.N., Jambor, J.L. (2000): *Alunite-Jarosite Crystallography, Thermodynamics, and Geochronology. In Sulfate Minerals. Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Volume 40*. Edit: C.N. Alpers, J.L. Jambor, D.K. Nordstrom, 453-480.